

Е.Г. Гилязов

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Нефтехимия и экология

ТОМ 1

избранные труды

УДК 54:66.0

ББК 24.1

Г 47

Рецензенты:

Кенжегалиев А.К. - академик МАНЭБ, д.т.н., профессор, заведующий НИЛ «Геоэкология» Атырауского университета нефти и газа имени С. Утебаева;

Файзуллаев Н.И. - д.т.н., профессор кафедры Физической и коллоидной химии Самаркандского государственного университета;

Сатенов К.Г. - к.х.н., заведующий кафедры «Химия и химическая технология» Атырауского государственного университета имени Х. Досмухамедова

Г 47

Гилязов Е.Г.

Новые материалы. Нефтехимия и экология: Избранные труды в 10-ти томах. / Е.Г. Гилязов. – Атырау: «НАО Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева», 2020. Том 1 – 289 с.

ISBN 978-601-286-174-7

ISBN 978-601-286-184-6

Предлагаемая вниманию читателей первая книга «Избранных трудов» академика Казахской Национальной Академии Естественных наук, доктора технических наук Гилязова Есенгали Гилязовича включена часть исследования по органической химии, а именно актуальным вопросы химии производных ацетилена – исследованию ненасыщенных сложных эфиров гетероциклических ацетиленовых спиртов, представляющих собой новый ряд высокореакционноспособных соединений, на основе которых возможен синтез высокомолекулярных и физиологически активных веществ.

Освещаются результаты исследования по получению метакриловых эфиров циклических и *O*, *S*, *N* содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов, их физико-химические свойства, установления их структуры методами ИК-, ЯМР-спектроскопии. Путем химических реакций гидрирования галогенирования, силилирования, гермиллирования, аминотетилирования, сульфиллирования из синтезированных эфиров получены их бром, кремний, германий, сульфиды и аминопроизводные. А при проведении реакции полимеризации этих эфиров и их производные показана возможность получения линейных и сшитых полимеров содержащих в боковой цепи бром, кремний, германий и ацетиленовую связь.

Книга рассчитана на широкий круг научно-технических работников, магистрантов и студентов, а также на преподавателей и студентов вузов химического профиля.

УДК 54:66.0

ББК 24.1

ISBN 978-601-286-174-7

ISBN 978-601-286-184-6

Редакционная коллегия:

д.х.н., профессор Сагинаев А.Т., к.б.н. Канбетов А.Ш., Миназова Е.Ш.,

Аронова А.А., Изгалиев С.А., Уразгалиева М.Д.

Ответственный редактор

Академик РАЕН и НИА РК, доктор технических наук, профессор

Ахметов С.М.

© Гилязов Е.Г.

© Атырауский университет нефти и газа имени С.Утебаева



Е.Г. Ги́лазов

Есенгали Гиладжович Гиладжов

Есенгали Гиладжович Гиладжов – Заслуженный деятель науки Республики Казахстан, доктор технических наук, профессор, академик Казахской Национальной Академии Естественных наук Республики Казахстан. Он родился 12 марта 1950 году в ауле Кызылоба, Денгизского района Гурьевской области. После окончания в 1972 году Гурьевского государственного педагогического института по специальности учителя биологии и химии был стажером-исследователем в институте химии нефти и природных солей АН КазССР.

В 1974-1977гг. проходил целевую аспирантуру в институте высокомолекулярных соединений АН СССР в городе Ленинграде.

С 1978 по 1992 годы работал в институте химии нефти и природных солей АН КазССР младшим научным сотрудником, ведущим научным сотрудником, руководителем группы синтеза полимеров, заведующим лабораторией высокомолекулярных соединений. В 1990-1992 годы работал заместителем директора по научной работе.

С 1993 по 1997 годы работал в Западном отделении национальной академии наук Республики Казахстан в качестве начальника научно-организационного отдела, был избран ученым секретарем.

С 1997 по 1999 годы работал старшим научным сотрудником института химии нефти и природных солей НАН РК. Со времени слияния ИХН и ПС и АИНГ с 1999года он работает в РГКП «Атырауский институт нефти и газа» старшим научным сотрудником, доцентом кафедры «Химическая экспертиза и технология материалов», а с 2004 года заведующим научной лабораторией «Нефтехимического синтеза» и с 2008г заведующем лабораторией инженерного профиля «Нефтехимия», заведующей лабораторией, главным научным сотрудником.

В 1989г. Гиладжов Е. защитил кандидатскую диссертацию в Казахском государственном университете им.С.М.Кирова по специальности 02.00.03 – органическая химия. В 2002г он избран академиком академии естественных наук Республики Казахстан. В 2005г. решением Ученого Совета АИНГ ему присвоено звание академического профессора по кафедре «Материаловедение».

В 2007 году он защитил докторскую диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия на тему «Новые способы переработки и обезвреживания отходов нефтегазовых и нефтехимических производств и состояние влияния техногенного загрязнения на территорию Атырауской области».

Гиладжов Есенгали – известный ученый, изобретатель в области нефтехимии. эколог и педагог.

По инициативе Гиладжова Е.Г. в 1989г в ИХН и ПС АН КазССР открыта группа синтеза полимеров, которая с 1991 г. стала лабораторией высокомолекулярных соединений. Там получены новые мономерные

соединения, ингибиторы коррозии, блескообразователи блестящего никелирования, стабилизаторы полимеров, производные полиакриламидов для регулирования водоотдачи буровых растворов, которые улучшают технологию бурения и добычи нефти. В результате реакции меркаптанов и сероводорода и др. получены серо-, азот-, кремний-, германийсодержащие мономеры специального назначения, стабилизаторы полимеров (полипропилена, стирола).

Его работы по утилизации шламовых отходов Гурьевского химического завода защищены авторским свидетельством СССР, по результатам ее выданы исходные данные для проектирования узла гашения отходов катализаторов.

Он непосредственно участвует в решении региональных экологических проблем: по изучению техногенных воздействий на флору и фауну на территории ТОО «Тенгизшевройл», создания комплексных экологических программ г. Атырау, Курмангазинского, Жылойского, Макатского, Исатайского, Индерского, Махмбетского и Кызылкогинского районов Атырауской области.

В 2007 году Гиладов Е.Г. был ответственным исполнителем по Курмангазинскому району по подготовке проекта «Основные направления реализации Стратегии территориального развития Атырауской области до 2015 года». Он внес 7 важных предложений по Курмангазинскому району: строительство речных мостов, развитие производства строительных материалов, освоение месторождения Бесшоки (щебень, песок и т.п.), строительства асфальтированных автомобильных дорог и др..

Он разработал способ получения и технологии 6 химических реактивов и внедрена в производстве химреактивы (Каталог химических реактивов, вып. VII/1 – Уфа 1987 г., Хозрасчетное научное объединение КНТП «Реактив», с. 65-66).

Он проводил коммерциализацию технологии его двух инновационных проектов. По первым проектом составлена технологическая схема к внедрению по использованию нефтезагрязненных почв для укрепления грунтовых дорог, которую он защитил двумя патентами Республики Казахстан. По вторым проектом проведено лабораторное испытание присадки повышающее октановое число бензина, которую он защитил патентом Республики Казахстан.

Он является автором более 210 научных и учебно-методических работ, в том числе: 4 монографии, 5 книг (в соавторстве) из них 3 книги изданы на английском языке, 2 учебно-методических пособия, 2 учебное пособие, 20 патентов и предпатентов РК и авторских свидетельств СССР. Результаты его научных исследований получили высокую оценку среди ведущих ученых стран СНГ. За высокие научные и трудовые заслуги Гиладов Е.Г. награжден дважды почетной грамотой МОН РК, нагрудными знаками «За заслуги в развитии науки Республики Казахстан» (2005 г.) и «За заслуги в развитии ВУЗ РК» (2005 г., 2011 г.), «Білім беру ісінің құрметті қызметкері» (2015 г.). В 2015 году он победил номинации Атырауского института нефти и газа «Лучший ученый года». Он член НДП «Нұр-Отан» с 1999 года и награжден Почетной грамотой Атырауского областного филиала НДП «Нұр Отан» (2010 г.). В 2019 году награжден с юбилейной медалью «120 лет нефти Казахстана».

Его научные исследования нацелены на формирование в республике современной химической отрасли промышленности, базирующейся на глубокой и комплексной переработке углеводородного сырья, на обеспечение технологического развития углеводородного и горно-металлургического секторов промышленности РК и способствует решению задач «Стратегии индустриально-инновационного развития Республики Казахстан».

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ И ИХ СВОЙСТВА

(Совместно Н.Р. Букейхановым)

Новые производные ацетиленовых спиртов и их свойства. Монография./ Г. Гиладжов, Н.Р. Букейханов – М.: ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН», 2016. – 111 с.: ил.

Предисловие

Соединения, получаемые на основе непредельных углеводов, являются объектами фундаментальных и прикладных исследований.

На основе ацетилена разработаны оригинальные методы получения разнообразных новых веществ. Многие из этих веществ (смолы, клеи, фармацевтические вещества) приобрели большое практическое значение.

Важное место занимают различные циклические и гетероциклические ацетиленовые спирты. Их производные используются как лекарственные - препараты, фунгициды, жидкие ионообменники, пластификаторы, флотореагенты, регуляторы роста растений.

Работами В.В.Коршака, И.А.Арбузовой и других показано, что непредельно сложные эфиры ацетиленовых спиртов имеют высокую реакционную способность к различным реакциям присоединения, замещения, полимеризации и обладают практически ценными свойствами. Этот класс предельных углеводов решает вопросы целенаправленного синтеза органических веществ с заданным комплексом свойств, до сих пор являющихся предметом интенсивных исследований у нас в стране и за рубежом.

Книга посвящена актуальным вопросам химии производных ацетилена - исследованию ненасыщенных сложных эфиров гетероциклических ацетиленовых спиртов, представляющих собой новый ряд высокорекционноспособных соединений, на основе которых возможен синтез высокомолекулярных и физиологически активных веществ. Наличие в структуре указанных соединений одновременно двух реакционных центров - двойной и тройной углерод - углеродной связи, позволяет целенаправленно получать линейные и сшитые полимеры с шестичленными кислород-, азот- и серу содержащими гетероциклами, а также этинильными группами в боковой цепи. Область практического применения подобных соединений достаточно широка - от светостабилизаторов и огнезащитных средств полимерных материалов до медицинских препаратов и пестицидов пролонгированного действия, высокоселективных ионообменных и парамагнитных материалов.

Исследовано стерическое влияние заместителей в гетероцикле ацетиленовых спиртов на их реакционную способность в процессах ацилирования. Обнаружено, что в зависимости от условий свободнорадикальной полимеризации (мет)акриловых эфиров циклических, гетероциклических ацетиленовых спиртов образуются линейные или сшитые полимеры, содержащие в боковой цепи ацетиленовые фрагменты, бром, германий и кремний.

Особый интерес в этом аспекте представляют реакции полимеризации синтезированных эфиров. В качестве основного метода синтеза полимеров была выбрана радикальная полимеризация в блоке и в растворе, конечными

продуктами полимеризации при этом являлись линейные, линейно-циклические и сшитые полимеры, а также линейные системы, содержащие в боковых цепях незамещенные и бром-, кремний- германийзамещенные ацетиленовые группы. Показано, что замена водорода в (мет)акриловых эфирах карбо- и гетероциклических спиртов на силильные и гермилльные группы уменьшает реакционную способность тройной связи и позволяет получать в блоке растворимые полимеры. Разработанные мономеры были введены в реакции сополимеризации с метилметакрилатом с целью модифицировать свойства этого много тоннажного полимера.

В книге авторами впервые приводятся результаты исследования по получению метакриловых эфиров циклических и *O*, *S*, *N* содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов, их физико-химические свойства, установления их структуры методами ИК-, ЯМР-спектроскопии. Путем химических реакций гидрирования галогенирования, силилирования, гермилирования, аминометилирования, сульфилирования из синтезированных эфиров получены их бром, кремний, германий, сульфиды и аминопроизводные. А при проведении реакции полимеризации этих эфиров и их производные показана возможность получения линейных и сшитых полимеров содержащих в боковой цепи бром, кремний, германий и ацетиленовую связь.

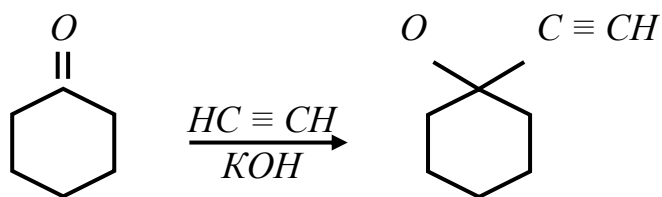
Выполненные в монографии исследования показывают необходимость проведения синтеза и изучения свойств новых соединений ацетиленового ряда. Среди которых особый интерес, как теоретическом, так и практическом отношении, представляют гетероатомсодержащие непредельные сложные эфиры. Исследование является актуальным, полученные данные расширят наши знания в новой перспективной области органической химии.

1 Синтезы на основе ацетиленовых спиртов

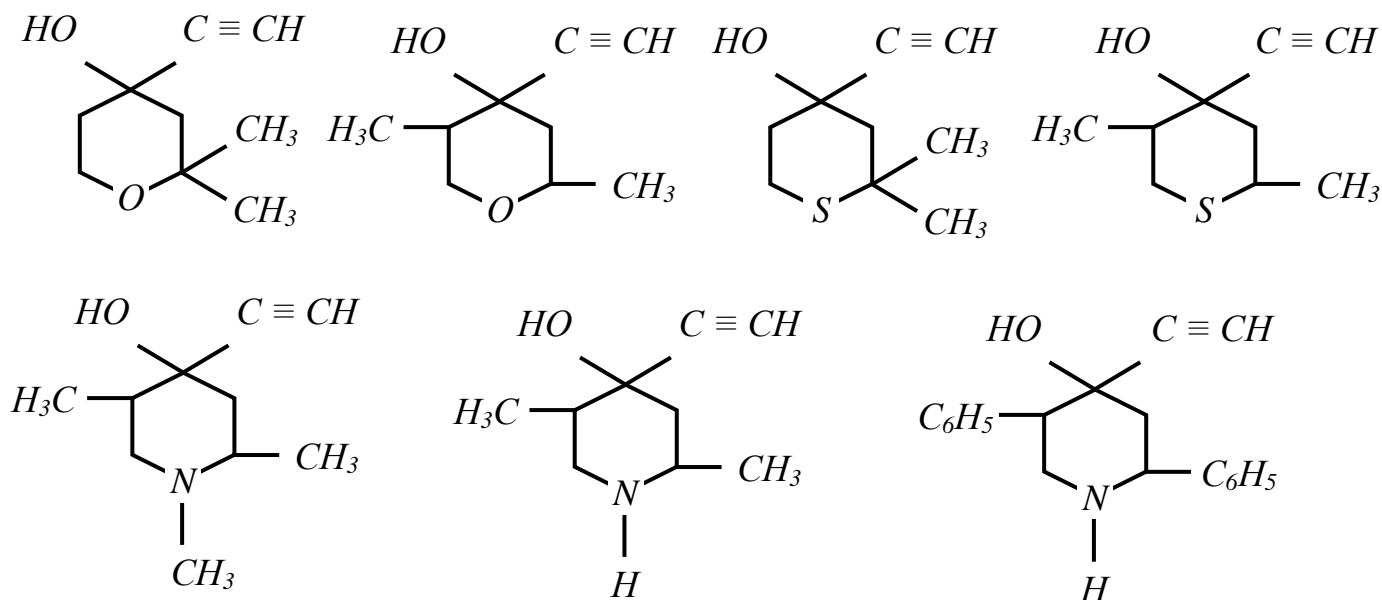
С открытием М.Г. Кочеровым реакции присоединения воды к ацетилену и после классических исследований по химии ацетиленовых соединений крупнейшего русского ученого А.Е. Фаворского [1], синтезы на основе ацетилена получили быстрое распространение во всех странах мира.

Ученые химики открыли новые способы получения уксусного альдегида, синтетического каучука, пластических масс, лаков, растворителей, антифризов, пластификаторов, биологически ценных веществ. В настоящее время из полученных ежегодно несколько тысяч новых органических соединений, значительная часть приходится на синтетические продукты, изготовленные на основе ацетилена [2-8].

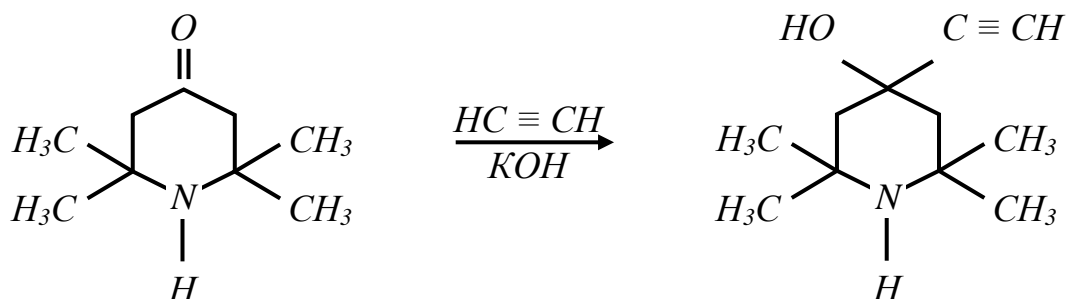
Циклический ацетиленовый спирт 1-этинилциклогексанол-1, с выходом 88-90%, получил И.Н. Азербайев, при взаимодействии порошкового едкого калия в сухом эфире по методу и под руководством А.Е. Фаворского [9]:



И.Н. Назаров, И.Л. Котляревский и В.Ф. Рябченко [10] изучили конденсацию этого кетона с ацетиленом, под давлением, в присутствии порошкообразного едкого калия и установили, что выход ацетиленового спирта повышается до 96,7%. В работах [11,12], конденсацией кислород-, серу- и азотсодержащих гетероциклических кетонов, в условиях реакции Фаворского, синтезирован следующий ряд третичных ацетиленовых спиртов:



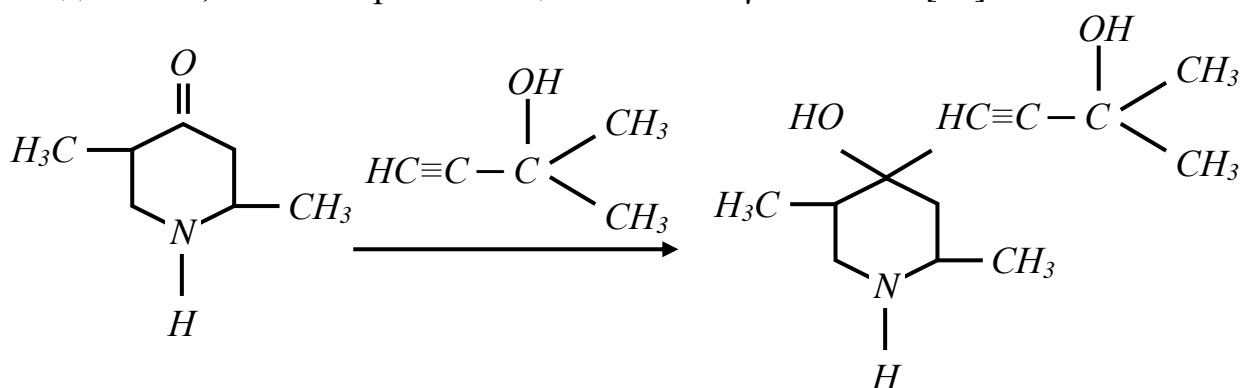
Э.Г.Розанцев с сотрудниками [13] конденсацией 4-окси-2,2,6,6-тетраметилпиперидина с ацетиленом, в среде жидкого аммиака и 20%-ного раствора едкого калия, в этиловом спирте, под давлением 14-18 атм при 20°C, получили высокий выход 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола:



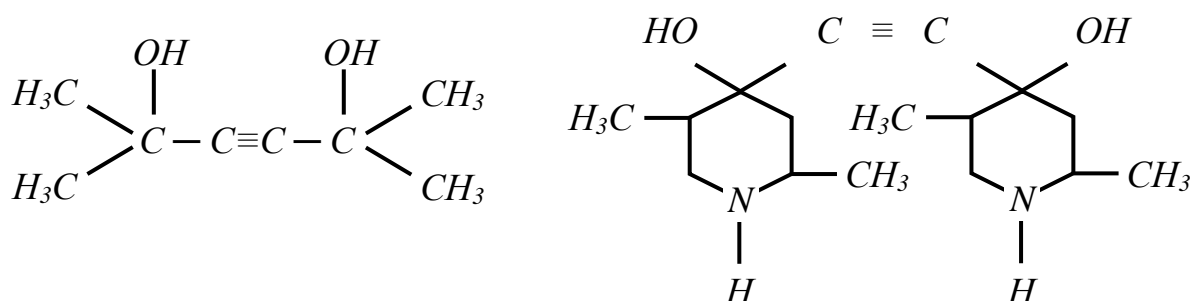
В работе Н.С.Простаков с сотрудниками [14] использовали, 1,2,5-триметил-4-арилпиперидол-4 в качестве исходного продукта для синтеза ди-, триметилзамещенных 2-азофлуоренов, представляющие интерес как физиологически активные вещества.

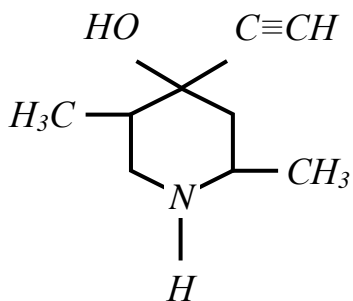
Синтез и изучение превращений гетероциклических спиртов способствовали развитию исследований по получению эффективных обезболивающих веществ. И.Н.Назаровым с сотрудниками были синтезированы пропионовые эфиры изомерных 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидола-4, обладающие различной обезболивающей активностью и в настоящее время применяющихся в медицинской практике как высокоэффективное обезболивающее средство под названием "промедол" [15,16].

При конденсации 2,5-диметилпиперидона-4 с диметилэтинилкарбинолом, в присутствии порошкообразного едкого калия, синтезирован с выходом 62%, несимметричный ацетиленовый γ - гликоль [17].



При этом образовывалось около 4% тетраметилбутиндиола, 3% 2,5-диметил-4-этинилпиперидола-4 и незначительное количество симметричного пиперидинового ацетиленового гликоля:





Исследованы и определены конформации оксигруппы и углеводородных заместителей при C_4 в ряде пиперидолов [18-20].

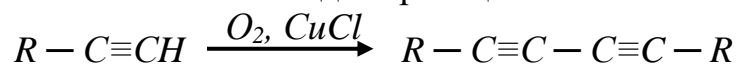
А.Ш.Шарифканов с сотрудниками [18] осуществили разделение смеси пространственных изомеров 2,5-диметил-4-этинил-4-пиперида на индивидуальные формы и при этом выделили три стереоизомера: γ -изомер с т.пл. 93-94°C (выход 42,5% от общего количества смеси изомеров), β -изомер с т.пл. 131-132°C (выход 42%) и жидкий изомер с т.кип. 96-98°/2 мм, выход (2,41%).

Омаров Т.Т., Пралиев К.Д., Соколов Д.В. [19] исследовали пространственную структуру стереоизомеров 2,3-диметил-4-этинил-4-оксипиперидина и их некоторые производные методом ЭПР. При этом, авторы установили, что при равных условиях окисления, стабильность и концентрация радикалов, получающиеся стереоизомеры с экваториальным гидроксильной группой в 3-5 раз превышает аналогичные характеристики их аксиальных эфимеров.

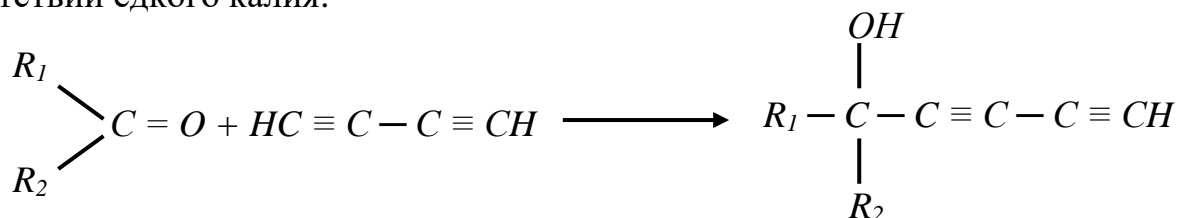
А.Ш.Шарифканов, А.М.Газалиев [20] изучили влияние на выход и соотношение стереоизомеров 4-винилэтинилпиперидолов-4 природы заместителя при азоте пиперидинового цикла. Показано, что наиболее высокий выход 4-винилэтинилпиперида-4 достигается при проведении конденсации по Фаворскому, причем винилэтинильная группа вступает преимущественно из аксиальной области, а при магнийорганическом синтезе - из экваториальной.

Полииновые спирты, содержащие в своем составе несколько тройных связей, составляют новую важную группу весьма ценных органических соединений. В частности, среди них имеются мономеры, регуляторы роста, гербициды, фунгициды и антибиотики [21].

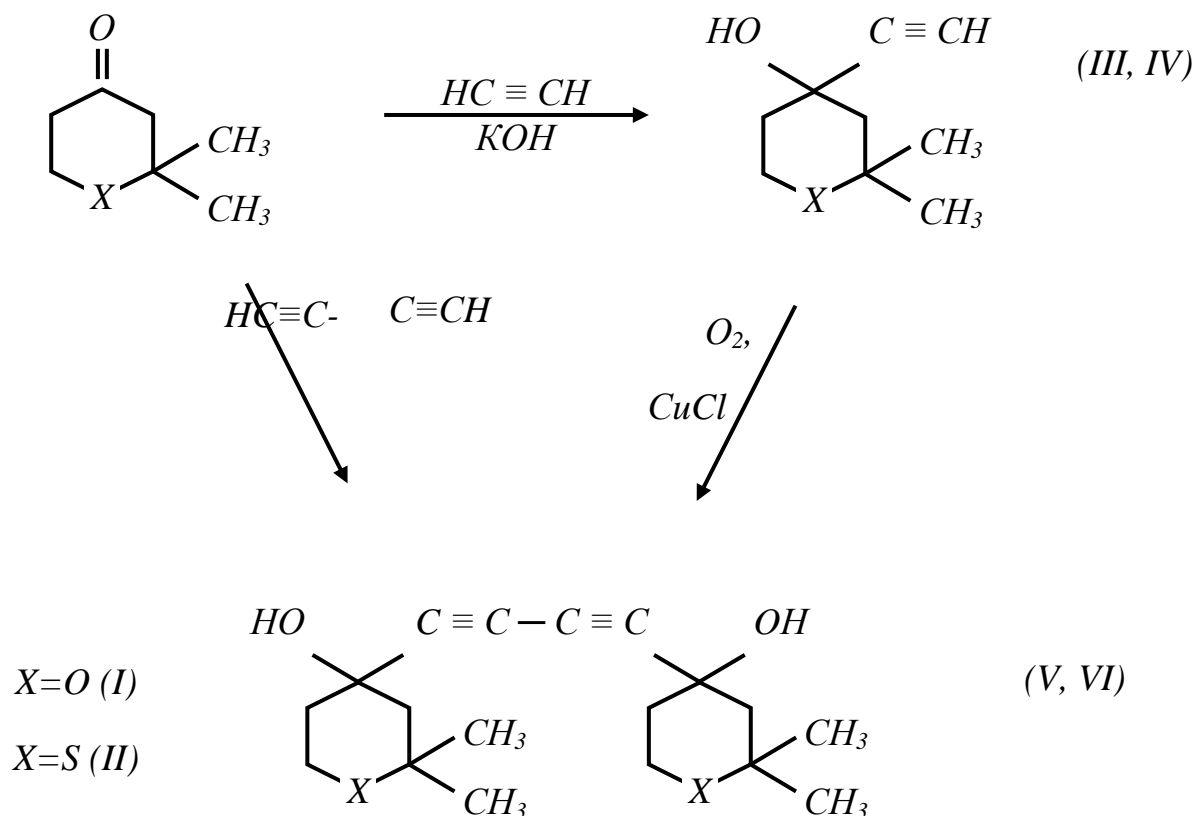
Для синтеза полиацетиленовых соединений, в том числе и природных, в качестве исходных веществ, широко применяются ацетилен и его производные [21,22]. При этом наиболее удобным методом наращивания ацетиленовых групп является окислительная димеризация:



Используют также диацетилен и его производные, которые непосредственно конденсируются с карбонильными соединениями в присутствии едкого калия:



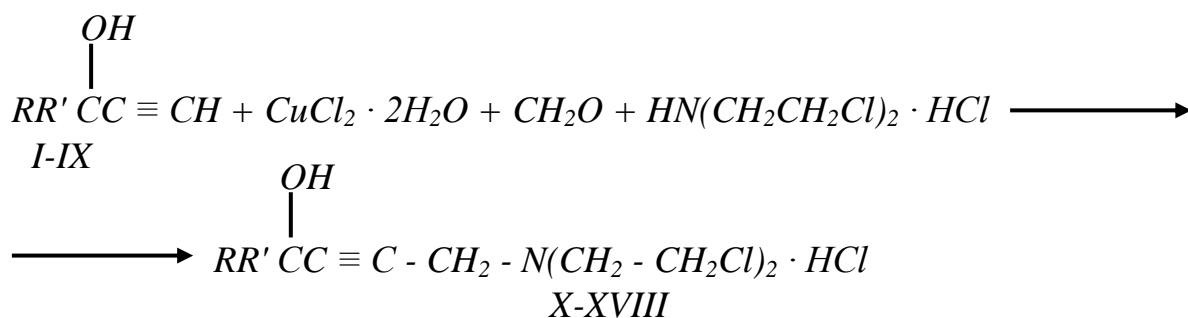
В работе [23] описываются синтезы кислород-, серусодержащих гетероциклов диацетиленового ряда осуществляемые путем окислительной димеризации, при проведении реакции в среде безводного пиридина и в присутствии каталитических количеств однохлористой меди.



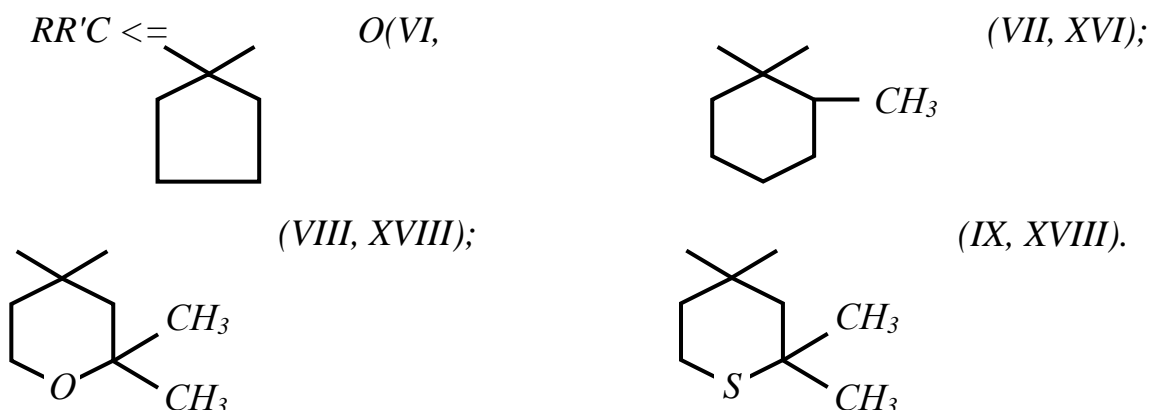
Диацетиленовые гликоли (V, VI) синтезированы также непосредственной конденсацией диацетилена с гетероциклическими кетонами /I, II/:

Образование гликолей (V, VI) протекало с высоким выходом при температуре -30°C в среде абсолютного эфира в присутствии порошкообразного едкого кали.

Введение ди (2-хлорэтил)аминогруппы в различные соединения позволяет найти ряд эффективных биологических активных веществ. Авторами работ [24-26] получен ряд ди(2-хлорэтил)аминов на основе ацетиленовых карбинолов и их простых эфиров. В работе [26], при взаимодействии третичных ацетиленовых спиртов с двуххлористой медью, формалином и хлоргидратом ди(2-хлорэтил)амин, синтезированы ди(2-хлорэтил) аминопроизводные:



$R = R' = C_2H_5$ (I, X); $R = CH_3$, $R' = C_3H_7$ (II, XI); $R = CH_3$, $R' = C_4H_9$ (III, XI);
 $R = CH_3$, $R' = \text{изо-C}_5H_{11}$ (IV, XIII); $R = CH_3$, $R' = C_6H_{13}$ (V, XIV);



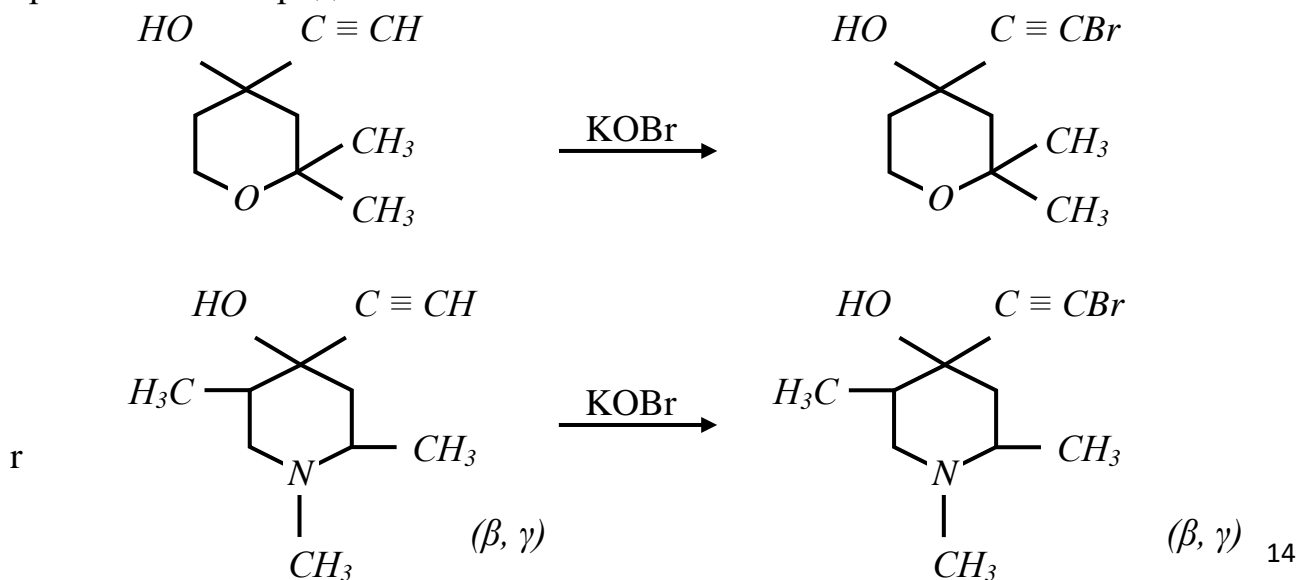
Известно несколько способов синтеза галоацетиленовых соединений. Для получения йодацетиленов лучшим методом оказался использование ацетиленидов меди в эфире или ацетиленидов в жидком аммиаке [27,29].

Н.Вий [30] предложил способ синтеза хлорацетиленидов щелочных металлов путем взаимодействия 1,1- или 1,2-дихлорэтиленов с органическими соединениями лития или в присутствии амида натрия в среде жидкого аммиака.

Наиболее удобным методом синтеза галоид ацетиленов является замещение ацетиленового водорода на галоген при действии раствора гипогалогенидов [31]. Как показан в работах ряда авторов [32-36] этот метод в частности пригоден для получения бромацетиленов, в меньшей степени для синтеза хлор- и йодацетиленов и являлся лучшим способом синтеза разнообразных бромацетиленов.

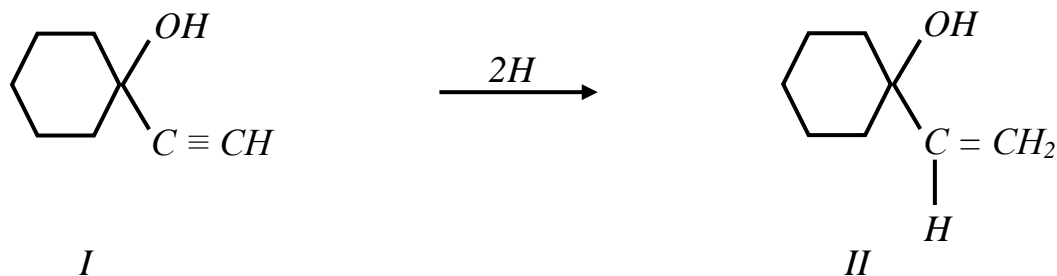
В работе [37] проведено стереоселективное бромирование ряда алкинов с помощью тетрабутиламмонийтетрабромидом, в котором бромирование протекает по ионному механизму.

В работе [38], используя гипсбромитный метод, синтезированы 2,2-диметил-4-бромэтинитетрагидропиранол-4 и β , γ -изомеры, 1,2,5-триметил-4-бромэтинилпиперидолов.

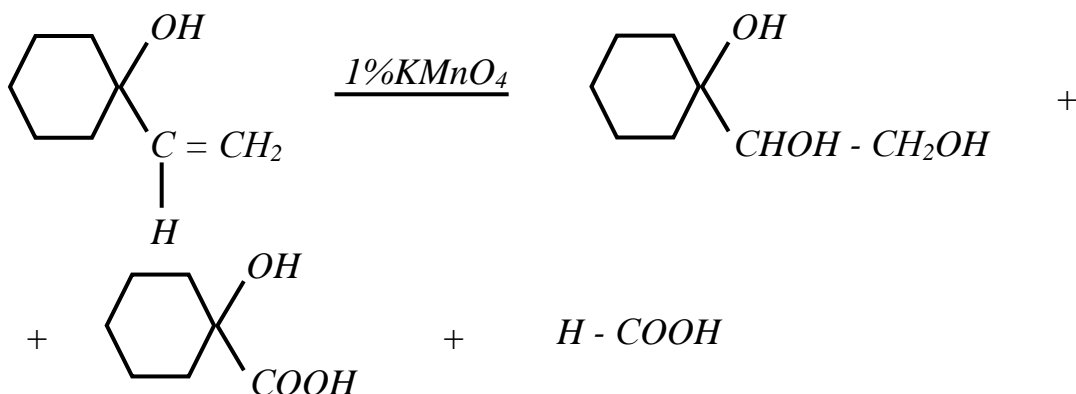


В дальнейшем эти бромацетиленовые гетероциклические спирты послужили исходным сырьем для получения ацетиленовых оксикислот [39].

В работе [9], 1-этинилциклогексанол-1 был подвергнут электролитическому гидрированию по методу, разработанному академиком А.Е. Фаворским и А.И. Лебедевой. При этом был получен 1-винилциклогексанол выходом 88-89% от теории.



Строение 1-винилциклогексанола-1 доказывалось окислением по методу Вагнера. При этом были получены циклогексилэтилентриол-1,2,3 муравьиная и 1-оксигексагидробензойная кислоты:



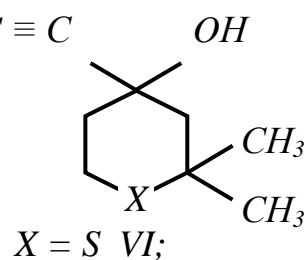
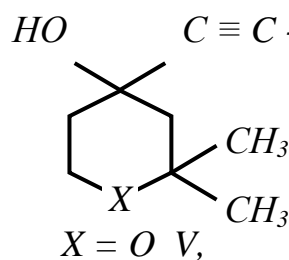
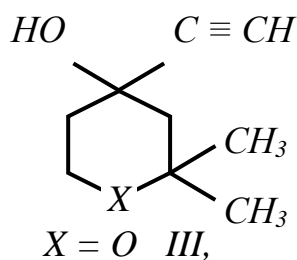
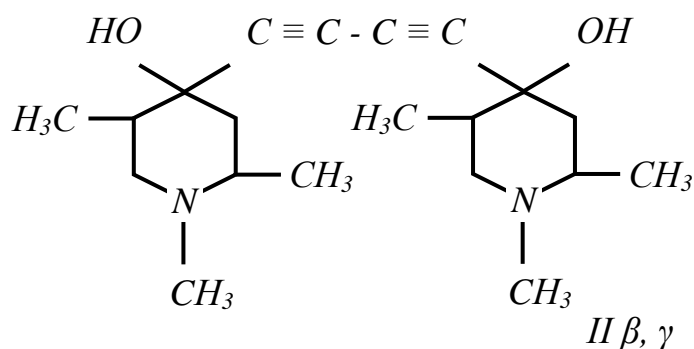
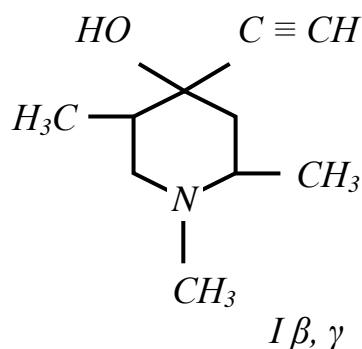
Гидрированию алкилацетиленовых, винилацетиленовых соединений посвящено исследование Д.В. Сокольского, Х.В. Бальяна и др. ученых [40-47]. Д.В. Сокольский, И.Н. Азербайев и А.Н. Матвейчук [40] исследовали кинетику гидрирования диметилацетилилкарбинола, на сплавах никельхромовых катализаторов, с содержанием хрома от 1 до 15%, при различных температурах.

Авторы установили, что скорость гидрирования диметилацетилилкарбинола, зависит от температуры, влияние которой не одинаково для катализаторов с различным количеством хрома.

Бальян и др. [41-43], при гидрировании винилацетиленовых соединений на коллоидальном палладии показали, что присоединение водорода идет в первую очередь по тройной связи, с образованием диеновых углеводородов. Затем диеновые углеводороды, в значительной мере, подвергаются дальнейшему гидрированию до соответствующих олефинов. Авторы [44-47] исследовали кинетику гидрирования диметилэтилилкарбинола, метилэтилэтилилкарбинола, 2-метилгексадин-3,5-ола-2, диметилвинил-этилилкарбинола, фенилацетилена с разными катализаторами и в различных условиях.

В работе [48] изучена кинетика гидрирования содержащих гетероатомы циклических ацетиленовых и диацетиленовых спиртов на скелетном никелевом

катализаторе, с добавкой танталового промотора в 96%-ном этиловом спирте, в спиртовом растворе 0,1 *KOH* и 0,1 *HCL* при 15, 30 и 45 °С:



При этом установлено, что скорость гидрирования ацетиленовых спиртов значительно выше скорости гидрирования диацетиленовых спиртов. Изученные соединения, по скорости гидрирования, располагаются в следующий ряд: пиперидиновые > тетрагидропирановые > тетрагидротиопирановые.

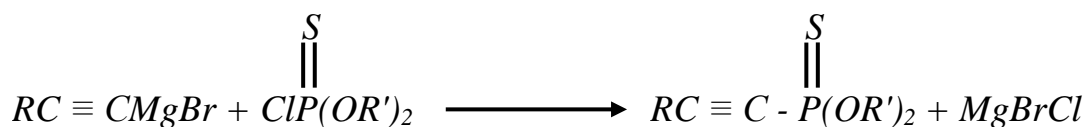
Гидрирование с различными катализаторами применялось, как один из методов, установления структуры ацетиленовых, диацетиленовых спиртов и их производных [5,6,38].

Действием на диалкилгалоидфосфаты магнийбромацетиленом получены эфиры этинилфосфоновой кислоты, однако выходы целевого продукта были невысокими [49].

Сондерс и Симпсон [50] показали, что при взаимодействии этинилмагнийгалогенида с диэтилхлорфосфатом образуется диэтинилфосфонат:



Этот метод был распространен для получения диалкилтиофосфонатов. Так, взаимодействием хлорангидрида тиофосфорной кислоты с алкинилмагнийбромидом синтезированы соответствующие тиофосфонаты [51]:



R = алкил, циклоалкил, фенил

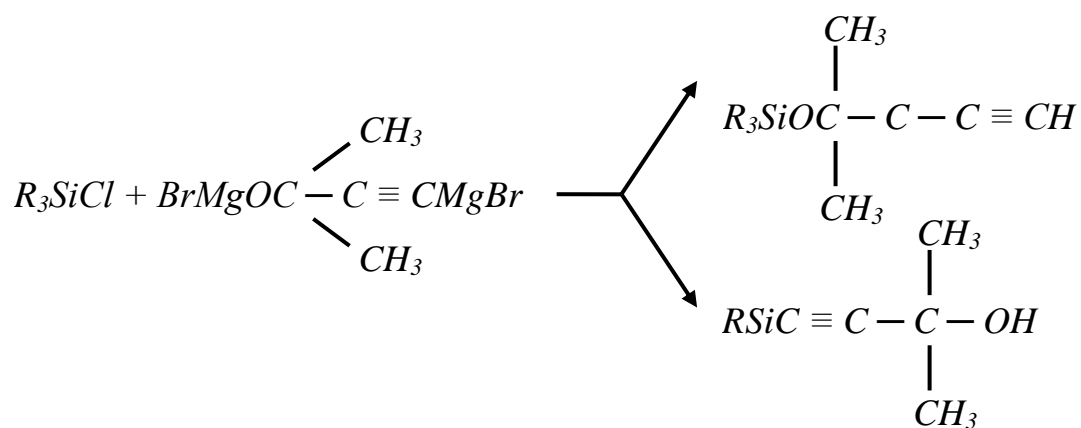
R' = алкил.

В работе [51] изучены конденсации диалкилфосфористых кислот с циклическими, гетероциклическими бромацетиленовыми спиртами и синтезированы диалкилфосфоацетиленовые спирты с высоким выходом. Имеющиеся несколько различных методов для образования связей кремний-углерод [53-56] указывают на следующие наиболее важные реакции:

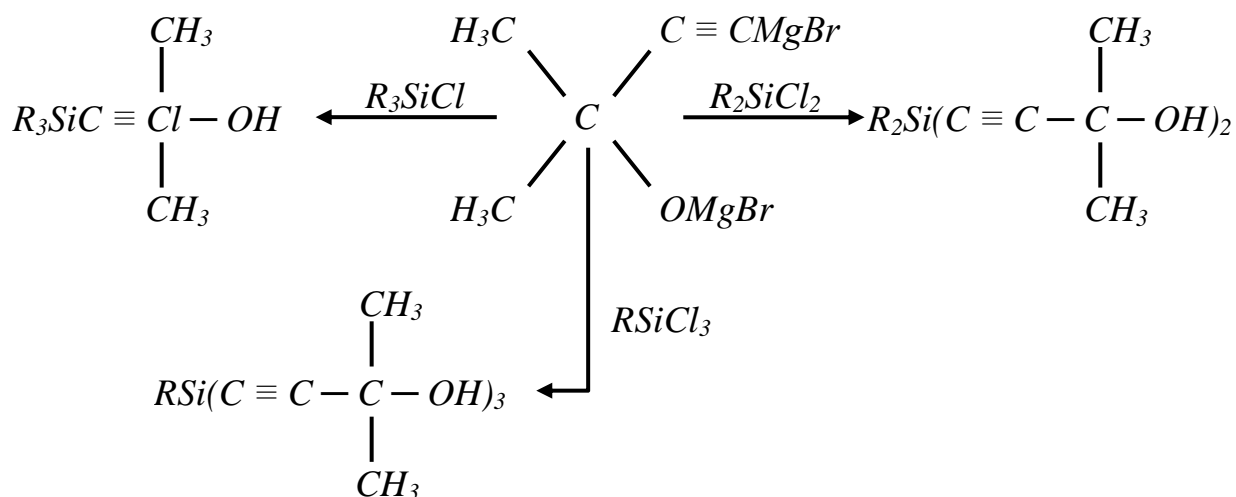
1. Взаимодействие реактива Гриньяра или других металлоорганических соединений с галогенсиланами или алкоксиланами.
2. Непосредственный синтез из кремния алкил или арилгалогенидов.
3. Конденсация по Борцу-Фиттигу кремний-галогенидов с органическими галогенидами.
4. Катализируемые металлами или солями металлов реакции присоединения силанов к алканам и алкинам.

Систематические исследования, по установлению закономерностей синтеза и изучение свойств ацетиленилкремнийорганических, соединений принадлежат А.Д.Петрову, Д.О.Ф.Шостаковскому и Фришу с сотрудниками [54]. Подавляющее количество алкинилсиланов было получено при конденсации металлоорганических производных ацетилена с хлорсиланами. Последние, как известно легко образуются при действии на ацетилен или его производные щелочных металлов, LiR или $RMgX$.

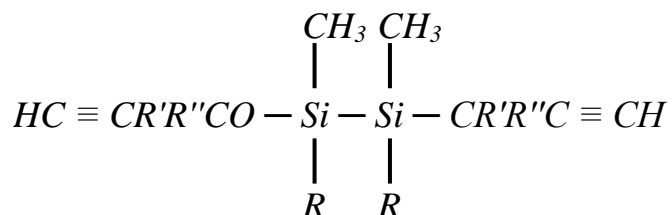
И.А.Шихиев, М.Ф.Шостаковский, Н.В.Комаров, Л.А.Каютенко в своих исследованиях полагали, что при взаимодействии R_3SiCl с димагнийевым производным ацетиленового спирта реакции могли протекать по двум направлениям:



Оказалось, что реакция идет только по последнему направлению [57]. Авторы, при взаимодействии моно- и диалкилдихлорсиланов и алкилтрихлорсиланов со смешанным алкоholesм магнийбромдиметилэтинилкарбинола, синтезировали кремнийорганические спирты ацетиленового ряда:

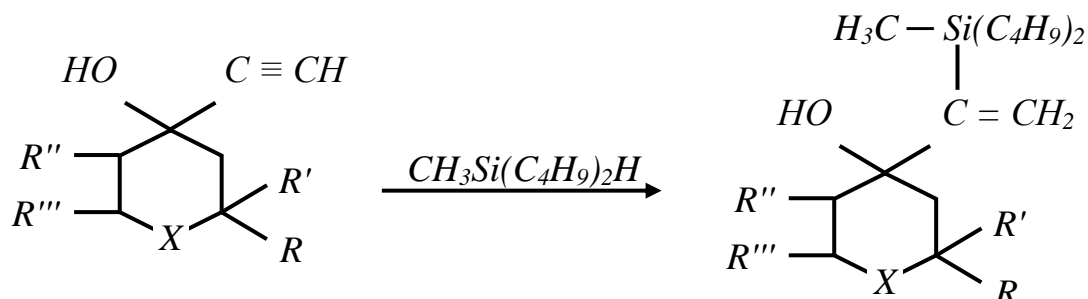


Продолжая исследования, в области синтеза и превращений непредельных кремнийорганических соединений, И.А.Шихиев и др. синтезировали вторичные и третичные γ -кремнийсодержащие ацетиленовые спирты [58] и оксиэфиры ацетиленового ряда [59], путем взаимодействия соответствующих магнийорганических производных ацетиленовых спиртов с триалкилхлорсиланом алкоксиметилдиэтилхлорсиланом. В работе [60] эти же авторы дегидроконденсацией этил-, пропил-, диметил-, метилэтил-, и метилбутилэтинилкарбинолов с 1,3-диметил-1,3-диэтил-, 1,3-дегидрооксилаксаном и 1,3-диметил-, 1,3-дипропил-, 1,3-дигидроксисилоксаном, в присутствии ZnCl_2 , получили ряд диалкоксипроизводных:

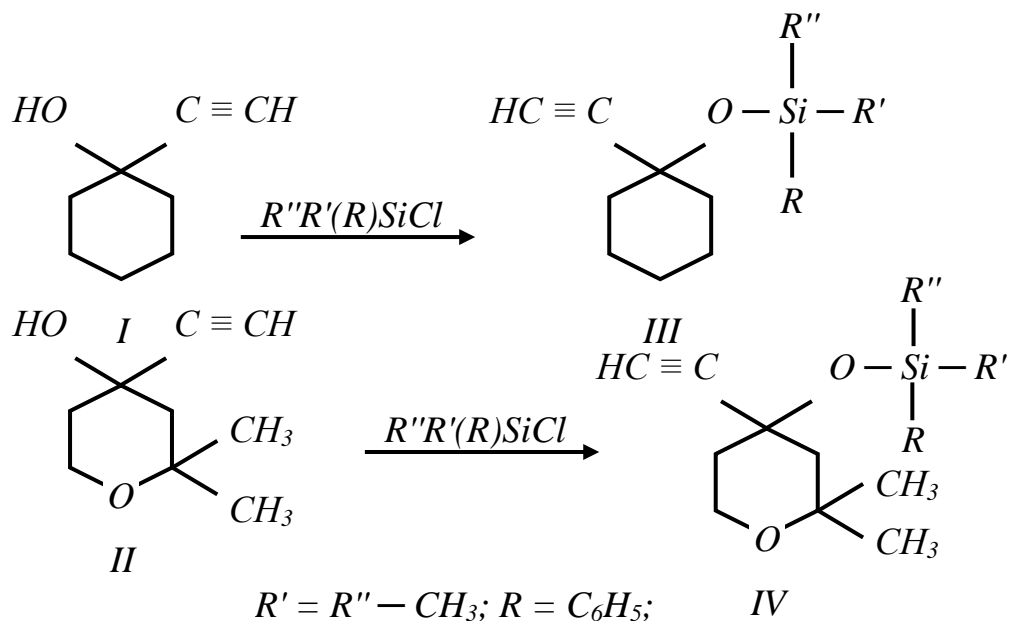


При этом, в зависимости от условий проведения синтеза и реакционной способности исходных компонентов реакции, образуются те или иные производные тетраалкилдисилоксана [61].

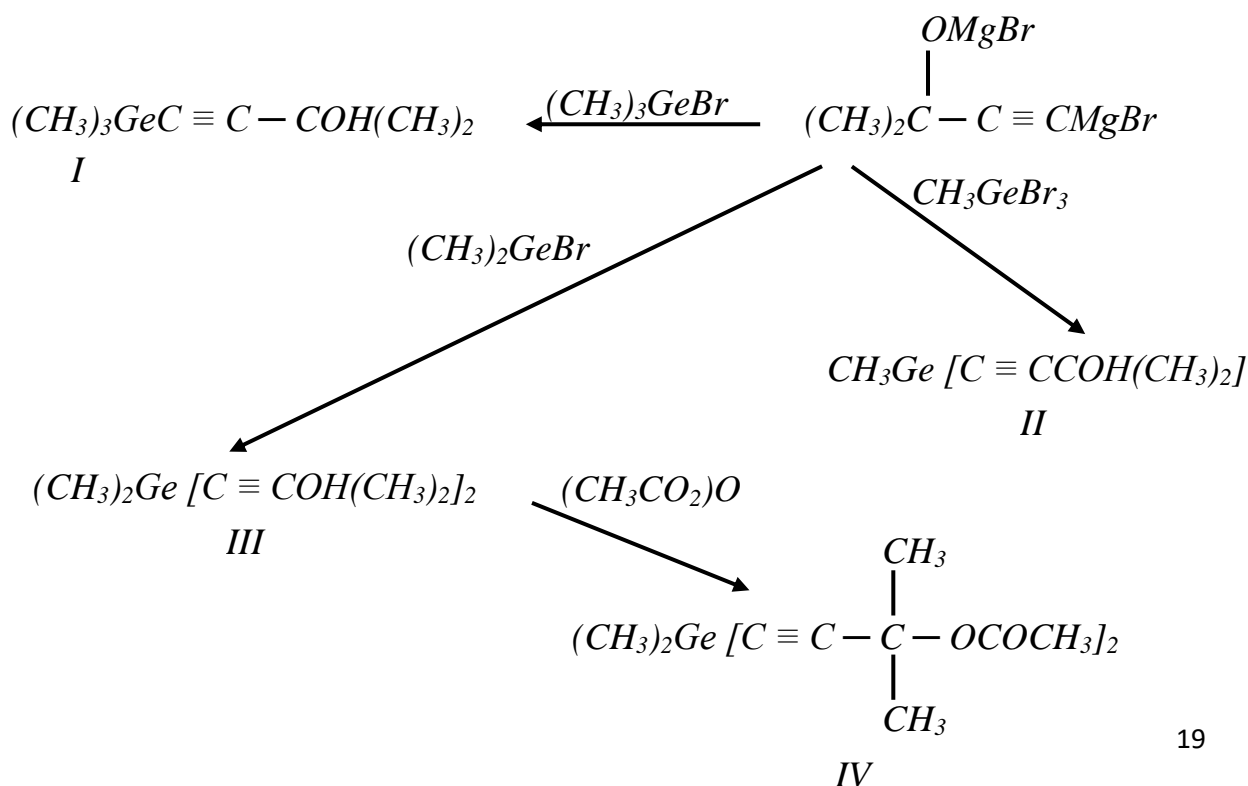
Азербайев и др. [62], с высоким выходом, получали виниловые кремнийсодержащие спирты, при взаимодействии 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропираниол-4, 2,6-дифенил-4-этинилпиперидол-4, β и γ -изомеры 1,2,5-триметил-4-этинилпиперида-4 с метилдибутилсиланом в безводном толуоле, в присутствии катализатора Спайера в изопропиловом спирте:



Конденсацией 1-этинилциклогексанола-1 (I) и 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранола-4 (II) с диметилфенилхлорсиланом, в жестких условиях, в среде абсолютного бензола, в присутствии безводного пиридина, с высоким выходом, получены 1-этинил-1-диметилфенилсилилоксициклогексан (III) и 2,2-диметил-4-этинил-4-диметилфенилсилилокситетрагидропиран (IV) [63].



Присоединение германийсодержащих соединений к алкинам аналогично присоединение силанов. Однако реакции германийсодержащих соединений были изучены менее подробно. В целях дальнейшего выявления закономерностей течения реакций элементоорганических соединений с реактивом Июича в работе [64] изучалось взаимодействие димагний-дибромдиметилэтинилкарбинола с метил-, диметил-, триметилгерманий-бромиды. В ходе исследования установлено, что реакция протекает в сторону образования третичных γ -германийсодержащих спиртов по схеме:



Наличие гидроксильных групп в составе синтезированных германийорганических ацетиленовых спиртов доказано получением ацетатного разводного бис-(2-метилбутин-3-ол-2))-4-диметилгермана (IV).

В [65,66] аналогичным путем получены различные представители германийорганических ацетиленовых спиртов и их производные.

2 Синтез полимеров на основе соединений ацетиленового ряда

Полимеризация ацетиленовых углеводородов привлекает все большее внимание, поскольку открываются новые аспекты этого многообразного процесса, позволяющие синтезировать линейные и циклические соединения разнообразной структуры.

Своеобразие реакционной способности алкинов определяется прежде всего высокой электронной плотностью тройной связи, цилиндрической симметрией для распределения электронов относительно оси молекулы и слабой поляризуемостью π -электронов, что затрудняет электрофильную и облегчает нуклеофильную атаку тройной связи. Благодаря сказанным особенностям алкины легко образуют π -комплексы и ацетилениды металлов, который легко полимеризуется под действием анионных и комплексных (на основе соединений переходных металлов) катализаторов. С другой стороны легкость отщепления ацетиленового протона способствует обрыву и передаче цепи, а сильные основания вызывают ацетилен-алленовую перегруппировку [67,68].

Полимеры на основе ацетиленовых мономеров привлекают все большее внимание исследователей, в связи с интенсивными поисками материалов, обладающих высокой термической и термоокислительной устойчивостью, а также специфическими электрофизическими характеристиками.

Синтез полимеров на основе соединений ацетиленового ряда изучается исследователями во-первых, путем полимеризации с раскрытием тройной связи (методами радикальной, термической, радиационной, ионной полимеризацией) в алкинах. Во-вторых, с сохранением тройной связи в главной или боковой цепи полимера путем поликонденсацией производных ацетилена, диацетилена полимераналогичными превращениями винилалкинов.

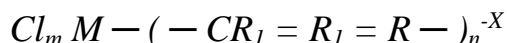
Наибольшее количество исследований посвящено полимеризации фенилацетилена: работы А.А. Берлина и М.И. Черкашина с сотрудниками [67,69-73]. Ими были изучены кинетические закономерности полимеризации фенилацетилена, инициированного перекисью бензоила. Установлено, что инициирующей реакцией является взаимодействие перекиси бензоила с мономером. Скорость этой реакции пропорциональна концентрациям мономера и инициатора в первой степени [69].

Исследована радиационная полимеризация ацетиленовых углеводородов фенилацетилена, октина, гексина, циклогексилацетилена и получены их полимеры с молекулярной массой 900-1400. При этом наблюдалась чрезвычайно слабая температурная зависимость скорости радиационной полимеризации алкинацетиленов [70,71]. Доказано [72,73], что при каталитической полимеризации фенилацетилена на $(C_2H_5)_3 AlTiCl_3$.

$AlTiCl_3$ при соотношении $Al:Ti=1$, образуются полимеры с более высокой молекулярной массой ($M_n=5000$), чем в случае термической, инициированной или радиационной полимеризации ($M=800-1200$).

Одной из наиболее своеобразных реакций ацетилена и его производных является их полимеризация в комплексах с переходными металлами. О.Н. Темкин и Р.М. Флид с сотрудниками исследовали взаимодействие ацетилена,

винилацетилену и фенилацетилену с хлоридами палладия и родия, в водных и неводных растворах, при различных температурах. Ими было установлено, что во всех случаях образуются соединения общей формулы



где m , n и X зависят от природы металла, заместителей в алкине, растворителя и температуры. Синтезированные олигомеры обладали высокой стабильностью, необычной для металлоорганических соединений переходных металлов [74,75]. В ряду ацетиленовых мономеров особое место занимают ароксияцетилены $Ar - OC \equiv CH$ вследствие большого своеобразия их реакционной способности.

В работе [76] сообщаются результаты полимеризации феноксиацетилену на комплексных катализаторах и свойства синтезированных полимеров. Показано, что при термической полимеризации феноксиацетилену, образуются полимеры со средней молекулярной массой 2700, тогда как в случае полимеризации на катализаторе $(C_2H_5)_3 AlTiCl_4$ полимеры со средней молекулярной массой до 4700. Все полимеры обнаруживают сигнал ЭПР (концентрация 10^{17} пч/г) и обладают электропроводностью $10^{-11} - 10^{-14}$ см⁻¹, см⁻¹.

В.В. Коршак с сотрудниками [77] исследовали тримеризацию диэтинилбензола и ряда других диэтинильных соединений общей формулы:



где Ar



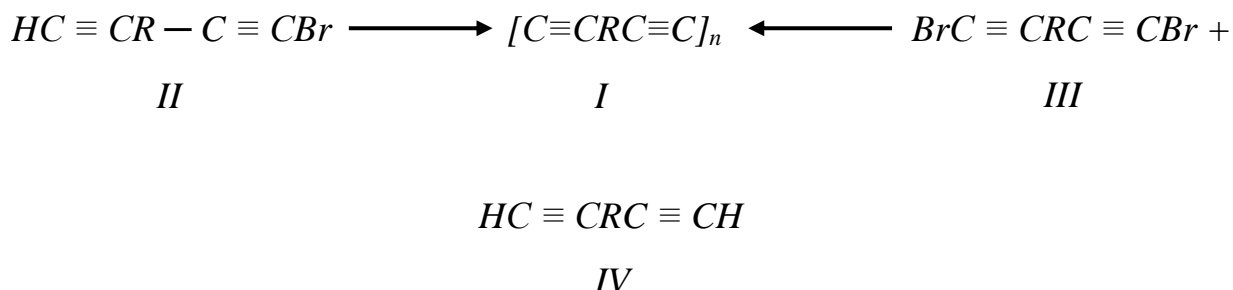
где, ε - кислород, сера и некоторые другие элементы. В результате авторы нашли новый способ синтеза полифениленов, названный ими же полициклотримеризацией.

Общую схему реакции полициклотримеризации диэтинильных соединений рассматривают как последовательную тримеризацию ацетиленовых групп, приводящую к росту, разветвлению и снижению длины цепи.

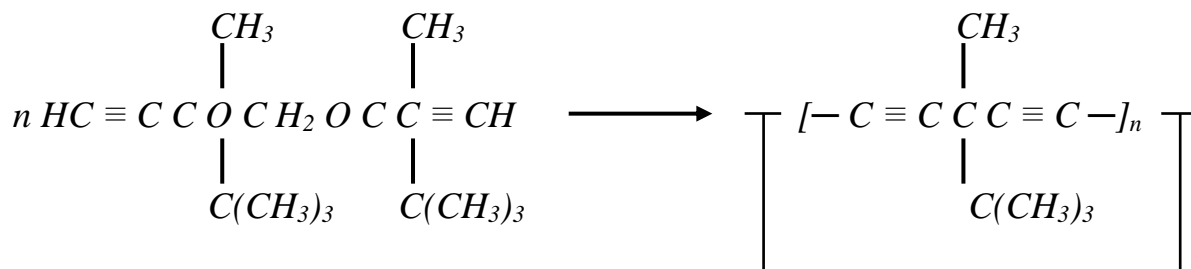
Полициклотримеризация диэтинильных производных проходит в блоке или в растворе бензола, спирта и других растворителей, или их смесях, в присутствии комплексных катализаторов. В качестве катализаторов были использованы различные комплексы кобальта и других переходных металлов, способные катализировать циклизацию ацетиленовых производных в бензол и его гомологи. Полифенилены, получаемые в результате проведения реакции полициклотримеризации, представляют собой окрашенные в коричневый цвет твердые вещества, размягчающиеся в интервале 90-200°C, затем переходящие в

неплавкие продукты с высокой термо- и теплостойкостью.

Ряд новых полимеров, содержащих этинильные группы в главной цепи синтезировали Л.А. Акопян, Э.В. Овакимян, С.Г. Моцоян [78-82]. Показана возможность синтеза диацетиленовых полимеров (I) гомополиконденсацией смешанных бромацетиленов (II) или гетерополиконденсацией бисбромацетиленов (III) с α , ω -диацетиленовыми соединениями (IV), в условиях реакции Ходкевича Кадьо по схеме:

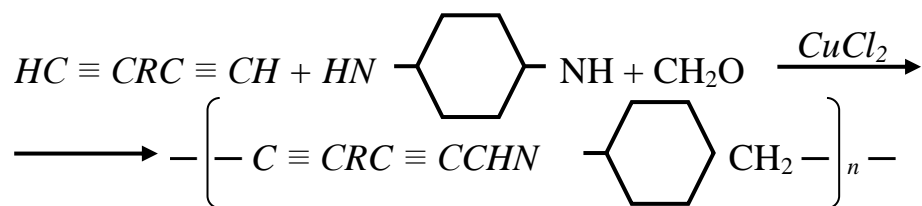


Образующиеся полимеры диацетиленового ряда представляют собой каучукоподобные массы темного цвета, которые растворяются в ацетоне, бензоле, тетрагидрофуране, диметилформамиде и имеют низкую характеристическую вязкость: 0,063-0,085 в диметилформамиде при 20°C [78]. В работе [79] исследовано образование полимера при окислительной дегидрополиконденсации из формаль метилтретбутилэтинилкарбинола по схеме:



Показано, что во всех случаях преимущественно происходит циклизация, которая протекает одновременно с образованием линейных цепей.

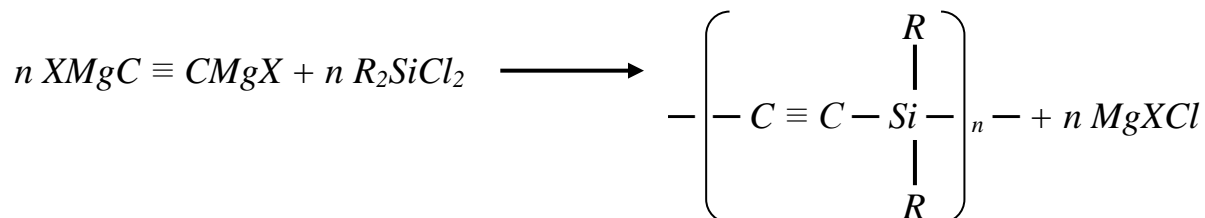
Синтезированы полимеры [80] по реакции Манниха с чередующимися ацетиленовыми и аминными группировками в главной цепи:



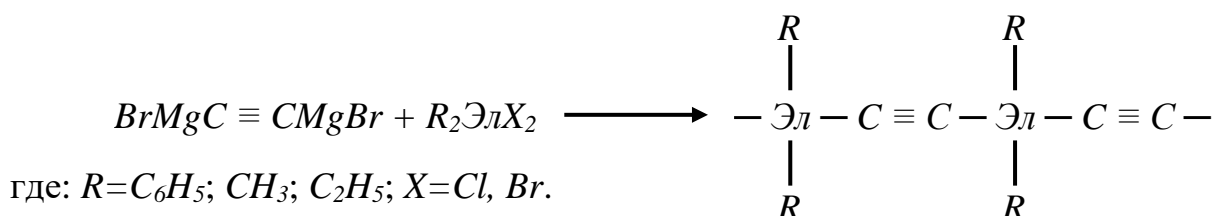
Полученные полимеры представляли собой каучукоподобные или порошкообразные вещества, растворимые в этаноле, диоксане, тетрагидрофуране, а также в соляной кислоте

Полимеры, получаемые на основе п-диэтинилбензола не плавятся до 200°C, растворяются только в концентрированной серной кислоте [81].

Ряд ацетиленовых соединений является удобными мономерами для получения элементоорганических полимеров с ацетиленовыми связями в цепи [82-85]. Впервые [82] В.В. Коршак, А.М. Сладков и Л.К. Лунева сообщили о способе получения полимеров нового типа реакцией поликонденсации дигалоидных элементоорганических соединений типа $RMCl_2$ и Na -ацетиленидами бис-ацетиленов. Аналогичные полимеры [83] были получены и при применении димагнийдигалогенидов по схеме:

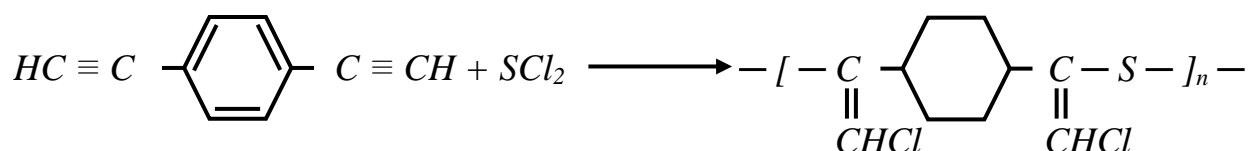


Исследованы [84] свойства полимеров, полученных взаимодействием реактива Иоцича и димагний-дибромдиэтинилбензола с диалкил (арил) дигалогенидами кремния и германия:

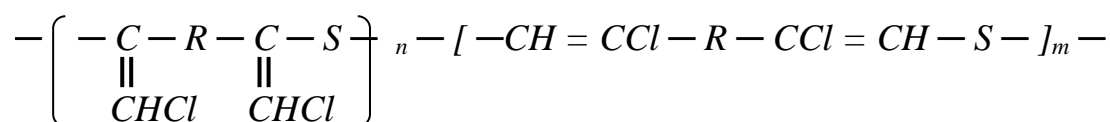


Полученные полимеры представляли собой каучукообразные темно-коричневые вещества либо прозрачные хрупкие коричневые смолы. Молекулярная масса растворимых полимеров была равна 1000-5000. По данным авторов [84] кремнийорганические полимеры разлагаются при температуре выше 500°C, а германийорганические полимеры при 400-500°C.

С увеличением молекулярной массы увеличивается термостойкость. При полиприсоединении двухлористой серы и п-диэтинил-бензолу и ряду бис-производных α -ацетиленовых спиртов были получены полимеры с хлорвинилсульфидными группировками [85] по схеме:



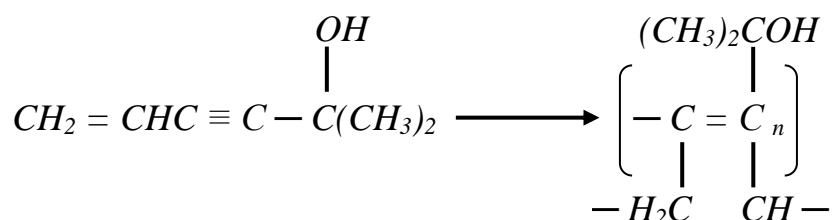
и в случае диацетиленов алифатического ряда образуются полимеры со смешанной структурой:



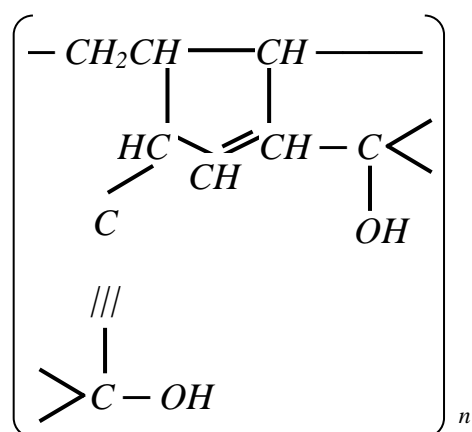
Среди ацетиленовых спиртов наиболее подробно исследована

свободнорадикальная полимеризация диметилвинилэтинилкарбинола (ДВК).

Полученные полимеры нашли применение под названием клея Назарова. Мнения о строении полимера ДВК различных исследователей расходятся. Согласно Назарова [2], элементарное звено поли-ДВК содержит циклобутеновое кольцо, которое образуется путем ступенчатой полимеризации двойной и тройной связи из 6-9 мономерных единиц.

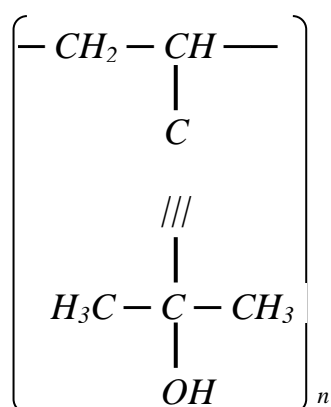


Мацюаном и Морляном [86] предлагается механизм полимеризации ДВК с образованием циклопентеновых групп:



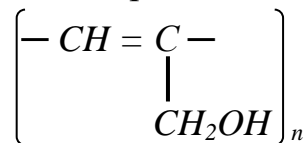
Химическими методами (озонированием, гидратацией, ацетилированием, щелочным расщеплением) и спектроскопическими исследованиями было показано, что полимерное звено образуется циклизацией двух молекул мономера и содержит по одной несопряженной (в пятичленном кольце) и тройной связи. Рост цепи происходит в результате последовательного присоединения растущего радикала к двум молекулам мономера в положении 1,4 и 1,2.

В работе [87] авторы придерживаются мнения, что реакция полимеризации ДВК протекает только по винильной группе с сохранением ацетиленовой связи:



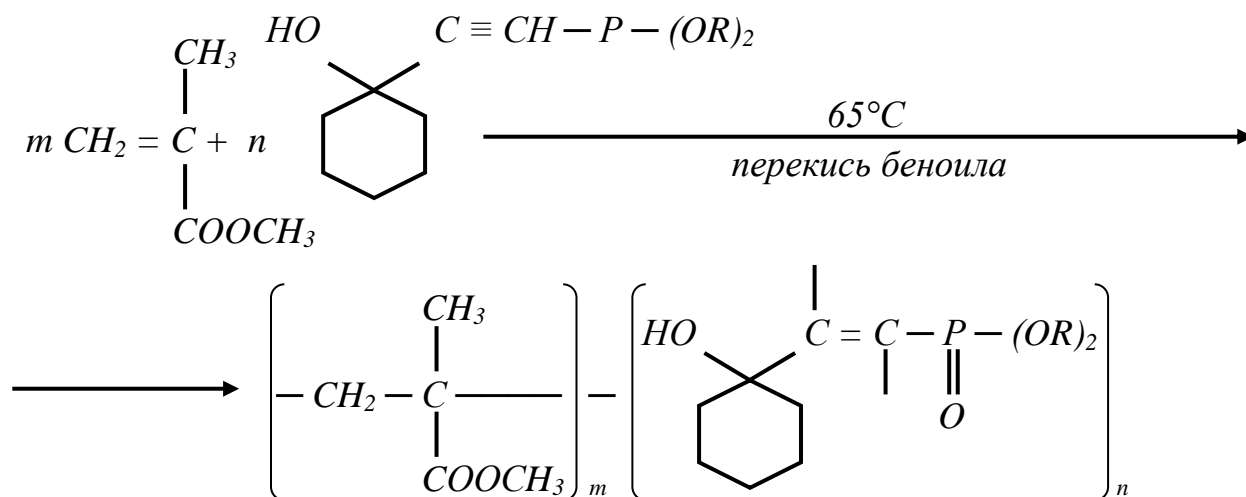
О механизме полимеризации сообщается также в работе [88].

Единственными продуктами превращения пропаргилового спирта [89] в растворе пиридина, в условиях гомогенного катализа, являются полимеры с системой сопряженных двойных связей:



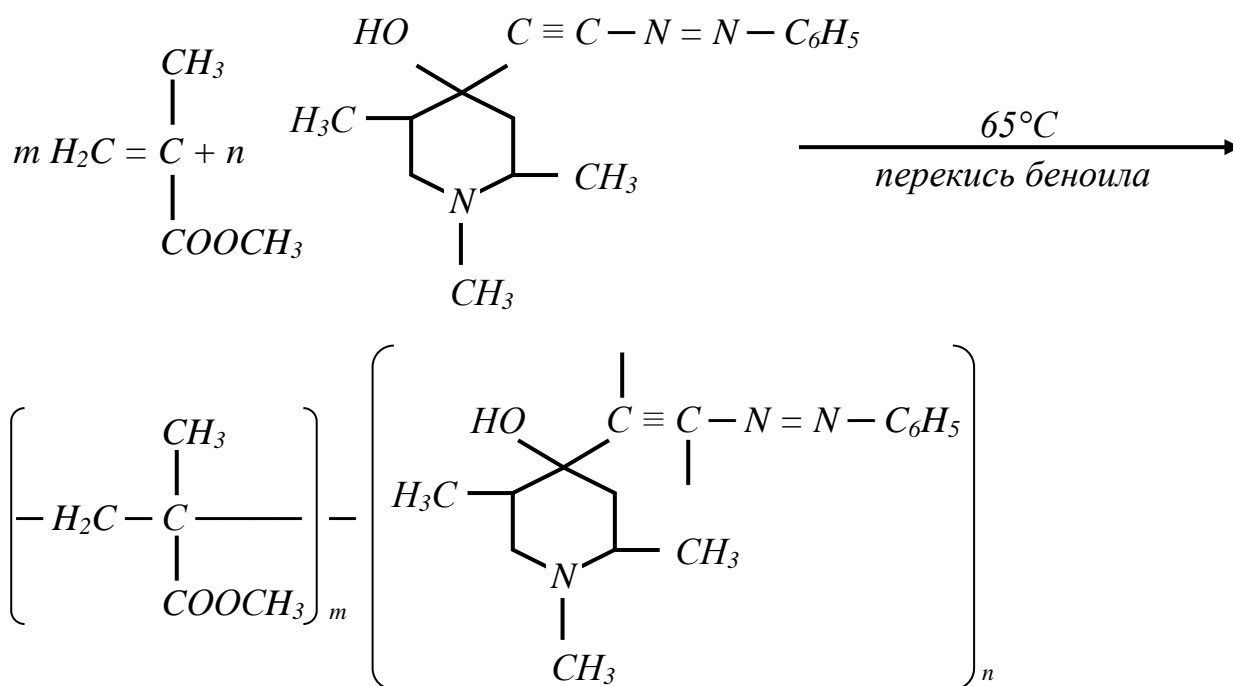
Выход полипропаргилового спирта не превышал 40%, что объяснено ингибирующим действием образующегося полипропаргилового спирта. Разработан способ получения полипропаргилового спирта [90], обладающего парамагнитными свойствами, с интенсивностью сигнала ЭПР 10^{17} - 10^{19} спин/г.

Имеется ряд работ по полимеризации производных циклических и гетероциклических производных ацетиленовых спиртов [91,93]. Используя диалкилфосфоацетиленовые спирты циклического и гетероциклического рядов, в качестве сомономеров с общеизвестными мономерами метилметакрилатом, стиролом, синтезированы [91] огнестойкие полимеры по схеме:



Немаловажным фактором является то, что диалкилфосфоацетиленовые спирты, в процессе полимеризации винильных мономеров, дают возможность их одновременного использования для уменьшения гель-эффекта.

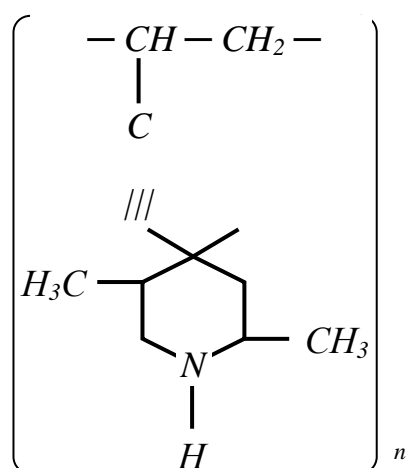
При сополимеризации диазоацетиленовых производных циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов с метилметакрилатом и стиролом получены окрашенные полимеры [92,93]. Окрашивающая хромоформная группа ($-\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}-$) образуется в процессе сополимеризации сомономера диазоацетиленового типа, с полимеризуемым винильным мономером, за счет раскрытия тройной связи, например, по схеме:



Разработан способ получения теплостойких сополимеров на основе кремнийсодержащих ацетиленовых и диацетиленовых эфиров циклического и гетероциклического ряда и стирола, осуществляемого методом свободнорадикальной полимеризации [6].

В последние годы для регулирования коллоидно-химических дисперсных систем все более широкое применение находят высокомолекулярные поверхностно-активные вещества и их ассоциаты с низкомолекулярными поверхностно-активными веществами [94].

В работе Ергожина Е.Е., Менлигазиева Е.Ж. [95] показано, что анионообменные полимеры селективно извлекают ионы палладия в присутствии ионов цветных и благородных металлов и сорбируют фенол из водных растворов. В этом отношении интересны полимеры, содержащие ацетиленовые группы в боковой цепи. Известен [96] полимер 2,5-диметил-4-винилэтинилпиперида-4, полученный радикальной полимеризацией и который, за счет содержания ионогенных групп, может быть использован в качестве растворимого ионита комплексона:



поверхностно-активного вещества.

Синтезирован сополимер диметилвинилотинилметил-третбутил-пероксида для получения самоструктурирующихся, структурноокрашенных связующих материалов [97] Линейные полимеры с боковыми пропаргильными группами проявляют свойства фотосшивания [98,99]. Термостойкие полимеры, используемые в конструкциях автомобильных двигателей, в качестве изолирующих пленок и в клеях, получают на основе ароматических полимеров, содержащие в боковой цепи 1-алкинильные заместители [100].

3 Непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов. Их производные и полимеры

Непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов представляют собой важный класс органических соединений, на синтез и исследование свойств которых обращено внимание исследователей в последние годы. Это объясняется их высокой реакционной способностью в различных процессах присоединения, замещения и полимеризации. Особое внимание уделяется алкен- и алкинсодержащим соединениям с функциональными группами, как исходными или промежуточными продуктами органического синтеза в интенсивно развивающемся новом перспективном направлении - создании реакционноспособных полимерных материалов.

Одной из задач этого направления является получение полимеров, содержащих в боковых цепях ацетиленовые группы [101]. Алкен- и алкинсодержащие соединения являются удобными мономерами для получения металлсодержащих полимеров, которые находят в последние годы широкое применение, для получения покрытий с особыми свойствами, катализаторов, в качестве термопластичных конструкционных материалов [102,103]. Эфиры ацетиленовых спиртов находят все новые области практического применения. Они могут быть использованы в качестве стабилизаторов, ингибиторов коррозии и биологически активных полимеров, для пролангированного действия /8/.

Одной из первых работ по синтезу непредельных сложных эфиров ацетиленовых спиртов является исследование В.В. Коршака, А.М. Сладкова, А.Г. Махсумова [104], которые синтезировали дипропаргильный эфир малеиновой кислоты с выходом 65%, путем реакции этерификации пропаргильного спирта с малеиновой кислотой, в присутствии катализатора серной кислоты. Полученный мономер, дипропаргильный эфир малеиновой кислоты, вместе с другими дипропаргильными эфирами предельных дикарбоновых кислот, использовали для получения полиэфиров, имеющих высокую температуру размягчения. Позднее проявляют интерес к непредельным эфирам ацетиленовых спиртов в нашей стране И.А. Арбузова и М.А. Аскаров с сотрудниками, а за рубежом Г.Ф.Д. Алелио и Р.С. Эверс [105-108].

В работе [105] путем взаимодействия хлорангидридов акриловой и метакриловой кислоты с пропаргильным спиртом, в среде сухого пиридина, были синтезированы пропаргилакрилат с выходом 30%, пропаргилметакрилат с выходом 65%. А также проведена димеризация пропаргилметакрилат методом окислительной конденсации в присутствии однохлористой меди.

Л.И. Медведева, Е.Ф. Федорова, И.А. Арбузова [106] синтезировали дипропаргилмалеинат, пропаргилкротонат, пропаргилметакрилат этерификацией пропаргильного спирта соответствующими кислотами в среде бензола в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты. Выходы конечных продуктов составляли от 36% до 60%. Авторы проводили радикальную полимеризацию непредельных эфиров пропаргильного спирта в блоке и в растворе, в присутствии радикальных инициаторов перекиси

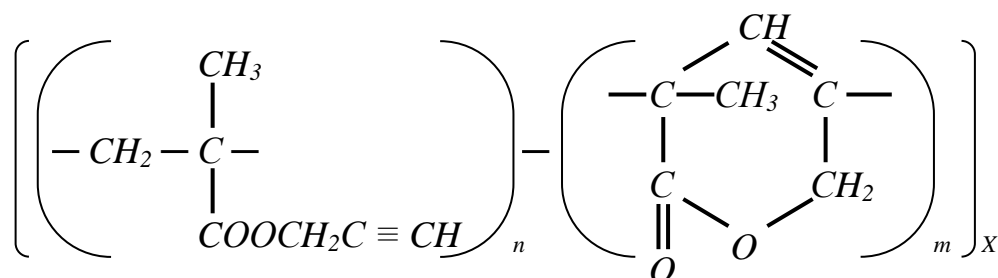
$$\begin{array}{c}
 CH_3 \\
 | \\
 CH \\
 || \\
 CH \\
 | \\
 C \\
 || \\
 O
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 CH \\
 ||| \\
 C \\
 | \\
 CH_2
 \end{array}
 \longrightarrow
 \begin{array}{ccccccc}
 & & CH & & & & CH_3 \\
 & & / \quad \backslash & & & & | \\
 -CH- & CH & =C & -CH- & CH- & CH=CH- & CH-CH- \\
 | & | & | & | & | & & | \\
 C & & CH_2 & C & CH_2 & & CO \\
 || & \diagdown \quad \diagup & & || & \diagdown \quad \diagup & & | \\
 O & & O & O & & O & C \\
 & & & & & & | \\
 & & & & & & CH \equiv C-CH_2
 \end{array}$$

Г.Ф.Д. Алелио и Р.С. Эверс [107,108] синтезировали акриловые и метакриловые эфиры пропаргилового спирта путем этерификации пропаргилового спирта соответствующими кислотами, в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты и ингибитора п-третбутилкатехина. Линейные полимеры пропаргилакрилата и пропаргилметакрилата получались только при анионной полимеризации. А при радикальной и катионной полимеризации, в блоке или в растворе, образовывались структурированные полимеры.

Ш.У. Абдуллаевым и др. [109] предложен новый способ получения пропаргильных эфиров, акриловой и метакриловой кислот, заключающийся в переэтерификации легкодоступных метиловых эфиров указанных кислот пропаргильным спиртом, в присутствии ингибиторов полимеризации и катализатора алкоголята натрия или титана. При этом увеличивается выход пропаргилакрилата до 65%, а пропаргилметакрилата до 72%.

30

спектров поглощения полимеров и характеристической вязкости растворимого полимера пропаргилметакрилата предполагается, что в реакции полимеризации возможно участие тройной связи с образованием линейноциклических структур по схеме:

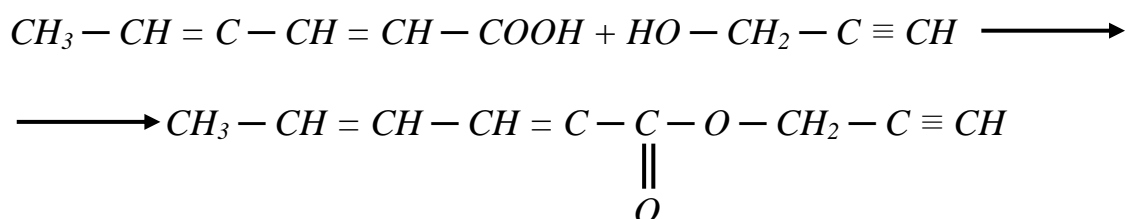


Далее авторы считают, что такая циклическая структура полимера неустойчива и с повышением температуры количество тройных связей, участвующих в образовании полимерной цепи, увеличивается, что приводит к разветвленности, затем к сшитой структуре полимера.

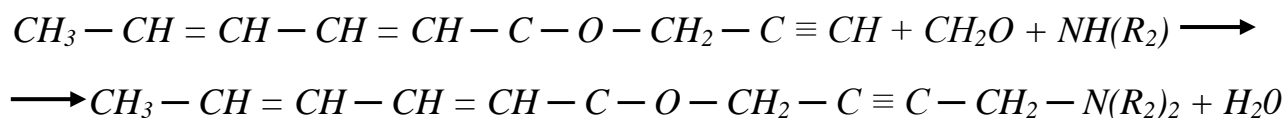
Полимеры пропаргилакрилата и пропаргилметакрилата [111] исследовались методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, бромированием и данными элементарного анализа. В результате проведенных реакций полимеризации пропаргильных эфиров акриловых кислот в растворе показана возможность получения растворимых полимеров линейной структуры до определенной конверсии, выше которой наблюдается образование сшитых разветвленных полимеров, за счет раскрытия тройных связей.

В работе [112] осуществлены сополимеризация акрилонитрила с пропаргилакрилатом и бромпропаргилакрилатом. Полученные сополимеры исследовали методом дифференциально-термического анализа. Показано, что наличие в составе сополимеров 30-35% пропаргилметакрилата достаточно для получения образцов с лучшими термическими свойствами по сравнению полиакрилонитрилом ПАН. Температура начала полициклизации сополимеров изменялась таким образом, что с 10 моль % пропаргилметакрилата она равна 230°C, а с 15 моль% - 240°C. Полициклизация достигла максимальной скорости при 310-320°C (для ПАН - при 260-265°C).

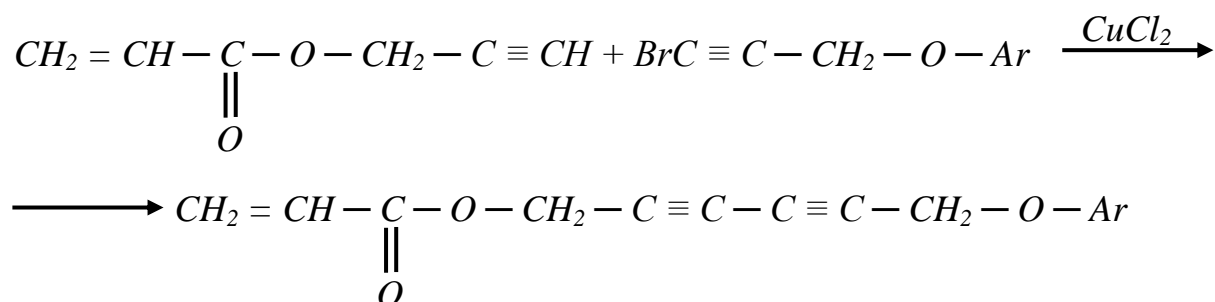
С целью придания антимикробных свойств [113] синтезирован сорбиновый эфир пропаргильного спирта путем этерификации сорбиновой кислоты и пропаргильного спирта:



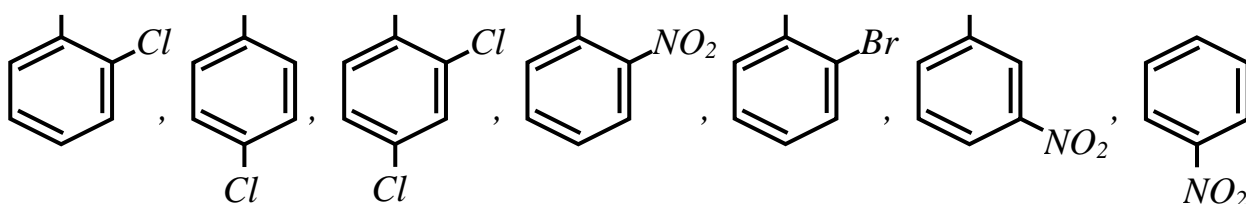
Далее в условиях реакции Манниха получены аминокетеновые эфиры сорбиновой кислоты.



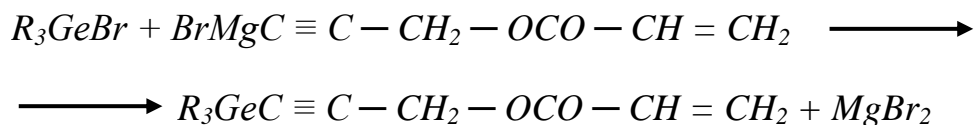
В работах [114,115], путем окислительной конденсации, в присутствии однохлористой меди и первичного амина, из пропаргилакрилата и бромпроизводных пропаргилфенола синтезированы несимметричные диацетиленовые эфиры по схеме:



где Ar



Были получены германийпроизводные пропаргилакрилата [116] посредством реакции Гриньяра в условиях синтеза Июича в среде абсолютного эфира:



В работе [160] показано, что акриловые и метакриловые эфиры 1,2,5-триметил-4-фенил-4-схипиперидина обладают значительным обезболивающим действием, равным 35-50% активности промедола. Недавно Б.А.Жубанов с сотр. [161] синтезировали полимерные аналоги этих соединений методом радикальной и радиационной полимеризации.

Анализ литературного обзора по синтезу и изучению свойств непредельных сложных эфиров и их производных показывает, что в этом ряду почти не изучены непредельные сложные эфиры циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов и их производные.

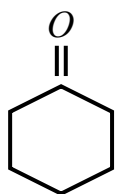
4 Синтез непределных сложных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов

Известно, что непределные сложные эфиры ацетиленовых спиртов являлись объектом исследования ряда ученых за последние годы. Однако этот класс соединений изучен только на основе соединений пропаргилового спирта и непределных кислот (малеиновой, кротоновой, сорбиновой, акриловой и метакриловой) как ацилирующих агентов. Определенный интерес в этом направлении исследований имеет непределные сложные эфиры циклических и *O*, *S*, *N* содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов. Известно, что производные ацетиленовых спиртов, в зависимости от строения, обладают весьма ценными свойствами. Известно их применение в качестве лекарственных и биологических активных веществ [2,5,6,16], как эффективных ингибиторов коррозии [8,117]. В настоящее время наблюдается тенденция в развитии исследований по созданию лекарственных, биологических активных и других направленного действия соединений с пролангированными свойствами путем введения активных групп в полимерную цепь [101].

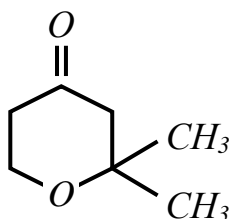
Непределные сложные эфиры циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов и их производные почти не изучены. Благодаря наличию нескольких реакционноспособных центров (двойные, тройные связи) и содержанию циклогексановой, пирановой, тиопирановой, пиперидиновой группировок, эти соединения могут быть важными удобными объектами исследования химических превращений и получения на их основе целого ряда перспективных веществ.

4.1 Циклические и гетероциклические кетоны

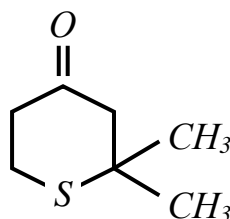
Для осуществления синтеза и исследований свойств непределных сложных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов в качестве промежуточных продуктов синтезированы циклические и гетероциклические кетоны: циклогексанон (I), 2,2-диметилтетрагидропиран-4-он (II), 2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-он (III), 2,2,6,6-тетрамилпиперидин-4-он (IV) и исходные ацетиленовые, бромацетиленовые спирты 1-этинилциклогексан-1-ол (V), 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол (VI), 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротиопиран-4-ол (VII), 2,2,6,6-тетрамил-4-этинилпиперидин-4-ол (VIII), 1-бром-этинилциклогексан-1-ол (IX), 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ол (X):



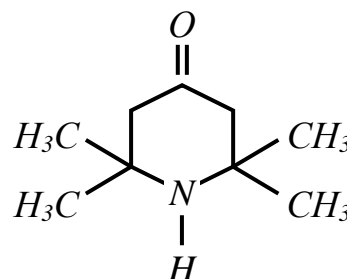
4.1



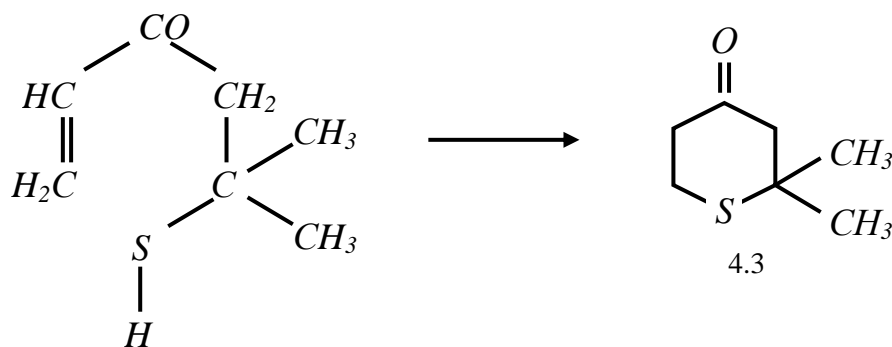
4.2



4.3

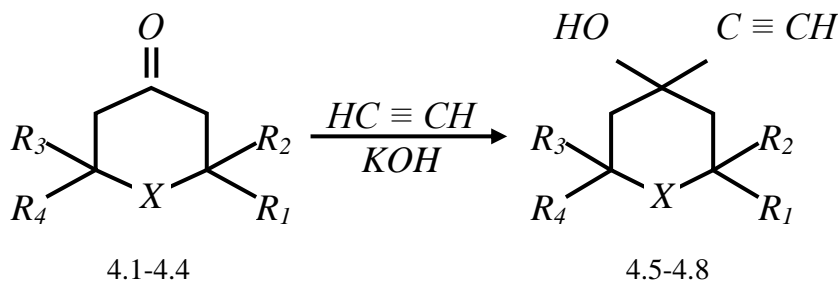


4.4



4.2 Циклические и гетероциклические ацетиленовые спирты

Циклические и гетероциклические ацетиленовые спирты 4.5-4.8 были получены конденсацией кетонов 4.1-4.4 с ацетиленом в условиях реакции Фаворского [1] в присутствии порошкообразного едкого кали в среде жидкого аммиака по следующей схеме:



$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$; при $X = CH_2$

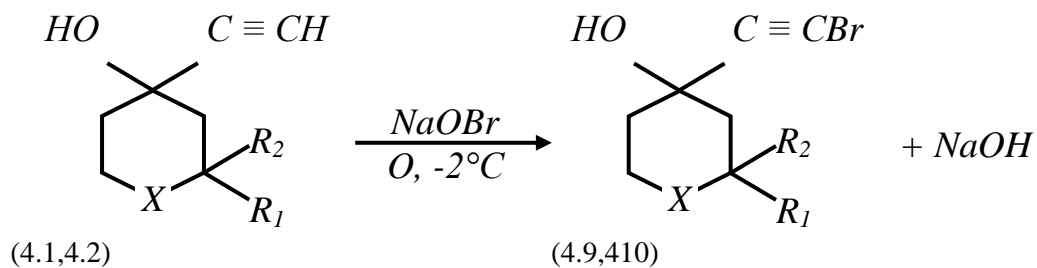
$R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = R_4 = H$; при $X = O, S$

$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$; при $X = N-H$

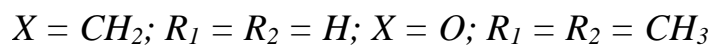
Константы спиртов, приведенные в таблице 4.1, соответствуют литературным данным [7,10,13]. Строение синтезированных ацетиленовых спиртов подтверждается данными ИК- и ПМР-спектров (таблица 2.2).

4.3 Синтез 1-бромэтинилциклогексан-1-ола и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола

Из циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов (V-VIII), используя гипобромитный метод, при взаимодействии гипобромита натрия с соединением V и VI в аналогичных условиях [38] синтезировали 1-бромэтинилциклогексан-1-ол (IX) и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ол (X) по следующей схеме:

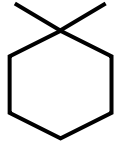
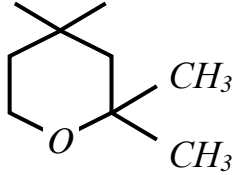
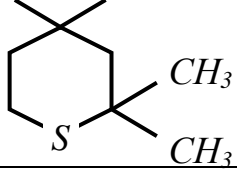
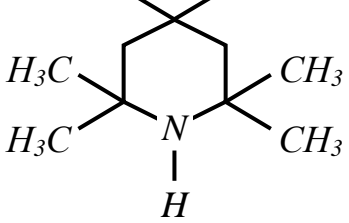


где:



Полученные продукты представляют собой бесцветные кристаллы с температурой плавления 53-55°C и выходом 75% от теоретического для соединения IX и с температурой плавления 139-140°C, выходом 80% от теоретического для соединения X. Состав и структура бромацетиленовых спиртов подтверждаются данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектрами.

Таблица 4.1 - Частоты валентных колебаний в ИК-спектрах и величины химических сдвигов в спектрах ПМР ацетиленовых спиртов

№	Соединение	ИК-спектр, см ⁻¹			ПМР-спектр, δ м.д.			
		<i>ОН</i>	$\equiv CH$	$C = C$	CH_3	$-CH_2-$	$\equiv CH$	<i>ОН</i>
1		3330	3210	2118	-	1,58	2,56	4,34
2		3335	3225	2108	1,32	1,81	2,44	4,15
3		3335	3212	2112	1,30	1,88	3,86	4,20
4		3295	3200	2100	0,7-1,2	1,8-2,0	2,2	4,10

4.4 Синтез метакриловых эфиров циклических и *O*, *S*, *N* содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов

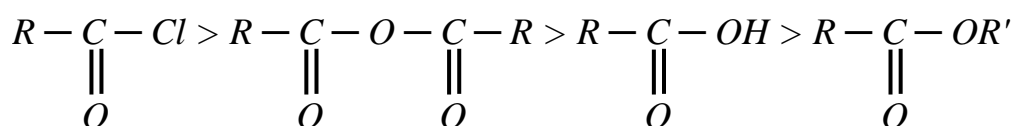
Общеизвестными методами синтеза сложных эфиров являются:

- 1) взаимодействие кислот со спиртами
- 2) взаимодействие хлорангидридов или ангидридов кислот со спиртами
- 3) реакции переэтерификации [105-109].

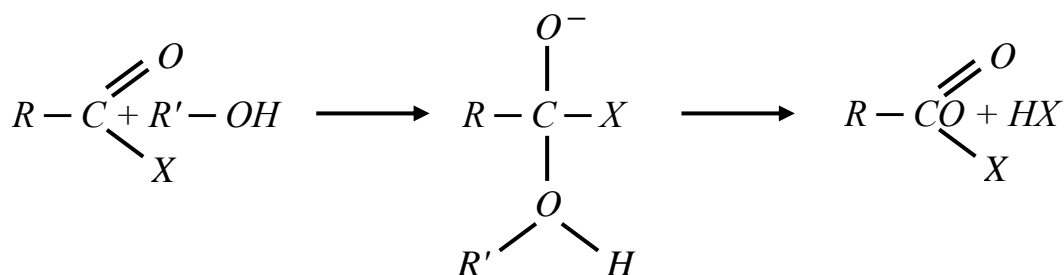
Нуклеофильная сила соединений (спиртов) общей формулы $R-OH$ зависит от электронной плотности на атоме кислорода. В случае спиртов алифатического ряда алкильные группы, связанные с гидроксильной группой, увеличивают электронную плотность на атоме кислорода вследствие положительного индуктивного эффекта. Напротив, в фенолах электронная плотность на атоме кислорода понижена из-за взаимодействия не поделённой электронной пары атома кислорода с π -электронным облаком бензольного кольца. Поэтому спирты ацилируются значительно легче, чем фенолы.

Применение ангидридов и хлорангидридов кислот в качестве ацилирующего средства особенно важно в тех случаях, когда проводят реакцию с мало реакционноспособными третичными спиртами и фенолами. Хлорангидриды и ангидриды кислот являются более сильными ацилирующими агентами, чем кислоты. Это объясняется тем, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы в этих соединениях больше, чем в карбоновой кислоте, причем у хлорангидридов кислот больше, чем у ангидридов кислот. Следует заметить, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы у сложного эфира меньше, чем у соответствующей кислоты

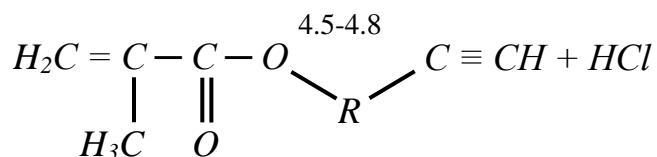
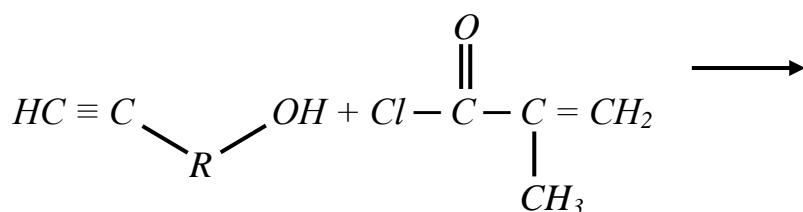
В связи с этим производные кислот, по увеличению величины положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы, могут быть расположены в следующий ряд



Механизм ацилирования спиртов хлорангидридами кислот выражается следующей схемой:

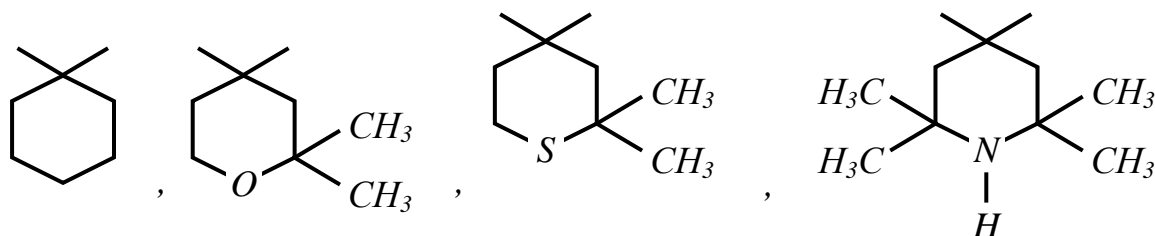


Синтез метакриловых эфиров циклических *O*, *S*, *N* содержащих третичных ацетиленовых спиртов XI-XIV осуществляли взаимодействием хлорангидрида метакриловой кислоты с соответствующими третичными ацетиленовыми спиртами V-VIII [121,133,162-164,166,169,171,173-176,178] по схеме:



где R

4.11-4.14



Непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов 1-метакрилокси--1-этинилциклогексан (4.11), 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран (4.12), 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран (4.13), 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин (4.14) синтезировали при соотношении ацетиленовых спиртов 4.5-4.8 и хлорангидрида метакриловой кислоты 1:1,2.

Реакцию проводили путем нагревания при 80-95°C в среде безводного пиридина в присутствии ингибитора полимеризации ирганокса в течение 3-4 часов. Физико-химические данные полученных эфиров представлены в таблицах 4.3 и 4.4. Соединения 4.11-4.13 представляли собой бесцветные жидкости, соединение 4.14 твердое вещество.

Строение синтезированных сложных непредельных эфиров циклических гетероциклических ацетиленовых спиртов подтверждено ИК- и ПМР-спектрами (рис. 4.1.4 2,4. 3).

Данные ИК-спектроскопии показали (рис.1.1 и 4.2), что в спектрах сложных эфиров отсутствует характеристическая частота валентных колебаний — OH группы в области 3330-3295 cm^{-1} , которая присутствует в ИК-спектрах третичных ацетиленовых спиртов 4.5-4.8.

Спектры всех синтезированных соединений имеют частоты поглощения, характерные для валентных колебаний концевой ацетилена и однозамещенного алкина в области 3300, 2110-2118 cm^{-1} . Появляются новые полосы поглощения, соответствующие частотам валентных колебаний у $C=O$ и $C=C$ связи в областях 1728, 1730, 1720, 1712, 1640, 1637, 1620 соответственно к соединениям 4.11-4.14.

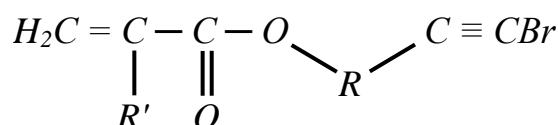
В спектрах ПМР соединений 4.11 и 4.12 (рис.4.3), сигналы протона этиновой группы проявляются синглетом в области 2,52 и 2,68 м.д., метильной группы для 4.11, синглетом при 1,88 м.д., а на 4.12 в виде мультиплета при

1,08-1,8 м.д., метиленовой группы в области 0,84-2,3 м.д. и 1,24-2,22 м.д., сигнал протона двойной связи выходит дублетом 5,49-5,98 м.д. и 5,96-5,50 м.д.

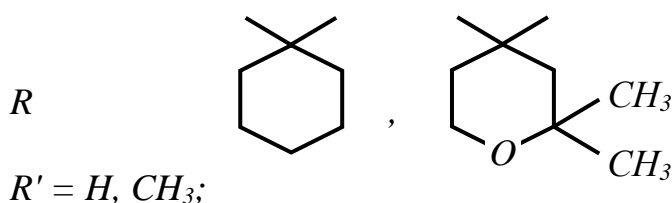
4.4.1 Синтез I-бромэтинилциклогексил-, 2,2-диметил-4-бромэтинилтетра-гидропиранил(мет)акрилатов

Введение галогена в полимеры пропаргилакрилатов придает им свойства негорючести [107, 108]. Такие же свойства появляются у сополимеров пропаргилакрилата с акрилонитрилом [112].

Синтезировано бромпроизводные (мет)акриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов:



где,



Авторы полагали, что соединения такой структуры могут служить в качестве полимеров для получения самозатухающих полимеров, а также являться интересными реагентами для органического синтеза, так как они содержат также реакционноспособные группы такие, как алкен, алкин и галоген.

4.4.1.1 Замещение водорода ацетилена на бром

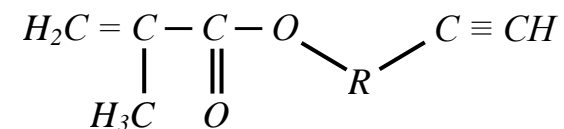
Для синтеза бромпроизводных метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов 4.11-4.14 вначале обратились к гипобромитному методу [159]. Известно, что подобная реакция гладко проходит при синтезе циклических и гетероциклических бромацетиленовых спиртов [38].

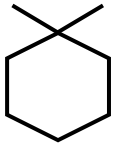
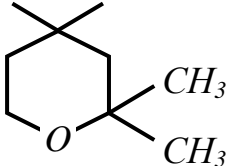
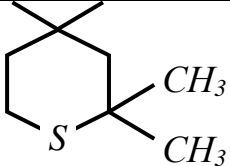
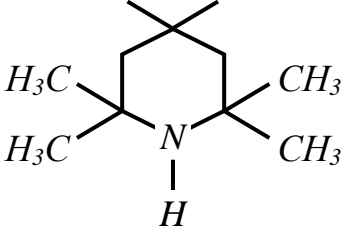
При взаимодействии 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана (4.11) и 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинитетрагидропирана (4.12) с гипобромитом натрия синтезировали соответствующее 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексан (4.15) и 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинитетрагидропиран (4.16) по схеме:

Таблица 4.2 Физико-химические характеристики метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов (XI-XIV)

№ соединений	Температура кипения, °С мм.рт.ст	Температура плавления, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
						С	Н	N	S	С	Н	N	S
4.11	95(4)	-	1,4775	0,9947	85	75,17	16,59	-	-	75,00	16,57	-	-
4.12	96(2)	-	1,4750	1,0470	72	70,30	8,90	-	-	70,27	8,11	-	-
4.13	130(4)	-	1,5110	1,0450	65	65,52	7,58	-	18,44	65,55	7,50	-	13,44
4.14	-	135	-	1,3961	58	72,27	9,25	5,60	-	72,29	9,24	5,62	-

**Таблица 4.3 - ИК и ПМР спектры метакриловых эфиров
циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов**



R	Химические сдвиги, δ м.д.				ИК-спектры, cm^{-1}			
	H_2C	$HC = C$	$-CH_2-$	$-CH_3$	$C = C$	$C = O$	$C \equiv C$	$C \equiv C - H$
	5,48-5,98	2,52	1,24-2,22	1,68	1637	1720	2110	3300
	5,96-5,50	2,68	0,84-2,3	1,08-1,8	1640	1730	2118	3300
	6,20	2,57	1,92	1,22	1637	1728	2116	3300
	6,30	2,60	1,89	1,23	1620	1712	2110	3250

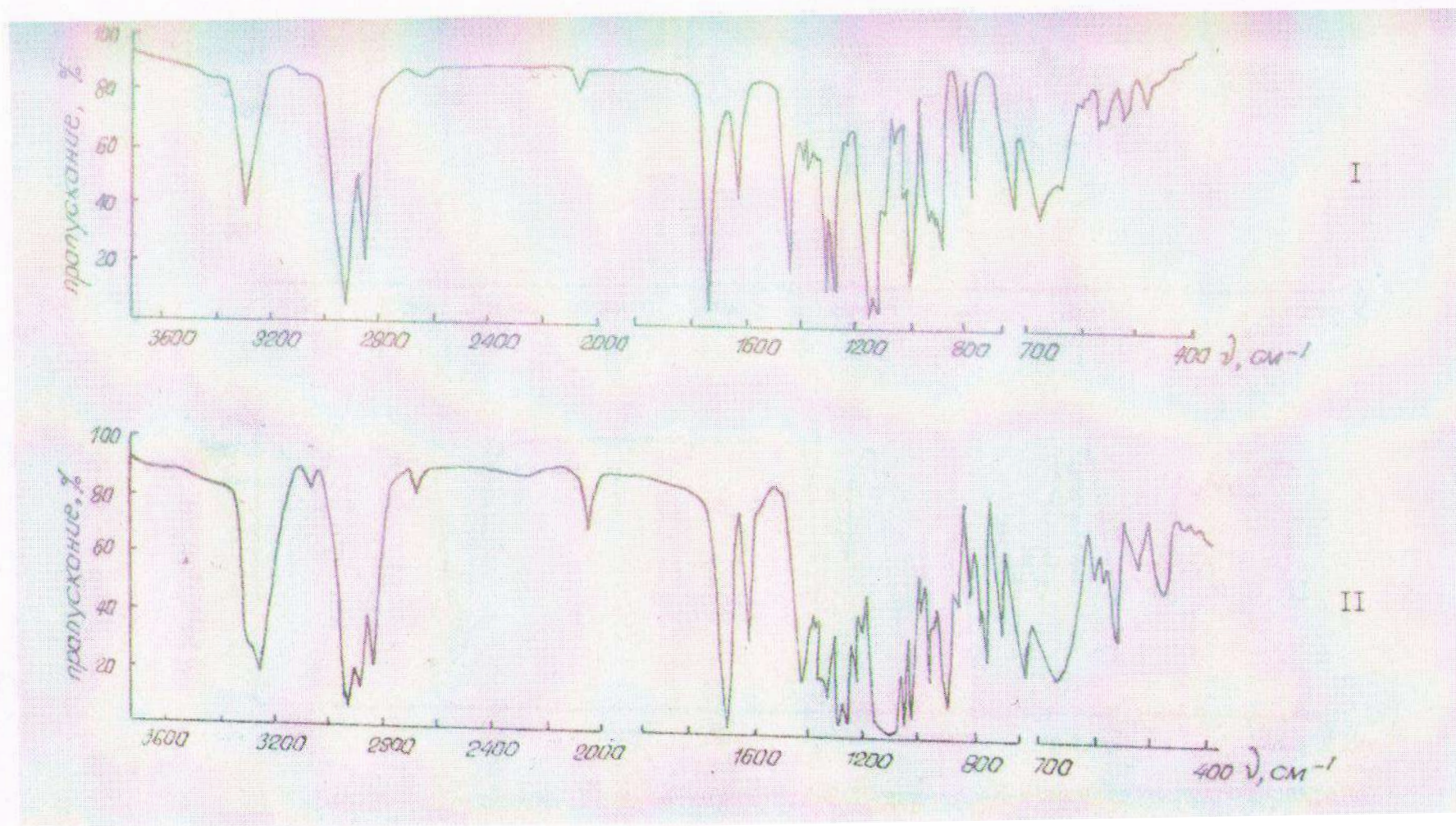


Рис. 4.1 – ИК-спектры (I) 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана. (II) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана

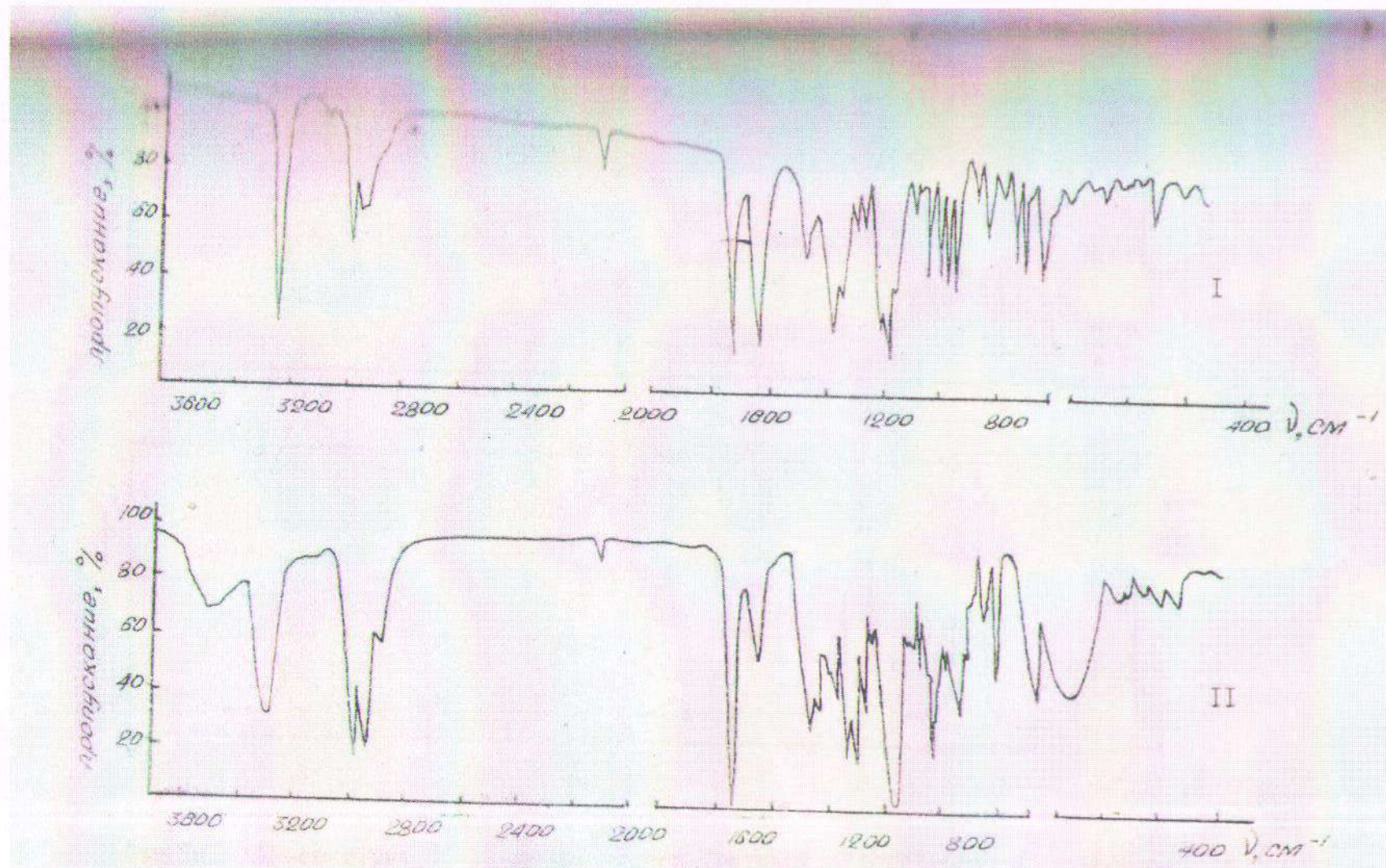


Рис. 4.2 – ИК-спектры (I) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинитетрагидротиопирана. (II) 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиридина

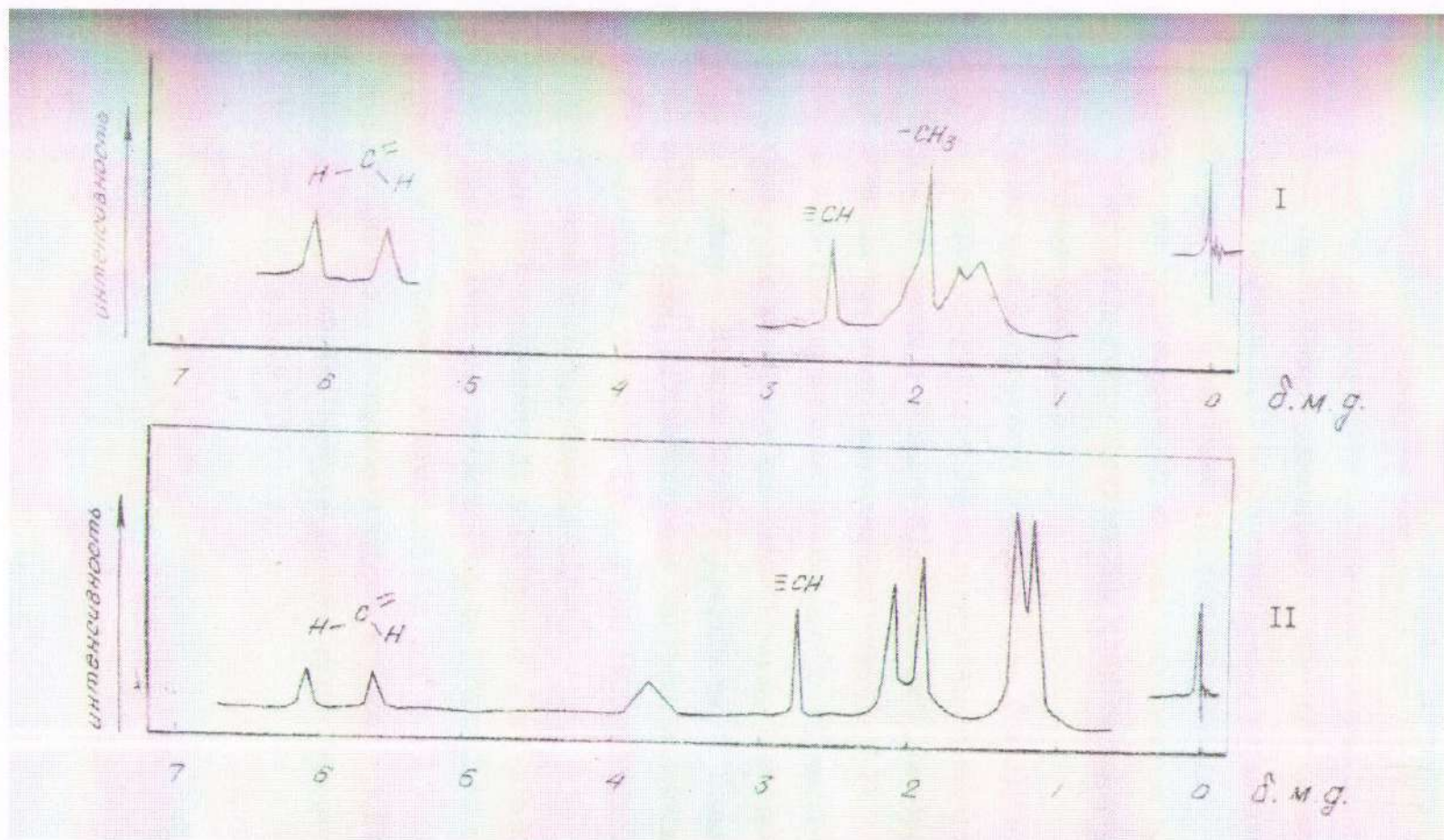
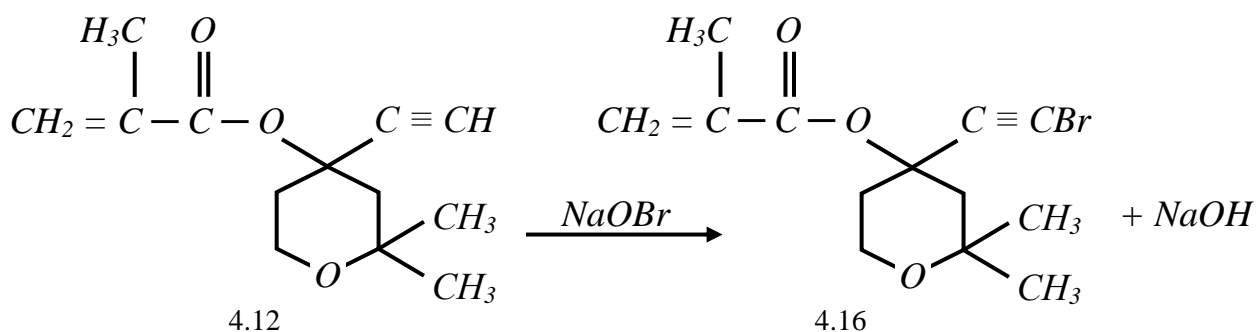
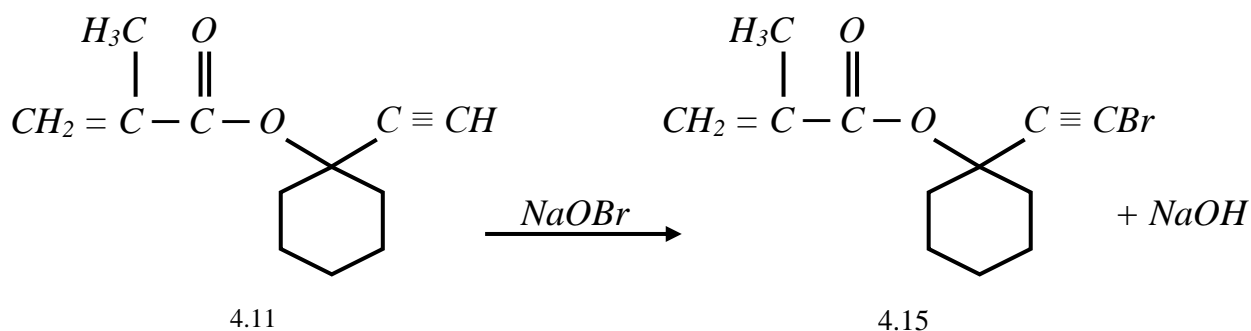


Рис. 4.3 – ПМР-спектры (I) 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана. (II) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана



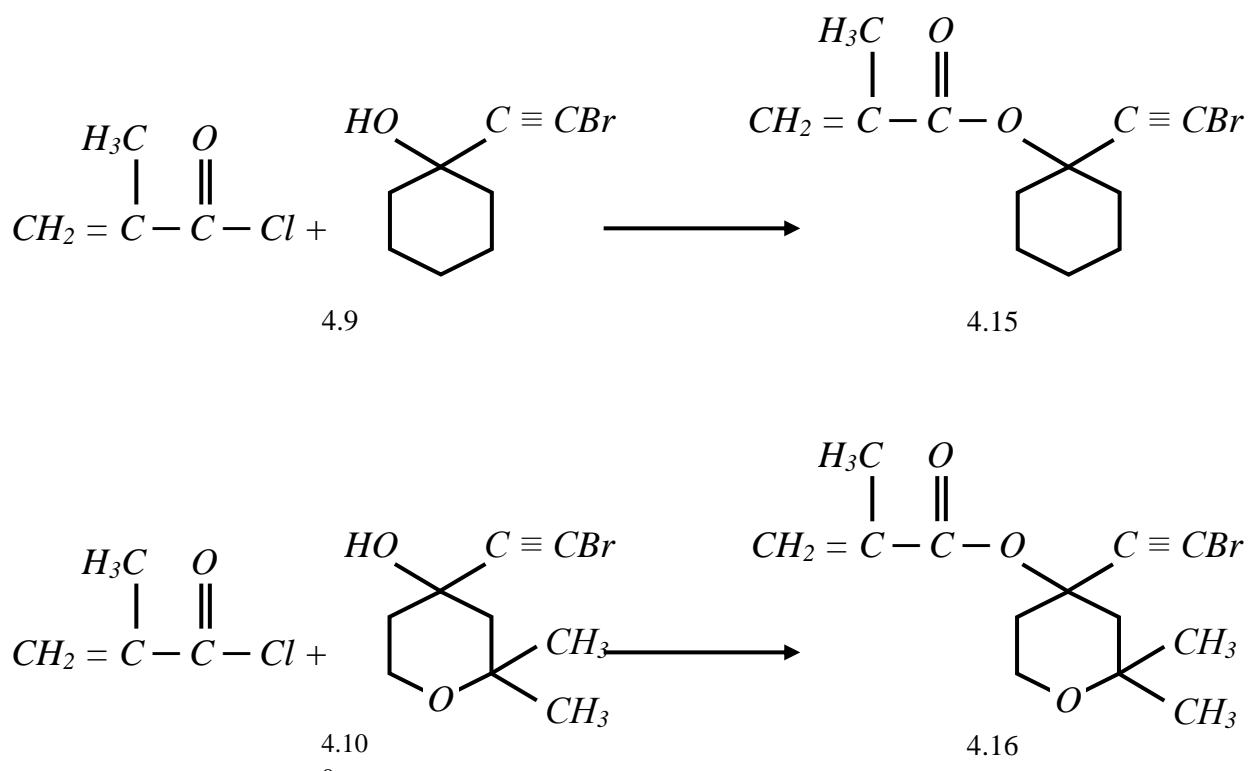
Реакцию проводили при 0-2°C добавлением эфирного раствора соединений 4.11 или 4.12 к раствору гипобромита натрия при интенсивном перемешивании. Конечные продукты 4.15 и 4.16 выделяли из эфирного экстракта с выходом 12% и 9,8% соответственно, константы синтезированных соединений представлены в таблице 4.5.

Строение синтезированных соединений подтверждается ИК-и ПМР-спектрами (рис. 4.4, 4.5).

В ИК-спектрах (рис.4.4) соединений 4.15 и 4.16 отсутствует поглощение в области 3300 см⁻¹, характерное для концевой ацетиленовой группы, а полоса деформационных колебаний 640-680 см⁻¹ превращалась в слабую и узкую. Смешанные полосы поглощения в высокочастотной области 2208-2210 см⁻¹, характерные для дизамещенного ацетилена, подтверждают образование бромпроизводных ацетилена *R*-C≡CBr. Сохраняются характерные полосы поглощения для C=C и C=O, что подтверждает структуру непредельных сложных эфиров бромацетиленовых спиртов 4.15, 4.16. В спектрах ПМР (рис. 4.5) отсутствует сигнал протона при тройной связи в областях 2,52-2,62 м.д., что также свидетельствует о замещении ацетиленового водорода на бром. Таким образом, показана возможность синтеза метакриловых эфиров циклических и гетероциклических бромацетиленовых спиртов 4.15, 4.16, путем замещения водорода ацетилена на бром у соединений 4.11 и 4.12, установлена структура синтезированных соединений методами ПМР-ИК-спектроскопии и данными элементного анализа.

4.4.1.2 Ацилирование хлорангидридами кислот бромацетиленовых спиртов

Используя гипобромитный метод для синтеза непредельных эфиров циклических и гетероциклических бромацетиленовых спиртов 4.15-4.16 путем замещения водорода ацетилена у соединений 4.11 и 4.12 удалось синтезировать желаемые вещества, однако с выходами не превышающими 12%. В связи с этим, задача найти способ получения этих веществ с более высокими выходами. Можно было предположить, что ацилирование хлорангидридами кислот бромацетиленовых спиртов 4.9 и 4.10 позволит получить соответствующие эфиры 4.15 и 4.16 с лучшими выходами. Ниже приведено результаты синтеза соединений 4.15 и 4.16 по схеме:



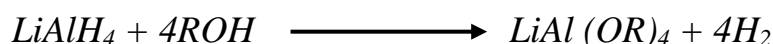
Реакцию проводили в среде безводного пиридина в присутствии ингибитора полимеризации "Ирганокс" при нагревании до 90°C с продолжительностью 3 часа, при соотношении реагентов 1:1,2. Выход соединений 4.15 и 4.16 составлял 29% и 24% соответственно. Данные элементного анализа, константы, ИК-спектры и спектры ПМР полученных продуктов совпадают с данными и со спектрами аналогичных соединений, полученных гипобромитным методом путем замещения водорода ацетилена bromом в соединениях XI-XII.

Таким образом, путем ацилирования хлорангидритом метакриловой кислоты 1-бромэтинилциклогексан-1-ола и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидро-пиран-4-ола синтезировали соединения 4.15 и 4.16 со значительно большими выходами, чем при методе осуществляемом путем замещения водорода у ацетилена bromом у соединений 4.11 и 4.16.

4.4.1.3 Реакция хлорангидридов (мет)акриловых кислот со смешанными литийалюминийалкоголятами бромацетиленовых спиртов

Использование хлорангидридов кислот как ацилирующих агентов привело к повышению выхода непредельных эфиров бромацетиленовых спиртов до 30%, однако желательно было бы найти способ синтеза этих веществ с еще более высокими выходами. Одна из причин низкого выхода целевых продуктов при применении хлорангидридов кислот, как предполагали вероятно это связана со смещением электронной плотности обусловленной влиянием атома брома ($-I$ эффекта). Было бы целесообразно перевести эти спирты в более реакционноспособную форму в виде алкоголят иона.

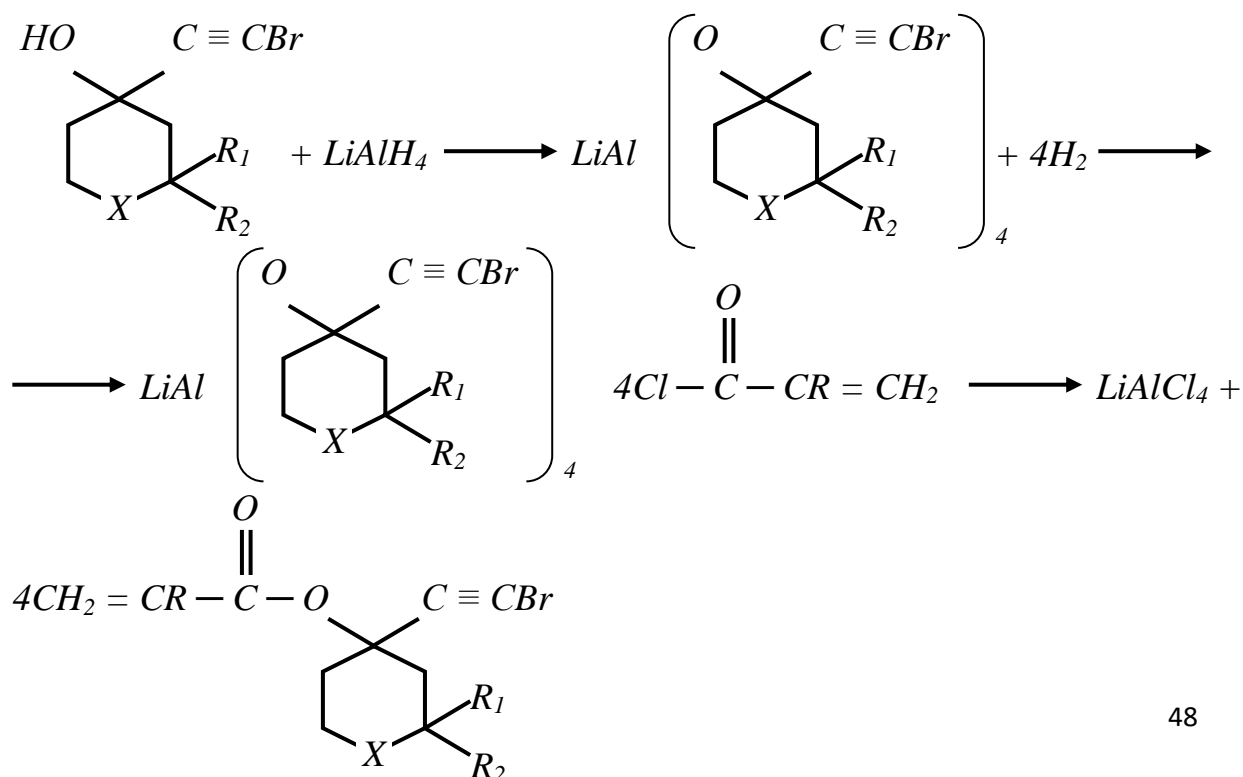
Для получения алкоголятов бромацетиленовых спиртов использовали свойства литийалюминийгидрида, который энергично реагирует со спиртами выделяя водород и превращается в соответствующие алкоксипроизводные [132].



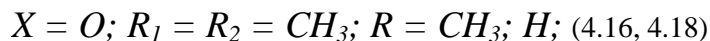
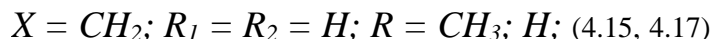
При взаимодействии хлорангидридов (мет)акриловых кислот со смешанными литийалюминийалкоголятами бромацетиленовых спиртов синтезировали 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексан (4.15), 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран (4.16), 1-акрилокси-1-бромэтинилциклогексан (4.17) и 4-акрилокси-2,2-диметил-4-бромггинилтетрагидропиран (4.18) [134,177].

Реакция получения эфиров включает две стадии:

- 1) образование смешанного алкоголята путем взаимодействия бромсодержащего третичного ацетиленового спирта с алюмогидридом лития,
- 2) этерификация промежуточного продукта хлорангидридом (мет)акриловой кислоты. Схему реакции можно изобразить следующим образом:



где, при



Реакцию проводили в токе инертного газа, в среде тетрагидрофурана или пиридина в присутствии ингибитора радикальной полимеризации ("ирганокс") без выделения промежуточного продукта. Выход во всех случаях был выше 80%.

Константы и данные элементного анализа полученных продуктов представлены в таблице 4.5. Данные ИК- и ПМР-спектроскопии подтверждают структуру синтезированных соединений (таблица 4.6).

Таким образом, (мет)акриловые эфиры циклических и гетероциклических бромацетиленовых спиртов синтезировали путем замещения водорода ацетилена бромом у соединений 4.11 и 4.12, ацилированием хлорангидридами метакриловых кислот - соединений 4.9 и 4.10, а также реакцией хлорангидридов (мет)акриловых кислот со смешанными литийалюминийалкоголятами бромацетиленовых спиртов 4.9 и 4.10. Среди апробированных методов исследований последний оказался наиболее эффективным способом, позволяющим получать целевые продукты с выходом выше 80%.

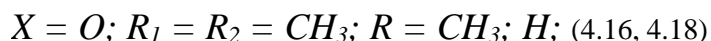
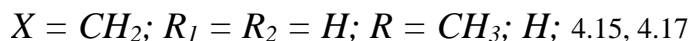
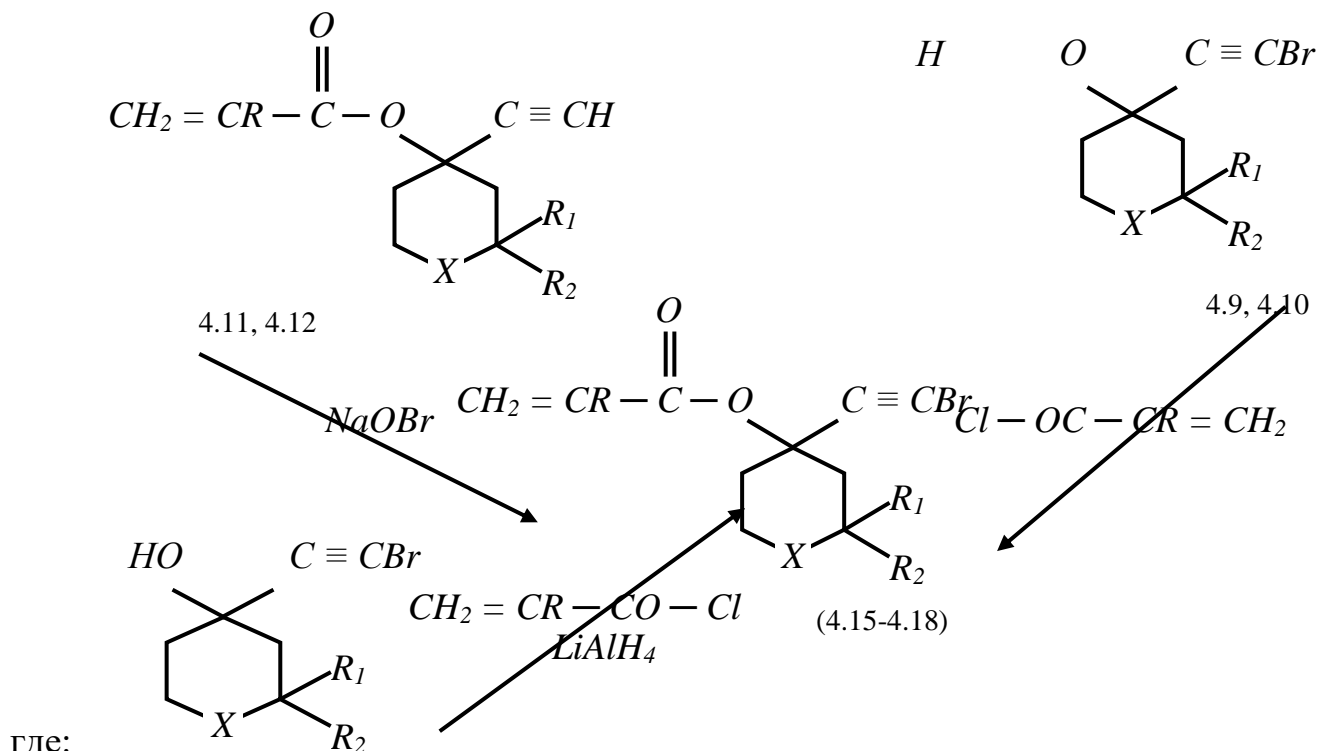


Таблица 4.4 - Константы и данные элементного анализа метакриловых и акриловых эфиров бром содержащих циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов

№ соединений	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С мм.рт.ст	n_D^{20}	Выход, %	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
					C	H	Br		C	H	Br
4.15	-	$\frac{124-125}{2}$	1,5115	84	53,29	5,30	29,30	$C_{12}H_{15}O_2Br$	53,13	5,53	29,52
4.16	85	-	-	87	51,60	5,42	26,20	$C_{13}H_{17}O_3Br$	51,82	5,65	26,58
4.17	-	$\frac{113-120}{5}$	1,5355	83	51,30	5,15	31,10	$C_{11}H_{13}O_2Br$	51,36	5,06	31,13
4.18	55	-	-	82	50,20	5,0	27,50	$C_{12}H_{15}O_3Br$	50,17	5,23	27,87

Таблица 4.5 - Частоты валентных колебаний в ИК-спектрах и величины химических сдвигов в спектрах ПМР акриловых и метакриловых эфиров циклических и гетероциклических бромацетиленовых спиртов

№ соединений	ИК-спектры, см ⁻¹				Химические сдвиги, δ м.д.		
	$C = C$	$C = O$	$C \equiv C$	$-C \equiv CH$	CH_3	$-CH_2$	$CH_2 = C -$
4.15	1632	1735	2208	-	1.96	1.62	5.72-5.56
4.16	1636	1730	2205	-	1.2-1.4	1.5-2.3	6.19-5.55
4.17	1638	1730	2210	-	-	1.58	5.9-5.7
4.18	1638	1720	2210	-	1.24	1.8	6.2-6.0

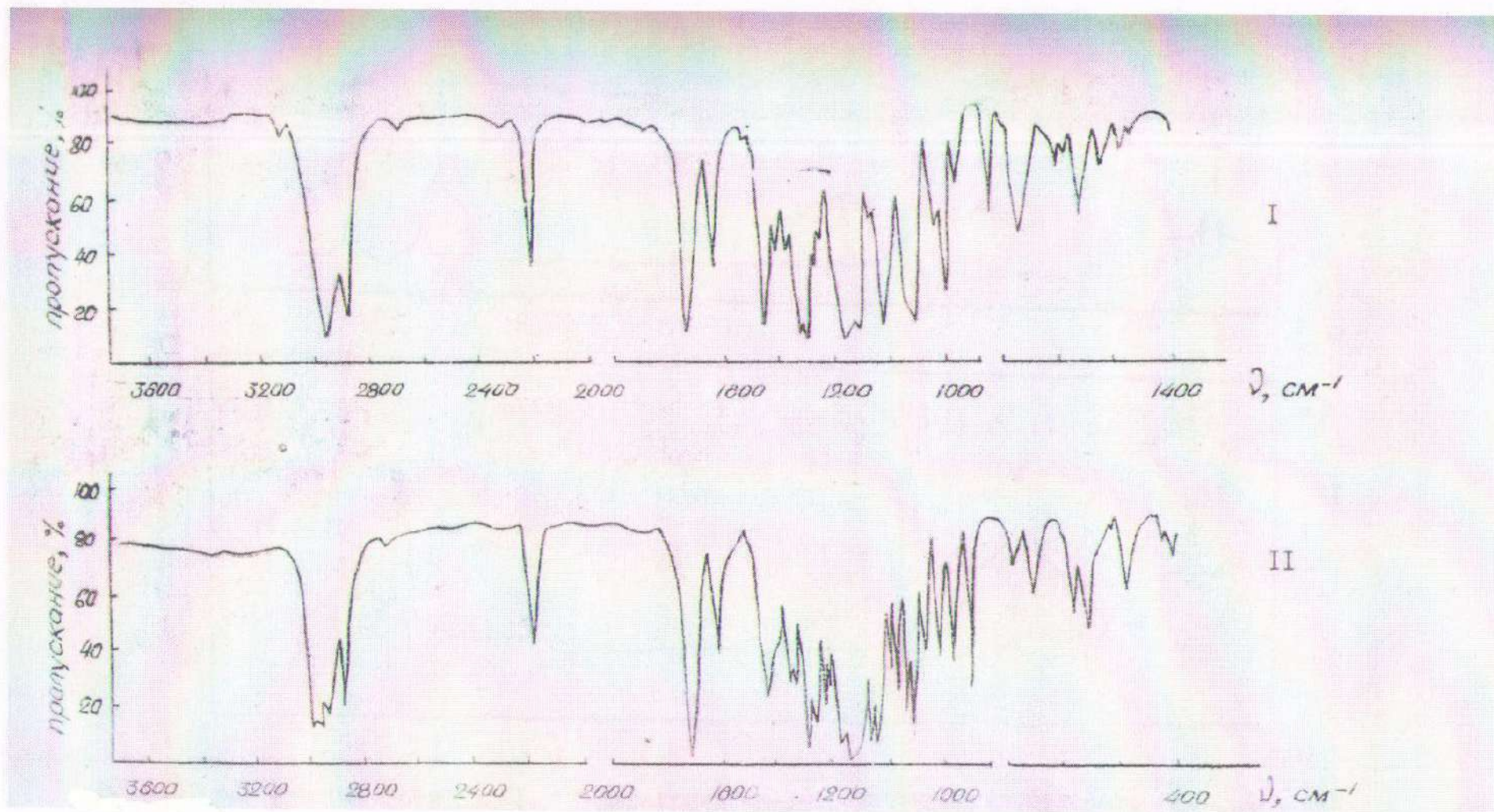


Рис. 4.4 – ИК-спектры (I) 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана; (II) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран

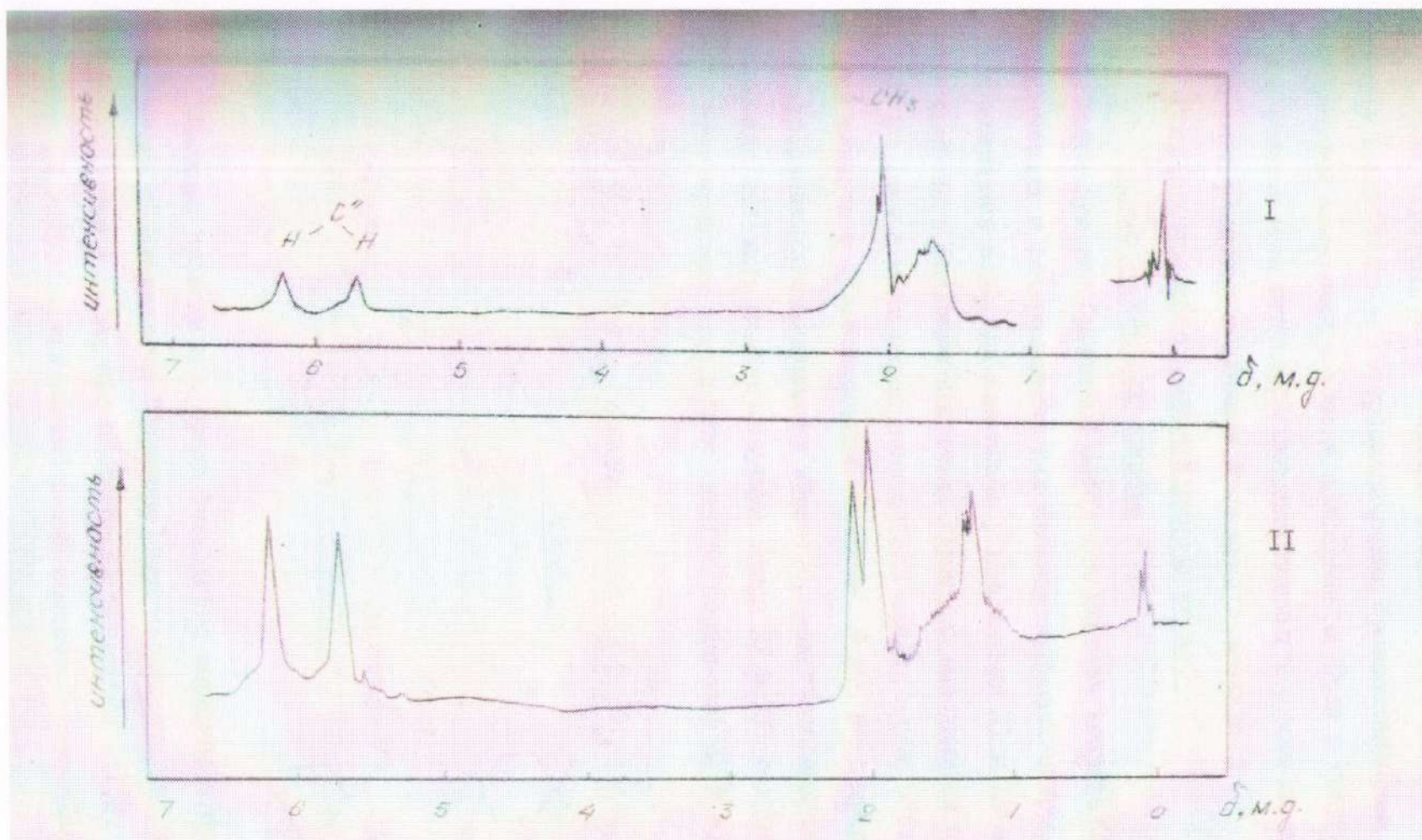
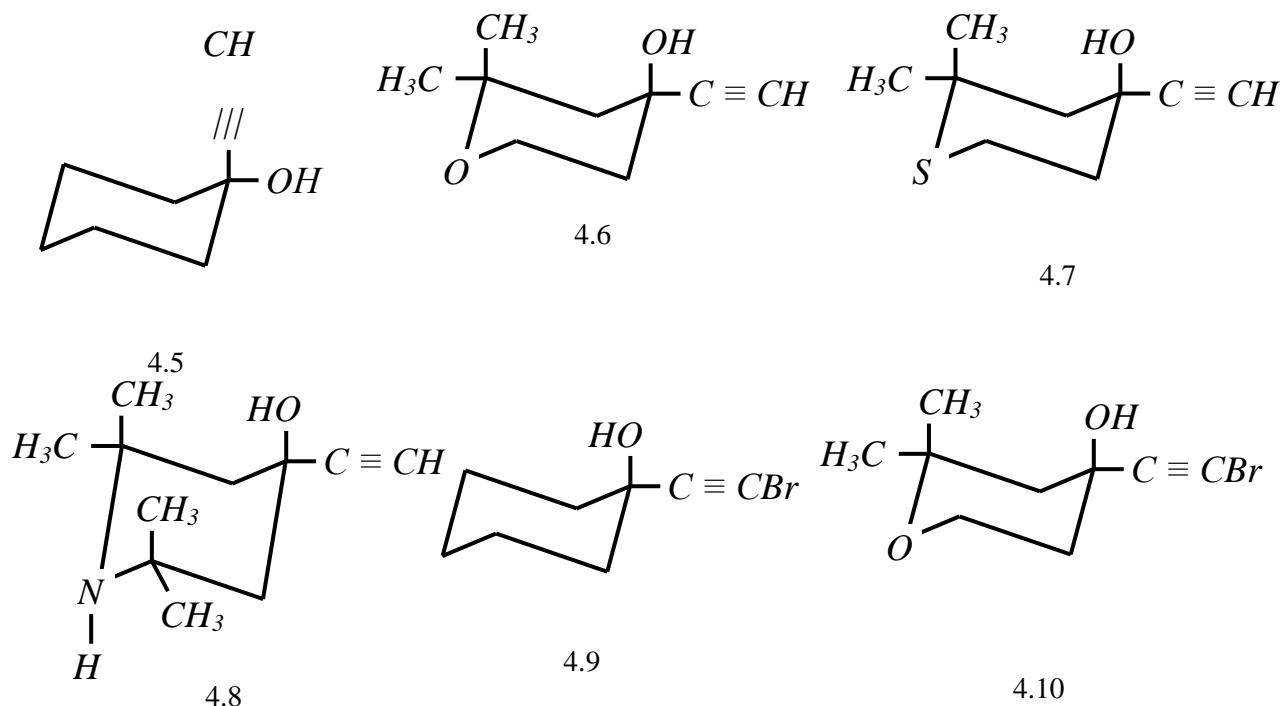


Рис. 4.5 – ПМР-спектры (I) 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана; (II) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана

4.4.2 О пространственном строении циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов и его влиянии на реакцию ацилирования

В результате проведенных исследований обнаружено, что при ацилировании хлорангидридом метакриловой кислоты циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов: 1-этинилциклогексан-1-ола (4.5), 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола (4.6), 2,2-диметил-4-тетрагидро-тиопиран-4-ола (4.7), 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола (4.8), 1-бромэтинилциклогексан-1-ола (4.9) и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола (4.10) выход сложных эфиров 4.11-4.16 понижается от 85 до 24%.



Это вероятно, связано пространственным расположением гидроксильной группы и стерическим влиянием заместителей в цикле. Известно, что в ИК-спектрах аксиальных спиртов значения частот валентных колебаний $O-H$ выше, а соответствующие колебания $C-O$ ниже, у экваториальных [149]. Другой показатель пространственного расположения гидроксильной группы - вид полосы поглощения сложно-эфирной группы ацетатов в области частот колебаний при $1200-1300\text{см}^{-1}$. Единичная полоса в этой области - признак экваториальной ориентации гидроксильной группы, а расщепленная - соответствует аксиальному ее расположению [149-150]. В ПМР-спектрах аксиальных эфимеров химические сдвиги протонов гидроксильных групп находятся в более сильном поле [149, 151].

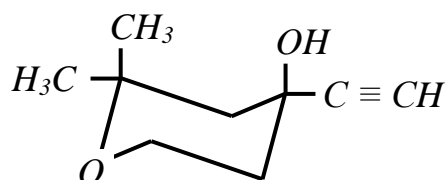
Для установления структурного и пространственного строения соединений 4.-4.10 и 4.11-4.16 сняты ИК- и ПМР-спектры. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 в области $3800-400\text{ см}^{-1}$. Спектральное исследование жидких продуктов проводилось на каплях вещества, помещенных между пластинами и в растворе четыреххлористого углерода, кристаллических в таблетках KBr .

ПМР-спектры сняты на приборе «Jeal JNM-3H-60» с рабочей частотой 60 мг, растворитель CCl_4 , эталон ТМС.

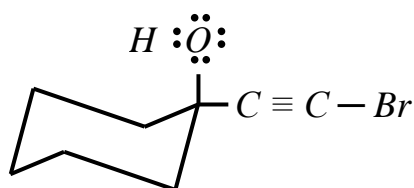
В ИК-спектрах соединений V-X в области, характерной для C—O присутствуют полосы поглощения при 965 см^{-1} , 940 см^{-1} , 950 см^{-1} , 940 см^{-1} , 970 см^{-1} , 965 см^{-1} соответственно, а химический сдвиг протона гидроксильной группы появляется в ПМР-спектре спиртов в области 4,36 м.д., 4,15 м.д, 4,20 м.д., 4,0 м.д., 4,41 м.д. Это согласуется с данными авторов [6, 152], которые установили, что в замещенных гетероциклических ацетиленовых спиртах гидроксильная группа занимает аксиальное положение при C_4 и эти спирты имеют устойчивую конформационную форму кресла:

В работе И.Н.Азербаетова и др. [153] при ацилировании 2,5-диметил-4-этинилпиперида-4 уксусным ангидридом показано, что β -изомер этого спирта с аксиальным положением гидроксильной группы при C_4 ацилировался в 2-2,5 раза медленнее чем α и γ -изомеры и выход ацетатов β , α , γ -изомеров составлял соответственно 33,4; 84,3; 59,4%. Авторы объясняют это большим пространственным затруднением аксиального гидроксидла.

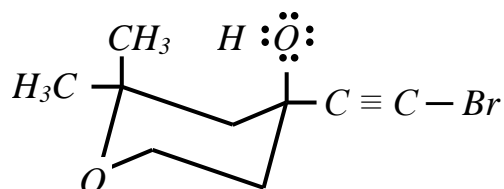
Уменьшение выхода продуктов ацилирования начинается в 2,2-диметил-4-этинитетрагидропиран-4-ола (VI) у которого имеется гемдиметильная группа при C_2 . С точки зрения конформационного анализа одна из них занимает аксиальное положение, другая экваториальное.



Можно полагать, что между заместителями при C_2 метильной группой и при C_4 гидроксильной группой возможно не валентное 1,3 взаимодействие, а такое аксиальное 1,3 взаимодействие делает нуклеофильную атаку гидроксидла пространственно затрудненной [154]. Понижение выхода эфиров 2,2-диметил-4-этинитетрагидропиран-4-ола и 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола также можно объяснить пространственной затрудненностью гидроксидла и влиянием гетероатомов серы и азота в цикле. Причина резкого понижения выхода эфира 1-бромэтинилциклогексан-1-ола (4.15) вероятно связана со смещением электронной плотности, обусловленной влиянием атома брома (J -эффект) у спирта (4.9).

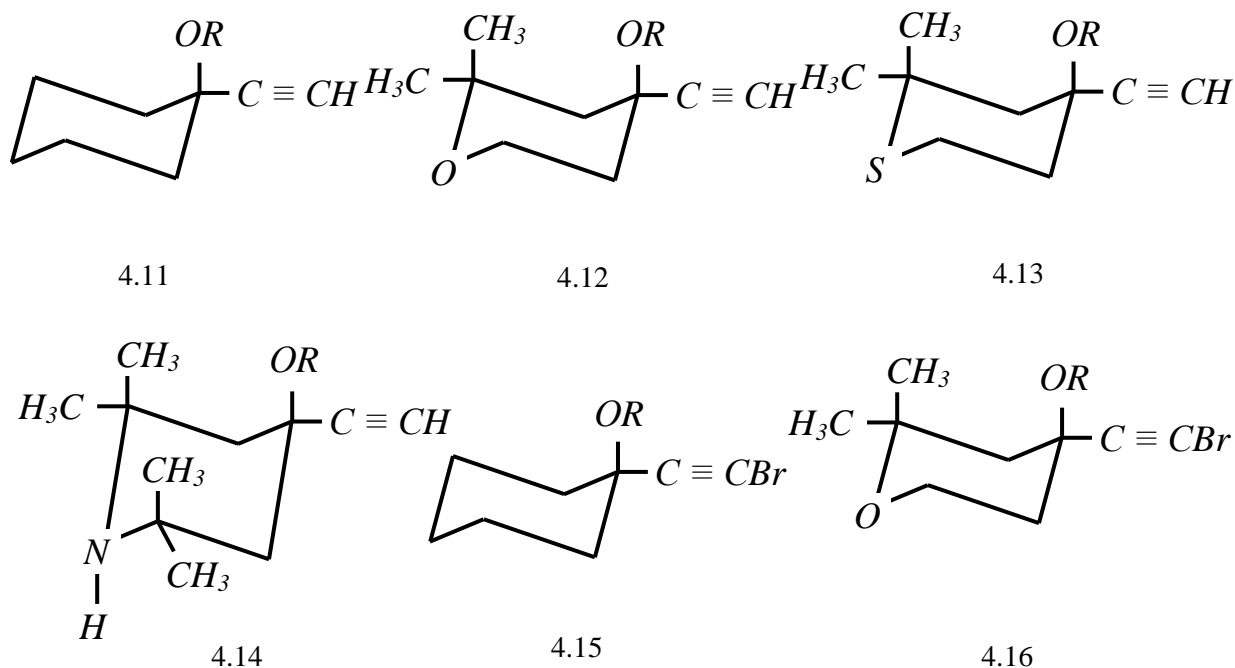


А в случае эфира 2,2-диметил-4-бромэтинитетрагидропиран-4-ола (4.16) действует дополнительно пространственная затрудненность спирта (4.10).

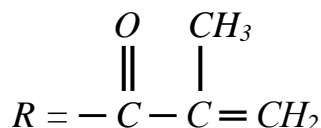


Как установлено, на примере полизамещенных изомеров циклогексана [149,150,155], одним из характерных спектральных показателей конформации в отношении валентных колебаний связи $C-O$ в ацетатах считается вид полосы ацетата в области 1250 см^{-1} .

Наличие в этой области одной полосы считается признаком экваториального положения, а расщепление (двойная и тройная полосы) - аксиального положения. В ИК-спектрах метакриловых эфиров 1-этинилциклогексан-1-ола (4.11), 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола (4.12), 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротиопиран-4-ола (4.13), 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола (4.14), 1-бромэтинилциклогексан-1-ола (4.15) и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола (4.16) присутствует полоса поглощения для 4.11 - (1250 см^{-1} , 1270 см^{-1} , 1299 см^{-1}), 4.12 - (1250 см^{-1} , 1265 см^{-1} , 1299 см^{-1}), 4.13 - (1240 см^{-1} , 1270 см^{-1} , 1299 см^{-1}), 4.14 - (1240 см^{-1} , 1260 см^{-1} , 1299 см^{-1}), 4.15 - (1255 см^{-1} , 1275 см^{-1} , 1299 см^{-1}), 4.16 - (1245 см^{-1} , 1265 см^{-1} , 1290 см^{-1}) относящаяся к расположению $C-O$ связи в эфирах.



где,



Таким образом, по найденным значениям частоты и виду полосы ИК-спектров в молекулах метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов (XI-XVI) ацильная группа метакриловой кислоты, при C_4 , занимает аксиальное положение, что соответствует литературным данным [6, 153-155].

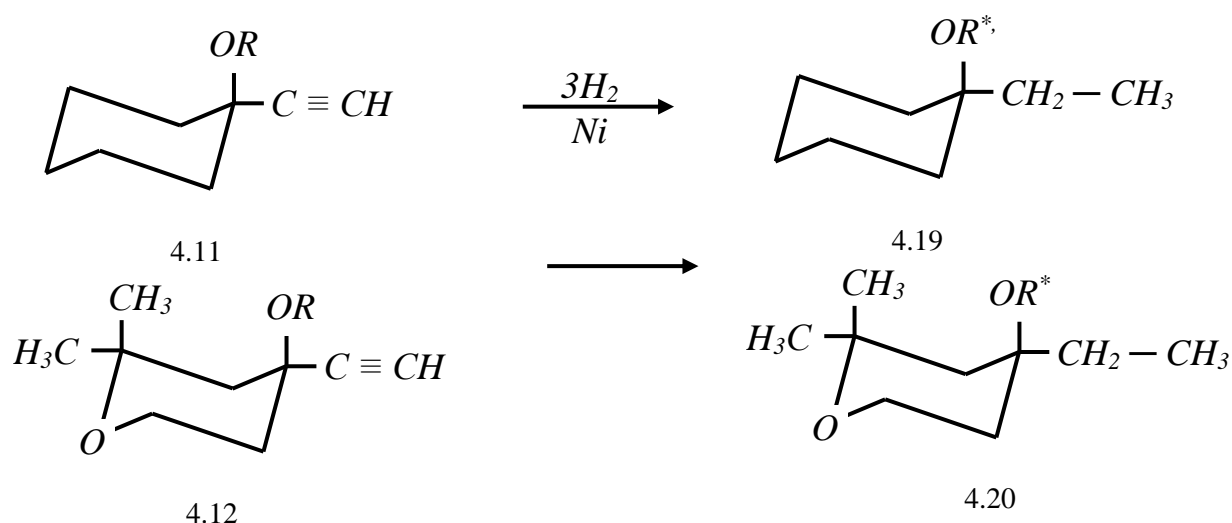
4.4.3 Химические свойства метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов

С целью подтверждения структуры метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов, изучали некоторые химические превращения в частности реакции гидрирования, силилирования, гермилирования и полимеризации.

4.4.3.1 Гидрирование

Для гидрирования алкилацетилена, винилацетилена, диацетилена и их производных использовались различные катализаторы: сплав никель-хрома [40], палладий [41-43], никель скелетный катализатор, промотированный танталом и т.д. В этих исследованиях установлено, что при гидрировании винилацетилена, диацетилена, присоединение идет в первую очередь по тройной связи с образованием диеновых углеводородов. Затем диеновые углеводороды, в значительной мере, подвергаются дальнейшему гидрированию до соответствующих олефинов.

Гидрирование 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана (4.11) и 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинил-тетрагидропирана (4.12) проводили в среде метанола в присутствии никельскелетного катализатора Ренея при 30°C по схеме:



где:



Реакцию вели до поглощения рассчитанного количества водорода. Бесцветные жидкие вещества с запахом валерианы 1-этил-1-изобутаноилоксициклогексан (XIX) и 2,2-диметил-4-этил-4-изобутаноилокситетрагидропиран (XX) получили с выходом 70 и 81% (от теоретического)

соответственно.

В таблице 4.6 представлены некоторые константы и данные элементного анализа.

Таблица 4.6 - Константы и данные элементного анализа соединений (4.19 и 4.20)

№ соединений	Температура кипения °С, мм.рт.ст	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
				C	H		C	H
4.19		0,4439	0,9126	72,40	10,90	$C_{12}H_{22}O_2$	72,72	11,81
4.20		1,4640	0,9670	68,30	10,60	$C_{13}H_{24}O_3$	68,42	10,52

В ИК-спектрах (рис. 4.6,4.7) соединений 4.19 и 4.20 отсутствуют полосы поглощения, характерные для алкена и алкина, сохраняются полосы поглощения в области 1728 и 1726 см^{-1} , которые относятся к валентному колебанию сложноэфирного карбонила, что указывает на прохождение реакции гидрирования до образования насыщенного соединения с эфирной структурой 4.19 и 4.20.

В спектрах ПМР отсутствуют сигналы протона при тройной и двойной связях в области 2,5-2,6 м.д. и 5-6 м.д., что также свидетельствует о насыщенной структуре синтезированных продуктов 4.19 и 4.20.

Реакция гидрирования циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов и их производных не приводит к какому-либо изменению пространственного расположения заместителей в цикле [5, 6, 33, 48] ИК-спектрах соединений XIX и XX присутствуют полосы поглощения при 1245 см^{-1} , 1270 см^{-1} , 1260 см^{-1} , 1270 см^{-1} соответственно, относящиеся к аксиальному расположению C-O связи ацильной группы. При гидрировании эфиров 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана (4.11) и 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана (4.12) образуются их предельные аналоги 4.19 и 4.20, которые имеют аналогичное пространственное расположение заместителей при C_4 .

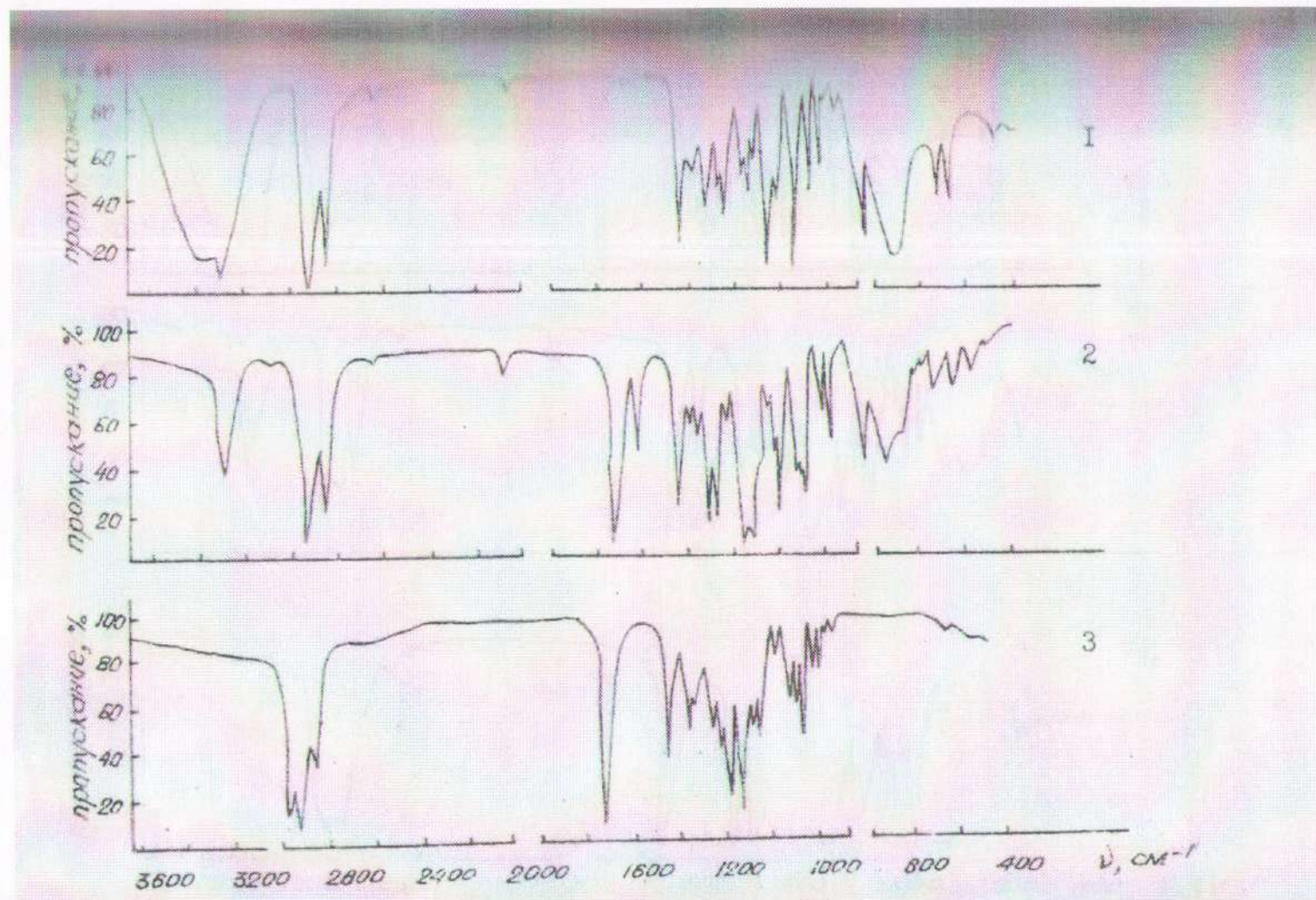


Рис. 4.6 – (1) 1-этинилциклогексан-1-ола. (2) 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана. (3) 1-этил-1-изобуаноилциклогексана

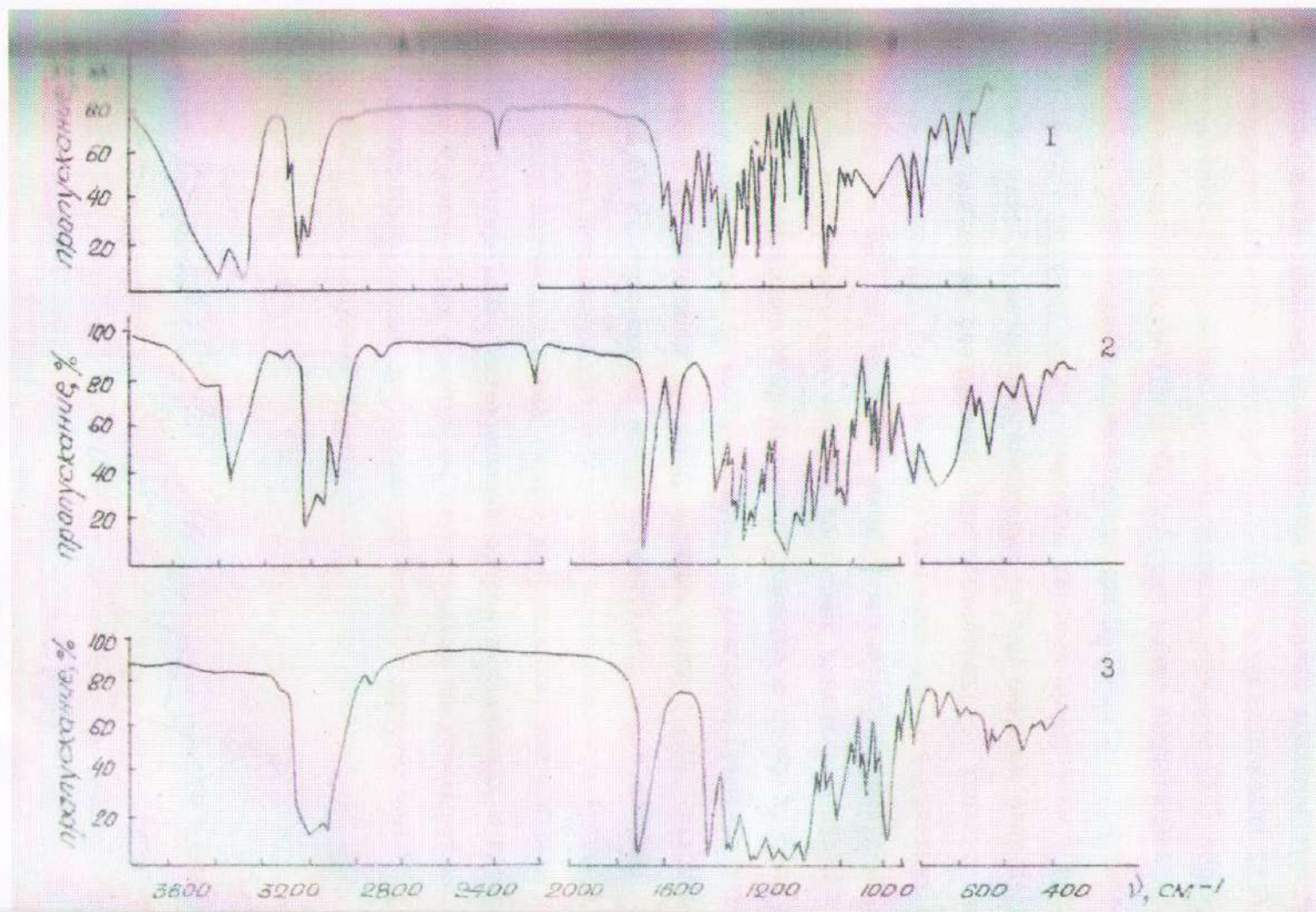


Рис. 4.7 – ИК-спектры (1) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола; (2) 4-метакрилокси-2-диметил-4-этинилтетрагидропирана; (3) 2,2-диметил-4-этил-4-изо-бутаноилтетрагидропирана

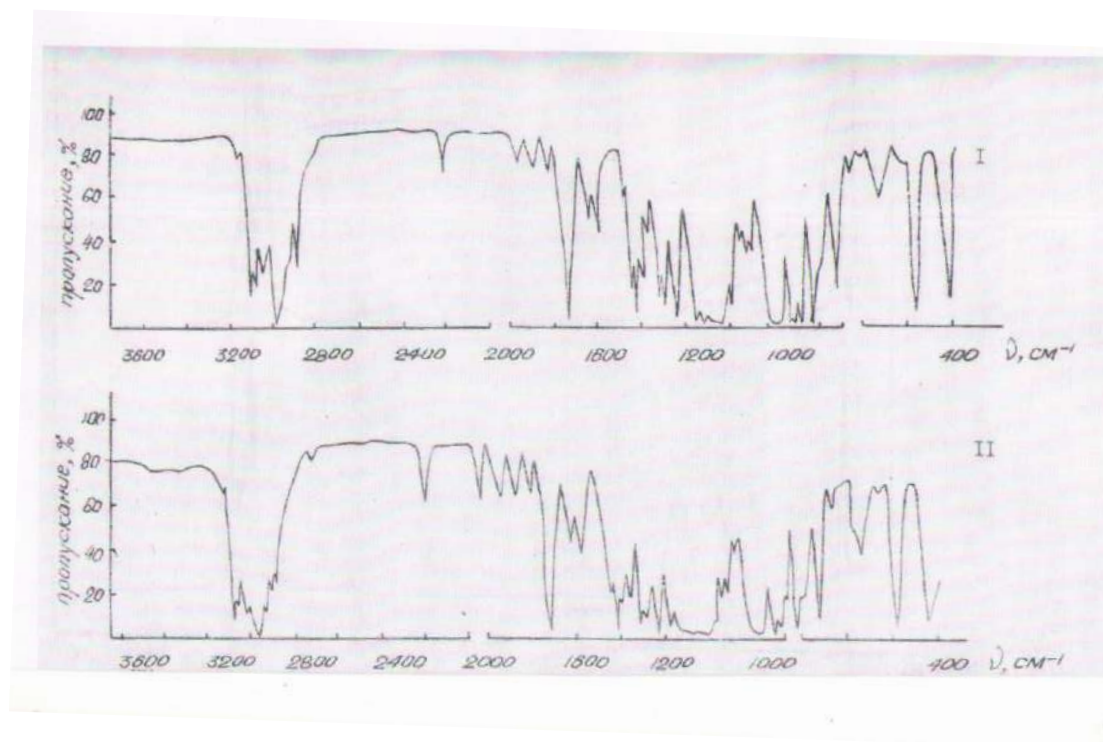


Рис. 4.8 – ИК-спектры (I) 1-(диметилфенилсилил)этинил-4-метакрилоксициклогексана; (II) 2.2-диметил-4-(диметилфенилсилил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана

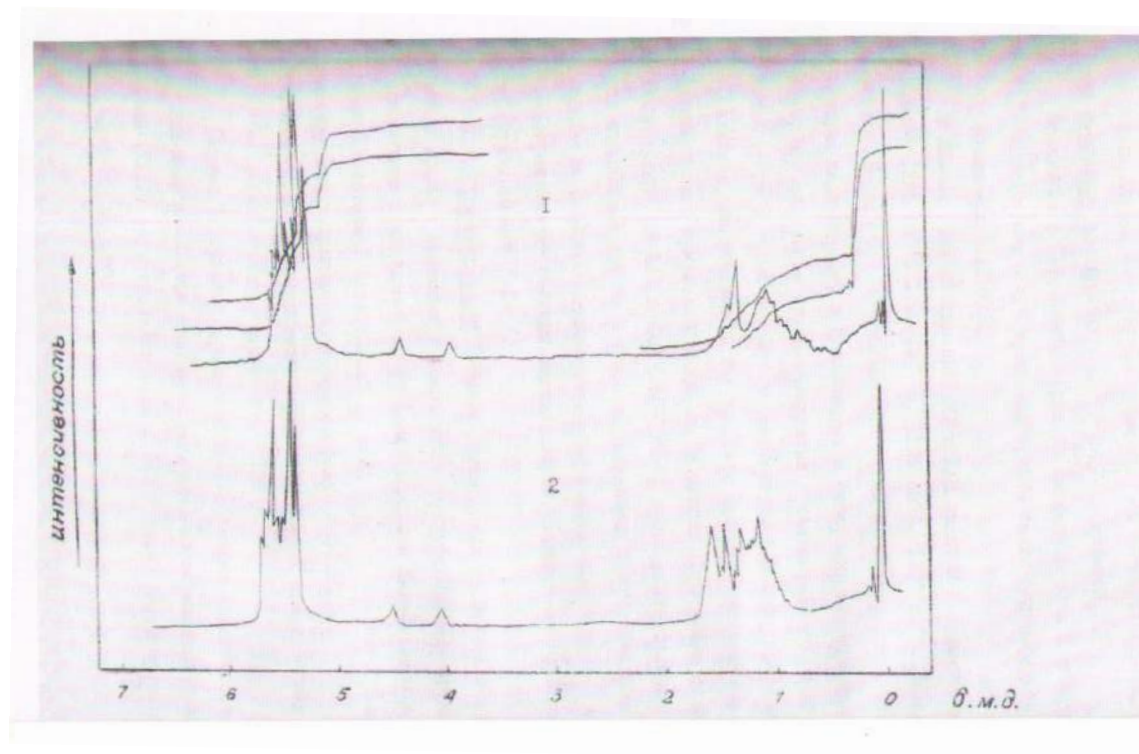


Рис. 4.9 – ПМР-спектры (1) 1-(диметилфенилсилил)этинил-4-метакрилоксициклогексана; (2) 2.2-диметил-4-(диметилфенилсилил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана

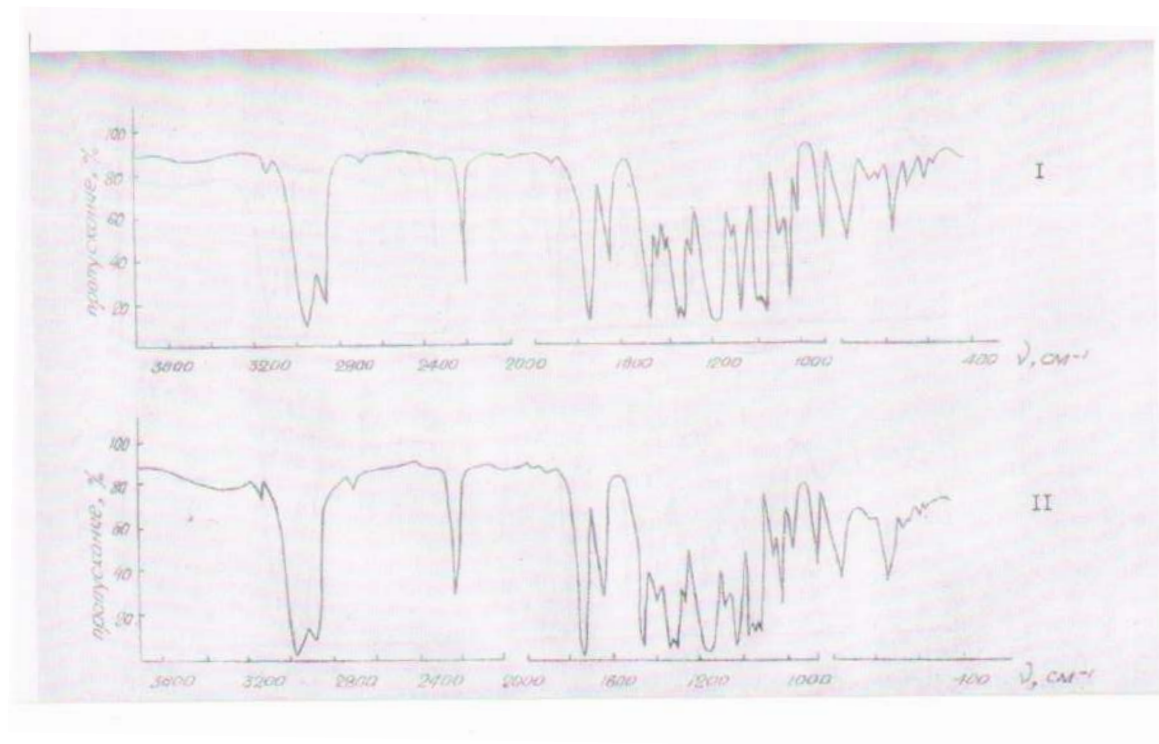


Рис. 4.10 – ИК-спектры (I) 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана; (II) 1-(триэтилгермил)этинил-1-метакрилоксициклогексана

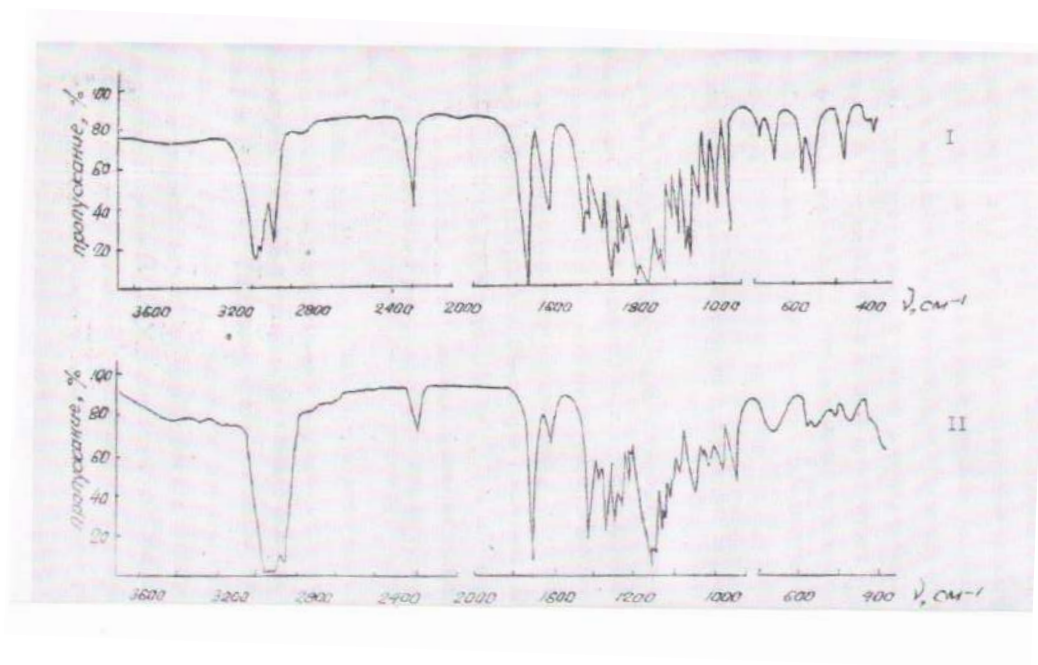


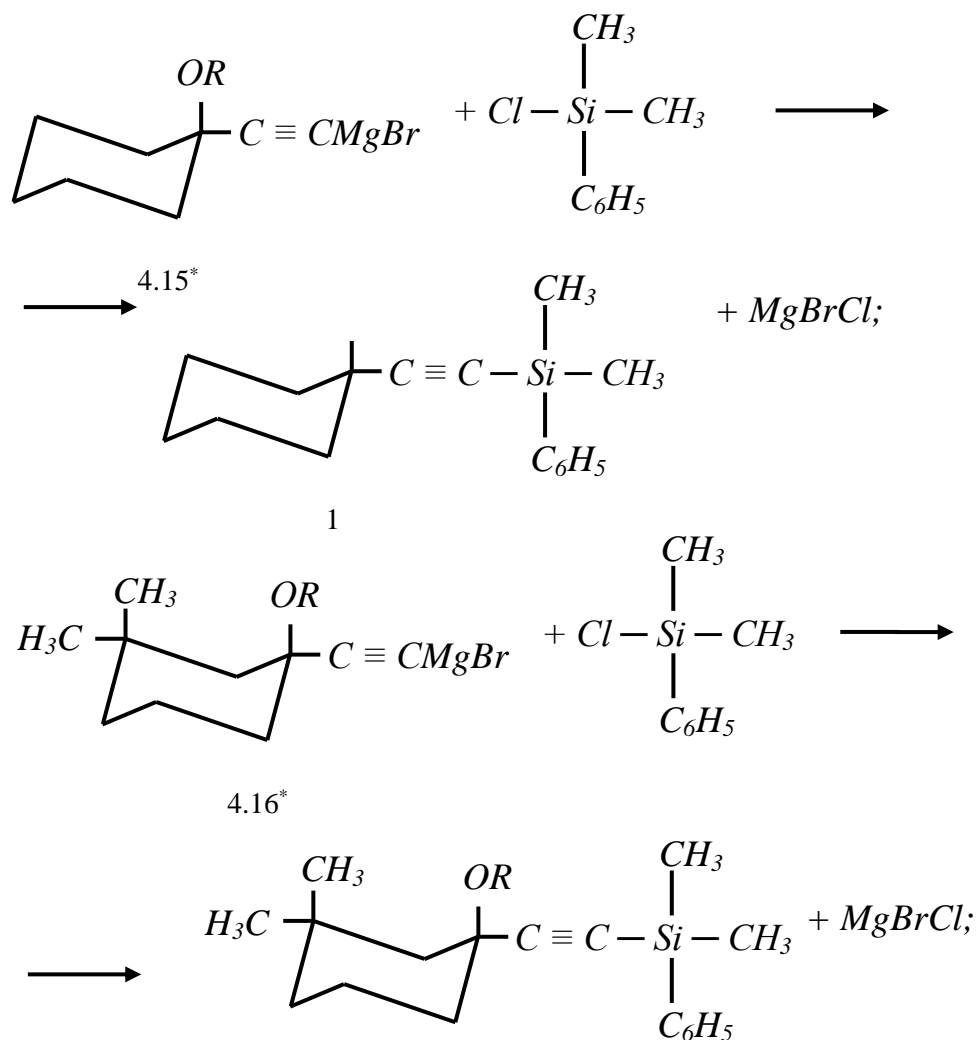
Рис. 4.11 – ИК-спектры (I) 4-метакрилокси -2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана; (II) 2,2-диметил-4-(триэтилгермил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана

4.4.3.2 Силилирование

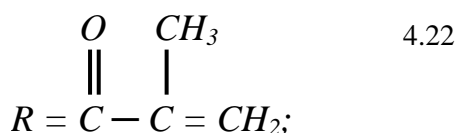
Наиболее широкое применение в препаративной химии находят металлоорганические методы синтеза непредельных кремнийорганических соединений. Это обстоятельство вызвано главным образом сравнительно большим удобством применения в условиях лабораторий различных магний, натрия и литийорганических производных, которые легко могут быть получены из доступных алкенилгалогенидов.

Присоединение непредельного радикала к атому кремния осуществляется взаимодействием соответствующего реагента Гриньяра или литийалкенила с соединениями кремния, имеющим связи *Si*-галоген или *Si*-OR [54, 57]. Этот синтез можно осуществлять в две стадии: путем приготовления первоначально соответствующего реагента Гриньяра и затем взаимодействием с алкил (арил) хлорсиланом, находящимся в эфире.

Силилирование метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов осуществляли конденсацией магнийорганических производных соединений 4.15 и 4.16 с диметилфенилхлорсиланом [135] по следующей схеме:



где:



Реакцию проводили в мягких условиях в среде диэтилового эфира, в токе инертного газа при 35°C. Выход продуктов 1-(диметилфенилсилил) этинил-1-метакрилоксициклогексана (XXI) и 2,2-диметил-4-(диметилфенилсилил) этинил-4-метакрилокситетрагидропирана (XXII) составлял 60 и 73% соответственно. Константы и данные элементного анализа представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Константы и данные элементного анализа соединений (4.21 и 4.22)

№ соеди- нений	Температура кипения °C, мм.рт.ст	n_D^{20}	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			C	H	Si		C	H	Si
4.21	$\frac{138}{1}$	1.5170	73.60	7.93	8.55	$C_{20}H_{25}O_2Si$	73.40	7.96	8.58
4.22	$\frac{110}{1}$	1.5035	70.79	7.80	7.84	$C_{22}H_{28}O_3Si$	70.78	7.85	7.87

Строение синтезированных соединений было подтверждено ИК- и ПМР-спектрами (рис.4.8, 4.9). В ИК-спектрах (рис.4.8) соединений 4.21 и 4.22 сохраняются характерные полосы поглощения двойной связи, дизамещенного ацетилена и сложно-эфирного карбонила. Появляются новые полосы поглощения, относящиеся к $Si-CH_3$ (1225 cm^{-1}), $Si-C_6H_5$ (1485, 1590, 1487, 1590 cm^{-1}), обертоны моно ароматических соединений в области 1800-2000 cm^{-1} , полосы поглощения в области 3010-3075 cm^{-1} , относящиеся к валентному колебанию CH в ароматических соединениях. Данные ИК-спектров указывают на неопредельную сложноэфирную структуру соединений с – $Si(CH_3)_2C_6H_5$ группой.

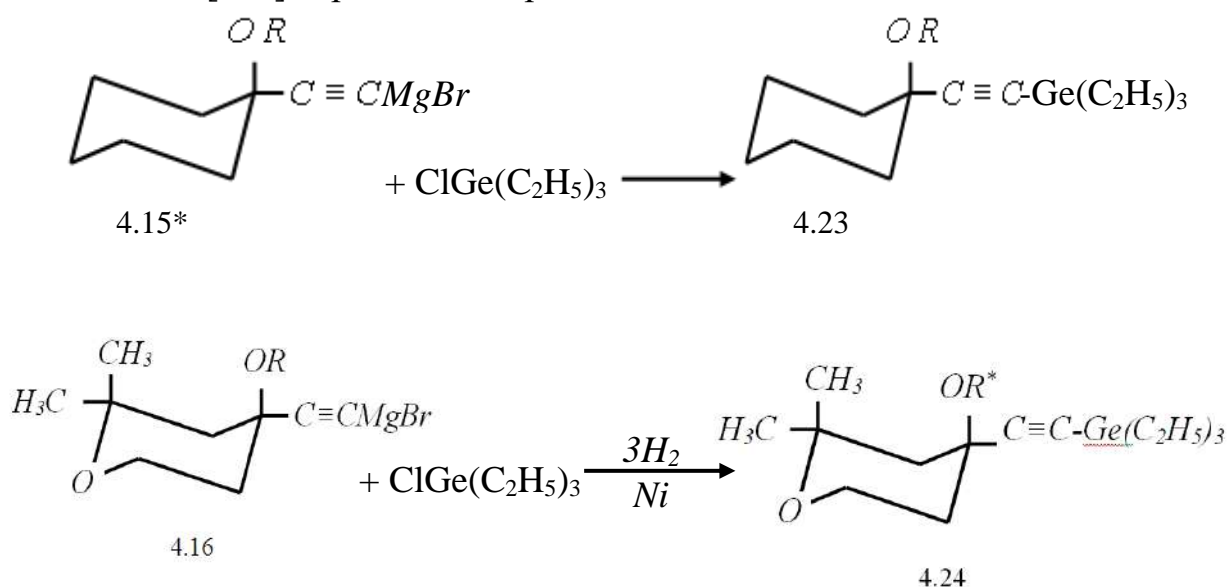
Появление в ПМР-спектре (рис.4.9) сигнал-протона в области 7,3-7,6 относящегося к CH фенильной группы также подтверждает структуру соединений 4.21 и 4.22.

В ИК-спектрах соединений 4.21 и 4.22 имеются полосы поглощения в области 1225 cm^{-1} , 1299 cm^{-1} и 1299 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} . На основании данных ИК-спектров соединений 4.21 и 4.22 можно полагать, что конфигурация сложных эфиров циклических и гетероциклических спиртов такова, что силильная группа находится в экваториально расположенном этиниле при C_4 в цикле. Это соответствует принципу конформационного анализа, заключающегося в том, что более объемистый заместитель занимает экваториальное положение в циклах. Это также подтверждает выход продуктов 4.21 и 4.22 (60-73%), т.е. экваториальное расположение этинильной группы в цикле метакриловых эфиров 1-этинилциклогексан-1-ола (4.11) и 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола (4.12) благоприятствует реакции силилирования, вследствие пространственной не затрудненности [54].

4.4.3.3 Гермирование

Близость физических свойств атомов германия и кремния приводит к тому, что структуроподобные органические соединения этих элементов обладают сходными физическими и химическими свойствами, хотя каждый из этих классов элементоорганических соединений сохраняет и свою специфику [54, 55, 136]. Лучшим способом получения германийсодержащих ацетиленовых соединений является металлоорганический метод [136].

Синтез 1-(триэтилгермил)этинил-1-метакрилоксициклогексана (4.23) и 2,2-диметил-4-(триэтилгермил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана (4.24) осуществлялся [147] через магниорганические соединения по схеме:



Реакцию проводили в токе инертного газа, в среде диэтилового эфира, выхода продуктов составляли 53 и 48% соответственно для соединений 4.23, 4.24. Данные элементного анализа и некоторые константы германийсодержащих соединений 4.23, 4.24 представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Данные элементного анализа и константы соединений германий содержащих соединений

№ соединений	Температура кипения °C мм.рт.ст	n_D^{20}	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
			C	H	Ge		C	H	Ge
4.23		1.4965	61.61	8.55	20.76	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Ge}$	61.60	8.52	20.75
4.24		1.4880	59.90	8.40	19.07	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{Ge}$	59.90	8.42	19.00

Сравнение ИК-спектров (рис.4.10, 4.11) соединений 4.23 и 4.24 с 4.15 показывают, что полосы поглощения, характерные для $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ групп, сохраняются. Сохраняют свое положение и полосы поглощения, характерные для $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ - групп, но увеличивается их интенсивность.

Так, если в ИК-спектре соединения 4.15 имеется интенсивная полоса поглощения при 1720 см^{-1} , то в ИК-спектрах соединений 4.23 и 4.24 они

становятся более интенсивными.

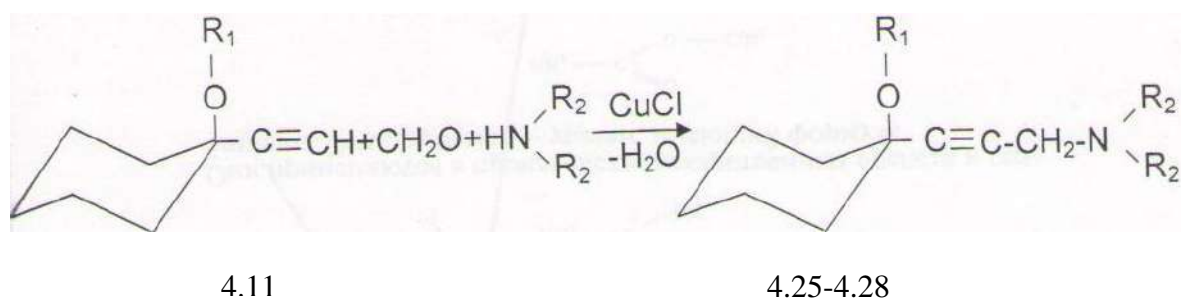
Увеличивается интенсивность и полосы у 1455 см^{-1} . Также увеличена интенсивность полос поглощения в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и 1460 см^{-1} . Известно [137], что алкильные производные элементов (в том числе *Ge*) всегда могут быть идентифицированы на основании частот валентных и деформационных колебаний групп $-\text{CH}_3$ и CH_2 - так как частоты этих групп, присоединенных к атому металла, меняются мало, оставаясь в тех же интервалах, что и в чисто органических соединениях. Следовательно, можно считать, что увеличение интенсивности полос поглощения, характерных для CH_3 и CH_2 - группы происходит за счет группы *Ge* (C_2H_5)₃.

Таким образом данные ИК спектров подтверждают строение соединений 4.23 и 4.24.

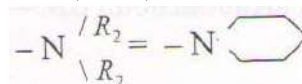
Пространственная структура 1-(триэтилгермил)этинил-1-метакрилоксициклогексана (4.23) и 2,2-диметил-4-(триэтилгермил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана (4.24) имеет конфигурацию, аналогичную с силилпроизводными метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов (4.21, 4.22). В ИК-спектрах соединений 4.23 и 4.24 присутствуют полосы поглощения при 1260 см^{-1} , 1299 см^{-1} , 1245 см^{-1} , 1265 см^{-1} соответственно, что указывает замещение триалкилгермила вероятно при экваториально расположенной этинильной группе при C_4 в цикле.

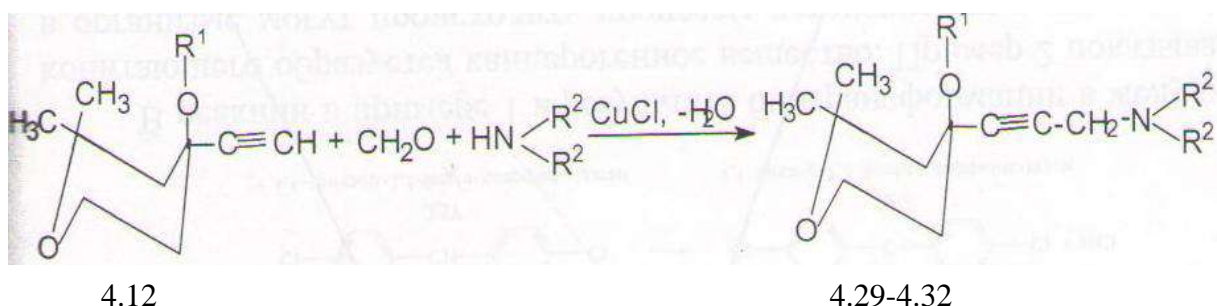
4.4.3.4 Аминометилирование

Показано, что реакция аминометилирования метакриловых эфиров 1-этинилциклогексанола-1 (4.11) и 2,2-диметилтетрагидропиранол-4 (4.12) дает хорошие выходы в среде диоксана в присутствии однохлористой меди при нагревании 90°C в течение 3 часов [165,167,168,170]. Аминометилирование метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов осуществляли по следующей схеме:



где (4.11, 4.25-4.28) $\text{R}_1 = \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$; (4.25) $\text{R}_2 = -\text{CH}_3$; (4.26) $\text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_3$; (4.27) $\text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; (4.28)





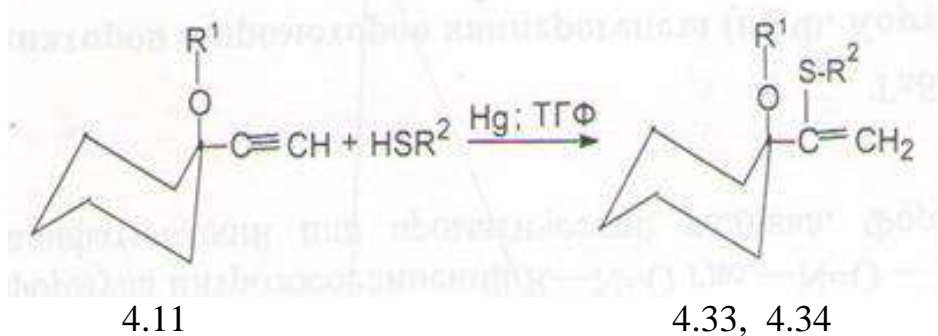
Где (4.12, 4.29-4.32) $R_1 = \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$; (4.29) $R_2 = \text{CH}_3$; (4.30) $R_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2-$;

(4.31) $R_2 = \text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-$; (4.32)

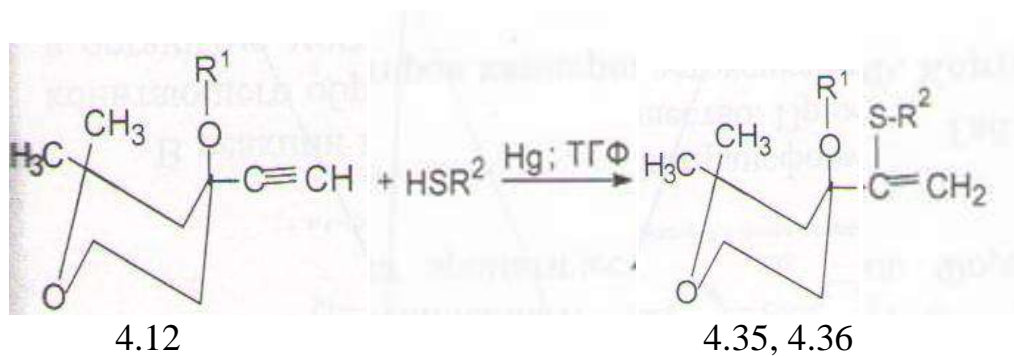
Данные элементного анализа и некоторые константы аминометилированных соединений 4.25 - 4.32 представлены в таблице 4.10 и 4.11. Строение синтезированных соединений было подтверждено ИК- и ПМР-спектрами (таблица 4.11 - 4.12).

4.4.3.5 Сульфирование

Проведена реакция сульфирования метакриловых эфиров 1-этинилциклогексанола-1 (4.11) и 2,2-диметилтетрагидропиранол-4 (4.12) с бутил- и бензил меркаптанами в среде тетрагидрофурана в присутствии металлического ртути при нагревании 65°C в течение 5 часов[172]. Сульфирование метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов осуществляли по следующей схеме:



где (4.11, 4.33, 4.34) $R^1 = \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$; (4.33) $R^2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$; (4.34) $R^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$



где (4.12, 4.35, 4.36) $\text{R}^1 = \text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$; (4.35) $\text{R}^2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$;
 (4.36) $\text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$

Данные элементного анализа и некоторые константы сульфированных соединений 4.25 - 4.32 представлены в таблице 4.14 и 4.15. Строение синтезированных соединений было подтверждено ИК- и ПМР-спектрами (таблица 4.15 - 4.16).

Таблица 4.9 - Данные элементного анализа и константы аминопроизводных 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана

№ соединений	Выход, %	Температура кипения, °С мм.рт.ст	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4.25	68,2	140/4	1.4838	0,9769	72,41	9,34	5,47	C ₁₅ H ₂₃ O ₂ N	72.29	9.23	5.62
4.26	71,9	132/3	1,4806	0,9760	73,78	9,90	4,54	C ₁₇ H ₂₇ O ₂ N	73,64	9,74	5,05
4.27	56,4	140/2	1,4925	0,9656	75,88	9,08	4,50	C ₁₉ H ₂₇ O ₂ N	75,75	8,97	4,65
4,28	47,1	150/2	1,4990	1,2953	74,64	9,15	5,02	C ₁₈ H ₂₇ O ₂ N	74,74	9,34	4,84

Таблица 4.10 - Данные элементного анализа и константы аминопроизводных 2,2-диметил-4-метакрилокси-4-этинилтетрагидропирана

№ соединений	Выход, %	Температура кипения, °С мм.рт.ст	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
					С	Н	N		С	Н	N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
4,29	61,2	121/1	1,4830	1,0027	68,96	9,07	4,94	C ₁₆ H ₂₅ O ₃ N	68,82	8,96	5,02
4,30	66,4	144/2	1,4825	0,9869	70,48	9,54	4,47	C ₁₈ H ₂₉ O ₃ N	70,36	9,44	4,56
4,31	49,2	131/1	1,4950	0,9940	72,38	8,87	4,09	C ₂₀ H ₂₉ O ₃ N	72,51	8,76	4,23
4,32	44,6	155/1	1,5064	0,9422	71,24	9,23	4,55	C ₁₉ H ₂₉ O ₃ N	72,15	9,18	4,43

Таблица 4.11 - ИК и ПМР спектры аминопроизводных 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана

№ соедине ний	Химические сдвиги, δ м.д.				ИК-спектры, см^{-1}			
	$H_2C=C$	$\equiv C-CH_2-N<$	$-CH_2-$	$-CH_3$	$C=C$	$C=O$	$-C\equiv C-$	$-N<$
4.25	5,36 и 6,10	3,14	1,02-1,71	1,81 и 2,14	1643	1725	2245	2720, 2776, 2825
4,26	5,51 и 5,90	3,33	1,10-1,71	0,95 и 1,85	1638	1720	2238	2722, 2779, 2820
4.27	5,06 и 6,08	3,21	1,07-1,78	1,88	1635	1722	2230	2725, 2776, 2817
4,28	5,35 и 6,04	3,41	1,02-2,14	1,02-2,14	1637	1724	2240	2718, 2774, 2800

Таблица 4.12 - ИК и ПМР спектры аминопроизводных 2,2-диметил-4-метакрилокси-4-этинитетрагидропирана

№ соединений	Химические сдвиги, δ м.д.				ИК-спектры, см^{-1}			
	$H_2C=C$	$\equiv C - CH_2 - N <$	$-CH_2-$	$-CH_3$	$C = C$	$C = O$	$-C \equiv C-$	$-N <$
4,29	5,48 и 5,91	3,24	1,91, 2,02 и 3,55	0,86, 1,83 и 2,21	1640	1730	2247	2726, 2778, 2825
4,30	5,46 и 5,87	3,45	1,95, 2,14 и 2,47	0,82 и 0,98	1638	1727	2244	2724, 2781, 2823
4,31	4,98-6,02	3,14	2,25, 2,36 и 3,39	0,94 и 1,96	1641	1735	2249	2725, 2779, 2827
4,32	5,44 и 5,95	3,38	0,97-2,05, 2,31 и 3,52	0,78	1639	1734	2246	2221, 2773, 2826

Таблица 4.13 - Данные элементного анализа и константы бутил- и бензилмеркаптан производных 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана

№ соединений	Выход, %	Температура кипения, °С мм.рт.ст	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
					С	Н	С		С	Н	Н
4,33	54,6	144/2	1,4847	0,9742	67,94	9,09	11,50	C ₁₆ H ₂₆ O ₂ S	68.08	9.22	11.35
4.34	64.8	156/2	1.4871	0.9735	72.28	7.72	9.96	C ₁₉ H ₂₄ O ₂ S	72.15	7.59	10.12

Таблица 4.14 - Данные элементного анализа и константы бутил- и бензилмеркаптан производных 2,2-диметил-4-метакрилокси-4-этинилтетрагидропирана

№ соединений	Выход, %	Температура кипения, °С мм.рт.ст	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
					С	Н	С		С	Н	Н
4.35	49.6	142/1	1.4867	1.0017	65.50	9.12	10.08	C ₁₇ H ₂₈ O ₃ S	65.38	8.97	10.25
4.36	55.2	154/1	1.4912	1.0025	69.50	7.38	9.36	C ₂₀ H ₂₆ O ₃ S	69.36	7.51	9.25

Таблица 4.15 - ИК и ПМР спектры бутил- и бензилмеркаптан производных 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана

№ соедине ний	Химические сдвиги, δ м.д.				ИК-спектры, см^{-1}		
	C_6H_5-	$\text{CH}_2 = \text{C} <$	$-\text{S}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$\text{C} = \text{C}$	$\text{C} = \text{O}$	$-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$
4.33	-	5.36-5.90	2.59	0.88 и 1.05- 1.98	1639, 1659	1725	614
4.34	7.24	4.84-5.98	4.12	1.09-1.95	1640, 1657	1722	645

Таблица 4.16 - ИК и ПМР спектры бутил- и бензилмеркаптан производных 2,2-диметил-4-метакрилокси-4-этинилтетрагидропирана

№ соедине ний	Химические сдвиги, δ м.д.				ИК-спектры, см^{-1}		
	C_6H_5-	$\text{CH}_2 = \text{C} <$	$-\text{S}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$\text{C} = \text{C}$	$\text{C} = \text{O}$	$-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$
4,35	-	5,42-6,02	2,71	0,86-0,94 и 1,74	1632, 1651	1732	620
4,36	7,38	5,48-6,00	4,40	1,21 и 1,85	1635, 1656	1727	654

5 Полимеризация неопределенных сложных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов

Современный этап развития химии полимеров характеризуется их изучением с целью получения соединений, могущих удовлетворить нужды новой техники. Все большее внимание привлекают полимерные структуры, обладающие такими свойствами, как высокая термостойкость, полупроводимость, наличие фотоэффекта, высокого модуля и т.п. Все эти свойства наиболее характерны для полимеров, содержащих в макромолекуле различные циклические структуры. Этим объясняется и повышенный интерес к полимерам с различными карбо- и гетероциклами. Эти обстоятельства обуславливают особенно интенсивное развитие всех направлений химии высокомолекулярных соединений, связанных с синтезом исследованиями в области циклических полимеров. Успешные работы Батлера и доказательство существования внутри и межмолекулярного механизма образования полимеров стимулировали широкие исследования в области циклополимеризации. Циклополимеризация может происходить при свободно радикальном, катионном, анионном иницировании, а также, при иницировании по Циглеру и др.[138].

Как уже указано в работах.[107,108] радикальная полимеризация пропаргилакрилата и пропаргилметакрилата во всех случаях давала только пространственно сшитые полимеры. В ряде работ И. А. Арбузовой с сотрудниками по исследованию радикальной полимеризации диолефинов, моноаллилмалеината, моноаллилцитракоката, диаллилмалеината, аллилвинилацетата дивинилбензола и эфиров муконовой кислоты [139-144] было показано, что несопряженные диолефиновые мономеры, ненасыщенные в положении 1,5 или 1,6, полимеризуются по циклическому механизму с образованием линейных полимеров, содержащих пяти и шестичленные циклы.

В исследованиях С.Г.Мацюна с сотрудниками [145,146] было показано, что дипропаргильный эфир и другие 1,6 диацетиленовые соединения в присутствии каталитических количеств $PdCl_2$ в среде пиридина или диметилформамида полимеризуются по циклическому механизму с образованием циклополимеров с сопряженными связями.

Полимеризация пропаргилкротоната и пропаргилмалеината проходит путем меж и внутримолекулярного взаимодействия двойной и тройной связи с образованием полимеров, содержащих лактонные звенья в основной цепи [106]. Изучение полимеризации пропаргилакрилата и пропаргилметакрилата [110] показало, что пропаргилакрилат образует сначала линейно-растворимые полимеры, которые с углублением реакции или при повышении температуры переходят в трехмерные структуры.

Представляло интерес установить способность новых мономеров 4.11-4.24 метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов и их производных, ненасыщенных в положении 1,6 и содержащих неопределенные связи различной реакционной способности, к реакции полимеризации. Представляло также интерес установление структуры этих полимеров в частности наличия циклических звеньев, получения растворимых

линейных полимеров, содержащих реакционно-способные связи в боковых цепях.

5.1 Радикальная полимеризация в блоке и в растворе

Полимеризацию метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов и их бром, кремний и германий производных проводили методом радикальной полимеризации в блоке или в растворе. Результаты некоторых опытов полимеризации приведены в таблице 5.1.

При полимеризации мономеров 4.1 и 4.12 в блоке полученные полимеры представляли собой прозрачные блоки (в таблице 5.1), которые не растворялись в бензоле, хлороформе, ацетоне, а лишь набухали в этих растворителях. Строение полученных полимеров было установлено при помощи сравнения ИК-спектров полимеров с мономерами.

При сопоставлении ИК-спектров мономеров (4.11, 4.12) и их полимеров было видно, что в спектре полимеров полоса поглощения соответствующая двойной связи отсутствует и сохраняется полоса поглощения тройной связи. А уменьшение интенсивности характеристической полосы поглощения тройной связи $-C\equiv CH$ при 2118 см^{-1} свидетельствует об участии их в реакциях сшивания и возможно внутримолекулярной циклизации с образованием частично растворимых или набухающих полимеров.

Проведенные реакции полимеризации мономеров 4.11, 4.12, 4.13 в растворе в присутствии радикальных инициаторов давали, после пере осаждения из гексана, бесцветные порошки. Полимеры растворялись в бензоле, хлороформе, ацетоне и имели характеристические вязкости в хлороформе: при 20°C 0,4; 0,8; 0,04 дл/г соответственно.

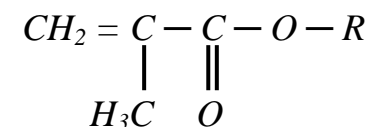
В ИК-спектрах полимеров на рис. 5.1 а, б, в полоса поглощения соответствующая двойной связи мало заметна и заметно уменьшение интенсивности характеристической полосы поглощения тройной связи $-C\equiv CH$ при $2116\text{--}2118\text{ см}^{-1}$, а также при 3300 см^{-1} .

Частота валентного колебания $C=O$ группы повышена и появляется в области $1737\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, что указывает на исчезновение сопряжения и можно приписать образованию шестичленных лактонных структур в результате меж и внутримолекулярных взаимодействий [148, 138-146].

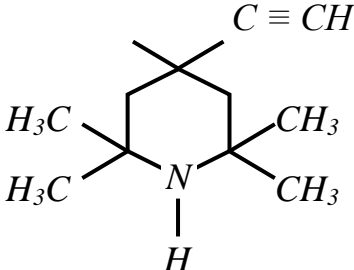
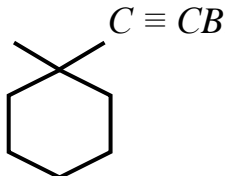
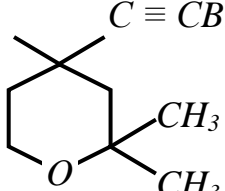
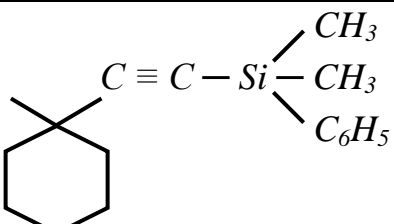
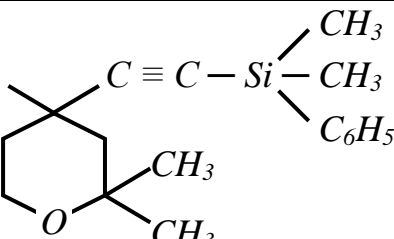
Полимеризация мономера 4.14 давала линейный полимер с высокой конверсией (92%). Бесцветный порошок полимера растворяется в хлороформе, толуоле и имеет характеристическую вязкость в хлороформе при 20°C , равную 0,13 дл/г.

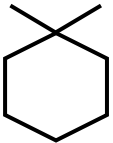
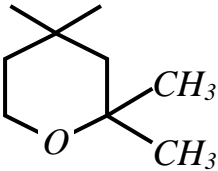
ИК-спектр полимера 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинил-пиперидина (рис.5.1 г) сложный. Максимум поглощения в области 2115 см^{-1} , 3320 см^{-1} указывает на наличие $-C\equiv C$ связи, но интенсивность их очень

Таблица 5.1 Полимеризация метакриловых эфиров циклических и гетероциклических спиртов и их *Br, Si, Ge* производных



R	Концентрация мономера в толуоле, %	Количества инициатора вес, %		Температура, °C	Продолжительность, часы	Конверсия, %	[η]дл/г при 20° в хлороформе	Растворимость полимера	№ соединений
		перекись бензоила	ДАК						
	В блоке	0,3	-	60	20	74,5	-	нр	5.1
Тоже	50	-	0,3	70	70	65,3	0,4	р	
	В блоке	0,3	-	60	20	68,3	-	нр	5.2
Тоже	50		0,3	70	70	34,7	0,8	р	
	50	0,3		60	20	37,0	0,04	р	5.3

	20	-	2	70-100	65	92,0	0,13	p	5.4
	В блоке	0,5	-	60-80	75	50	1,1	p	5.5
	25	5	-	70-80	40	85	0,07	p	5.6
	В блоке	-	0,3	60	30	51	0,04	p	5.7
	В блоке	0,3	-	60-80	31	46	0,05	p	5.8

 $C \equiv C - Ge(C_2H_5)_3$	В блоке	0,3	-	60	45	34	0,15	p	5.9
 $C \equiv C - Ge(C_2H_5)_3$	В блоке	0,3	-	60	45	30	0,22	p	5.10

P – полимер растворяется в ацетоне, хлороформе, бензола, толуоле

НР – полимер не растворяется в вышеуказанных растворителях

ДАК – динитрил азобисизомасляной кислоты

ослаблена, частота валентного колебания $C=O$ группы повышена и появляется в области 1737 см^{-1} и наблюдается также небольшой пик в области 1772 см^{-1} , что указывает на образование пятичленных лактонных структур.

В области 1632 см^{-1} появляется новая широкая полоса с небольшим пиком в области 1680 см^{-1} , относящаяся к связи $C=C$. Данные ИК-спектра полимера указывают, что реакция полимеризации осуществляется путем меж и внутримолекулярного взаимодействия двойной и тройной связи. Структура полимера 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидина представлена на схеме рис.5.2.

При полимеризации в блоке и в растворе мономеров 4.15, 4.16 и 4.21 – 4.24 с меньшей конверсией получены линейные полимеры. Эти полимеры хорошо растворяются в бензоле, хлороформе, толуоле, ацетоне и имеют небольшую характеристическую вязкость. В ИК- спектрах этих полимеров (таблица 5.2) сохраняются полосы поглощения для дизамещенного ацетилена и отсутствует характерная полоса поглощения для двойной связи, что указывает на прохождение полимеризации этих мономеров по двойной связи без участия ацетиленовых групп.

Таблица 5.2 - ИК-спектры полимеров

№ соединений	Частота колебаний, см^{-1}			
	$-C\equiv C-$	$C=C$	$C=O$	$-CH_3-Si-C_6H_5Ge(C_2H_5)_3$
5.5	2208	-	1735	2940
5.6	2208	-	1720	1378
5.7	2209	-	1730	1250
				1450
5.8	2207	-	1725	1487
				1255
5.9	2210	-	1730	1455
				2940
5.10	1215	-	1730	1455
				2940

Из приведенных (в таблице 5.1) данных можно сделать предварительное заключение о влиянии химического строения мономеров на способность к полимеризации в присутствии радикальных мономеров.

Реакция полимеризации в блока мономеров 4.11 и 4.12 приводит к сшиванию. Проведение полимеризации в растворе приводит к прохождению циклической полимеризации мономеров 4.11, 4.12, 4.13с образованием лактонных структур, содержащих ацетиленовые группы в боковой цепи и

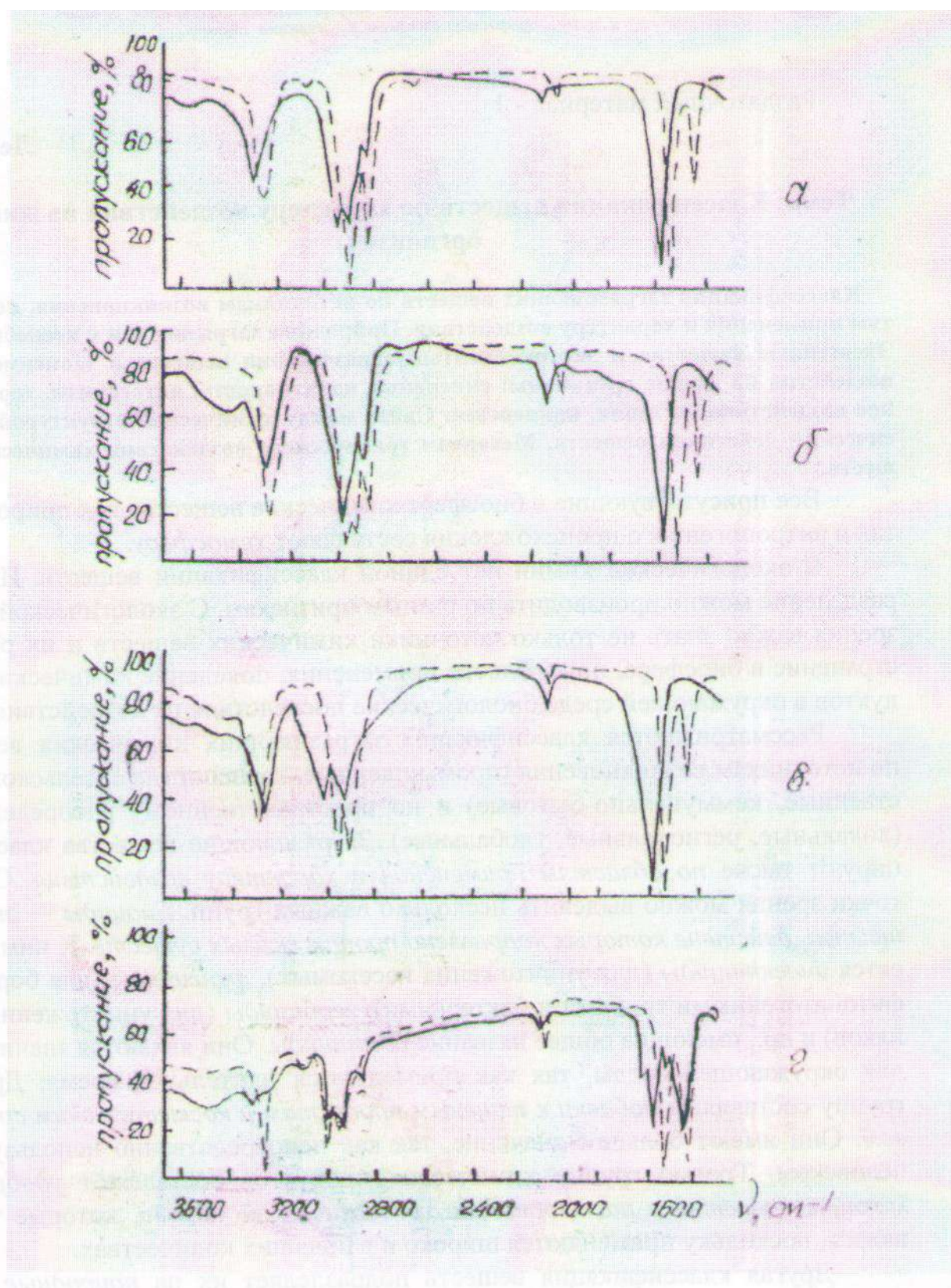


Рис. 5.1 – ИК-спектры мономеров и полимеров

- - - мономер, _____ полимер; а – метакрилокси-1-этинилциклогексан, б – 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран, в – 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран, г – 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин.

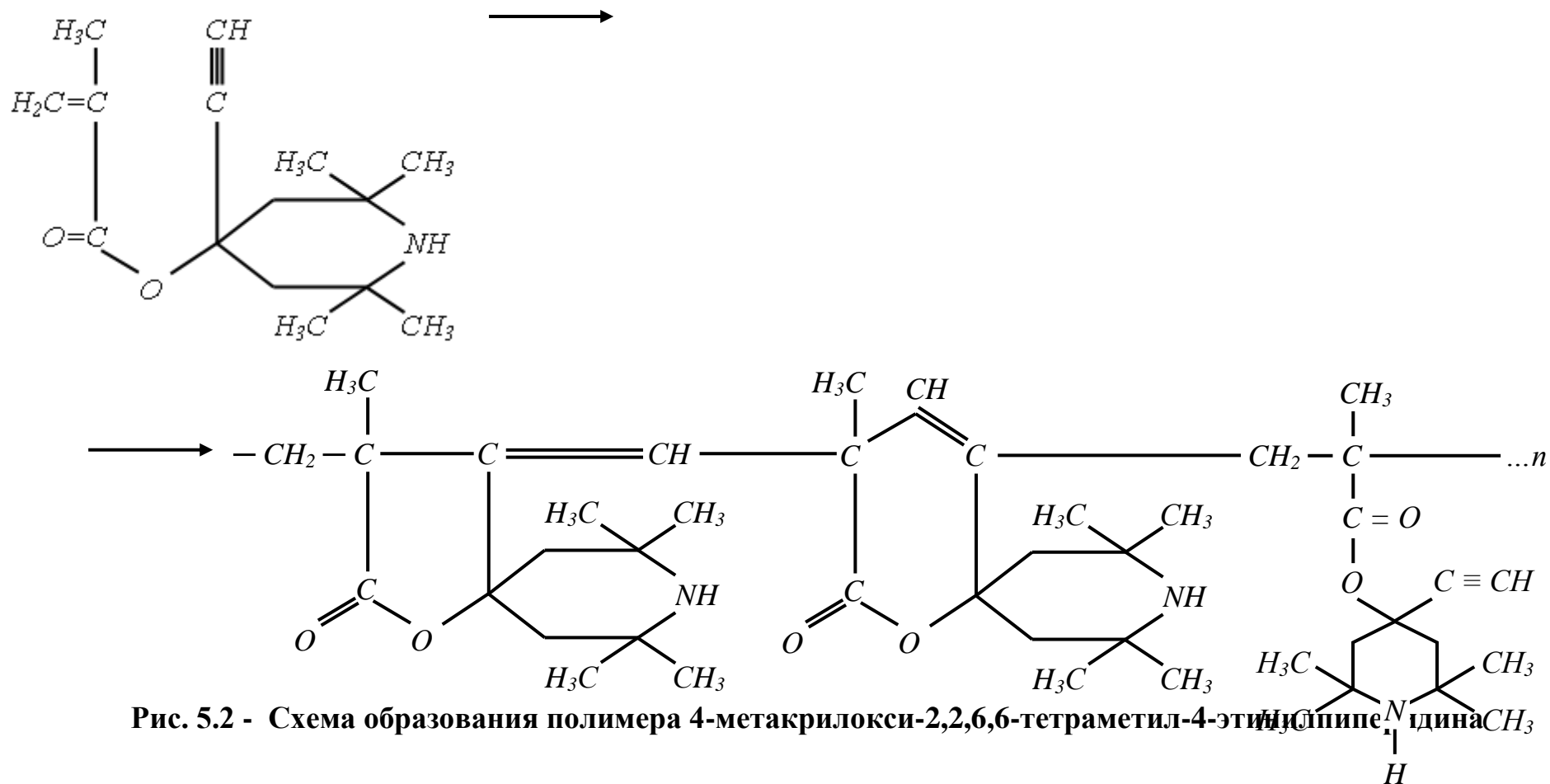


Таблица 5.3 - Сополимеры соединений 4.11, 4.12, 4.14,4.15,4.16 с метилметакрилатом (инициатор 0,3% перекиси бензоила)

Сономеры	Соотношение мономеров, мол. %	Температура, ° С	Продолжительность, часы	Конверсия, %	Температура размягчения, °С	Растворимость полимеров	№ соединений
4.11 – MMA	20:80	80-100	25	95	76-77	нр	5.11
4.12 – MMA	20:80	60:80	50	99	72	нр	5.12
4.14 – MMA	10:80	80	70	98	105-107	нр	5.13
4.15 – MMA	20:80	60	48	97	45	нр	5.14
4.16 - MMA	20:80	60	48	96	43	нр	5.15

дают линейные растворимые полимеры.

При полимеризации мономера 4.14 содержащего большое количество метильных заместителей в цикле в растворителе толуоле с выходом 92% получен линейный растворимый полимер содержащий лактонные звенья. Повышение частоты валентного колебания $C=O$ группы при 1772 см^{-1} указывает на образование пятичленной структуры, а сохранение ослабленной полосы поглощения при 2115 и 3300 см^{-1} на наличие звеньев с ацетиленовыми связями.

Таким образом, в результате радикальной полимеризации в мономерных соединениях 4.11-4.24 была показана возможность синтеза сшитых полимерных блоков, линейных и линейно-циклических полимеров, линейных полимеров содержащих в боковой цепи бром, кремний и германий.

5.2 Получение сополимеров

Были получены блочные сополимеры мономеров: 4.11, 4.12 и 4.14-4.16 с метилметакрилатом в присутствии радикального инициатора перекиси бензоила. При этом образовались стекловидные, нерастворимые полимеры с высокой конверсией.

Результаты некоторых опытов представлены в таблице 5.3. Как видно из данных таблицы содержание бром содержащих мономерных звеньев в полиметилметакрилате существенно снижают температуру размягчения полимеров, однако при этом они проявляют само затухающие свойства. При визуальных испытаниях полимеры 5.14 и 5.15 самозатухают при выносе из огня.

Таблица 5.4 - ИК-спектры сополимеров

№	Частоты колебаний, см^{-1}		
	$C\equiv C$	$C=C$	$C=O$
5.11	2118	-	1785
5.12	2116	-	1735
5.13	2115	-	1740
5.14	2209	-	1735
5.15	2212	-	1735

ИК-спектры сополимеров таблица 5.4 подтверждают присутствие звеньев мономерных соединений 4.11, 4.12, 4.14-4.16. Присутствие полос поглощения при 2115 - 2212 см^{-1} указывает на прохождение реакции сополимеризации в основном по двойным связям

5.3 Изучение полимера 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-

этинилпиперидина в качестве светостабилизатора полипропилена

В результате глубоко протекающих радикальных процессов, вызван – ных действием УФ света, изделия из синтетических полимерных материалов подвергаются разрушению. Необходимость светостабилизации полимеров особо остро стоит в тех случаях, когда полимерные материалы используются в виде тонких пленок, волокон, лаковых покрытий, отделочных материалов непосредственно подвергающихся воздействию солнечного света или в тех случаях когда из них изготавливают различные светотехнические изделия. Для предотвращения разрушений полимеров от действия УФ-света наряду с другими применяют светостабилизаторы с оксикетонной структурой [122-126] и производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидина [127-130]. Замечательным свойством оксикетонных светостабилизаторов является их способность трансформировать поглощенную энергию в тепловую. Для производных фенилакрилата по данным авторов [122-127] образовавшаяся по реакциям Фриса оксикетонная структура в полимерах, сопряжена с обратимой реакцией кетенольной таутомерии. Эффективность такой трансформации энергии в значительной степени зависит от характера и положения заместителей в ароматических циклах.

Таблица 5.5 - Изменение разрывных прочности стабилизированного и нестабилизированного полипропилена

№	Время облучения, час.	Разрывная прочность, кг/см ² , при добавке стабилизатора, в вес. %		
		0	0,2	0,5
1	0	327	332	254
2	3	348	335	
3	6	366	349	302
4	13	333	340	
5	30	287	315	285
6	50	211	308	297
7	100	194	232	247
8	150	123	192	
9	200		185	224
10	300		127	190
11	400			154

Большое внимание уделяется в литературе получению и оценки свойства производных 2,2,6,6-тетраметилпиперидина и соответствующим нитрооксидам, как новому направлению синтеза и применения УФ стабилизаторов полимера [127]. Пиперидины легко окисляются в соответствующие нитроокси, в результате фотолиза перекиси в присутствии амина, которые являются эффективными УФ-стабилизаторами

полипропилена [128,129]. В патенте ФРГ [130] 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин и его гомо-, сополимеры предлагаются в качестве эффективных светостабилизаторов.

Было испытано светостабилизирующее действие полимера 2,2,6,6-тетраметил-4-метакрилоксипиперидина (5.4) на полипропилен. Результаты испытания представлены в таблице 5.5 и на рис.5.3.

На кривых рис. 5.3 видно, что нестабилизированный полипропилен через 110ч. облучения теряет 50% разрывной прочности, а при добавке 0,2-0,5 вес.% полимера 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинил-пиперидина полипропилен разрушается через 340-460 ч. Таким образом, из полученных данных видно, что полимер 2,2,6,6-тетраметил-4-этинил-4-метакрилоксипиперидина защищает полипропилен от действия УФ-света. Его стабилизирующий фактор равен $F_{ст} 3,3-4,2$.

6 Методика синтеза непредельных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых эфиров и их производных. Синтез основных промежуточных продуктов

Промежуточными продуктами для получения новых соединений непредельных эфиров послужили полученные по известным методикам гетероциклические кетоны 2,2-диметилтетрагидропиран-4-он, 2,2-диметилтетрагидротииопиран-4-он [118, 120]. Циклические и *O*, *S*, *N* содержащие гетероциклические ацетиленовые спирты 1-этинилциклогексан-1-ол, 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол, 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран-4-ол, 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ол [1,14]. Бромацетиленовые циклические и гетероциклические спирты 1-бромэтинилциклогексан-1-ол и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ол [38]. Хлорангидриды акриловой и метакриловой кислоты и реактивы заводского производства. Ниже дается краткое описание методики получения некоторых из них, синтезированных в лабораторных условиях. Спектры ПМР фиксировали на приборе Jeal JNM-3H-60 при частоте 60 мГц с ТМС в качестве внутреннего стандарта. ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20 в таблетках с КВ и в слое. Масс-спектры на приборе MX-1303, приведены пики ионов до 5 % интенсивности.

6.1 Синтез β,β -диметилдивинилкетона, 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 2,2-диметилтетрагидротииопиран-4-она β,β -диметилдивинилкетон

Смесь 50 г (0,5 моль) диметилвинилэтинилкарбинола с 1, 4760, 100 мл абсолютного ацетона, 3 г свежеприготовленного сульфата ртути 2 мл воды перемешивали при 60-65°C в течение 5 часов. Катализатор отделяли, ацетон отгоняли, остаток перегоняли в вакууме, получено 28,6 г (52%) β,β -диметилдивинилкетона с $T_{кип}$ 49° С при 10 мм.рт.ст. 1,4765.

2,2-диметилтетрагидропиран-4-он (тетрагидро-2,2-диметил-4-пиранон)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником, термометром загружали 1 моль, 220 г (124 мл) диметилвинилэтинилкарбинола, 5 г мелкорастертого сульфата ртути, 335 мл 10%-ного раствора серной кислоты. Смесь нагревали 4 часа при перемешивании при 90-95°C. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, нейтрализовали карбонатом натрия, образовавшиеся два слоя разделяли в делительной воронке. Органический слой отделяли, а водный экстрагировали трижды диэтиловым эфиром (по 100 мл). Объединенный органический слой и эфирную вытяжку промывали водой и сушили сульфатом магния.

После отгонки эфира при атмосферном давлении, остаток перегоняли под вакуумом. Получено 88,32 г 2,2-диметилтетрагидропиран-4-он, что составляет 66 % от теоретического. Т.кип. 73-75°C при 5 мм.рт.ст.

2,2-диметилтетрагидротиипиран-4-он

Раствор 10 г ацетата натрия, растворенного в 400 мл этаноле при охлаждении до 0-5°C, насыщали сероводородом в течение двух часов. Затем в течение 2-х часов прикалывали 55 г (0,5 моля) β,β-диметилдивинилкетона, разбавленного этиловым спиртом в соотношении 1:1. После прибавления кетона пропускали сероводород в течение 3 ч. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 часов. Затем отгоняли 2/3 части спирта. Остаток растворяли в воде и экстрагировали эфиром. После соответствующей обработки получено 52 г (70% от теоретического) 2,2-диметилтетрагидротиипиран -4-он с Т.кип. 85°C при 11 мм.рт.ст., Т.пл. 29-30°C.

6.2 Синтез 1-этинилциклогексан-1-ола, 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола, 2,2-диметилтетра-гидротиипиран-4-ола, 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола.

1-этинилциклогексан-1-ол

Смесь 168 г (3 моля) едкого кали в 3 л аммиака при перемешивании и охлаждении до -38°C в течение двух часов, насыщали ацетиленом. При продолжающемся перемешивании и пропускании ацетилена и смеси прибавляли 98 г циклогексанона, после чего пропускали ацетилен еще 4 часа. Затем аммиак испаряли, к остатку приливали 1 л диэтилового эфира, смесь разлагали 300 мл водой. Эфирный слой отделяли, водный три раза экстрагировали (по 100 мл) эфиром. Эфирный экстракт нейтрализовали углекислым газом, сушили серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме 99,2 г (90% от теоретического) 1-этинилциклогексан-1-ола с Т.кип.70-71°C при 7-8 мм.рт.ст. Т.пл. 30°C.

Найдено, %: С 77,30; Н 9,60;



Вычислено, %: С 77,41; Н 9,67;

ИК-спектр, см-1: 3330 (ОН), 2118 (C≡C), 3220 (C≡CH).

ПМР-спектр, м.д. 1,58 (C-CH₂-C), 2,56 (C≡CH), 4,34 (ОН).

Аналогичным путем получены:

2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ол

Выход 75% от теоретического. Т.пл. 85-86°C. R_f =0,57 (Al₂ O₃ для хроматографии, II степени активности, в системе бензол-метанол 7:1).

Найдено, %: С 70,00; Н 9,00;



Вычислено, %: С 70,12; Н 9,09;

ИК-спектр, см⁻¹: 3335 (ОН), 3225 (С≡СН), 2108 (С≡С).

ПМР-спектр, м.д. 1,32 (СН₃), 1,81 (С-СН₂С), 2,44 (С≡СН), 4,15 (ОН).

2,2-Диметил-4-этинилтетрагидротиопиран-4-ол

Выход 70% от теоретического. Т.пл. 62-63°C. R_f = 0,67.

Найдено, % С 63,30; Н 9,20; S 18,50;



Вычислено, %: С 63,53; Н 9,41; S 18,52;

ИК-спектр, см⁻¹: 3338 (ОН), 3212 (С≡СН), 2112 (С≡С).

ПМР-спектр, м.д.: 1,30 (СН₃), 1,88 (С-СН₂-С), 3,86 (≡СН), 4,20 (О-Н).

2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ол

В реактор из нержавеющей стали, емкостью 8 л с герметической крышкой, электромешалкой, термометром, газоотводными трубками, охлаждаемый при помощи солевого раствора и жидкого азота до температуры -38°C, загружали 224 г (4 моля) порошкообразного едкого кали. Поддерживая температуру 38-40°C, при интенсивном перемешивании, содержимое реактора насыщали в течение двух часов ацетиленом. После этого в реактор вводили раствор 310 г 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-она в 0,5 л диэтилового эфира. Реакцию продолжали при интенсивном перемешивании и пропускании ацетилена еще 3 часа. Испаряли аммиак и смесь разлагали 400 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали и несколько раз промывали горячей водой. После перекристаллизации из диметилформамида получали 246г бесцветных кристаллов с Т.пл. 213°C. Выход 68% от теоретического.

6.3 Синтез 1-Бромэтинилциклогексан-1-ола и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола. 1-бромэтинилциклогексан-1-ол

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл загружали 50 мл 10н раствор едкого натрия и 100 мл дистиллированной воды. Смесь охлаждали до -5°C. При сильном перемешивании медленно прикапывали 22 мл брома. После окончания прикапывания через 30 минут прикапывали раствор 24,8 г 1-этинилциклогексан-1-ола в 10 мл диэтилового эфира. Реакцию продолжали в течение 4-5 часов до обесцвечивания раствора, после чего смесь насыщали хлористым аммонием, экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой, сушили хлористым кальцием. После отгонки эфира и перекристаллизации остатка из гексана получили 30,44 г (75% от теоретического) 1-бромэтинилциклогексан-1-ол с т.пл. 53-55°C.

Найдено, %: С 47,00; Н 5,10; Br 39,00;



Вычислено, %: С 47,30; Н 5,41; Br 39,40;

ИК-спектр, см⁻¹: 3370 (ОН), 2216 (C≡C), 564 (C≡CBr).

ПМР-спектр, м.д.; 1,62 (CH₃), 3,95 (O-H), (C≡CH) отсутствует.

2,2-Диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ол

В вышеуказанных условиях из 30,8 г 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола получено 37,3 г 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола с т.пл. 139-140°C. Выход составлял 80% от теоретического.

6.4 Синтез метакриловых эфиров 1-этинилциклогексан-1-ола. 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола, 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола, 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола

1-метакрилокси-1-этинилциклогексан

12,4 г (0,1 моль) 1-этинилциклогексан-1-ола и 0,1 г ингибитора гидрохинона растворяли в 50 мл пиридина. При перемешивании, при комнатной температуре прикапывали 12,54 г (0,12 моль) свежеперегнанного с т.кип. 95°C хлорангидрида метакриловой кислоты в течение 40 мин. Смесь нагревали до 80°C и выдержали при этой температуре 3 ч. Затем охлаждали и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт несколько раз промывали дистиллированной водой. Сушили хлористым кальцием, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получали 16,3 г (85% от теоретического) 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана с т.кип. 95 С при 4-5 мм.рт.ст., n_D^{20}

1,4775, d_4^{20} 0,9947.

MR_D выч. 54,60; найд. 54,66: R_f = 0,89 (Al₂O₃ для хроматографии, II степени интенсивности, бензол).

Найдено, %: С 75,17; Н 16,59;



Вычислено, %: С 75,0; Н 16,67;

ИК-спектр, см⁻¹: 2110 (-C=C), 1637 (-C=C), 1720 (C=O) 3300(-C≡CH)

ПМР-спектр, м.д.: 5,48-5,98 (H₂C=C-), 2,52 (HC≡C-), 1,24-2,22 (-CH₂-), 1,68 (CH₃).

Масс-спектр, m/z (%): 136 (8), 135 (6), 124 (6), 123 (22), 122 (9), 121 (24), 120 (5), 111 (5), 105 (15), 91 (33), 81 (6), 79 (24), 78 (9), 77 (6), 70 (6), 69 (100), 67 (13), 55 (8), 43 (5) 41 (25), 39 (6). Пик M⁺ отсутствует.

4-Метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран

В вышеуказанных условиях 15,4 г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола подвергали взаимодействию с 12,54 г (0,12 молями) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получали при этом 15,9 г (72% от теоретического) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана с т.кип. 96°C при 2 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,4760, d_4^{20} 1,0470, MR_D выч. 60,86; найд. 59,88; $R_f = 0,84$.
Найдено, %: С 70,30; Н 8,9;



Вычислено, %: С 70,27; Н 8,11;

ИК-спектр, cm^{-1} : 1640 ($H_2C=C$), 1730 ($C=O$), 2116 ($-C\equiv C-$), 3300 ($C\equiv CH$),

ПМР-спектр, м.д.: 5,96-5,50 ($CH_2=C-$), 2,68 ($HC\equiv C-$), 0,84-1,8 (CH_3).

Масс-спектр, m/z (%): 165 (11) 164 (71), 153 (11), 151 (11), 149 (11), 139 (71), 137 (59), 136 (71), 135 (41), 123 (17), 122 (95), 121 (100), 108 (11), 107 (29), 97 (17), 96 (23), 95 (23), 94 (11), 93 (41), 91 (53), 83 (17), 82 (17), 81 (47), 80 (23), 79 (24), 78 (24), 77 (23), 70 (29), 69 (55), 68 (23), 67 (29), 65 (23), 59 (26) 56 (35), 54 (11), 53 (10), 43 (26), 42 (29), 39 (8), пик M^+ отсутствует.

4-Метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран

В аналогичных условиях 17,0 г (0,1 моля) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопиран-4-ола подвергали взаимодействию с 12,54 г (0,12 молями) хлорангидрида метакриловой кислоты. При этом получали 15,4 г (65% от теоретического) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопирана с Т.кип. 135°C при 4 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,5110, d_4^{20} 1,0470, MR_D выч. 67,18, найд. 68,32.
Найдено, %: С 65,52; Н 7,58; S 13,43:



Вычислено, %: С 65,55; Н 7,56; S 13,44;

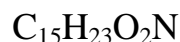
ИК-спектр, cm^{-1} : 1637 ($C=CH_2$), 1728 ($C=O$), 2116 ($-C\equiv C$), 3300 ($\equiv C-H$).

4-Метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин

18,10 г (0,1 моля) 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола и 0,1 г ингибитора гидрохинона растворяли в 60 мл пиридина. При перемешивании прикапывали 12,54 г (0,12 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты в течение 40 мин. Смесь нагревали до кипения в течение 3 ч. По охлаждении добавляли 100 мл воды, экстрагировали бензолом. Бензольный экстракт несколько раз промывали водой. После выпаривания бензола вещество перекристаллизовывали из смеси этилового спирта с бензолом при

соотношении 1:3 и получали 13,19 г (53% от теоретического) 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидина с т.пл. 135°C.

Найдено, %: C 72,27; H 9,25; N 5,60;



Вычислено, %: C 72,29; H 9,24; N 5,62

ИК-спектр, cm^{-1} : 2110 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1620 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) и 1712 ($\text{C}=\text{O}$)

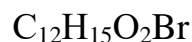
6.5 Синтез 1-Бромэтинилциклогексил-2,2-диметил-4-бромэтинил-4-тетрагидропиранил (мет)акрилатов

6.5.1 Замещение водорода ацетилен на бром

1-Бромэтинил-1-метакрилоксициклогексан

В трехгорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной механической мешалкой, термометром, готовили раствор гипобромита натрия смешиванием 16,4 г измельченного льда, 8,2 мл 10н раствора едкого натрия и 2,24 мл брома. При сильном перемешивании к раствору прикапывали 16 г раствора метакрилового эфира 1-этинилциклогексан-1-ола в 10 мл диэтилового эфира. Смесь перемешивали в течение 5 часов. Затем добавляли 50 мл диэтилового эфира и 50 мл дистиллированной воды. Нейтрализовали раствором хлористого аммония. Эфирный экстракт трижды промывали дистиллированной водой, сушили сульфатом магния. Отгоняли растворитель и после вакуумной перегонки получали 2,7 г 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана с т.кип. 124-125°C при 2 мм.рт.ст. 1,5110. Выход 12% от теоретического. $R_f = 0,87$.

Найдено, %: C 53,20; H 5,51; Br 29,35



Вычислено, %: C 53,13; H 5,53; Br 29,52;

ИК-спектр, cm^{-1} : 2208 ($-\text{C}\equiv\text{C}$), 1635 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) и 1735 ($\text{C}=\text{O}$)

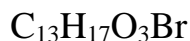
ПМР-спектр, м.д. 1,96 ($-\text{CH}_3$), 1,62 ($-\text{CH}_2-$), 5,72-5,56 ($\text{CH}_2=\text{C}-$).

Масс-спектр, m/z (%): 203 (12), 201 (10), 200 (7), 191 (60), 190 (44), 186 (7), 185 (7), 123 (5), 122 (44), 105 (14), 94 (5), 93 (7), 79 (10), 70 (5), 69 (100), 41 (26). Пик M^+ отсутствует.

4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран

Раствор гипобромита натрия приготавливали из 12,5 мл 10н раствора едкого натра, 25 г измельченного льда и 2,75 мл брома. В аналогичных условиях предыдущему из 11 г метакрилового эфира 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола, после выпаривания эфирного экстракта, получали 1,45 г бесцветных кристаллов с т.пл. 84-85°C. Выход составлял 9,8% от теоретического.

Найдено, %: C 51,70; H 5,48; Br 26,30



Вычислено, %: С 51,82; Н 5,65; Br 26,58;

ИК-спектр, cm^{-1} : 2210 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1635 ($-\text{C}-\text{CH}_2-$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$).

ПМР-спектр, м.д. 1,2-1,4, 1,5-2,3, ($-\text{CH}_2-$), 6,19-5,55 ($\text{CH}_2=\text{C}-$).

Масс-спектр, $m/z(\%)$: 221 (37), 201 (100), 199 (100), 191 (6), 137 (12), 135 (21), 135 (12), 111 (23), 110 (100), 109 (5), 99 (35), 98 (5), 95 (11), 55 (7), 69 (10), 41 (16). Пик M^+ отсутствует.

6.5.2 Ацилирование бромацетиленовых спиртов хлорангидридами метакриловой кислоты

1-Метакрилокси-1-бромэтинилциклогексан

20,29 г (0,1 моля) 1-бромэтинилциклогексан-1-ола и 0,1 г ингибитора гидрохинона растворяли в 50 мл пиридина. При перемешивании, при комнатной температуре, прикапывали 12,54 г (0,12 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты в течение 40 минут. Смесь нагревали до 90°C и выдерживали при этой температуре 3 часа. Затем охлаждали, подкисляли разбавленным раствором H_2SO_4 экстрагировали эфиром. Органическую фазу несколько раз промывали дистиллированной водой, сушили хлористым кальцием. После разгонки в вакууме получили 8 г (29% от теоретического) 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана с температурой кип. $80-81^\circ\text{C}$ при 1 мм.рт.ст. n_D^{20} 1,5108.

Найдено, %: С 53,10; Н 5,49; Br 29,40;

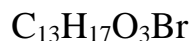


Вычислено, %: С 53,13; Н 5,53; Br 29,52;

4-Метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран

В аналогичных условиях из 23,3 г (0,1 моль) 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола и 12,54 г (0,12 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты получали 7,24 г 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола с т.пл. 84°C (после перекристаллизации из абсолютного спирта). Выход 24% от теоретического.

Найдено, %: С 51,75; Н 5,42; Br 20,40;



Вычислено, %: С 51,82; Н 5,65; Br 26,58

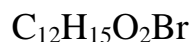
6.5.3 Реакция хлорангидридов (мет)акриловых кислот со

смешанными литийалюминийалкоголятами бромацетиленовых спиртов

1-Метакрилокси-1-бромэтинилциклогексан

При перемешивании в токе инертного газа к раствору 0,76 г (0,02 моля) алюмогидрида лития в 100 мл тетрагидрофурана (ТИБ) прикапывали раствор 16,24 г (0,08 моль) 1-бромэтинилциклогексан-1-ола в 50 мл ТГФ и нагревали до полного выделения водорода. Затем в реакционную смесь, при 10°C добавляли 8,36 г (0,08 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты. Нагревали при 60°C в течение 3 ч, после чего при охлаждении разлагали ее 5%-ным раствором соляной кислоты и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт сушили хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток перегоняли и получали 18,21 г (84% от теоретического) 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана с т. кип. 124-125°C при 2 мм.рт.ст. 1,5115, 1,28, M_{RD} выч. 62,36, найд. 63,30.

Найдено, %: C 53,29; H 5,50; Br 29,30



Вычислено, %: C 53,13; H 5,53; Br 29,52

ИК-спектр, cm^{-1} : 2208 ($-C\equiv C-$), 1632 ($-C=CH_2$) и 1725 ($C=O$).

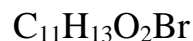
ПМР-спектр, м.д. 1,96 (CH_3), 1,62 ($-CH_2-$), 5,72-5,56 ($CH_2=C-$).

1-Акрилокси-1-бромэтинилциклогексан

В аналогичных условиях из 0,76 г (0,02 моля) алюмогидрида лития, 16,24 г (0,08 моля) 1-бромэтинилциклогексан-1-ола и 7,24 г (0,08 моля) хлорангидрида акриловой кислоты нагреванием при 60°C в течение 3 ч получали 17,06 г (83% от теоретического) 1-акрилокси-1-бромэтинилциклогексана с т.кип. 118-120°C при 5-6 мм.рт.ст.

1,3756, M_{RD} выч. 57,74; найд. 58,23;

Найдено, %: C 51,30; H 5,15; Br 31,10;



Вычислено, %: C 51,36; H 5,06; Br 31,13;

ИК-спектр, cm^{-1} : 2210 ($-C\equiv C-$), 1638 ($-C=CH_2$) и 1730 ($C=O$).

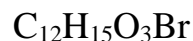
ПМР-спектр, м.д.: 1,58 ($-CH_2-$), 5,9-5,7 ($CH_2=C-$).

4-Акрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран

К раствору 0,76 г (0,02 моля) алюмогидрида лития в 100 мл пиридина при перемешивании в токе инертного газа прикапывали раствор 18,64 г (0,08 моля) 2,2-диметил-4-бромэтинил-тетрагидропиран-4-ола в 50 мл пиридина. Нагревали до полного выделения водорода. Затем в реакционную смесь, при 10°C добавляли 7,24 г (0,08 моля) хлорангидрида акриловой кислоты. Нагревали при 85°C в течение 3 ч, после чего при охлаждении разлагали ее

5%-ным раствором соляной кислоты и экстрагировали бензолом. Бензольный экстракт сушили хлористым кальцием. После отгонки растворителя остаток кристаллизовали из раствора бензол:этанол (1:2) и получали 18,82 г (82%) 4-акрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетра-гидропирана с т.пл. 55°C.

Найдено, %: C 50,20; H 5,0; Br 27,50;



Вычислено, %: C 50,17; H 5,23; Br 27,87;

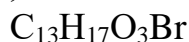
ИК-спектр, cm^{-1} : 2210 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1638 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) и 1720 ($\text{C}=\text{O}$).

ПМР-спектр, м.д.: 1,24 ($-\text{CH}_3$), 1,80 ($-\text{CH}_2-$), 6,20 ($\text{CH}_2=\text{C}-$).

4-Метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран

В аналогичных условиях из 0,76 г (0,02 моля) алюмогидрида лития, 18,64 г (0,08 моля) хлорангидрида метакриловой кислоты в течение 3 ч нагревания при 85-86°C, после перекристаллизации из раствора бензол:этанол (1:2), получали 20,94 г (87% от теоретического) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана с т.пл. 85°C.

Найдено, %: C 51,60; H 5,42; Br 26,20



Вычислено, %: C 51,82; H 5,65; Br 26,58

ИК-спектр, cm^{-1} : 2205 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1635 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) и 1730 ($\text{C}=\text{O}$)

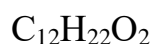
6.6 Химические свойства (мет)акриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов

1-Этил-1-изобутанилоксициклогексан

0,286 г (0,0015 моля) 1-метакрилокси-4-этинилциклогексана, растворенного в 50 мл метанола, гидрировали в каталитической утке при температуре 30°C на никельскелетном катализаторе Ренея. После поглощения рассчитанного количества водорода катализатор отфильтровывали, спирт отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. Получили 0,207 г (70% от теоретического) бесцветной жидкости с запахом валерианы.

Т.кип. 62-63°C при 1-2 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,4439, d_4^{20} 0,9126, M_{rD} выч. 57,07; найд. 57,71;

Найдено, %: C 72,40; H 10,90;



Вычислено, %: C 72,72; H 11,81;

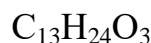
ИК-спектр, cm^{-1} : Сохраняется полоса поглощения 1728 ($\text{C}=\text{O}$) и отсутствуют полосы поглощения ($-\text{C}=\text{CH}_2$) и $\text{C}\equiv\text{C}$ связей.

2,2-Диметил-4-этил-изо-бутанилокситетрагидропиран

0,330 г (0,0015 моля) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана подвергали гидрированию в вышеуказанных условиях и на том же катализаторе. В результате получали 0,277 г бесцветной жидкости. Выход 81% от теоретического. Т.кип. 74-75°C, 2-3

мм.рт.ст. n_D^{20} 1,4640, d_4^{20} 0,670, MR_D выч. 63,33, найд. 63,15.

Найдено, %: С 68,30; Н 10,60;



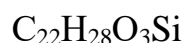
Вычислено, %: С 68,42; Н 10,52;

ИК-спектр, cm^{-1} : сохраняется полоса поглощения 1726 (C=O) отсутствуют полосы поглощения (-C=CH₂) и (C≡C).

2,2-диметил-4-(диметилфенилсилил)этинил-4-метакрилокситетрагидропиран

В трехгорлую колбу, емкостью 200 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, в токе инертного газа загружали 0,48 г (0,12 моля) магниевых порошков и 50 мл диэтилового эфира. Далее при 25°C в течение 45 мин прикапывали 52 г (0,033 моля) диметилфенилхлорсилана, растворенного в 30 мл диэтилового эфира. Реакционную смесь, при интенсивном перемешивании, нагревали в течение одного часа при 35°C. По окончании прогрева смесь охлаждали до 25°C и по каплям вводили в течение 45 мин 6,02 г (0,02 моля) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана, растворенного в 20 мл диэтилового эфира. Для завершения реакции силилирования реакционную смесь нагревали в течение 1,5 часа при 35°C. После охлаждения в реакционную среду приливали 80 мл дистиллированной воды, экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой до нейтральной реакции, сушили сульфатом магния, отгоняли растворитель. Остаток перегоняли под вакуумом. Получали 5,2 г бесцветной жидкости 2,2-диметил-4-(диметилфенилсилил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана с т.кип. 110°C при 1 мм.рт.ст.. Выход составлял 73% от теоретического. 1,5035

Найдено, %: С 70,79; Н 7,80; Si 7,84;



Вычислено, %: С 70,78; Н 7,86; Si 7,87;

ИК-спектр, cm^{-1} : 2207 (-C≡C-); 1640 (-C=CH₂); 1730 (C=O), 1225 (-Si-CH₃); 1080-1120 (-Si-C₆H₅); 1430 (-C₆H₅).

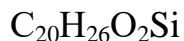
ПМР-спектр, м.д. CH₃ (1,55); C-CH₂-C (1,9), CH (7,65).

1-(Диметилфенилсилил)этинил-1-метакрилоксициклогексан

В вышеуказанных условиях из 8,13 г (0,03 моля) 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана, 6,52 г (0,03 моля) диметилфенилхлор-силана и 0,72 г (0,03 моля) порошкообразного магния получили 5,85 г целевого продукта 1-(диметилфенилсилил)этинил-1-метакрилокси-циклогексана с т.кип.138°C

при 1 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,5170. Выход составлял 60 % от теоретического.

Найдено, %: C 73,60; H 7,93; Si 8,55;



Вычислено, %: C 73,40; H 7,97; Si 8,58;

ИК-спектр, cm^{-1} : 2209 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 1040 ($-\text{C}=\text{CH}_2$); 1725 ($\text{C}=\text{O}$); 1255 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$; 1090-1130 ($-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$); 1487-1590 ($-\text{C}_6\text{H}_5$).

ПМР-спектр, м.д. (CH_3) 1,5; ($\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$)1,8; (CH) 7,63;

2,2-Диметил-4-(триэтилгермил)этинил-4-метакрилокситетрагидропиран

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром в токе инертного газа помещали 0,38г (0,016 моля) порошкообразного магния и 0,02 г кристаллического йода. Колбу нагревали при перемешивании до начала возгонки йода. Затем по мере охлаждения добавляли 7 мл абсолютированного диэтилового эфира и смесь нагревали до 35°C. Далее при 25°C прикапывали 5,4 г (0,034 моля) триэтилхлоргермания, растворенного в 30 мл абсолютированного диэтилового эфира. Реакционную смесь, при интенсивном перемешивании, нагревали в течение 1 часа при 45°C. По окончании прогрева смесь охлаждали до 25°C и по каплям вводили 3,01 г (0,01 моля) 4-метакрил-окси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана, растворенного в 20 мл диэтилового эфира. Для завершения реакции гермилирования смесь нагревали в течение 1,5 часа при 35°C. С целью выделения продукта синтеза, после охлаждения, в реакционную среду приливали 40 мл дистиллированной воды. Эфирный экстракт отделяли и промывали водой, сушили над сульфатом магния и разгоняли. Получали 1,83 г продукта с т.кип. 75-76°C

при 1 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,4880, d_4^{20} 1,2458. Выход 48% от теоретического .

Найдено, %: C 59,90; H 8,40; Ge 19,07;



Вычислено, %: C 59,90; H 8,42; Ge 19,00;

ИК-спектр, cm^{-1} : 2215 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1640 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1455 и 2940 (CH_3 и $-\text{CH}_2-$).

ПМР-спектр, м.д. CH_3 (1,62), $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ (2,05), $-\text{C}=\text{CH}_2$ (5,6 - 6).

I-(триэтилгермил)этинил-1-метакрилоксициклогексан

В аналогичных условиях из 3,20 г (0,11 моля) 1-метакрилокси-1-1-бромэтинилциклогексана, 3,18 г (0,02 моля) триэтилхлоргермания и 10,25 г (0,11 моля) порошкообразного магния получали целевой продукт с т.кип. 65°C при 1 мм.рт.ст., n_D^{20} 1,4965, d_4^{20} 1,663. Выход 53% от теоретического. Найдено, %: С 61,61; Н 8,55; Ge 20,76;



Вычислено, %: С 61,60; Н 8,52; Ge 20,76;

ИК-спектр, см^{-1} : 2210 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1640 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1455 и 2940 (CH_3 и CH_2).

ПМР-спектр, м.д.: CH_3 (1,62), $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ (2,05), $\text{C}=\text{CH}_2$ (5,6 - 6).

Получение полимера 1-Метакрилокси-1-этинилциклотексана

1,5314 г 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана содержащего 0,3 вес. % перекиси бензоила нагревали в вакуумированной запаянной ампуле в течение 20 часов при 60°C. По окончании полимеризации полученный бесцветный прозрачный стекловидный полимер слегка набухает в ацетоне, в бензоле, толуоле, в хлороформе. 0,3 г стружек полимера экстрагировали этиловым спиртом. Выход полимера составлял 75,4%.

Найдено, %: С 75,17; Н 16,59;



Вычислено, %: С 75,0 ; Н 16,67;

ИК-спектр, см^{-1} : 2118 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$) отсутствует ($-\text{C}=\text{CH}_2$).

Получение полимера 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана.

Из 1,4367 г 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидро-пирана в аналогичных условиях получен бесцветный прозрачный стекловидный полимер. Полимер слегка набухает в ацетоне, бензоле, толуоле хлороформе. Выход полимера 68,3 %.

Найдено, %: С 70,30; Н 8,9;



Вычислено, %: С 70,27; Н 8,11;

ИК-спектр, см^{-1} : 2116 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1738 ($\text{C}=\text{O}$), ($-\text{C}=\text{CH}_2$) отсутствует.

Получение полимера 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана в растворе

1,6235 г 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана в 1,7 мл бензола в присутствии 0,3 вес.% динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) нагревали в вакуумированной ампуле при 70°C в течение 70 часов. Образовавшийся вязкий раствор высаживали в гексан. После сушки в вакуум сушилке при 35°C до постоянного веса. Получали полимер с выходом 65,3%. Белый порошок растворимый в ацетоне, бензоле, хлороформе.

Найдено, %: С 75,0; Н 16,59;



Вычислено, %: С 75,0; Н 16,27;

ИК-спектр, cm^{-1} : 3320, 2115 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$) отсутствует ($-\text{C}=\text{CH}_2$).

Получение полимера 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана в растворе

Из 1,9933 г 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана в 2 мл бензола в аналогичных условиях получен белый порошок полимера растворимый в ацетоне, бензоле, хлороформе с выходом 34,77 %.

$[\eta]$ - 0,8 мЗ/кг в хлороформе.

Найдено, %: С 70,30; Н 8,9 ;



Вычислено, %: С 70,27; Н 8,11;

ИК-спектр, cm^{-1} : 3300, 2120 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$) отсутствует ($-\text{C}=\text{CH}_2$).

Получение полимера 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопирана в растворе.

1,2412г 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротииопирана в 1,2 мл бензола в присутствии 0,3 вес.% перекиси бензоила нагревали в вакуумированной ампуле при 60°C в течение 20 часов. Образовавшийся вязкий раствор высаживали в гексан. После сушки в вакуумсушилке в течение 30 ч при 35°C, получали полимер с выходом 37%. Белый порошок, растворимый в ацетоне, бензоле, хлороформе $[\eta]$ - 0,04 мЗ/кг в хлороформе при 20°C.

Найдено, %: С 65,52; Н 7,58; S 13,43;



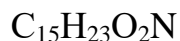
Вычислено, %: С 65,55; Н 7,56; S 13,44;

ИК-спектр, cm^{-1} : 2115, 3290 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$) отсутствует ($-\text{C}=\text{CH}_2$).

Получение полимера 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидина в растворе

5 г 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин в 25 мл толуоле в присутствии 0,11 г ДАК (динитрил-азо-бис-изомасляной кислоты) в вакуумированной ампуле нагревали в следующем режиме: при 70°C - 17 час; при 80°C - 7 час; при 100°C - 41 час. Образовавшийся вязкий раствор высаживали в гексан. После сушки в вакуумсушилке в течение 40ч при 35°C получали полимер с выходом 92%. Белый порошок, который растворяется в бензоле, толуоле, хлороформе. $[\eta]$ - 0,13 м³/кг.

Найдено, %: С 72,27; Н 9,25; N 5,60;



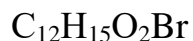
Вычислено, %: С 72,29; Н 9,24; N 5,62;

ИК-спектр, см^{-1} : 2215 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1772, 1737 ($\text{C}=\text{O}$), для ($\text{C}=\text{C}$) 1632, 1680.

Получение полимера 1-Метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана

1,3285 г 1-метакрилокси-1-бромэтинилциклогексана нагревали в присутствии 0,5% перекиси бензоила при 60°C 3 часа, при 80°C 72 часа. Получали желтоватый резиноподобный полимер, который растворялся в бензоле, ацетоне, хлороформе. Полимер очищали высаживанием бензольного раствора в гексан. Выход полимера составлял 50,12%. Характеристическая вязкость в хлороформе при 20°C $[\eta]$ - 1,1 м³/кг. Полимер при вынесении из огня самозатухает.

Найдено, %: С 53,29; Н 5,50; Br 29,30;



Вычислено, %: С 53,13; Н 5,53; Br 29,52;

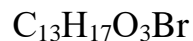
ИК-спектр, см^{-1} : 2208 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$).

Получение полимера 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана

7 г 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана в 20 мл толуола в присутствии 0,35 г перекиси бензоила в вакуумированной ампуле нагревали при 70°C 20 часов и при 80°C 20 часов. Раствор полимера высаживали в гексан. После сушки в вакуумсушилке при 35°C до постоянного веса получили белый порошок полимера с выходом 85,71 %, который растворяется в ацетоне, бензоле, толуоле, хлороформе. $[\eta]$ - 0,07 м³/кг, в хлороформе при 20°C.

Полимер при вынесении из огня самозатухает.

Найдено, %: С 51,60; Н 5,42; Br 26,20;



Вычислено, %: С 51,82 ; Н 5,65; Br 26,58;

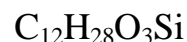
ИК-спектр, см^{-1} : 2206 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$).

Получение полимера 2,2-диметил-4-(диметилфенилсилил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана

3 г 2,2-диметил-4-(диметилфенилсилил)этинил-4-метакрилокси-тетрагидропирана 0,3% перекиси бензоила нагревали в вакуумированной запаянной ампуле при 60°C 24 часа и 80°C 7 часов. Вязкий раствор полимера очищали высаживанием в петролейный эфир. Полученный белый порошок полимера сушили в вакуум сушилке при 35°C до постоянного веса. Выход 45% от теоретического. Полимер растворяется в бензоле, толуоле,

хлороформе. Характеристическая вязкость 0,05 мЗ/кг в хлороформе при 20°C.

Найдено, %: С 70,79; Н 7,80; Si 7,84;



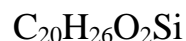
Вычислено, %: С 70,78; Н 7,96; Si 7,87;

ИК-спектр, см⁻¹: 2209 (-C≡C-), 1730 (C=O), 1250 (-Si-CH₃), 1460 (-Si-C₆H₅), отсутствует (-C=CH₂).

Получение полимера 1-(диметилфенилсилил)этинил-1-метакрилоксициклогексана

1,9109г 1-(диметилфенилсилил)этинил-1-метакрилоксицикло-гексана в присутствии 0,3 вес. % ДАК нагревали в вакуумированной запаянной ампуле при 60°C в течение 30 часов. Вязкий раствор полимера очищали высаживанием в петролейный эфир. Полученный белый порошок полимера сушили в вакуумсушилке при 35°C до постоянного веса. Выход 51% от теоретического. Полимер растворяется в бензоле, толуоле, хлороформе. Характеристическая вязкость в хлороформе при 20°C 0,04 мЗ/кг.

Найдено, %: С 73,60; Н 7,93; Si 8,55;



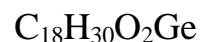
Вычислено, %: С 73,10; Н 7,97; Si 8,58;

ИК-спектр, см⁻¹: 2207(-C≡C-) ,1725 (C=C) ,1487(-C₆H₅) ,1255 (-Si-CH₃).

Получение полимера 1-(триэтилгермил)этинил-1-метакрилоксициклогексана

2г 1-(триэтилгермил)этинил-1-метакрилоксициклогексана и 0,006г перекиси бензоила нагревали в вакуумированной ампуле при 60°C в течение 45 часов. Вязкий раствор полимера очищали высаживанием в петролейный эфир. Полученный белый порошок полимера растворяется в бензоле, толуоле, хлороформе. Выход полимера 34%. Характеристическая вязкость в хлороформе при 25°C [η] 0,15 мЗ/кг.

Найдено, %: С 61,61; Н 8,55; Ge 20,70;



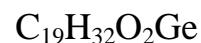
Вычислено, %: С 61,60; Н 8,52; Ge 20,75;

В ИК-спектре, см⁻¹; обнаруживаются полосы поглощения характерные для -C≡C-, C=O, -CH₃, -CH₂- групп 2210,1730,2940,1455 соответственно. Отсутствует полоса поглощения, ответственная за метакриловую двойную связь.

Получение полимера 2.2-диметил-4-(триэтилгермил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана

В аналогичных предыдущему условиях 2,3 г 2,2-диметил-4-(три-этилгермил)этинил-4-метакрилокситетрагидропирана в 3 мл толуола нагревали в присутствии 0,0069 г перекиси бензоила. После очистки высаживанием в петролейный эфир и последующей сушки получали белый порошок полимера, который имеет характеристическую вязкость 0,22 м³/кг. Выход полимера 30%.

Найдено, %: С 59,90; Н 8,40; Ge 19,07;



Вычислено, %: С 59,90; Н 8,42; Ge 19,00;

ИК-спектр, см⁻¹: 2215 (-C≡C-), 1730 (C=O), 1455 и 2940 (CH₃ и -CH₂-).

Отсутствует характерная полоса поглощения для (-C=CH₂)

Получение сополимеров Получение сополимера 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана с метилметакрилатом

Смесь мономеров 1,1878 г 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана и 4,7512 г метилметакрилата в соотношении 1:4 в присутствии 0,3% перекиси бензоила, нагревали в вакуумированной ампуле при 80°C 5 часов, при 100°C - 20 часов. Полученный светложелтый стекловидный полимер слегка набухает в бензоле, диоксане, хлороформе, ацетоне. Конверсия мономеров 96%. Т_р по ВИКА 76-77°C.

Найдено, %: С 63,70; Н 8,04;

Вычислено, %: С 63,66; Н 8,08;

ИК-спектр, см⁻¹ (C=O) 1739, (-C≡CH) 2118, (-C=CH₂) отсутствует.

Получение сополимера 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинил-тетрагидропирана с метилметакрилатом

Смесь мономеров 0,8890 г 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинил-тетрагидропирана и 1,6019 г метилметакрилата в соотношении 1:4, в присутствии 0,5% вес. перекиси бензоила, нагревали в вакуумированной ампуле при 60°C 10 часов, при 80°C 40 часов. Полученный желтоватый, стекловидный полимер слегка набухает в бензоле, ацетоне, диметилформамиде, хлороформе. Конверсия мономеров 99%. Т_р по ВИКА 72°C.

Найдено, %: С 63,49; Н 8,00;

Вычислено, %: С 63,66; Н 8,08;

ИК-спектр, см⁻¹: 2116 (-C≡CH), 1735 (C=O), отсутствует (-C=CH₂).

Получение сополимера 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперида с метилметакрилатом

Смесь 0,25 г мономера 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперида и 2,5 г метилметакрилата в соотношении 1:10, в присутствии 0,3 вес. % перекиси бензоила, нагревали при 80°C в течение 70 часов. Полученный бесцветный, прозрачный, стекловидный полимер слегка набухает в бензоле, толуоле, диметилформамиде, хлороформе. Конверсия 98%. T_g по ВИКА 105-107°C.

Найдено, %: С 64,70; Н 8,13; N 2,06;

Вычислено, %: С 64,81; Н 8,33; N 2,16;

ИК-спектр, см^{-1} : 2115 ($-\text{C}\equiv\text{CH}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$). отсутствует ($-\text{C}=\text{CH}_2$).

Получение сополимера 1-метакрилокси-1-бромэтинил-циклогексана с метилметакрилатом

Смесь мономеров 0,5425г 1-метакрилокси-1-бром-этинилциклогексана и 0,8009 г метилметакрилата, в соотношении 1:4, в присутствии 0,3 вес. % перекиси бензоила, нагревали при 60°C 48 часов. Полученный желтоватый, стекловидный полимер набухает в бензоле, толуоле, диметилформамиде, хлороформе. Конверсия 97%. T_g по ВИКА 45°C.

Полимер при вынесении из огня самозатухает.

Найдено, %: С 57,27; Н 7,15; Br 11,70;

Вычислено, %: С 57,20; Н 7,10; Br 11,90;

ИК-спектр, см^{-1} : 2209 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$), отсутствует ($-\text{C}=\text{CH}_2$).

Получение сополимера 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана с метилметакрилатом

Смесь мономеров 0,6023 г 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирана и 0,8009 г метилметакрилата в соотношении 1:4, в присутствии 0,3 вес. % ДАК, нагревали в вакуумированной ампуле при 60° в течение 48 часов. Полученный желтоватый стекловидный полимер набухает в бензоле, хлороформе, толуоле, диметилформамиде, но не растворяется. Конверсия 96%. T_g по ВИКА 43°C. Полимер при вынесении из огня самозатухает.

Найдено, %: С 56,51; Н 7,00; Br 11,38;

Вычислено, %: С 56,49; Н 6,99; Br 11,41;

ИК-спектр, %: 2212 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1735 ($\text{C}=\text{O}$), отсутствует ($-\text{C}=\text{CH}_2$).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Е.Фаворский. Избранные труды, изд-во АН СССР. Москва-Ленинград 1961, 790 с.
2. И.Н.Назаров. Избранные труды. М., Наука, 1961, 690 с.
3. Успехи химии ацетиленовых соединений. Под редакцией Г.Г.Вийе, перевод с англ. Э.П.Серебрякова и др., под ред.проф.В.Ф.Кучерова. М., "Химия", 1973, 416 с.
4. Котляревский И.Л., Каржицкая Л.Г. Химия ацетилена. Томск, изд-во Томского университета, 1981, 140 с.
5. И.Н.Азербайев. Химия производных ацетилена. Избранные труды. Алма-Ата, "Наука", Каз.ССР, 1976, 352 с.
6. И.Н.Азербайев, Т.Г.Сарбаев, Т.А.Ягудеев. Синтезы на основе нефтяных углеводородов. Алма-Ата, "Наука", КазССР, 1974, 224 с.
7. Щелкунов А.В., Васильева Р.Л., Кричевский Л.А. Синтез и взаимопревращения монозамещенных ацетиленов. Алма-Ата, "Наука" КазССР, 1975, 235 с.
8. С.Ф.Караев, Ш.В.Гараева. Пропаргильные эфиры. Успехи химии, 1980, т.49, вып.9, с. 1775-1800.
9. И.Н.Азербайев. Гидрирование 1-ацетиленилциклогексанола-1 и 1-ацетиленилциклогексана-1. Ж. Общ.химии, 1945, т. 15, с. 412-418.
10. И.Н.Назаров, И.Л.Котляревский и В.Ф.Рябченко. Производные ацетилена. 160. Конденсация альдегидов и кетонов с ацетиленом под давлением. Новый метод синтеза ацетиленовых спиртов. ЖОХ, 1963, т. 23, с. 1900-1904.
11. И.Н.Назаров. Успехи органического синтеза на основе ацетилена. Успехи химии, 1961, т. 20, вып. 3, с. 309-335.
12. Синтез 1,4-(2,2,5-триметил-4-оксипиперидил-4)-1,3. И.Н.Азербайев, Т.Садыков, К.Б.Ержанов, Т.Г.Сарбаев. Изв. АН КазССР, серия химическая, № 6, с. 74-75.
13. Метод синтеза ацетиленовых карбинолов 2,2,6,6-тетраметилпиперидинового ряда. Павликов В.В., Скрипниченко Л.Н., Устынюк Л.А. Муравьев В.В., Шапиро А.Б., Розанцев Э.Г. Изв.АН СССР, сер. хим., 1978, № 7, с. 1680-1682.
14. Ди-и триметилзамещенные 2-азафлуорены и двухосновные кислоты 2-азафлуоренона. Н.С.Простаков, А.А.Обыночный, Л.А.Гайворонская, Л.М.Кирилова, В.П.Зволинский, ХГС, 1972, № 12, с.1664--1667.
15. И.Н.Назаров, Е.Я.Райгородская, З.А.Руденко. Синтез 1,2,5-триметил-4-пиперидолов и их сложных эфиров. Производные ацетилена Гетероциклические соединения 9. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, с. 504-521.
16. И.Н.Назаров, Н.С.Простаков, Н.И.Швецов. Сложные эфиры 1,2,5-триметил-4-фенил-4-пиперидола с алифатическими кислотами. Синтез промедола и изопромедола. Гетероциклические соединения 39. Синтетические обезболивающие вещества. 4. Ж. общ.хим., 1956, т. 26, с. 2793-2811.

17. Синтез физиологически активных веществ на основе ацетиленовых и диацетиленовых спиртов. И.Н.Азербайев, Т.Г.Сарбаев, К.Б.Ержанов, У.Маханов, М.Б.Басымбеков, У.Т.Жумартаев. В кн.: Химия природных соединений и биологически активных веществ в Казахстане. Алма-Ата, "Наука" Каз.ССР, 1967, с. 23-48.
18. А.Шарифханов, Т.Г.Сарбаев и С.А.Юсупов. Исследование конфигурации 2,5-диметил-4-этинил(винил и этинил)-4-пиперидолов. ЖОХ, 1962, т. 32, вып. 8, с. 2508-2514.
19. Т.Т.Омаров, К.Д.Пралиев, Д.В.Соколов. Исследование пространственной стереоизомеров 2,3-диметил-4-этинил-4-оксипиперидина и их некоторых производных методом ЭПР. Тезисы докладов VI Всесоюзной научной конференции по химии ацетилена и его производных. Баку, Азинефтехим, 1979, ч. II, с. 89.
20. А.Ш.Шарифханов, А.М.Газалиев. Влияние некоторых факторов на стереохимию и химическую активность 3-метил-4-винилпиперидолов-4. Тезисы докладов VI Всесоюзной научно-технической конференции по химии ацетилена и его производных. Баку, Азинефтехим, 1979, ч. II, с. III.
21. И.Л.Котляревский и др. Реакция ацетиленовых соединений. Ново-сибирск, "Наука", Сибирское отделение, 1967, с.315
22. 2,4-Диэтинилфенол и его производные. И.Л.Котляревский, Р.Н.Мясникова, М.И.Бардамова и Т.А.Немыткина. Изв. АН СССР, серия химическая, 1970, № 8, с. 1906-1909.
23. И.Н.Азербайев, Т.Г.Сарбаев, К.Б.Ержанов. Диацетиленовые гликоли гетероциклического ряда. Вестник АН КазССР, 1967, № 3, с. 42-47.
24. Ди(оксиэтил)аминопроизводные ацетиленового ряда. И.Н.Азербайев, Г.Н.Кондауров, И.А.Поплавская, Л.К.Шипунова. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1975, № 2, с. 47-51.
25. И.Н.Азербайев, И.А.Поплавская, Г.Н.Кондауров. Синтез ацетилен-содержащих ди(2-хлорэтил)аминов. Доклады IV Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Алма-Ата, 1972, т. I, с.353-358.
26. Синтез ди(2-хлорэтил)аминопроизводных третичных ацетиленовых спиртов и эфиров. И.Н.Азербайев, И.А.Поплавская, Г.Н.Кондауров, Г.Б.Черманов. Ж.орг.химии, 1973, т.IX, вып.2, с. 252-255.
27. Vanghn T.P., Nienwland C.A. The qiereet iodination of monosubs-tituted acetylenes. J.Am.chern.soc. ,1933, v.55,p.2150-2153.
28. Vanghn T.P., Nienwland G.A., Iodination in liquid ammonia. J.Am.chem.soc., 1932, v.54, p.787-791o
29. Vanghn T.P., Nienwland G.A. Further studies of iodination in liquid ammonia. J.Am.chem.soc., 1934, v.56, p.1207-1209.
30. Viehe K.J. Heterosubstituirte acetylene darsellug und reactionen von lithiumchloracetylenia in ather.- Ber., 1959, N 92, p. 1950-1957.
31. Jacobson R.A. ,Carothere 7/.H. Acetyiene polymers and their derivatives I-halogen-2-vinilacetylenes. J.chem. soc., 1933, v.55, p;4667-4669.

32. Julind M., Suzzur J.M. Sux quelques alcogolis chlor-acetyleniques et. leur transfoation en aldehydes a-ethyleniques. Bull soc.,chem.France. 1956,p.1615-1619.
33. Rouss J., Cadiot P., Willemart A. Contribution a letulde des cumulenes dihexapentaenes. Compt. Rend., no 250, p. 558-560.
34. Chodkiewiez W., Oadiot R. Methode 3pecifique de dosage les bromacetyleniques. Bull soc.chem.Prance.1958,p. 298-299.
35. Synthese de substances polyacetyleniques naturelees et de corps apparentes. Meier G., Chodkiewiez W., Cadiot P., Willemart A. - Compd.Rend.,1957,v.245,p.1634-1636•
36. Cadiot P., Chodkiewiez W. Polyacetylenes. French.pat., I86,893,cn.r.s. 1959,C ;A. ,1962,v.56,412 E.
37. Berthelot Gacgues, Pourmer Michel. Bromation stereose-lective d'alcymer par le tribromure de te'rahbylammo-nium. Can.j.chem., 1986,v.64,no 3,p.602-607.
38. Ж.М.Курмангазиева. Ацетиленовые оксикислоты гетероциклического ряда и их превращения. Дисс.канд.хим.наук. Гурьев, 1972, с. 77-79.
39. Ацетиленовые и ениновые гетероциклические оксикислоты и их превращения. И.Н.Азербает, Т.Г.Сарбаев, Т.А.Ягудеев, Ж.М. Курмангазиева, А.Н.Нургалиева, Ф.Х.Хаирова, У.И.Уразалиев, Н.Н.Нурекешова. Нефти и газы Мангышлака и их химические превращения. Алма-Ата, "Наука" КазССР, 1973, с. 71-80.
40. Влияние добавок металлов 1У периода на активность сплавных никелевых катализаторов. Сообщение I. Гидрирование диметилацетиленилкарбинола на никелевом катализаторе с добавками хрома. Д.В.Сокольский, И.Н.Азербает, А.Я.Матвейчук, И.В.Кирилус. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1965, вып.1,с.58-63.
41. Х.В.Бальян и Н.А.Боровикова. Гидрирование соединений в присутствии коллоидного палладия. XII. Гидрирование алкилацетиленов и фенилацетилена. ЖОХ,1959, вып. 8, с.2557-2560.
42. Х.В.Бальян, А.А.Петров и Ю.И.Порфирьева.. Исследования в области сопряженных систем. Гидрирование алкенилацетиленов. ЖОХ, 1957, т. 27, вып. 2, с. 365-370.
43. Х.В.Бальян, З.А.Лерман и Л.А.Меркурьева. Гидрирование в присутствии коллоидального палладия. IX. Гидрирование винилпропил и винилбутилацетиленов. ЖОХ, т. 28, вып. I, с, 110-116.
44. С.М.Решетников, А.М.Сокольская. О механизме гидрирования в буферных растворах. Изв. АН КазССР, серия химическая,1964, вып.1, с. 52-59.
45. А.М.Сокольская и С.М.Решетников. Влияние рН на скорость гидрирования некоторых непредельных соединений. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1964, вып.2, с. 25-37.
46. П.Ф. Ни, А.Б.Бухман. Гидрирование метилетинилкарбинола на никелевом катализаторе, нанесенном на силикагель с добавками рения и палладия. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1964, вып. 2,, с. 86-93.

47. И.Н.Азербайев, И.В.Кириллос. Гидрирование диацетиленового спирта 2-метилгексадиин-3,5-сла. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1964, вып. I, с. 84-90.
48. Гидрирование гетероатомсодержащих циклических ацетиленовых спиртов и диацетиленовых спиртов и диацетиленовых гликолей на скелетном никелевом катализаторе с добавками тантала. И.Н.Азербайев, Т.А.Ягудеев, Т.Г.Сарбаев, Н.А.Гафарова, Ж.М. Курмангазиева. Физико-химия нефти и нефтехимический синтез. Алма-Ата, "Наука", КазССР, 1970, с. 68-77.
49. Hunt E.B., Saunders B.C., Simpson P; Esters of etynylphos-phonicacid. J.chem.Ind.,1960, no I, p. 47.
50. Saunders B.C., Simpson P. Esters containing phosphorus, part XVIII. Esters of etynlpliosphonic acid. J.chem.soc, 1963,p.3351-3360.
51. Mohinder S., Chattha U.Aquiar. Convenient synthesis of di-alkylalkynyl-I-thiophosphonates. J.org.chem., 1971,v.36, no 18, p.2720-2721.
52. Исследование в области синтеза ин-,дииновых эфиров фосфиновых и карбоновых кислот циклического и гетероциклического рядов на основе нефтепродуктов Мангышлака. И.Н.Азербайев, Т.Г.Сарбаев, Ж.К.Коньсбаев, Т.А.Ягудеев, Х.З.Зайнуллин, Е.Гафуроз, Ф.Х.Хаирова. В сб.: "Комплексная переработка мангышлакской нефти". Алма-Ата, "Наука" КазССР, 1972, с. 153-158.
53. Ф.У.Стаей, Дж.Ф.Гаррис мл. IV. Образование связей между атомом углерода и гетероатомами в результате свободнорадикальной цепной реакции присоединения к кратным углерод-углеродным связям. Органические реакции. М., "Мир", 1966, сборник 13, с. 170-487.
54. Синтез кремнийорганических мономеров. А.Д.Петров, В.Ф.Миронов В.А.Понамаренко и Е.А.Чернышев. М., изд-во АН СССР, 1961,551с
55. К.А.Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., изд-во АН СССР, 1962, 327 с.
56. Л.Соммер. Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, перевод с англ. под редакцией д.х.н. проф. В.А. Потапова. Москва, "Мир", 1966, 190 с.
57. Исследование в области синтеза и превращений непредельных кремнийорганических соединений. Сообщение 2. Синтез третичных трехатомных γ –кремний содержащих спиртов ацетиленового ряда. И.А.Шихиев, М.Ф.Шостаковский, И.В.Комаров и Л.А.Каютенко Изв. АН СССР, ОХН, 1957, с. II39-II4I.
58. Синтез и свойства некоторых вторичных и третичных γ -кремний содержащих ацетиленовых спиртов. И.А.Шихиев, М.А.Алиев, И.А. Асланов и Ш.В.Караева. ЖОХ, 1960, т. 30, вып. 9, с. 2916-2919.
59. Синтез кремнийорганических оксиэфиров ацетиленового ряда. И.А.Шихиев, С.А.Рзаева, М.Э.Аскеров, М.А.Гусейнова. ЖОХ, 1970, т.40, вып. 6, с. 1277-1279.

60. И.А.Шихиев, Ш.В.Гараева, М.И.Шихиева. Взаимодействие некоторых ацетиленовых спиртов с гидросиланами и дисилоксанами, содержащими Si-H-связи. ЖОХ, 1967, т. 37, вып. 12, с. 2778-2780.
61. И.А.Шихиев, Г.Ф.Аскаров, Ш.В.Гараева. Синтез и превращения некоторых непредельных алкоксипроизводных тетраалкилдисилоксанов ЖОХ, 1968, вып. 3, с. 639-643.
62. И.Н.Азербайбаев, К.Б.Калитов, В.С.Базилицкая. Синтез некоторых кремнийсодержащих виниловых спиртов гетероциклического ряда и их превращения. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1970, № 6, с. 40-44.
63. Синтез и некоторые превращения ацетиленовых диалкил(арил)-силоксипроизводных циклогексана и тетрагидропирана. И.Н.Азербайбаев Ж.Х.Химеденов, Т.А.Ягудеев, Т.Г.Сарбаев, К.Калитов, А.Кенжебаев. В кн.: Свойства и химические превращения углеводородов мангышлакских нефтей. Алма-Ата, "Наука" КазССР, 1975, с. 3-6.
64. Исследования в области синтеза и превращений непредельных германийорганических соединений. I. Синтез одно-, двух- и трехатомных γ -германий ацетиленовых спиртов. И.А.Шихиев, М.Ф.Шостаковский, Н.В.Комаров и И.А.Асланов. ЖОХ, 1959, т. 29, вып.3, с. 1549-1551.
65. И.А.Шихиев, И.А.Асланов и Б.Г.Юсупов. ХУ. Синтез одно- и двухатомных третичных γ -германий ацетиленовых спиртов и некоторых производных. ЖОХ, 1962, т. 32, вып. 10, с. 3148-3150.
66. И.А.Шихиев, Н.Д.Абдуллаев. ХХУ. Синтез и некоторые превращения одноатомных γ -германийацетиленовых спиртов. ЖОХ, 1965, т. 35, вып. 8, с. 1348-1350.
67. Полимеризация ацетиленов. Структура и электрофизические свойства поливиниленов. М.Г.Чаусер, Ю.М.Родионов, Б.М.Мисин, М.И. Черкашин. Успехи химии. 1976, т. XIV, вып. 4, с. 695-741.
68. З.О.Рейхсфельд и К.Л.Маковецкий. Циклизация ацетиленовых углеводородов и их производных. Успехи химии. 1966, т. XXXV, вып. 7, с. 1234-1231.
69. Кинетика инициированной перекисью бензоила полимеризации фенилацетилена. И.М.Баркалов, А.А.Берлин, З.И.Гольданский, ГоМинь-гао. Высокомолекулярные соединения. 1963, т.5, № 3, с.368-372.
70. И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, Л.М.Котова, С.С.Кузьмина. Радиационная полимеризация ацетиленовых производных. Высокомол. соединения. 1963, т. 5, № 3, с. 373-377.
71. Радиационная полимеризация фенилацетилена. И.М.Баркалов, А.А. Берлин, В.И.Гольданский, Б.Г.Дзантиев. Высокомол.соединения. 1960, т. 2, № 7, с. П03-П08.
72. Полимеры с системой сопряжения. Полимеризация фенилацетилена на катализаторе $((C_2H_5)_3AlCl_3)$ А.А.Берлин, М.И.Черкашин, Ю.Г.Асеев, И.М.Щербакова. Высокомол. соединения. 1964, т. VI, № 10, с. 1773-1777.

73. Г.И.Банцырев, М.И.Черкашин и А.А.Берлин. Полимеризация фенилацетиленов на катализаторах Циглера-Натта. Изв. АН СССР, серия химическая, 1968, № 12, с. 2705-2712.
74. О.Н.Темкин, С.М.Брайловский, Р.М.Флид и др. О взаимодействии ацетиленов с солями палладия в водных растворах. Кинетика и катализ. 1964, т.У, вып. I, с. 192-193.
75. Превращения ацетиленовых соединений в растворах солей палладия и родия. С.М.Брайловский, О.Л.Калия, О.Н.Темкин, Р.М.Шлид. Кинетика и катализ. 1968, т. IX, вып. I, с. 177-179.
76. А.А.Берлин, М.И.Черкашин и И.П.Чернышева. Полимеры с системой сопряжения. Сообщения 58. О полимеризации феноксияцетиленов и свойствах полимеров на его основе. Изв. АН СССР, серия химическая, 1967, № I, с. 55-61.
77. Циклотримеризация - новый способ получения ароматических полимеров. В.В.Коршак, В.А.Сергеев, В.К.Шитников, М.А.Вольпин, И.С.Коломников. ДАН СССР, 1971, т. 241, № 1, с. 112-114.
78. Л.А.Акопян, Э.В.Овакимян, С.Г.Мацюян. Синтез растворимых полимеров по реакции Ходкевича-Кадио. Арм.хим.ж., 1972, т. XXV, № 7, с. 626-627.
79. Л.А.Акопян, С.Б.Говоркян, С.Г.Мацюян Изучение условий образования полимерных макроциклов при окислительной дегидрополиконденсации α , ω -диацетиленовых соединений. Высокомол.соединения, 1971, Б XIII, № 5, с. 350-352.
80. Поликонденсация по реакции Манниха с образованием ацетиленовых полиаминов. Л.А.Акопян, Э.В.Овакимян, И.С.Сатурян, С.Г. Мацюян. Высокомол. соединения, 1971, т.Б XIII: № 7, с.467-468.
81. О получении растворимых полимеров окислительным сочетанием α , ω -диацетиленовых соединений. Л.А.Акопян, С.Б.Говоркян, И.С.Сатурян, С.Г.Мацюян. Высокомол.соединения, 1973, т.Б XV, № I, с. 29-33.
82. В.В.Коршак, А.М.Сладкова и Л.К.Лунева. Синтез элементоорганических полимеров с ацетиленовыми связями в цепи. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, № 4, с. 728.
83. В.В.Коршак, А.М.Сладкова и Л.К.Лунева. Элементоорганические полимеры. Изв. АН СССР, ОХН, 1962, № 12, с. 2251-2253.
84. Л.К.Лунева, А.М.Сладкова, В.В.Коршак. Элементоорганические полимеры с ацетиленовыми связями в цепи. Высокомол.соединения, 1967, т. А IX, № 4, с. 910-914.
85. Л.А.Акопян, Э.В.Овакимян и С.Г.Мацюян. Синтез полимеров полиприсоединением двуххлористой серы к α , ω -диацетиленовым соединениям. Арм.хим.ж., 1974, т. XXVII, № 3, с. 258-259.
86. С.Г.Мацюян, Н.М.Морлян. Исследование в области циклической полимеризации и сополимеризации. XXIII. Изучение радикальной полимеризации диметилвинилэтилкарбинола. Высокомол.соединения 1964, т. У1, № 5, с. 945-959.

87. О строении продуктов свободнорадикальной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола и некоторых его эфиров. Ю.Г.Кряжев, З.А.Окладникова, А.В.Ржепка, Э.И.Бродская, М.Ф.Шостаковский. Высокомол.соединения, 1968, т. А, № 10, с. 2366-2374.
88. О механизме формирования полимеров винилацетиленовых соединений. А.А.Матнишян, С.Г.Григорян, А.М.Арзуманян, С.Г.Мацюян. ДАН СССР, 1981, т. 257, № 6, с. 1384-1387.
89. С.Г.Григорян, Л.А.Акопян и С.Г.Мацюян. Полимеризация ацетиленовых спиртов на хелатах никеля и превращения полученных продуктов. Тезисы докладов У-й Всесоюзной конференции по химии ацетилена (28-30 октября 1975 г). Тбилиси, "Мецниереба", 1975, с. 493-494.
90. Способ получения полимеров пропаргилового спирта. А.А.Григорян, С.Г.Мкртчян, А.А.Мардоян, М.К.Матевосян. А.С7798П6 (СССР) - опубл. 25.01.1981 г.
91. Получение огнестойких полимеров на основе винильных мономеров диалкилфосфороацетиленовых спиртов циклического и гетероциклического ряда. Т.А.Ягудеев, Т.Г.Сарбаев, И.Н.Азербасев, Ж.Коньс-басев, Е.Байшиганов, Н.Ишмухамбетова. Доклады третьей республиканской научно-технической конференции по нефтехимии. Гурьев, 1974, т. II, с. 292-298.
92. Получение окрашенных полимеров. Т.А.Ягудеев, Т.Г.Сарбаев,, Р.К.Каражигитова, Е.Байшиганов. Доклады третьей республиканской научно-технической конференции - Гурьев, 1974, т. II, с. 299-305.
93. А.с.434754 (СССР) от 7.03.74. Способ получения окрашенных полимеров. Т.А.Ягудеев, Т.Г.Сарбаев, А.Д.Помогайло и др.
94. Синтетические полиэлектролиты и поверхностно-активные вещества. Под редакцией Е.Е.Ергожина. Алма-Ата, изд-во КазГУ, 1986, 80 с.
95. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата, "Наука" КазССР, 1986, 304 с.
96. Исследование свойств растворов поли-2,5-диметил-4-винилэтинилпиперида-4. Щ.Ш.Шаяхметов, В.В.Роганов, С.Е.Кудайбергенов, Е.А.Бектуров. Изв. АН КазССР, сер. хим., 1979, № 2, с. 68-72.
97. А.с. 794023 (СССР). Линейные статистические сополимеры винил ацетата, акриловой кислоты., диметилвинилэтинилметил-трет-бутилпероксида и метакрилоилазотсодержащего красителя для получения самоструктурирующихся структурно окрашенных связующих материалов. Воронов С.А., Пучин В.А., Зайченко А.С. и др. - опубл. 7.01.81.
98. Kato Masao, Yoneshige Yasuo. Photocrosslinkable polymers. ' bearing propargyl groups and allyl groups. J.Radiat.cur., 1980,v.7,p. 23-28.
99. Kato I.Iasao, Yoneshige Yasuo. Photocrosslinkable polymers bearing pendant triple bonds. J.Polym.Sci., Polym.Lett. Ed., 1979,v.17, no 2,p.79-83;
100. Pat. USA N 4221895, CO 8 63/54 publ.9.08.80 Woo Edmunu P. Thermally resistant thermosetting aromatic polymers containing pendant I-alkynyl substituents.

101. Н.Исэ и И.Табуси. Полимеры специального назначения. Перевод с японского, под редакцией докт.хим.наук В.А.Розенберга. М.: "Мир", 1983, 204.
102. А.Д.Помогайло, В.С.Савостьянов. Металлсодержащие мономеры. Успехи в полимеризации и сополимеризации. Успехи химии. 1983, т. 52, вып. 10, с. 1698-1731.
103. Джардемалиева Г.И., Помогайло А.Д., Шупик А.Н. Получение и реакционная способность металлсодержащих мономеров. Сообщение I, Взаимодействие алкоксипроизводных Т: (Ш с непредельными спиртами. Изв. АН СССР, серия химическая, 1985, № 2, с. 451-456.
104. В.З.Коршак, А.М.Сладкова, А.Г.Максумов. Синтез и исследование свойств и полиэфиров содержащих тройные связи цепи. Сообщение 2. Получение сложных полиэфиров реакцией окислительной дегидрополиконденсации. Узб.хим.ж., 1964, № I, с. 67-70.
105. М.Х.Илхамов, К.Султанов, А.К.Максумов, М.А.Аскарлов. Синтез пропаргильных эфиров акриловой, метакриловой кислот и димеризация пропаргилметакрилата. Узб.хим.ж., 1967, №3, с.39-40.
106. Л.И.Медведева, Е.Ф.Федорова, И.А.Арбузова. Циклическая полимеризация пропаргильных эфиров непредельных кислот. Высокомолекулярное соединение, 1967, т. А, № 9, с. 2042-2046.
107. G.F.D'anielo and R.C.Evers Linear polymers of acrylyc monomers containing a acetylenic moiety. J.Polym.Sci., 1967, part A-I, v.5, p. 818-832.
108. G.P.D'anielo and R.C.Evers Linear polymers of some vinyl monomers containing a terminal acetylenic group. J.Polym. Sci., 1967, part A-I, v.5, p. 999-1014.
109. А.с.276046 (СССР). Способ получения пропаргильных эфиров акриловых и метакриловых кислот. Ш.У.Абдуллаев, Ф.Н.Бондарюк, М.А.Коршунов, А.Г.Махсумов и А.Сафаев. Опубл. в Б.И., 1979, № 23.
110. М.А.Аскарлов, М.Х.Илхамов, К.Султанов. Синтез и исследование полимеров пропаргилакрилатов под влиянием перекисных инициаторов. Узб.хим.ж., 1968, № 3, с.50-52.
111. Д.Д.Ильясова, С.Ш.Рашидова. Полимеризация пропаргильных эфиров ненасыщенных кислот в растворе. Узб.хим.ж., 1973, № 3, с. 61-63.
112. С.Ш.Рашидова, М.М.Усманова. Исследование термостабильности сополимеров полиакрилонитрила, содержащих тройные $C\equiv C$ -связи. Узб.хим.ж., 1973, № 5, с. 3-5.
113. Ш.У.Абдуллаев, А.Г.Махсумов, М.Усманов. Исследование физиологической активности новых аминокетеновых эфиров сорбиновой кислоты. Доклады 1У Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Алма-Ата, т. 2, с. 500-503.
114. Ш.У.Абдуллаев, А.Г.Махсумов Синтез некоторых несимметричных диакетеновых эфиров акриловой, метакриловой кислоты. Доклады третьей республиканской научно-технической конференции по нефтехимии. Гурьев, 1974, т. I, с. 273-277.

115. М.Усманов, Ш.У.Абдуллаев, А.Г.Махсумов. Синтез и свойства мономеров на основе ендинов. Доклады 1У Всесоюзной конференции по химии ацетилена. Алма-Ата, 1972, т.1, с, 236-240.
116. Ч.Ш.Кадыров, М.Х.Халматов. Синтез германийорганических соединений на основе производных пропаргиловых эфиров. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по металлоорганической химии Уфа, 1985, ч. I. с. 128.
117. Е.С.Иванов. Ацетиленовые эфиры - эффективные ингибиторы коррозии стали. Тезисы докладов У1 Всесоюзной научной конференции по химии ацетилена. Баку, изд-во Азинефтехим. 1979, с. 19.
118. И.Н.Назаров. О механизме образования кислородных гетероциклов. Производные ацетилена. 57. Синтез гетероциклических соединений. 3. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № I, с. I07-II7.
119. И.Н.Назаров, А.И.Кузнецова. Присоединение сероводорода к диметилвинилкетону. Производные ацетилена. 58. Химия дивинил-кетонов. 10. Синтез гетероциклических соединений. 4. Изв. АН СССР, ОХН, № I, с. П8-I26.
120. И.Н.Назаров, А.Н.Елизарова. Производные ацетилена. II. Изомеризация третичных винилацетиленовых карбинолов. Изв. АН СССР, 1940, № 2, с. 223-234.
121. Гиладжов Е.Г. Синтез непредельных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов и их полимеры. Депонирование в ВИНТИ 17.05.84, № 3201-84. Деп. в сборнике "Материалы научной конференции молодых ученых по проблемам нефтехимии института нефтехимического синтеза АН СССР". Москва, 15-18 марта 1983 г. "Ин-т нефтехимсинтеза" АН СССР, 1984, с. 173-177 (РЖхим 150234 деп. 84).
122. K.Sugita, T.Kilp and J.E.Juillet. Photochemistry of ketone polymers. XII. Studies of ring-substituted phenyl isopropenyl ketones and their styrene copolymers. J.Polym.Sci., Polymer chemistry edition, 1976, v.14, p. I90I-I9I3.
123. S - K.L.Li and J.E.Juillet. Studies of photo-Pries reaction in solid poly(phenylacrylate). Macromolecules. 1977, v. 1C, no 4, p. 840-845.
124. Влияние УФ-света на непредельные эфиры фенола и их гомо-и сополимеры. Е.Г.Гиладжов, Н.П.Иванова, Н.З.Зубко, И.А.Арбузова. Тезисы 1У республиканской конференции по нефтехимии. Гурьев, 1977, с. 248.
125. Влияние УФ-света на непредельные эфиры фенола и их полимера. Е.Г.Гиладжов, Н.В.Зубко, Н.П.Иванова и И.А.Арбузова. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1978, № 4, с. 81-85.
126. Влияние УФ-излучения на свойства сополимеров метилметакрилата с фенилакрилатами. Е.Г.Гиладжов, Н.П.Иванова, Н.В.Зубко, С.К.Захаров, И.А.Арбузова. Пластические массы. 1979, № 6, с. 26-31.
127. B.Ranby and J.P.Rabek Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers. Principles and applications. L.N-Y.S.T.: A Wiley-interscience publication, John'Wiley and Sons, I975T p.406-410.

128. D.J.Carlsson and D.M.Wiles. The photooxidative degradation of polypropylene. Part I Photooxidation and phot©initiation processes. J.Macromol.Scirev.macromol.chem., 1976, C 14(1),p.65-106.
129. D.J.Garlsson and D.M.Wiles The photooxidative degradation of polypropylene. Part II Phot©stabilization mechanisms. J.Macromol.Sci.- rev. macromol.,1976,C 14(2), p.155-192.
130. Pat. PEG 2748362 GO 8F 20/56 publ. 3.05.79 Polymere substi-tuierter piperidine,inre herstellung und verwendung.Wiezer Hartmuy,Pfahter Gerhard,Mayer Norbert,Knorr Harald.
131. Каталог химических реактивов. Уфа, 1985, вып. 1У, 231 с.
132. Р.Бартошевич, В.Мечниковская-Столярчик, В.Обшондек. Методы восстановления органических соединений, перевод с польского под редакцией канд.хим.наук И.Б.Кобзаева. М., изд-во ИЛ, 1960, 406 с.
133. А.с. П83500 (СССР). Т.А.Ягудеев, Е.Гиладов и Г.М.Джакияев. Метакриловые производные ацетиленовых спиртов в качестве стабилизатора полипропилена. Оpubл. в Б.И.,1985, № 37.
- 134 А.с. П78052 (СССР). Способ получения акриловых или метакриловых эфиров бромацетиленовых спиртов» Т.А.Ягудеев, Е.Гиладов, Г.М.Джакияев, И.А.Арбузова. 1985,"Не подлежит опубликованию в открытой печати".
135. А.с. 212958 (СССР). Замещенные этинилдиметилфенилсилан в качестве мономеров для получения огнестойких полимеров. Т.А. Ягудеев, Е.Гиладов, Г.М.Джакияев, Л.М.Новичкова - от 19.03.84 "Не подлежит опубликованию в открытой печати".
136. В.Ф.Миронов, Т.К.Гар. Органические соединения германия. М., изд-во "Наука", 1967, 363 с.
137. Л.А.Козицына, Н.Б.Куплетская. Применение УФ-,ИК-,ПМР-и масс-спектрологии в органической химии. М., изд-во Московского Университета, 2-е издание, с. 84.
138. Р.Коттер, М.Мацнер. Полипиклизация. Перевод с англ.под редакцией член-корр. АН СССР В.В.Коршака. М., изд-во "Мир", 1972, 366 с.
139. И.А.Арбузова, С.А.Плоткина, О.В.Соколова. Синтез линейных моилаллиловых эфиров ненасыщенных кислот по механизму циклической полимеризации. Высокомол.соединения. 1962, т.4, № 6, с. 843-847.
140. И.А.Арбузова, С.А.Плоткина. Циклическая полимеризация диаллилового эфира малеиновой кислоты. Высокомол.соединения, 1964, т. 6, № 4, с. 663-664.
141. О структуре линейных полимеров аллиловых эфиров малеиновой кислоты. И.А.Арбузова, Е.Ф.Федорова, С.А.Плоткина, Р.М.Менкова. Высокомол. соединения. 1967, т. А9, № I, с.189-194.
142. И.А.Арбузова, К.Султанов, Л.Н.Пропп. Синтез и полимеризация аллилвинилацеталей. Высокомол.соединения. - В сб. Карбоцепные соединения. 1963, № 4, с. 136-139.
143. И.А.Арбузова, Р.Р.Костикова, Л.Н.Пропп. С полимеризации дивинилбензала. Высокомол.соединения. 1969, т. 2, № 9, с.1402-1404.

144. Полимеры эфиров муконовой кислоты. И.А.Арбузова, Р.М.Менкова, С.А.Плоткина, Е.Ф.Федорова. Высокомол.соединения, 1967, т. А9, № 8, с. 638-642.
145. С.Г.Мацюян. Синтез полимеров методом циклической полимеризации. Успехи химии. 1966 т. 35, вып. I, с. 70-92.
146. Изучение циклополимеризации замещенных дипропаргильовых эфиров под влиянием хлористого палладия в условиях гомогенного катализа. Акопян Л.А., Амбурцумян, Григорян Г.В., Мацюян С.Г. Высокомол. соединения, 1977, т. I9A, № 5, с. 1068-1072.
147. А.с. I2825I5 (СССР). Производные триэтилгермилацетиленов как наномеры для получения сополимеров по радикальному механизму Ягудеев Т.А., Дкакияев Г.М., Гиладжов Е., Леонов И.Д., Годовиков Н.Н. - Оpubл. в Б.И., 1987, № I.
148. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., изд-во ИЛ, 1963, с. 223-225.
149. Коул А.Р.Г. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами. Под ред. А.Вайсберга. М., изд-во "Химия", кн.1, 532 с.
150. Белами Л. Новые данные по инфракрасным спектрам. М., 1978, изд-во ИЛ, с. 268-278.
151. Ионин Б.Н., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., 1983, с. 221.
152. Омаров Т.Т., Агашкин О.В. Инфракрасные спектры декалонов. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1968, № 4, с. 38-45.
153. Синтезы на базе ацетилена и диацетилена гетероциклических соединений и исследование их химических превращений. И.Н.Азербайев, Т.А.Ягудеев, А.Н.Нургалиева и др. В кн.: Химия нефти и нефтехимический синтез. 1970, изд-во "Наука" КазССР, с.203-229.
154. Э.Илиел. Стереохимия соединений углерода. Перевод с англ. под ред. докт.хим.наук З.А.Потапова. М., 1965, изд-во "Мир", 460 с.
155. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963, изд-во ИЛ, с. 142-145.
156. А.М.Торопцева, К.З.Бондаренко. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Под редакцией проф. А.Ш.Николаева. Л., "Химия", 1972, 416 с.
157. Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б.Кейла, перевод с чешского под ред. д.х.н. Л.Д.Бергсона. М., 1966, изд-во "Мир", 751 с.
158. М.И.Бессонов, С.К.Захаров, Е.В.Кувшинский. Опыт характеристики механических свойств пластмасс на микрообразцах. Вестник машиностроения. 1960, № 7, с. 41-45.
159. Г.Энглитон и З.Макрае. Конденсация ацетиленовых соединений. Успехи органической химии. М., "Мир", том 4, 1966, 752 с.

160. И.Н.Назаров, С.М.Макин и А.Ф.Грапов. Гетероциклические соединения. 51. Синтетические обезболивающие вещества. XIУ.Сложные эфиры 1,2,5-триметил-4-пиперидола с функциональными группами при ацильном остатке. Аналоги промедола и изопромедола I. ЖОХ, 1957, т. 27, вып.1, с. 101-110.
161. Синтез и исследование водорастворимых полимеров на основе метакрилового эфира V -изомера 1,2,5-триметил-4-фенил-4-оксипиперидина. Е.А.Жубанов, С.А.Мошкевич, Э.И.Комбикова, К.Д. Пралиев, Ж.И.Исин. Изв. АН КазССР, серия химическая, 1988, № 2, с. 50-53.
162. Гиладжов Е.Г., Казиева Н.Б., Джакияев Г.М.О строении линейного полимера метакрилового эфира 2,2,6,6-тетраметил-4-этинил-пиперидола //Тезисы межвузовск. конф. конкурса молодых ученых и специалистов. Алма-Ата, изд. КазГУ, 1990, часть 1, стр. 148.
163. Гиладжов Е.Г., Абилхайров А.И., Шуахова А.Т. Влияние ацилирующих агентов на выход непредельных сложных эфиров третичных ацетиленовых спиртов //Тезисы межвузовск. конф. конкурса молодых ученых и специалистов. Алма-Ата, изд. КазГУ, 1990, часть 1, стр. 150.
164. Карботұйық және гетеротұйық ацетилен спирттерінің қанықпаған күрделі эфирлері Гиладжов Е.Г., Сарбаев Т.Г., Джакияев Г.М., Абилхайроа А.И. //Қазақ тілі-ғылым тілі. 2-бөлім. Алматы, 1990ж. –Б 188-189
165. Абилхайров А., Гиладжов Е.Г., Джакияев Г.М. Аминопроизводные 1-метакрил-окси-1-пропинил циклогексана как блескообразователи при блестящем никелировании печ. Казпатент, № 9334 от 6.12.94г.
166. Gilazhov E.G., Dzhakiyaev G.M.Synthesis and properties of methacrylic cyclic etehers and O, S, N-contaning heterocyclic acethylene alcohols //International journal of scientific artiles “Science and technology”, 2004, book 3, part 1, p. 102-106
167. Абилхайров А.И., Гиладжов Е.Г., Куанышев Б.И. Получение блескообразователя для блестящего никелирования //Вестник АГТУ-2008, №2, стр.134-136
168. 1-метакрилокси-1-этинилциклогексанның манних реакциясы және оның өнімдерін масс-спектрлік зерттеу А.И.Абилххайров, Г.М. Гиладжов Е.Г., Джакияев, С.Ж.Жумагалиев//Вестник АИНГ 2007, №11, С.108-112. 0,12 Т.П.Сериков,
169. Т.П.Сериков, А.И.Абилхайров, Гиладжов Е.Г. и др. Взаимо-действие ангидрида метакриловой кислоты с 1-этинилциклопен-танолом-1 и 1-этинилциклогексаноном-1 и масс-спектрометрические исследования продуктов реакции//Вестник АИНГ-2007, №11, С.108-112.
170. А.И.Абилхайров, Гиладжов Е.Г., Т.П.Сериков Жарқыратып никельдеудің жарқырауық түзгіштерін 2,2-диметил-4-метакрилокси-4-этинилтетрагидропиран негізінде синтездеу// Халықаралық ғылыми-техникалық конференцияныңбаяндамалары «Қазақстанның мұнай және газөнеркәсібінің ғылыми – техникалық және мамандармен қамтамасыз ету мәселелері» Атырау, 2008, -Б. 81-83.

171. Ги́лажов Е.Г.,Абилхайров А.И., Сериков Т.П. Циклі́ді және аце-тилен спирттерінің қанықпаған күрделі эфирлерінің синтезі VI ғы-лыми халықаралық Надиров оқуы «Мұнай мен газ кешенінің ғылыми-техникалық дамуы» Актау, – 2008, – Б. 162-164.
172. Ги́лажов Е.Г.,Абилхайров А.И., Б.И.Қуанышев 1 – Метакрил-оилокси – 1 -этинилциклопентанның қ- бутил - және бензилмер-каптандармен қосылуы //Оңтүстік Қазақстанның ғыымы мен білімі. Химия сериясы. -№3. (82) –2010. -Б.60-62.
173. Ги́лажов Е.Г., Абилхайров А.И., Ишмухамедова Н.К. Эфирқыш-кылдарды синтездеу әдістері// Сборник научных трудов междуна-род-ной научно-практической конференции посвященной 70-летию АО НИПИ «Каспиймунайгаз» «Роль научно-инжинирингового комплекса в развитии нефтегазовой промышленности». – Атырау, 2010.-С. 269-275.
174. Ги́лажов Е.Г., Абилхайров А.И., Мұхамеджанова Н.Ж. Карбо- және гетеротұйық ацетилен спирттерінің қанықпаған күрделі эфирлерін алу//Сборник научных трудов региональной научно-практической конференции, проводимой в рамках празднования 20-летия независимости Республики Казахстан – Атырау, 2011.-С. 253-256.
175. Ги́лажов Е.Г., Абилхайров А.И.,Ишмухамедова Н.К. Метакрил қышқылының эфирлерін карбо- және гетеротұйық ацетилен спирттері негізінде синтездеу//. Сборник научных трудов региональной научно-практической конференции, проводимой в рамках празднования 20-летия независимости Республики Казахстан – Атырау, 2011.-С. 257-260.
176. Ги́лажов Е.Г., Маликова Д.М., Косанов Р.П.Синтез мономеров на основе ацетиленовых спиртов// Материалы международной научно-практической конференции «Современные интеграционные приоритеты науки: от исследований до инноваций», посвященной 50-летию Западно-Казахстанского аграрно-технического университета имени Жангир хана - г.Уральск, 30 мая - 1 июня 2013 г., том 1, с.49-51
177. 1-метакрилокси-1-этинилциклогексан және 2,2-диметил-4-метакрилокси -4-этинилтетрагидропиранның бром туындыларын алу Ги́лажов Е.Г., Абилхайров А.И., Маликова Д.М., Химатова А.Р.//Материалы международного симпозиума «Современные проблемы высшего образования и науки в области химии» в КазНТУ имени К.И.Сатпаева - г.Алматы , 29 мая-1 июня 2013г., с.198-200.
178. Ги́лажов Е.Г., Абилхайров А.И.Синтез мономеров на основе циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов //Вестник КазНУ. Серия химическая, №1(65), 2012г.С. 237-241.

Краткий курс

Теоретические основы органической химии

(Совместно О.В.Панченко, Д.А.Муфтахова)

Гилязов Е.Г., Панченко О.Ю., Муфтахова Д.А. Краткий курс. Теоретические основы органической химии: Учебное пособие для вузов. - 2014. 92 с.

Введение

Органическая химия в наши дни бурно развивается. Число органических соединений ежегодно увеличивается на несколько сот тысяч. Химики открывают все новые реакции, совершенствуют уже известные методы синтеза. Быстрому развитию органической химии способствует широкое

применение новейших физических методов как для разделения сложных смесей веществ, так и для анализа органических соединений, установления их строения, изучения механизмов реакций органических соединений. На базе синтетической органической химии выросли и стали самостоятельными разделами теоретическая органическая химия(физическая органическая химия, квантовая органическая химия, стереохимия), органический анализ, биоорганическая химия и др.

Органическая химия создает теоретический фундамент для развития таких исключительно важных технологических отраслей, как нефтехимический синтез, основной органический синтез, тонкий органический синтез, промышленность полимеров, фармацевтическая промышленность и др.

В молекуле органического вещества, благодаря ее много атомности, зависимость качественных изменений от изменений количественного состава и категория взаимодействия выражаются в наиболее полном и наиболее общем виде.

Химик осуществляет превращения вещества. Инженер-технолог химической специальности делает то же, но оперирует очень большими массами вещества. Фактор массы влечет дополнительные проблемы – не только технического, но и теоретического характера, так как для превращения больших масс вещества, помимо соответствующих аппаратов, нужно понимание усложненных условий.

Творческие возможности инженера-технолога зависят от знания механизма зарождения свойств вещества, от умения предвидеть химические следствия проявления особенностей функциональных групп в определенных условиях и т.п. Для развития этих качеств, владение фактическим материалом курса органической химии необходимо, но недостаточно. Требуется последовательное раскрытие зависимости свойств вещества от функционального состава его молекулы и от взаимодействия функциональных групп. Это составляет содержание теоретической органической химии.

Учебное пособие «Краткий курс. Теоретические основы органической химии», предназначен для студентов специальности 5В072100 - «Химическая технология органических веществ», с целью освещения некоторых общих вопросов теории строения органических соединений и их реакционной способности, т.е. учения о соединении атомов в молекуле, о взаимности влияния атомов в молекуле и о протекании реакций.

Тема 1 Развитие теоретических представлений органической химии

Предмет «Теоретические основы органической химии». Теория радикалов. Теория типов. Унитарная теория. Теория строения. Стереохимия.

Теоретическими основами органической химии являются теория строения органических соединений и теория реакционной способности, т. е. учение о соединении атомов в молекуле, о взаимном влиянии атомов в молекуле и о протекании реакций. Критериями ценности теории являются:

- а) способность систематизировать имеющийся фактический материал;
- б) способность объяснить природу той силы, которая удерживает атомы в молекуле (природу химической связи);
- в) способность объяснить протекающие химические процессы, физические и химические свойства веществ;
- г) возможность предсказания новых химических реакций, новых типов соединений и т.д.

Теории строения органических соединений

Теория радикалов. Исторически первой в органической химии была теория радикалов. В создании этой теории важную роль сыграла электрохимическая теория химической связи И. Берцелиуса, господствовавшая в то время в неорганической химии. Согласно этой теории («дуалистическая теория») все соединения образуются из противоположно заряженных частиц (элементов) в результате сил электростатического притяжения. В органических соединениях роль таких заряженных частиц играют не только атомы, но и целые группировки атомов, названные радикалами. Принималось, что радикалы в органической химии соответствуют элементам в неорганической химии и способны переходить в химических реакциях от одного соединения к другому в неизменном виде. Первым таким радикалом был бензоил, обнаруженный в бензойной кислоте, бензоилхлориде и бензальдегиде (Ю. Либих, Ф. Вёлер). Теория радикалов дала некоторую основу для систематизации соединений, в некоторых случаях удалось объяснить свойства соединений. Теория имела некоторую силу предвидения — можно было предсказать существование соединений, содержащих до тех пор неизвестные комбинации радикалов.

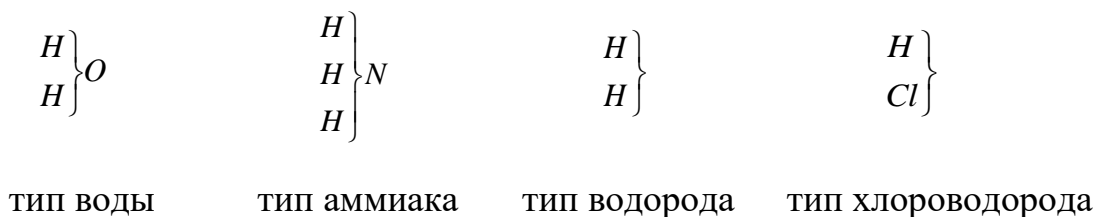
Но вскоре догма о неизменяемости радикалов потерпела поражение. Ж. Дюма показал, что водородные атомы в органических соединениях легко могут быть замещены атомами хлора (явление металеписии). Так возникло необъяснимое в рамках теории радикалов противоречие: как положительный водородный атом может быть замещен отрицательным атомом хлора.

Теория типов. Теория типов была построена Ж. Дюма на руинах радикальной теории с сохранением понятия о группировках атомов - радикалах. Предлагалось классифицировать органические соединения по типам. Например, уксусная и хлоруксусная кислоты принадлежат к одному

типу. Эта теория заложила основу для новых химических поисков — синтеза новых соединений одного типа. Так, А. Гофман и А. Вюрц, исходя из типа аммиака, впервые синтезировали аналоги аммиака — амины:

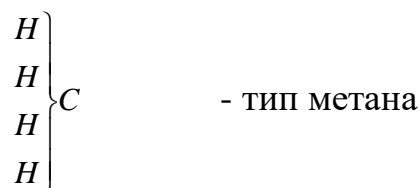


Унитарная теория. Теорию типов дополнила унитарная теория. Эту теорию создали Ш. Жерар и О. Лоран в 50-е годы XIX в. и назвали ее унитарной в противоположность дуалистической теории Берцелиуса. В основе унитарной теории лежит принцип замещения. Все органические соединения могут быть образованы из определенных типов при замещении водородных атомов органическими (углеводородными) группировками — радикалами. Основными типами являлись:



При помощи унитарной теории были предсказаны и синтезированы новые классы соединений, например ангидриды кислот, многоатомные спирты. Эта теория отрицала любую возможность познания расположения атомов в молекуле. Она не была в состоянии объяснить некоторые явления изомерии, например существование двух углеводородов с формулой C_4H_{10} . Такая изомерия называлась «тонкой изомерией».

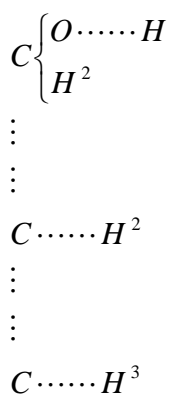
Теория строения. В ходе развития органической химии синтезировались все новые и новые соединения, описание которых не было под силу унитарной теории. На основе работ Франкланда появилось понятие о валентности элементов, т. е. способности химических элементов присоединять только определенное число атомов других элементов. А. Кекуле первым выдвинул принцип четырехвалентности углерода и доказал, что углеродные атомы способны соединяться между собой и образовывать длинные цепи. А. Кекуле предложил новый тип соединений — тип метана.



В конце 50-х годов XIX в. в органической химии уже узаконились некоторые принципы: в реакциях различные группировки могут переходить

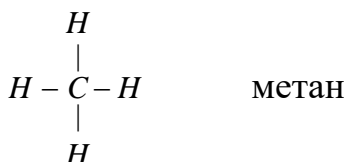
от одного соединения к другому, существует возможность замещения одного атома другим, атомы могут соединяться между собой только в строго определенных пропорциях. Но не было ясности в том, существует ли какая-то взаимосвязь между составом соединения и его химическими свойствами, существует ли определенная последовательность соединения атомов в молекуле.

В конце этого периода были сделаны попытки изображать в формулах последовательность соединения атомов в молекулах. Первым такие графические формулы предложил А. Купер. Примером может служить приведенная здесь формула пропилового спирта по А. Куперу.



19 сентября 1861 г. на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в Шпейере русский химик А. М. Бутлеров докладывал о новых воззрениях в органической химии. Он выдвинул новое понятие — структура, которое отражало последовательность строения атомов в молекуле. Так родилась структурная теория, или теория химического строения.

Для изображения последовательности соединения атомов в молекуле Бутлеров предложил использовать черточки между атомами. Примером может служить изображение формулы метана:



Правильность теории строения А. М. Бутлеров неопровержимо доказал, синтезировав три изомера углеводорода C_5H_{12} , которые были им теоретически предсказаны.

Теория строения состоит из следующих положений:

1. В молекулах веществ существует строгая последовательность химического связывания атомов, которая называется химической структурой (строением).

2. Химические свойства вещества определяются природой элементарных составных частей, их количеством и химическим строением.

3. Если у веществ с одинаковым составом и молекулярной массой различное строение, возникает явление изомерии.

4. Так как в конкретных реакциях изменяются только некоторые части молекулы, то исследование строения продукта реакции помогает определить строение исходной молекулы.

5. Химическая природа (реакционная способность) отдельных атомов молекулы меняется в зависимости от окружения, т. е. от того, с какими атомами других элементов они соединены.

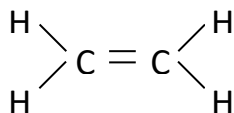
Теория Бутлерова дает принципиальную возможность познания геометрии молекулы (микроскопических свойств) через познание химических свойств (макроскопических свойств). Основные положения теории строения сохраняют свое значение и в наши дни.

Структурные формулы в руках химиков стали мощным оружием. Они позволяют делать выводы о химических свойствах соединений, дают возможность систематизировать огромный материал органической химии, предсказать существование неисчислимого количества новых соединений.

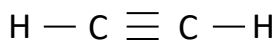
Но оказалось, что не все могла объяснить и теория строения. Много сложностей возникло с выделенными из каменноугольной смолы бензолом C_6H_6 и его гомологами, с так называемыми ненасыщенными соединениями — этиленом, ацетиленом и др. Как изобразить их строение? Не было ясности и с пространственным строением молекул органических соединений.

Здесь уместно привести высказывание А.М. Бутлерова, которое верно на любом этапе развития науки: «Факты, которые не могут быть объяснены существующими теориями, наиболее ценны для науки. При изучении именно этих фактов ожидается прогресс науки в ближайшем будущем».

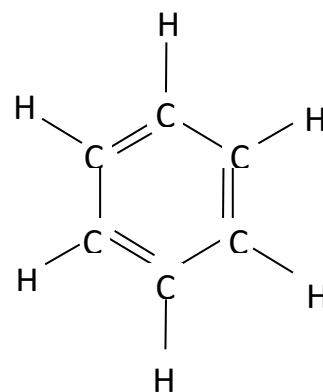
Было предложено соединения типа этилена писать с двойной связью, соединения типа ацетилена — с тройной. Для соединения типа бензола А. Кекуле написал структуру с шестичленным циклом и тремя двойными связями:



Этилен



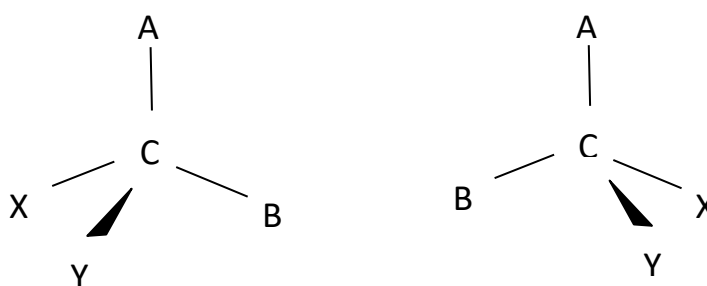
Ацетилен



Бензол

Я. Вант-Гофф и независимо от него Ж. Ле Бель в 1874 г. выдвинули гипотезу о пространственной конфигурации насыщенного углеродного атома — тетраэдрическом расположении заместителей. Понятие об асимметричном углеродном атоме и оптической изомерии (зеркальной изомерии) дало возможность объяснить существование изомерных оптически активных веществ с противоположным углом вращения.

Если у насыщенного углеродного атома находятся четыре различных заместителя (асимметрический углеродный атом), то возможно двойное расположение этих заместителей в пространстве, причем оба изомера различаются между собой как зеркальные изображения (зеркальные изомеры, энантиомеры).



Энантиомеры

Несмотря на резкие нападки со стороны ряда ведущих химиков того времени, гипотеза была принята и легла в основу нового направления теоретической химии — стереохимии.

Однако на вопрос, почему атомы держатся вместе в молекуле и почему молекулы имеют определенное пространственное строение, никто не мог дать ответа. Успех в изучении природы химической связи был достигнут только после открытия строения атома и создания электронной теории химической связи.

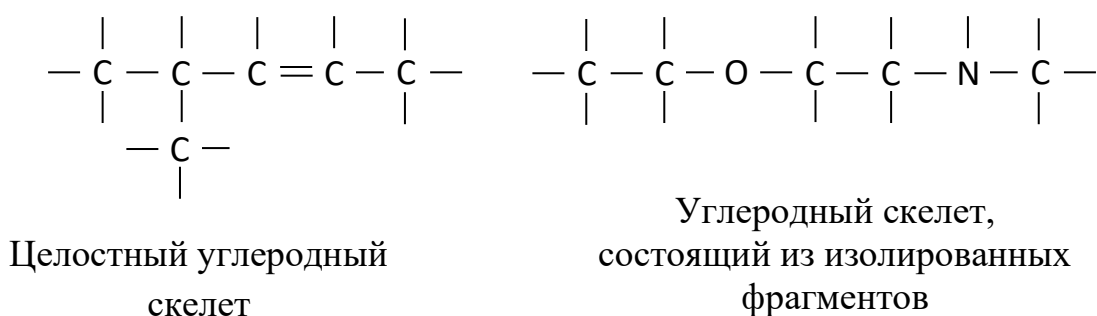
Вопросы для самопроверки:

1. Объясните сущность теории радикалов?
2. Объясните сущность теории типов?
3. Объясните сущность унитарной теории?
4. Как родилась теория строения и из каких основных положений состоит теория строения А.М. Бутлерова?

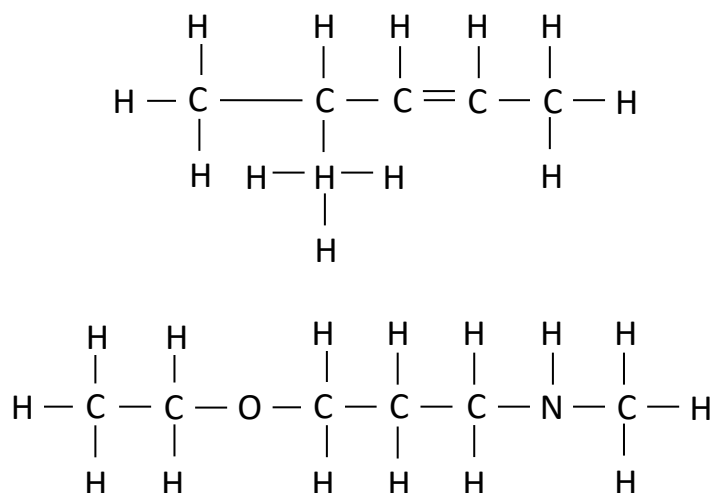
Тема 2 Отражение главных структурных особенностей классическими структурными формулами. Явления изомерии в органической химии

Углеводородный скелет целостный и из изолированных фрагментов. Четырехвалентность углерода. Правила написания структурных и упрощенных формул органических молекул. Изомерия – углеродного скелета, положения гетероатома в цепи, положения, геометрическая (цис-, транс).

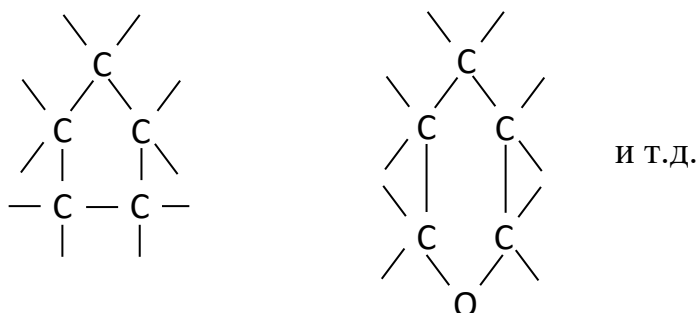
Основу любого органического соединения составляет его углеродный скелет. Он может быть либо целостным, либо состоять из нескольких изолированных друг от друга частей, связанных посредством атомов других элементов



Все углеродные атомы скелета должны быть четырехвалентны (за исключением редких случаев, когда встречается так называемый двухвалентный углерод). Валентности, не использованные при составлении углеродного скелета, необходимо «насытить» за счет валентностей других атомов так, чтобы не оставалось свободных валентностей. Это проще всего сделать, добавляя соответствующее число атомов водорода, однако возможны самые различные варианты.

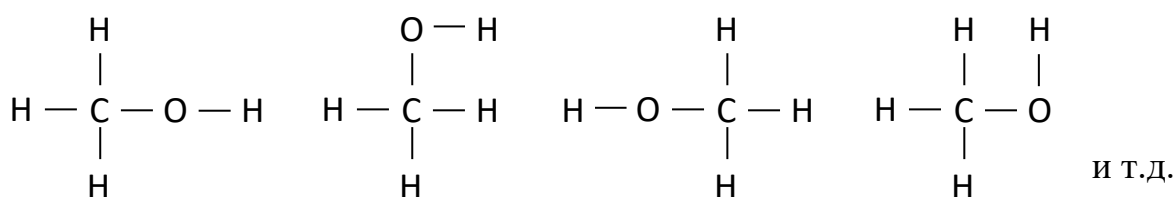


Концы углеродного скелета могут оставаться свободными, или же они могут быть связаны друг с другом либо непосредственно, либо через атом (или атомы) какого-либо другого элемента так, что возникает циклическое образование

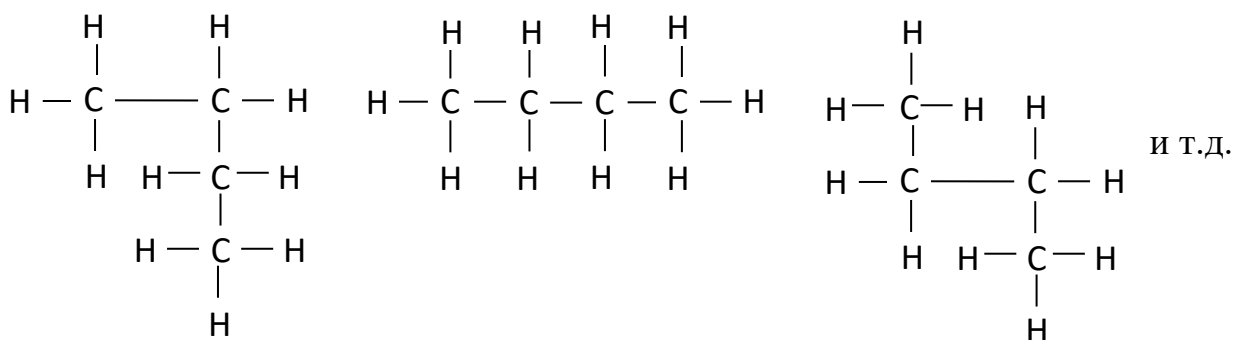


При написании структурных формул следует помнить об идентичности валентностей одинаковой кратности одного и того же атома и иметь в виду, что индивидуальность молекулы, не содержащей двойных связей, определяется только последовательностью атомов. Фактический смысл этого заключается в том, что допустимо относительное вращение двух частей молекулы, связанных одиночной связью, без нарушения химической индивидуальности соответствующего соединения. Кроме того, одна и та же последовательность связей или атомов может быть изображена разными способами. Приведем несколько примеров разной записи структурной формулы для одного и того же соединения:

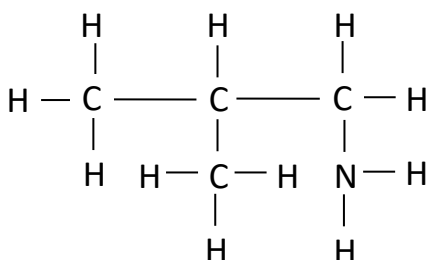
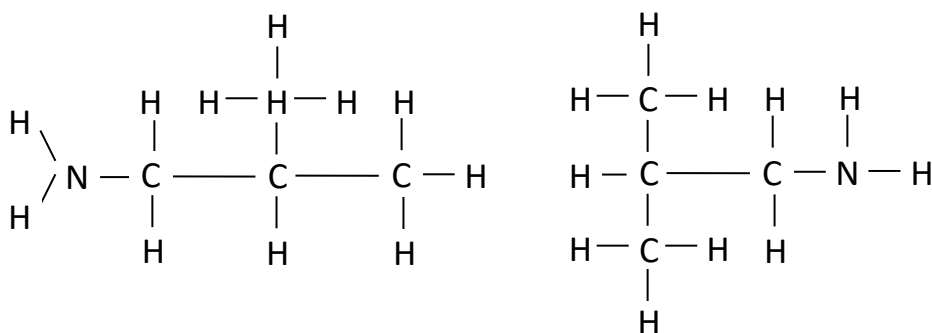
а) метанол



б) бутан

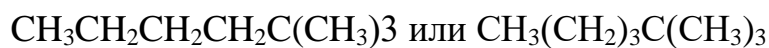


в) изобутиламин

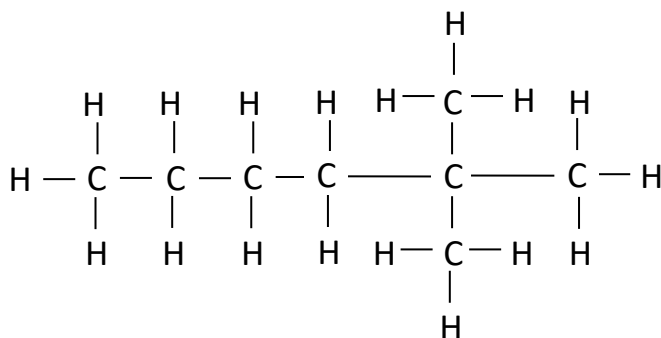


и т.д.

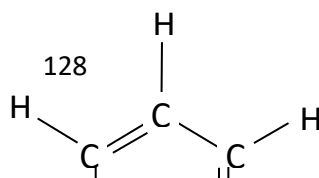
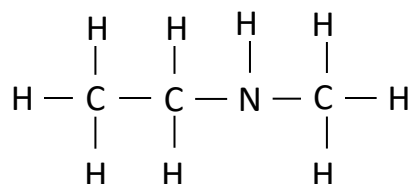
Обычно структурные формулы записываются более схематично с использованием различных упрощений, например

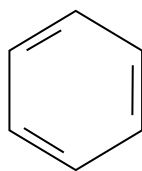


вместо

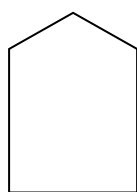


вместо

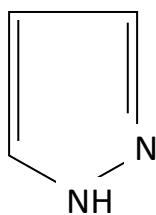
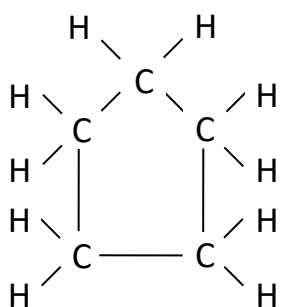




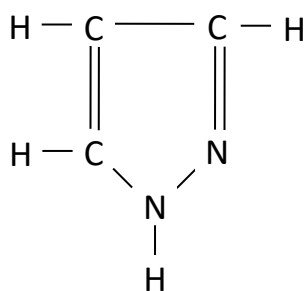
ВМЕСТО



ВМЕСТО



ВМЕСТО

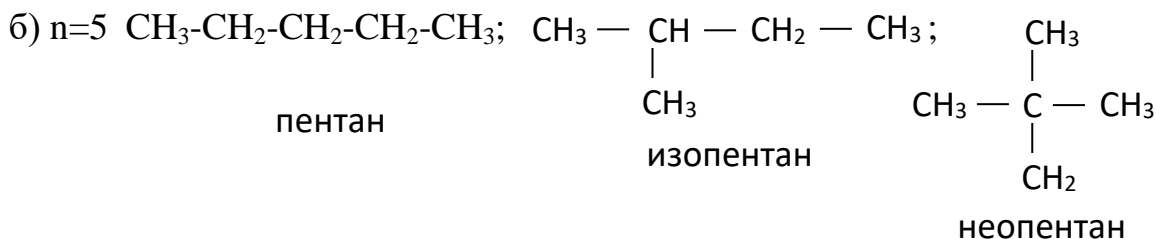


Однако при таком упрощении необходимо следить, чтобы не пропадала специфичность изображаемой структуры.

Явления изомерии в органической химии

Изомерия обусловлена различиями химического строения молекул одного и того же состава. Некоторые разновидности изомерии автоматически вытекают из возможности построения **НЕСКОЛЬКИХ** структурных формул, исходя из какого-то заданного набора атомов различных элементов.

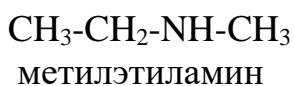
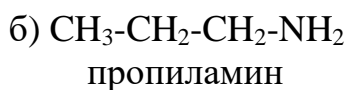
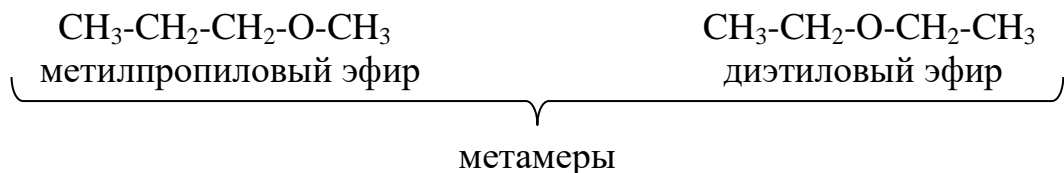
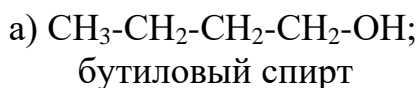
a) n=4 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$; $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 бутан изобута



n	Количество изомеров
4	2
5	3
6	5
7	9
15	4 347
40	62 391 178 805 831

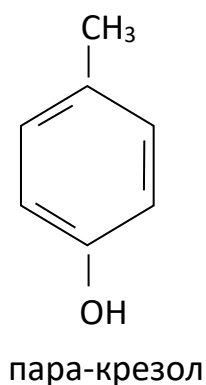
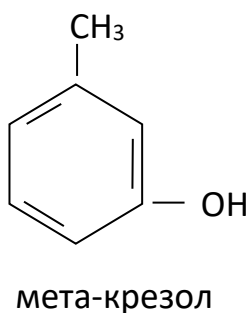
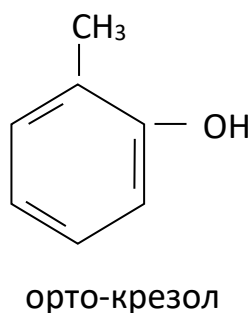
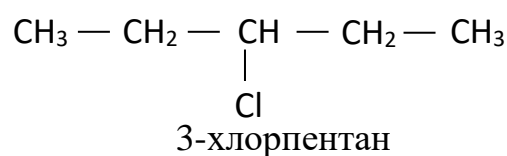
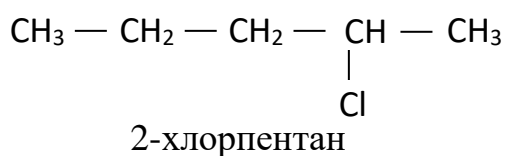
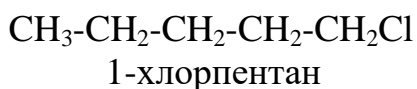
130

получены перераспределением атомов углерода, расположенных в различных фрагментах. Изомерами такого типа являются, например, следующие соединения:



В пределах одного и того же класса соединений такая изомерия называется *метамерией*.

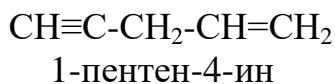
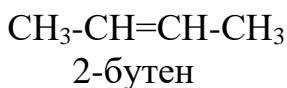
3. Изомерия положения. Атомы или группировки атомов (функциональные группы), не входящие в состав углеродного скелета, могут быть соединены с различными углеродными атомами углеродного скелета. Такая изомерия положения иллюстрируется следующими примерами:



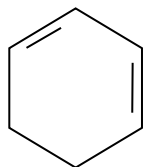
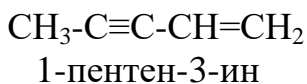
К рассматриваемому типу изомерии можно отнести также изомерию, вызванную различным положением двойных или тройных связей в углеродном скелете



и

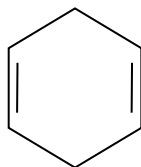


и



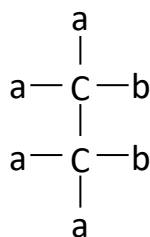
1,3-циклогексадиен

и

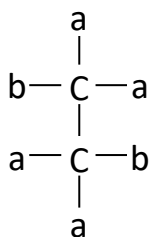


1,4-циклогексадиен

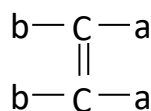
4. Геометрическая изомерия. Приведенные плоскостные атомные модели правильно отражают пространственное расположение атомов, непосредственно примыкающих к углеродным атомам, связанным друг с другом двойной связью. Для этого достаточно принять, что вращение вокруг двойной связи невозможно, в противоположность допустимости такого вращения вокруг одиночной связи. Исходя из этого положения, соединения типа



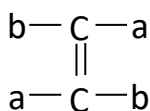
и



где а и b — отличающиеся друг от друга структурные фрагменты, нельзя назвать изомерами — они полностью идентичны, поскольку второе можно получить из первого путем поворота на 180° вокруг одиночной связи между атомами углерода. В отличие от этого соединения



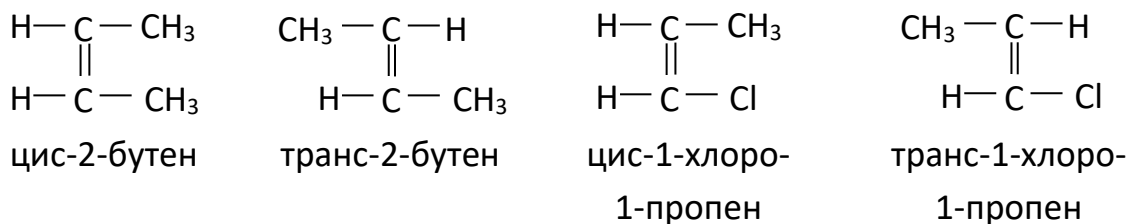
и



типа в которых вращение вокруг двойной связи невозможно, не идентичны и, следовательно, являются изомерами. Такая изомерия называется геометрической. Геометрическая изомерия возможна только при условии,

что с каждым из углеродных атомов, образующих двойную связь, связаны два различных структурных фрагмента.

В приведенных примерах можно различить цис- и транс-изомеры. Первый соответствует расположению структурных фрагментов, отличных от атомов водорода, «по одну сторону» от оси двойной связи, например



Однако в общем случае невозможно отнести один из геометрических изомеров к цис-, а другой к транс-форме, пользуясь при этом какими-либо абсолютными формальными критериями. Таково положение в случае, например, двух изомерных 1-хлоро-1-бromo-1-пропенов



В таких случаях смысл приставок цис- и транс- может быть только условным. Тем не менее относительное цис- или транс-расположение фрагментов, связанных с разными углеродными атомами, соединенными двойной связью, абсолютно.

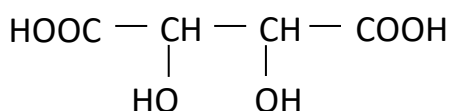
Вопросы для самопроверки:

1. Каковы правила написания структурных и упрощенных формул молекул органических соединений? Приведите примеры.
2. Дайте определение термина «изомерия» и объясните изомерию углеродного скелета с приведением примеров.
3. Объясните изомерию, связанную с положением гетероатома в цепи, приведите примеры.
4. Объясните изомерию положения, приведите примеры.
5. Объясните геометрическую изомерию, приведите примеры.

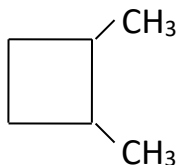
Тема 3 Стереизомерия и стереохимическая гипотеза

Сtereохимическая гипотеза Вант-Гоффа. Плоскость и центр симметрии. Оптическая активность. Оптические изомеры. Асимметрический атом углерода. Диастереоизомерия. Мезо-форма

Исчерпываются возможности применения классических плоскостных атомных моделей для объяснения различных типов изомерии. В то же время существуют другие типы, которые не могут быть объяснены плоскостными моделями. Так, например, существует три различных индивидуальных соединения, отвечающих структурной формуле



тогда как плоскостные модели допускают существование только одного соединения такого строения. Соединений, отвечающих формуле



2,2-диметилциклобутан

также существует не одно, а три.

Попытки объяснить это явление привели к возникновению так называемой стереохимической гипотезы (Вант-Гофф). В основу этой гипотезы положено представление о молекулах как о пространственных образованиях. Согласно стереохимической гипотезе, явления изомерии, не объяснимые исходя из плоскостных атомных моделей, обусловлены различными вариантами взаимного пространственного расположения атомов или структурных фрагментов при одной и той же последовательности атомов и химических связей между ними.

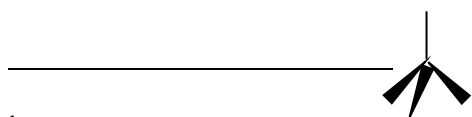
В основе стереохимической гипотезы лежит представление, о симметрии молекул: как любые трехмерные образования, молекулы могут обладать плоскостью и центром симметрии. Известно, что все объекты, обладающие одним из этих элементов симметрии, тождественны со своими зеркальными отражениями. Иначе обстоит дело с объектами, лишенными плоскости и центра симметрии — они не идентичны со своими зеркальными отражениями. Простейшим примером могут служить правая и левая рука, являющиеся зеркальными отражениями друг друга: они не совместимы в пространстве при любом способе наложения их друг на друга.

Известно, что кристаллы, не обладающие указанными элементами симметрии, могут существовать в двух так называемых энантиоморфных формах, относящихся друг к другу как объект к своему зеркальному отражению. Такие кристаллы обладают специфической способностью вращать плоскость поляризации света, причем энантиоморфные формы характеризуются равным по абсолютному значению, но противоположным по знаку удельным вращением. Примером могут служить кристаллы правовращающего и левовращающего кварца.

Свойством вращать плоскость поляризации света обладают также некоторые органические соединения, называемые оптически активными. Причем для каждого оптически активного соединения существует так называемый оптический антипод, во всех остальных отношениях с ним идентичный, за исключением знака вращения плоскости поляризации. Органические соединения сохраняют оптическую активность и в жидком состоянии, и в растворе. Из этого следует, что рассматриваемое явление обусловлено только строением молекул.

Существование оптической изомерии может быть объяснено, по аналогии с энантиоморфностью кристаллов, исходя из понятия о пространственной симметрии молекул. Молекулы, для которых отсутствуют плоскость и центр симметрии (так называемые асимметричные молекулы), могут существовать в виде двух форм, относящихся друг к другу как объект к своему зеркальному отражению. Причем абсолютное значение удельного молярного вращения¹ для них одно и то же. Эти формы и являются оптическими (или зеркальными) изомерами.

Хотя молекулярную симметрию следует считать наиболее общим критерием наличия или отсутствия оптической изомерии, на практике им нельзя пользоваться без конкретных пространственных представлений о строении молекул. В качестве дополнения к классическому варианту теории химического строения была введена тетраэдрическая модель атома углерода (рис. 1). Согласно этой модели, валентные связи атома углерода расположены в пространстве таким образом, чтобы достигалась наибольшая симметрия, т. е. если атом углерода поместить в центр правильного тетраэдра, то связи будут направлены к углам тетраэдра.



¹ Удельное молярное вращение α_D^0 определяется соотношением $\alpha_D^0 = \frac{\alpha_D}{Cl}$, где C — концентрация оптически активного вещества, моль/л; l — толщина слоя вещества или его раствора, α_D — экспериментальное значение угла вращения плоскости поляризации для D-линии — линии натрия.

или

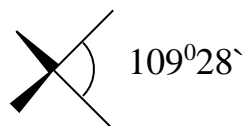


Рисунок 1. Пространственное расположение связей в тетраэдрической модели атома углерода

Если тетраэдрический атом углерода связан с двумя (или большим количеством) одинаковыми структурными фрагментами, то молекула обладает плоскостью симметрии (рис. 2).

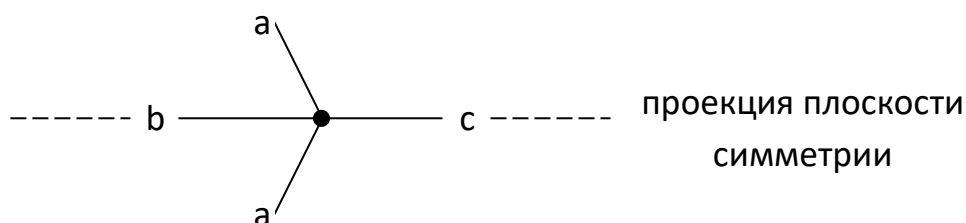


Рисунок 2. Наличие плоскости симметрии в молекуле $Csba_2$, где тетраэдрический атом углерода связан с двумя одинаковыми группами a

Следовательно, она тождественна своему зеркальному отражению и в этом случае оптическая изомерия невозможна. Если же тетраэдрический атом углерода связан с четырьмя различными фрагментами, то такая молекула асимметрична и не совпадает со своим зеркальным отражением, что приводит к появлению оптических антиподов.

Тетраэдрическая модель позволяет объяснить также стереоизомерию в циклических молекулах.

Рассмотрим теперь разные варианты стереоизомерии более детально.

Оптическая изомерия. Тетраэдрический атом углерода, связанный с четырьмя различными структурными фрагментами (заместителями), называется асимметрическим атомом углерода или асимметрическим центром. Молекулы, в состав которых входит такой атом углерода, могут существовать в двух конфигурациях, являющихся оптическими изомерами (антиподами) (рис. 3). Одна из них называется правовращающей, а другая — левовращающей формой. Они обозначаются соответственно буквами d и l (от лат. *dexter* и *laevus*).

Кроме этого, в основном в химии сахаров используются знаки D и L для обозначения так называемых абсолютных конфигураций. Однако D -форма не всегда является правовращающей, а L -форма — левовращающей, поэтому направление вращения плоскости поляризации света вправо или влево указывается соответственно знаком $+$ или $-$.

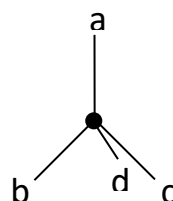
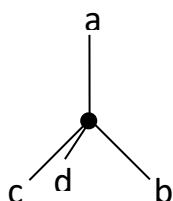
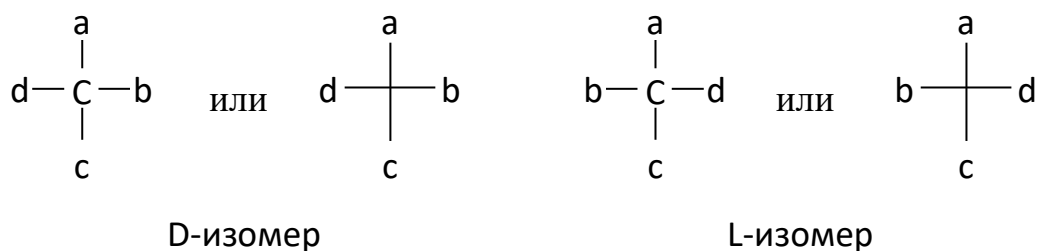


Рисунок 3. Схема пространственного расположения атомов в молекулах оптических антиподов. Молекула типа Cabcd не совмещается со своим зеркальным отражением

Эквимолекулярная смесь оптических антиподов обозначается d, l (D, L) и называется рацематом. Превращение одного из антиподов в рацемат называется рацемизацией. Поскольку рацемат представляет собой смесь двух различных соединений, то помимо отсутствия оптической активности (вследствие компенсации вращения, вызванного D - и L -формами) его свойства не всегда совпадают со свойствами индивидуальных антиподов.

Для изображения оптических изомеров в виде плоскостных структурных формул необходимо придерживаться определенных формальных правил.

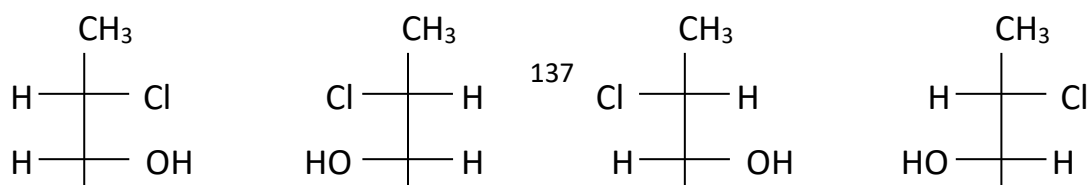
Структурная формула записывается так, чтобы два заместителя, связанных с асимметрическим атомом углерода, располагались вертикально (a и c), а оставшиеся два — горизонтально (b и d). При этом предполагается, что асимметрический атом углерода расположен в плоскости изображения, заместители a и c — за плоскостью, а заместители b и d — перед ней:



Такие структурные формулы, представляющие собой проекции пространственных моделей на плоскость изображения, согласно правилам, Нельзя ни «вынимать» из этой плоскости, ни поворачивать в ней вокруг оси на 90° , но поворот на 180° разрешается.

Таким образом, оптическая изомерия и другие явления, связанные с молекулярной асимметрией, могут быть отображены и исследованы в знаковой системе классических плоскостных структурных формул.

Диастереоизомерия. Если число асимметрических атомов углерода больше одного, то возрастает и количество возможных стереоизомеров. Рассмотрим сначала случай двух асимметрических центров на примере следующих конкретных структур:



I (D-)

II (L-)

III (D-)

IV (L-)

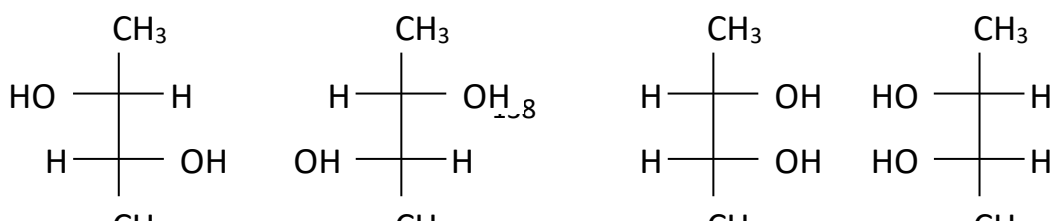
Эти формулы написаны в соответствии с изложенным выше правилом: верхний и нижний заместители (группы CH_3 —) расположены позади плоскости изображения, заместители же, расположенные справа и слева от асимметрических углеродных атомов, находятся впереди этой плоскости.

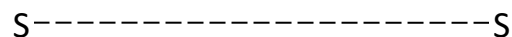
Если в молекуле имеется только один асимметрический атом углерода, то при перемене местами двух заместителей (например, b и dv предыдущей схеме), связанных с асимметрическим углеродным атомом, происходит превращение оптического изомера в его антипод. Такой обмен местами заместителей называется обращением или инверсией конфигурации соответствующего центра асимметрии.

Для получения оптического антипода соединения с несколькими асимметрическими атомами углерода необходимо произвести обращение конфигурации всех центров асимметрии, имеющих в данной молекуле (сравните структуры I и II или III и IV). Если же такое обращение конфигурации осуществить не при всех центрах асимметрии, то оптический антипод исходного соединения не возникает, хотя и образуется изомерное с ним соединение. Такие изомеры, характеризующиеся наличием одинаковых асимметрических центров, но отличающиеся конфигурациями у некоторых, но не у всех этих центров, называются диастереоизомерами, а соответствующая изомерия — диастереоизомерией.

В случае двух центров асимметрии возможны две пары оптических антиподов, причем диастереоизомерны представители из разных пар. В рассматриваемом примере соединениям I и II диастереоизомерны соединения III и IV.

В частном случае, когда оба асимметрических атома углерода связаны с идентичными наборами заместителей





I a (D-)

II a (L-)

III a

IV a

└────────── мезо-форма ─────────┘

варианты IIIa и IVa оказываются идентичными. Это связано с наличием в молекуле плоскости симметрии *s*. К такому же выводу можно прийти, вращая формулу IIIa или IVa в плоскости изображения на 180°.

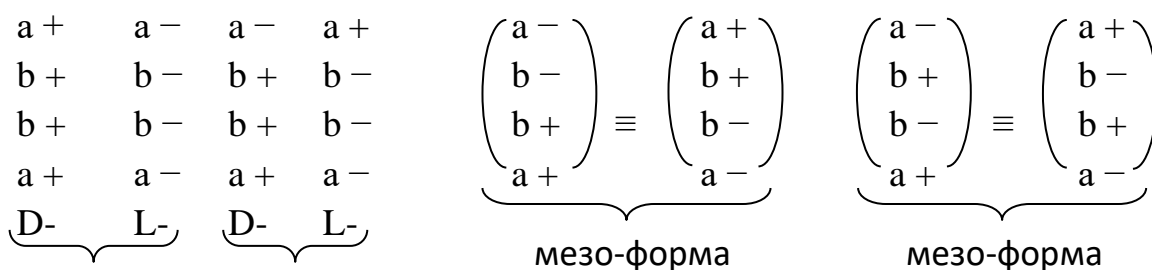
Следовательно, в этом случае мы имеем дело с одной парой оптических изомеров (Ia и IIa) и с диастереоизомерной с ними так называемой мезо-формой.

Пользуясь понятиями конфигурации асимметрического центра и ее обращения, можно построить упрощенные формальные модели, легко позволяющие найти количество диастереоизомеров в случае любого числа центров асимметрии. Для этого каждый тип (набор соответствующих заместителей) асимметрического центра кодируется латинской буквой, а две конфигурации, возможные для такого типа, — знаками + и —. Возможные варианты молекул с четырьмя, например, различными центрами асимметрии изобразятся тогда следующим образом:

a +	a —	a —	a +	a +	a —	a +	a —
b +	b —	b +	b —	b —	b +	b +	b —
c +	c —	c +	c —	c +	c —	c —	c +
d +	d —	d +	d —	d +	d —	d +	d —
D-	L-	D-	L-	D-	L-	D-	L-
I		II		III		IV	

a —	a +	a —	a +	a —	a +	a —	a +
b —	b +	b +	b —	b +	b —	b —	b +
c +	c —	c —	c +	c +	c —	c —	c +
d +	d —	d +	d —	d —	d +	d +	d —
D-	L-	D-	L-	D-	L-	D-	L-
V		VI		VII		VIII	

В данном случае имеется восемь пар оптических антиподов, причем представители каждой из таких пар диастереоизомерны со всеми соединениями из остальных пар. Легко показать, что общее количество стереоизомеров для соединения с n различными центрами асимметрии равно 2^n . При наличии идентичных центров асимметрии часть этих пар вырождается в мезо-формы, обладающие плоскостью симметрии. Обнаружить мезо-формы легко путем поворота соответствующих схем на 180° в плоскости изображения. Например, для четырех асимметрических центров, попарно идентичных, мы имеем



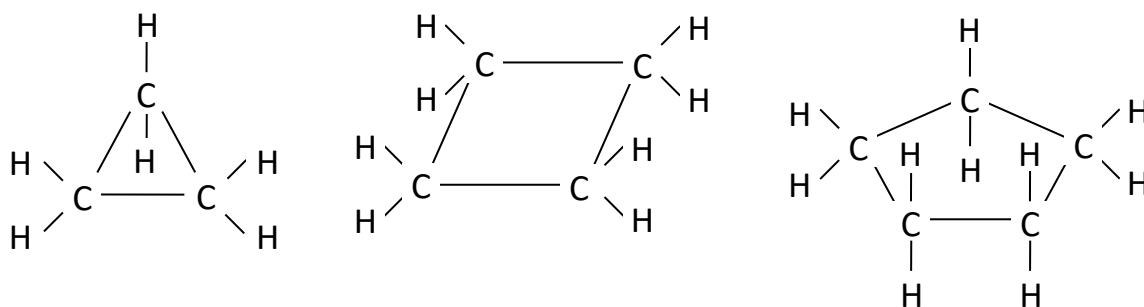
и т.д.

Принадлежность к D- или L-ряду определяется конфигурацией одного из центров асимметрии – ключевого. В приведенных формальных схемах ключевым считается самый нижний, конфигурация (+ или -) которого определяет принадлежность данного соединения к D- или L-ряду. Более конкретно правила установления принадлежности к одному из этих рядов будут изложены при рассмотрении классификации и номенклатуры моносахаридов.

Стереоизомерия в циклических системах. Тетраэдрическая модель атома углерода характеризуется углом между направлениями двух химических связей (валентным углом), равным $109^\circ 24'$. Если требовать хотя бы приближенной неизменности этого угла, то циклы, состоящие из трех и четырех атомов углерода, оказались бы невозможными. Поскольку эксперимент говорит об обратном, то для трех- и четырехчленных циклов приходится допустить существование «аномальных» значений валентных углов. Чтобы привести это допущение в согласие с тетраэдрической моделью, вводится дополнительный постулат о возможности искажения нормальных значений валентных углов в таких системах путем «напряжения» или «изгибания» связей в исходной тетраэдрической модели. Кстати, если попытаться использовать эту модель при изображении двойных

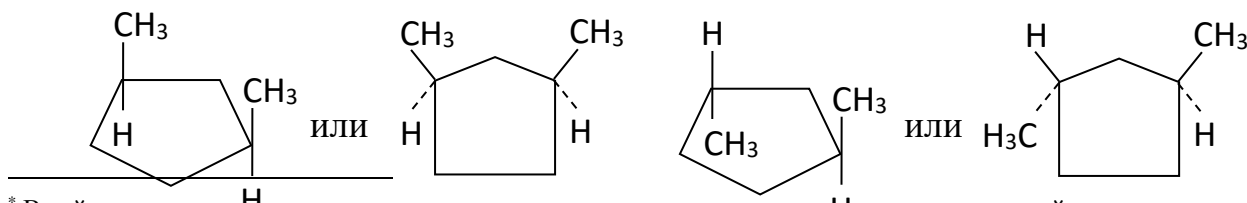
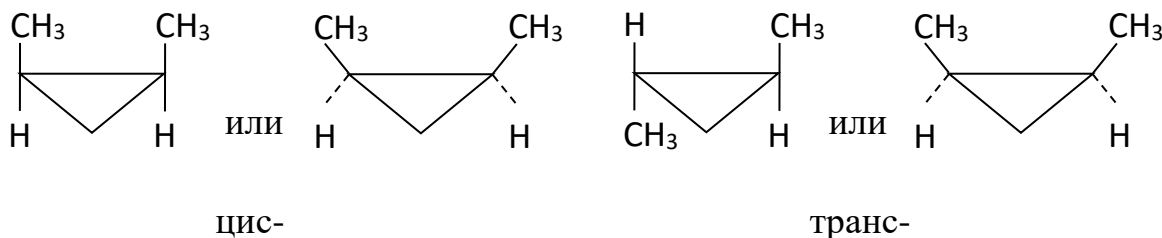
и тройных связей, то приходится, допустить еще большие искажения валентных углов.

Принимая постулат об искажении валентных углов, но сохраняя в остальном тетраэдрическую модель, мы приходим к следующим представлениям о пространственном строении циклических систем. У трех-, четырех- и пятичленных циклов все атомы углерода, входящие в цикл, расположены в одной плоскости*. Если оставшиеся валентности этих атомов углерода насыщены только атомами водорода, то ровно половина из последних расположена по одну сторону плоскости цикла, а оставшаяся половина — по другую сторону. Это может быть изображено так называемыми перспективными формулами



Начиная с шестичленного, атомы цикла уже не расположены в одной плоскости, но при условии не слишком большого увеличения числа звеньев деление водородных атомов на «верхние» и «нижние» сохраняется.

Благодаря такому делению заместителей, связанных с углеродными атомами цикла, на две группы возникают возможности для стереоизомерии. Заместители, расположенные по одну сторону от цикла, считаются находящимися в цис-положении относительно друг друга. При расположении заместителей по разные стороны от цикла их взаимное расположение обозначается приставкой транс-

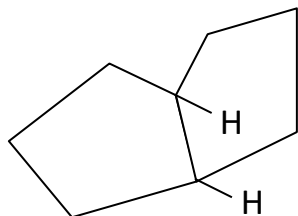


* В действительности атомы четырех- и пятичленных циклов не расположены точно в одной плоскости. Однако при рассмотрении вопросов изомерии этим можно пренебречь.

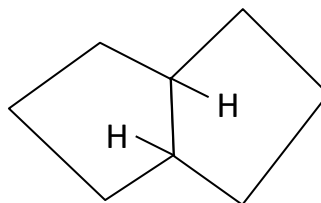
цис-

транс-

Если несколько циклов обладают общими углеродными атомами, то и они могут быть связаны (конденсированы) друг с другом согласно схеме цис- или транс-, например



цис-



транс-

Рассматривая стереоизмерию циклических систем, нельзя забывать о возможности оптической изомерии, поскольку асимметрическими могут быть также атомы углерода, входящие в состав цикла. В случае циклических систем часто удобнее непосредственно пользоваться критерием наличия или отсутствия молекулярной симметрии. Во всех приведенных примерах цис-формы обладают плоскостью симметрии и поэтому соответствуют мезо-формам. Транс-формы, наоборот, не обладают элементами симметрии и должны быть представлены каждый двумя оптическими антиподами.

Вопросы для самопроверки:

1. Объясните сущность стереохимической гипотезы Вант-Гоффа.
2. Объясните сущность оптической изомерии.
3. Дайте характеристику рацемата, рацемизации оптических изомеров.
4. Объясните сущность диастеизмерии на примерах.

Тема 4 Электронные представления о строении атомов углерода и водорода и кратных углерод-углеродных связях

Квантовые числа n , l , m , s . Распределение электронов в атомах водорода, кислорода и углерода. σ - и π -связи. sp^3 , sp^2 , sp -гибридизация в молекулах алканов и в непредельных соединениях

Основой структуры - скелетом молекулы всякого органического вещества служат цепи углеродных атомов. Местоположение углерода в IV группе периодической системы элементов показывает, что в его свойствах совмещаются признаки и металлов, и металлоидов.

Из квантовой химии известно, что электроны в атоме располагаются преимущественно, на некоторых определенных (стационарных) орбитах, отличающихся запасом энергии. Положение электрона на орбите не может быть точно определено. Квантовая химия позволяет определить только вероятность пребывания электрона в определенном положении относительно ядра, так называемую плотность "электронного облака".

Каждое возможное состояние электрона в атоме характеризуется 4-мя квантовыми числами: n , l , m , s .

n - главное квантовое число в основном определяет энергию электрона и характеризует его удаление от ядра. n может принимать целые значения - 1, 2, 3, 4...

l - орбитальное (побочное) квантовое число характеризует момент количества движения электрона и принимает целые значения между 0 и $n - 1$. Число орбиталей с квантовым числом l равно $2l + 1$. Орбитали с $l = 0, 1, 2$ и 3 обозначают заимствованными из спектроскопии буквами s, p, d и f . На каждом уровне появляются одна s -орбиталь, три p -орбитали, пять d -орбиталей и семь f -орбиталей. Для химического взаимодействия в органической химии наиболее важны s - и p -орбитали.

m - магнитное квантовое число определяет состояние электронов во внешнем магнитном поле: характеризует проекцию момента количества движения электрона на направление внешнего магнитного поля. Для него возможны все целые значения между $+l$ и $-l$.

Уровни с одним и тем же главным квантовым числом n называют (после их заполнения электронами) оболочками. Каждая оболочка состоит из нескольких подоболочек, характеризующихся орбитальными квантовыми числами l . Подоболочки с различными квантовыми числами l всех атомов, за исключением атома водорода, обладают неодинаковой энергией, подболочки с одним и тем же квантовым числом l имеют одинаковую энергию (т.е. находятся на одном и том же уровне) и отличаются лишь своей геометрией.

s - спиновое квантовое число относится к вращению электронов вокруг собственной оси и отличает электроны, занимающие одну и ту же орбиталь. s - характеризует некоторый дополнительный момент количества движения

электрона, присущий самому электрону (возникает за счет вращения электрона вокруг собственной оси).

s может принимать только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

Электроны атома с одинаковыми значениями, квантовых чисел n и l называются эквивалентными.

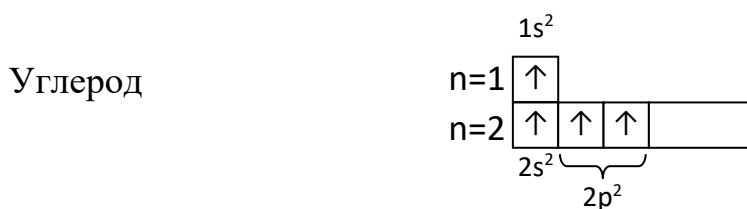
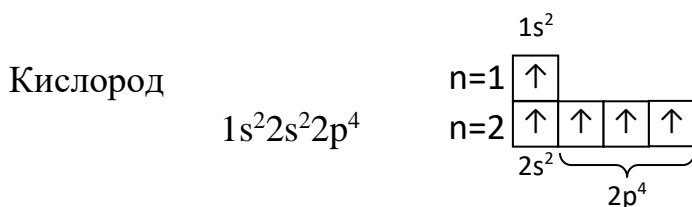
Электронные оболочки многоэлектронных атомов построены так, что всегда выполняется принцип исключения Паули (1925г.), согласно которому в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовые числа одинаковы. Согласно этому принципу, максимальное заполнение электронной оболочки достигает $2n^2$ электронов.

Общепринято следующее обозначение электронов: значение n указывается впереди цифрой (иногда буквой К, L, M, N и т.д., начиная от внутренних оболочек). Значения l - буквами s, p, d, f и т.д. Число эквивалентных электронов (с одинаковыми значениями m и s) указывается цифрой, которая записывается как показатель степени.

Примеры. Электрон атома водорода имеет $n=1$, $l=0$ и $m=0$ и записывается в виде $1s^2$.

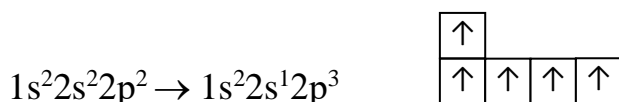
Атом углерода $1s^2 2s^2 2p^2$.

Распределение электронов в атомах по энергетическим уровням часто представляют схематично, размещая стрелки, изображающие электроны, в клетках, обозначающих возможные состояния этих электронов.

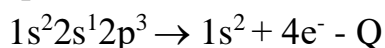

 $\underbrace{\hspace{40px}}_{2s^2} \quad \underbrace{\hspace{20px}}_{2p^2}$

 $\underbrace{\hspace{40px}}_{2s^2} \quad \underbrace{\hspace{20px}}_{2p^4}$

Согласно квантовой химии число неспаренных электронов в атоме является его валентностью, что в большинстве случаев согласуется с опытными данными. В случае же бериллия, бора и углерода полученные таким путем числа валентности противоречат опытными данным.

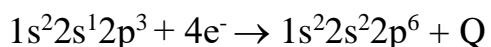
Для органической химии в первую очередь представляют интерес случай углерода. В невозбужденном состоянии С должен быть двухвалентным. При возбуждении он переходит в 4-х валентный



Возможность такого процесса, связанного с большой затратой энергии (161,5 ккал/моль) объясняется тем обстоятельством, что такая затрата энергии с избытком компенсируется при образовании двух новых связей 4-х-валентного углерода (186 ккал/моль). Поэтому углерод четырехвалентен. После отщепления четырех электронов остается устойчивая дублетная электронная оболочка гелия:

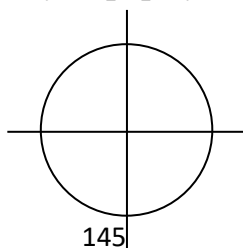


с присоединением четырех электронов создается устойчивая октетная электронная оболочка неона

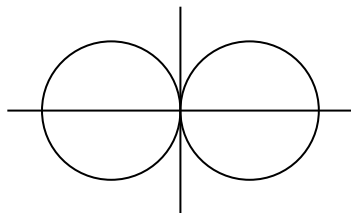


Энергетический эффект Q обоих процессов одинаков по абсолютной величине, но противоположен по знаку. Поэтому эти процессы равновероятны. Совмещая признаки металла и металлоида, углерод может соединяться и с металлоидами, и с металлами. Электростатическое безразличие углеродных атомов позволяет им соединяться между собой, образуя длинные, прямые или разветвленные цепи, или разнообразные циклы. Электростатическим безразличием углерода обусловлено огромное количество его соединений.

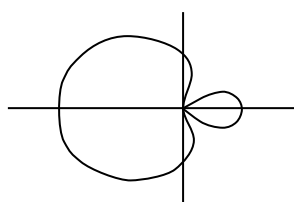
Легко видеть, что четыре связи возбужденного атома углерода с другими атомами должны образоваться за счет трех p -электронов и одного s -электрона, а, следовательно, одна из валентных связей по своей пространственной конфигурации должна отличаться от трех остальных, что противоречит всему опыту органической химии. При помощи квантовой химии доказано, что в действительности облака трех p -электронов и одного s -электрона «гибридизуются», причем образуется четыре одинаковые "гибридные" электронные орбиты, направленные из центра правильного тетраэдра к его вершинам. Такая гибридизация обозначается как sp^3 -гибридизация. Все состояния с $l = 0$ обладают сферической симметрией и облако s -электрона имеет следующую форму:



p-Электроны ($n = 2, l = 1$) дают три аксиально симметричные орбиты p_x, p_y, p_z , имеющие форму объемных восьмерок:

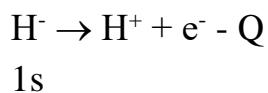


sp^3 -Гибридизация изображается следующим образом:

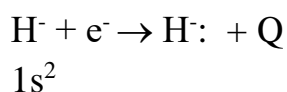


Вместе с углеродом важнейшее значение для органического вещества имеет водород. Равнозначная принадлежность водорода к I и к VII группам периодической системы элементов показывает, что в его свойствах совмещаются признаки металлов и металлоидов.

Электронное строение атома водорода выражается формулой $1s$. После отщепления электрона остается устойчивая элементарная частица - ион водорода (протон):



С присоединением электрона создается устойчивая дублетная электронная оболочка гелия:



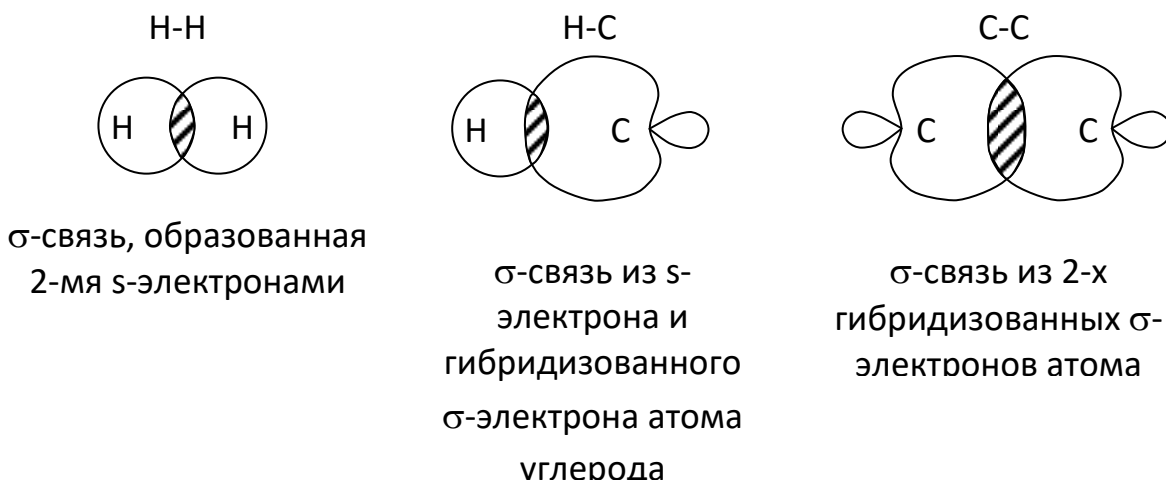
Оба процесса равновероятны, потому что энергетический эффект их одинаков по абсолютной величине, но противоположен по знаку. Совмещая признаки металла и металлоида, водород может соединяться с

металлоидами и металлами. Электростатическое безразличие водорода способствует разнообразию и многочисленности органических соединений.

Электронные представления о простых и кратных углерод-углеродных связях

Согласно современным представлениям, необходимым условием для образования химической связи между двумя атомами является перекрывание облаков их электронов. Электрон образует связь в том направлении, в котором расположена наибольшая часть его облака, так что при этом осуществляется максимальное перекрывание облаков двух связующих электронов.

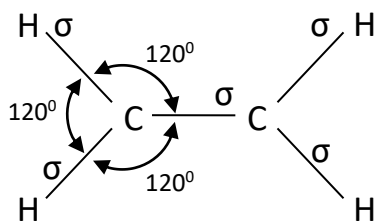
В случае простой связи максимальное перекрывание осуществляется по прямой, соединяющей два атома. Такая простая ковалентная связь называется σ -связью, а электроны, ее образующие, - σ -электронами:



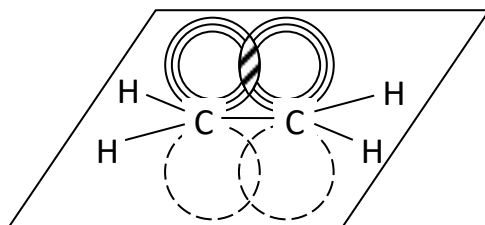
В молекуле этана, например, имеется 7 σ -связей

расположенных друг относительно друга под углом $109^\circ 28'$. Атомы углерода в таких соединениях находятся в первом валентном состоянии (sp^3 -гибридизация).

В молекуле этилена, как это было установлено с помощью спектроскопических исследований, пять σ -связей расположены относительно друга под углом 120° и находятся в одной плоскости.

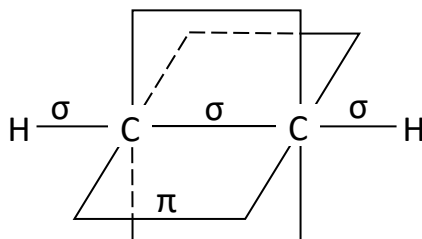


Однако при таком расположении связей в этилене у каждого атома углерода остается по одному неспаренному электрону. Они уже не могут образовать между атомами углерода вторую σ -связь, так как это сопровождалось бы нарушением принципа Паули. Поэтому такие неспаренные электроны атомов углерода образуют качественно иную связь. Перекрывание двух электронных облаков происходит так, что восьмерки этих облаков перпендикулярны плоскости молекулы этилена. Такая связь называется π -связью, а электроны, ее образующие π -электронами.



Предполагается, что σ -связи в молекуле этилена образуются с участием гибридных электронов, а π -связь - с участием "чистых" p -электронов, т.е. из четырех электронов каждого углеродного атома гибридованы один s -электрон и только два из трех p -электронов. Такая гибридизация электронов углеродного атома в молекуле этилена обозначается как sp^2 -гибридизация (атомы углерода находятся во втором валентном состоянии). Это относится и к ароматическим системам.

В молекуле ацетилена углерод находится в третьем валентном состоянии. В этой молекуле все четыре атома расположены на одной прямой и углы между σ -связями составляют 180° (sp -гибридизация).



Электронные облака двух π -связей расположены вдоль пересекающихся взаимно перпендикулярных плоскостей.

Вопросы для самопроверки:

1. Дайте характеристику квантовым числам n , l , m , s электрона в атоме.
2. Дайте характеристику электронного строения атома углерода в основном и возбужденном состояниях.
3. Какие виды гибридизации возможны для атома углерода в органических молекулах? Объясните в каждом случае форму и пространственную направленность атомных орбиталей (sp^3 , sp^2 , sp).

Тема 5 Типы химических связей

Квантовые числа n , l , m , s . Распределение электронов в атомах водорода, кислорода и углерода. σ - и π -связи. sp^3 , sp^2 , sp -гибридизация в молекулах алканов и в непредельных соединениях.

Электронная теория исходит из принципа, что все химические превращения атомов можно объяснить изменением их внешних электронных оболочек. Химическая инертность инертных газов указывает на крайнюю устойчивость электронной конфигурации их атомов. Стремление атомов остальных элементов соединяться друг с другом обусловлено неустойчивостью их электронной конфигурации. За счет химического

связывания атомы стремятся изменить свою внешнюю электронную оболочку таким образом, чтобы приобрести конфигурацию инертного газа. Инертные газы содержат восемь электронов в своей внешней оболочке, за исключением гелия, содержащего только 2 электрона. Таким образом, электронный октет представляет собой для большинства элементов наиболее устойчивую электронную конфигурацию. Исключением является водород, внешняя оболочка которого заполняется электронным дублетом, как у гелия.

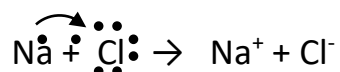
Существует большое разнообразие химических связей, отличающихся друг от друга по тем или иным признакам. Все связи могут быть, подразделены на несколько типов по принципу их электронного строения.

Рассмотрим принятую в настоящее время классификацию химических связей.

Гетерополярная (электровалентная) связь. Связь называется гетерополярной (или, электровалентной), если между двумя атомами или двумя группами атомов имеет место электростатическое взаимодействие, приводящее к образованию химической связи.

Наиболее важной из всех связей этого типа является ионная связь, обусловленная электростатическим притяжением избыточных электрических зарядов противоположно заряженных ионов. При образовании ионной связи один из атомов, участвующих в образовании связи, отдает один или несколько внешних электронов и становится положительно заряженным ионом. Другой атом приобретает один или несколько электронов и становится отрицательно заряженным ионом.

Благодаря электростатическому взаимодействию образовавшиеся ионы сближаются на равновесное расстояние, образуя молекулу.



Гетерополярные связи могут быть также обусловлены притяжением между ионом и молекулой, обладающей постоянным или наведенным диполем, а также взаимным притяжением постоянных диполей двух молекул.

В органических соединениях ионные связи встречаются относительно редко. В основе органических соединений лежит **гомеополярная (ковалентная) связь**. Связь называется гомеополярной или ковалентной (последний термин употребляется чаще), если атомы, образующие эту связь, обладают близким по своему значению сродством к электрону.

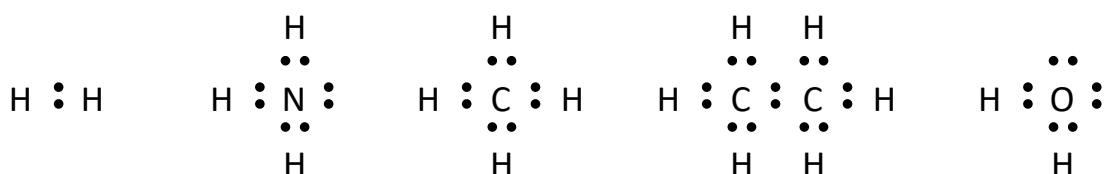
Различие между гетерополярными и ковалентными связями может быть охарактеризовано следующим образом: в гетерополярных связях силы притяжения в основном обусловлены простым электростатическим (кулоновским) взаимодействием зарядов атомов или атомных групп. В ковалентных связях эти силы обусловлены «деформацией» электронных оболочек непосредственно взаимодействующих атомов.

Вопрос об отличии ковалентных связей от ионных можно решить, пользуясь несколькими критериями. Важным критерием является полярность, т.е. наличие постоянного дипольного момента. Дипольный момент ковалентных связей невелик (а для связей между одинаковыми атомами он близок или равен нулю). Ионная связь, напротив, обладает большой полярностью.

Наиболее характерной особенностью ковалентной связи является ее насыщенность, т.е. ковалентно связанные атомы одной молекулы уже не могут дополнительно связаться с атомами другой молекулы. В молекулах с ионными связями наблюдается склонность к ассоциации (высокие координационные числа кристаллических решеток).

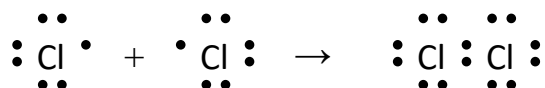
Важным свойством ковалентной связи, в отличие от ионной, является также ее неизменная пространственная направленность. Так, в CH_4 угол между направлениями связей равен $109^\circ 28'$. В ионно построенном кристалле связи между разноименными ионами также имеют вполне определенную пространственную направленность. Однако часто замена одного из ионов кристаллической решетки каким-либо другим вызывает изменение пространственной направленности связей (вследствие изменения координационного числа).

Ковалентная связь между двумя атомами в химическом соединении осуществляется парой электронов:



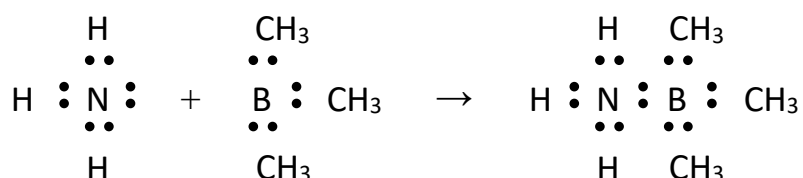
Различают поделенную электронную пару, принадлежащую обоим атомам (например, H_2 , CH_4 , $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$), и неподеленную электронную пару, принадлежащую только одному атому (например, NH_3 , H_2O).

Наиболее часто ковалентная связь образуется за счет обобщения электронов, ранее принадлежащих двум отдельным атомам:



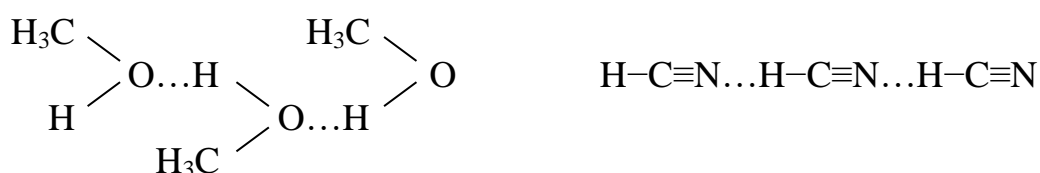
Однако, возможен и иной механизм образования ковалентной связи, играющий особенно важную роль в химии комплексных соединений.

Связывание двух атомов может также происходить за счет неподеленной пары электронов. При этом образуется **координационная связь** (семиполярная, донорно-акцепторная, дативная). Таким образом, координационная связь образуется тогда, когда у одного из атомов, образующих молекулу, имеется неподеленная электронная пара, а у другого атома не заполнена внешняя электронная оболочка, т.е. вместо устойчивого октета имеется хотя бы секстет электронов. Недостаток электронов до октета называется координационной ненасыщенностью.

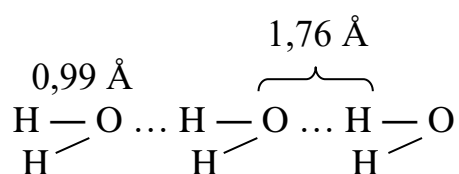


Связь N-B ковалентна. Атом или ион, отдающий свою электронную пару для образования связи, называется донором (атом N). Атом или ион с незаполненной внешней электронной оболочкой, обобщающий чужую электронную пару, называется акцептором (атом B). В полученном соединении на атоме N появляется положительный, а на атоме B - отрицательный заряд. Поэтому эта связь и называется семиполярной (полуполярной).

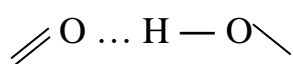
Помимо различных гетерополярных и гомеополярных связей существует еще один особый вид связи. Это так называемая водородная связь. **Водородная связь** образуется между электроотрицательными атомами, из которых хотя бы один имеет свободную электронную пару. Например:

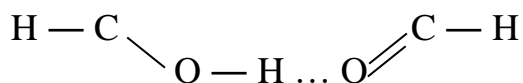


Таким образом, водородная связь по своему характеру является электростатической, так как она образуется вследствие притяжения ковалентно связанного протона свободными электронами атома другой молекулы. При этом протон находится не посередине между связываемыми им атомами, а ближе к тому атому, с которым он связан ковалентно. Так, в случае воды:



Энергия водородной связи имеет малую величину (~5-10 ккал/моль), в то время как, например, энергия нормальной связи O – H равна 109 ккал/моль, а связи H - F — 148 ккал/моль. При плавлении льда рвется ~ 15% всех H-связей, при нагревании воды до 40⁰С рвется ~ 50% H-связей. В парах воды H-связей практически нет. При плавлении спиртов H-связи почти не разрываются, однако они полностью рвутся при испарении спиртов. Водородные связи в карбоновых кислотах не разрываются и при испарении, благодаря чему, например, муравьиная кислота и в паровой фазе существует в виде димера





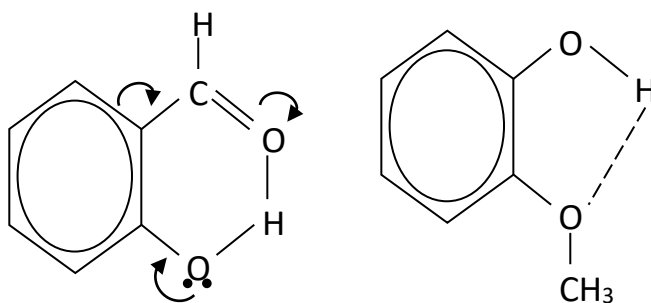
Однако и в этом случае энергия Н-связи составляет всего 7 ккал/моль.

Наличие Н-связей оказывает существенное влияние на физические свойства соединений. Именно водородные связи обуславливают ассоциацию воды и спиртов, а, следовательно, и их аномально высокие температуры кипения сравнительно, например, с сероводородом и меркаптанами:

	H ₂ O	H ₂ S	C ₂ H ₅ SH	C ₂ H ₅ OH
Мол. вес	18	34	62	46
Т.кип.	100 ⁰	-60,7 ⁰	35 ⁰	78,3 ⁰

Способность спиртов, аминов, карбоновых кислот, амидов растворяться в воде обусловлена образованием водородных связей этих соединений с водой.

Кроме межмолекулярных водородных связей различают также внутримолекулярные водородные связи. Водородная связь может возникнуть внутри молекулы, если в ней имеются соответствующие группы. Образование внутримолекулярных водородных связей, так же как и межмолекулярных, может происходить только при наличии в соединениях атомов, содержащих неподеленные электронные пары, являющихся донорами Электронов, и атома водорода, связанного с О или N. Существуют два типа внутримолекулярных водородных связей: внутримолекулярные водородные связи, замыкающие в кольцо систему сопряженных кратных связей и внутримолекулярные водородные связи, образованные за счет дипольного и донорно-акцепторного взаимодействия, аналогичные межмолекулярным водородным связям.



Внутримолекулярные водородные связи первого типа энергетически весьма прочны. Например, в случае салицилового альдегида наличие сопряжения в цикле увеличивает электродонорные свойства кислорода и

протонизацию водорода, что повышает прочность водородной связи. Примером внутримолекулярных связей второго типа может служить монометиловый эфир гваякола. Вследствие отсутствия при образовании таких связей кругового сопряжения они малопрочны. Соединения, имеющие внутримолекулярную водородную связь, резко отличаются по своим свойствам от изомерных им соединений, в которых водородная связь образоваться не может. Например, изомеры нитрофенолов имеют следующие константы:

	Т.кип.	Растворимость в воде (г/100г H ₂ O)
о-	216 ⁰	0,21 (20 ⁰)
м-	194 ⁰ (70мм)	1,35 (25 ⁰)
п-	279 ⁰	1,6 (25 ⁰)

м- и п-Изомеры обычно более растворимы, чем о-изомеры в тех растворителях, с которыми они могут давать водородную связь. Наоборот, о-изомеры значительно лучше растворяются в неполярных растворителях.

Водородные связи широко распространены, особенно в органических соединениях они играют важную роль. Их изучение проливает дополнительный свет на строение и свойства многих органических соединений.

Вопросы для самопроверки:

1. Дайте определение электровалентных связей, приведите примеры.
2. Дайте определение ковалентных связей, приведите примеры.
3. Дайте определение координационных связей, приведите примеры.
4. Объясните сущность образования водородных связей в органических соединениях, приведите примеры.

Тема 6 Органические ионы и таутомерия

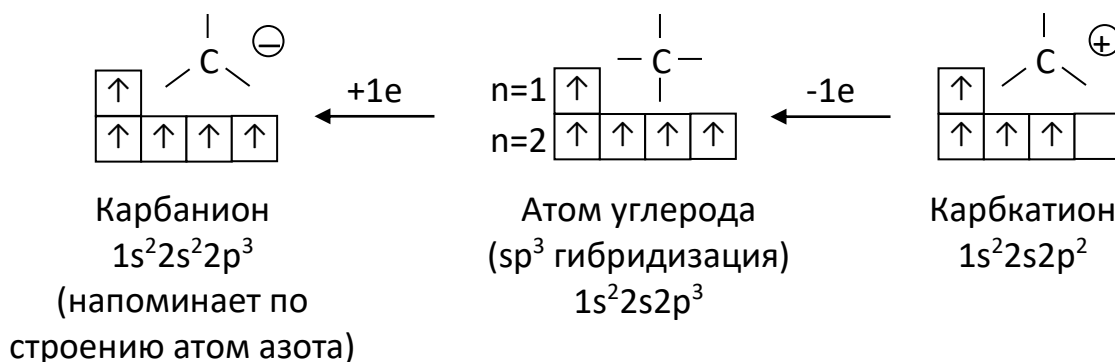
Карбкатион, карбанион, оксониевые ионы. Делокализация и гиперконъюгация и их влияние на устойчивость карбоний-иона. Таутомерия. Прототропные и аниотропные превращения.

В результате полного смещения электронного облака в молекуле к какому-либо из атомов может произойти перераспределение электронов и образование органических ионов. Этот процесс имеет место во многих химических реакциях и обычно ограничивается реакционным комплексом. Однако в некоторых случаях образуются и стабильные органические ионы.

Какие же ионы могут дать важнейшие атомы, составляющие органические соединения?

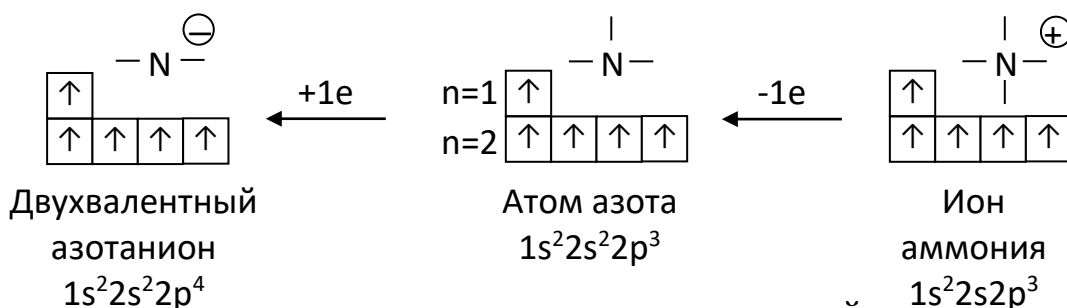
Атом углерода при диссоциации молекулы может потерять один электрон и образовать положительно заряженный карбониевый катион (карбкатион). Атом углерода может также присоединить один электрон и дать карбанион.

Схема электронного состояния

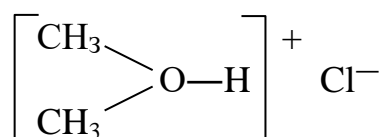


Присоединение или отрыв от атома двух электронов требует большой затраты энергии и потому при химических реакциях это маловероятно. Углерод и в карбанионе, и в карбкатионе является трехвалентным.

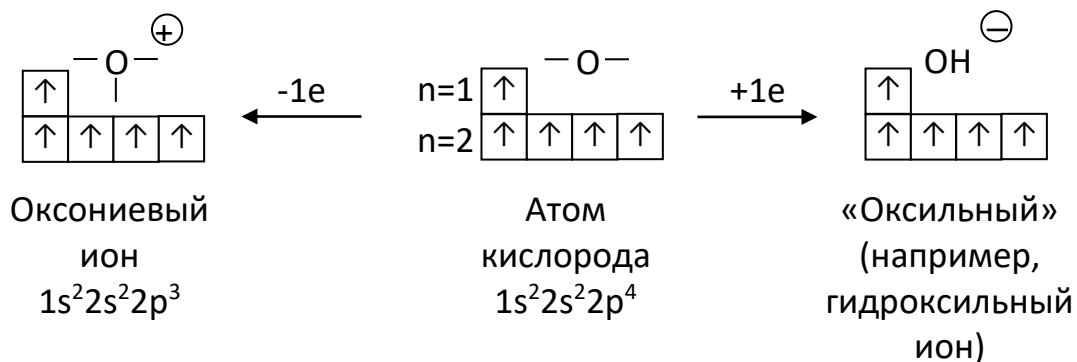
Атом азота, потеряв электрон, приобретает валентное состояние атома азота в аммонийном ионе с тетраэдрической структурой (образуются четырехзамещенные аммониевые основания). Присоединение одного электрона к атому азота дает отрицательный двухвалентный ион



Атом кислорода может потерять электрон и перейти в валентное состояние кислорода в оксониевом ионе (по строению напоминает атом азота). Оксониевые ионы легко образуются при действии кислот на кислородсодержащие органические соединения (например, на простые эфиры



Присоединив электрон, атом кислорода образует одновалентный «оксильный» анион, способный в самостоятельном существовании в виде ионов гидроксила



Аналогичным образом ионизируются и атомы других элементов.

Для правильной электронной трактовки реакционной способности органических соединений необходимо знать возможный характер ионизации атомов в молекулах этих соединений, так как смещение электронной плотности в молекуле, приводящее к ее поляризации, может происходить только в направлении образования рассмотренных нами ионов. В действительности в реакциях не всегда происходит образование карбониевых ионов и карбанионов.

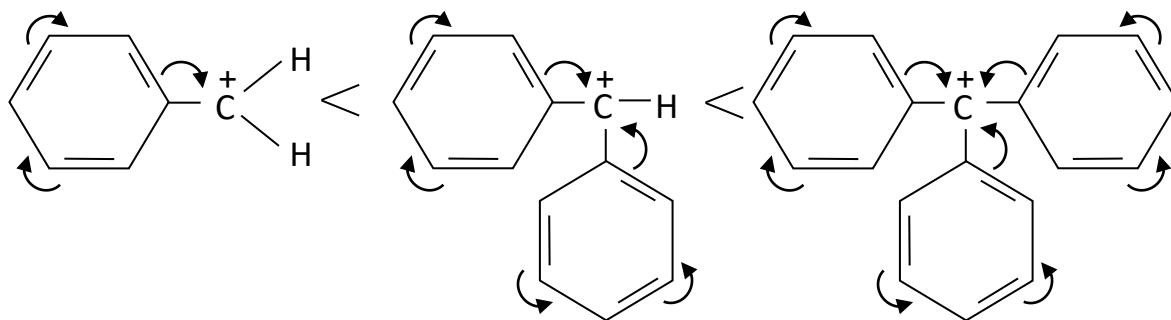
Значительно чаще они существуют в скрытом виде, в виде крипто-ионов. В зависимости от типа и условий реакции при этом происходит образование различных ионных пар: внутренних, или контактных, и внешних, или рыхлых, которые также называются ионными парами, разделенными растворителем. Из рассмотренных ионов наибольшее значение имеют ионы карбония.

Карбоний ион

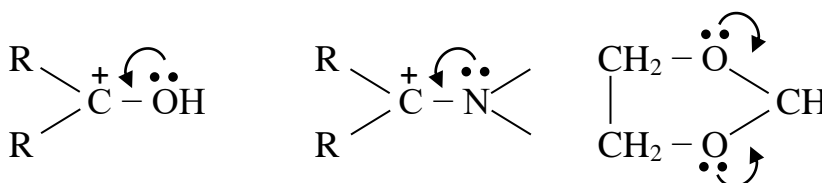
Благодаря наличию положительного заряда и незаполненной р-орбиты карбоний-ион обладает большой реакционной способностью, малой устойчивостью. Устойчивость карбоний-иона зависит от того, находится ли положительный заряд на одном атоме углерода или же он распределен (делокализован) в результате сопряжения (и гиперконъюгации) между несколькими атомами углерода. Так, устойчивость алифатических карбоний-ионов зависит от того, находится ли положительный заряд у первичного, вторичного или третичного атома углерода. При этом вследствие гиперконъюгации устойчивость карбоний-ионов увеличивается в ряду



Устойчивость карбоний-ионов растет с накоплением фенильных групп у карбониевого центра:

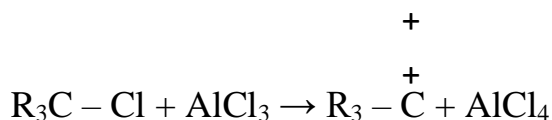


Положительный заряд может быть распределен также между атомом углерода и другими атомами соединения (например, атомами кислорода, азота), обладающими свободной парой электронов:

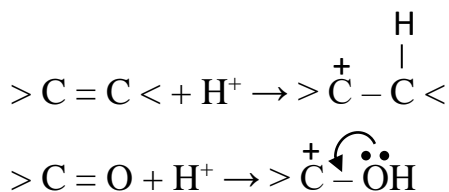


В настоящее время установлено, что многие реакции идут с промежуточным образованием карбоний-ионов. Это реакции гидратации олефинов, алкилирования, изомеризации алканов, ионной полимеризации олефинов и другие, т.е. реакции, протекающие в присутствии кислотных катализаторов.

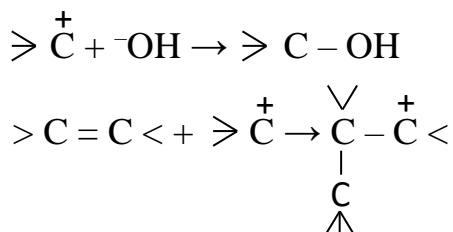
Карбоний-ионы образуются главным образом в растворах, так как в этом случае значительная энергия, необходимая для гетеролитического разрыва связи, в той или иной мере компенсируется энергией сольватации образующихся ионов. Поэтому увеличение полярности растворителя и его сольватирующих свойств способствует образованию карбоний-ион. Карбоний-ионы в основном образуются или 1) под действием солей координационно ненасыщенных металлов (AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 и т.д.) на галоидалкилы:



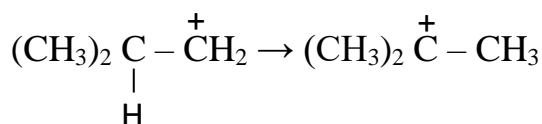
(при алкилировании бензола этиленом для инициирования реакции добавляют хлористый этил), или 2) при присоединении протона (или другого электрофильного заместителя) к кратным связям:



Наличие положительного заряда и недостроенность электронной оболочки у карбоний-иона определяет его высокую электрофильность, которая выражается в том, что карбоний-ион легко присоединяет анионы; молекулы, содержащие атомы с неподеленной парой электронов; молекулы с кратными связями; взаимодействует с различными соединениями, образуя продукты алкилирования в местах с наибольшей электронной плотностью. Например,

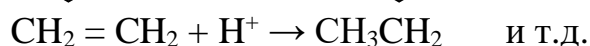
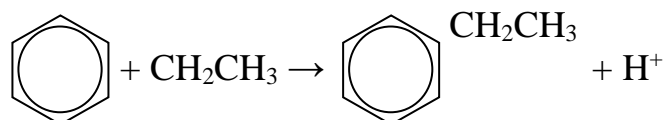
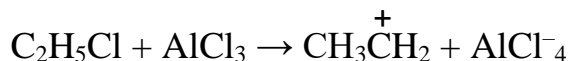
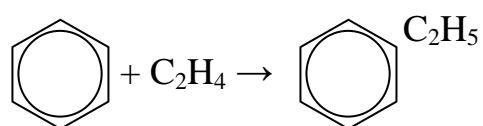


Первичный и вторичный карбоний-ионы могут изомеризоваться путем внутримолекулярного перемещения гидрид-иона или группы атомов с парой электронов к карбониевому центру в третичный карбоний-ион:



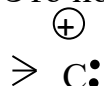
Как правило, в химических реакциях образуются нестабильные карбоний-ионы. Для доказательства их образования прибегают к различным косвенным методам (кинетический метод, метод меченых атомов и другие).

В качестве примера рассмотрим механизм реакции алкилирования бензола олефинами (этиленом). Для инициирования реакции в систему вводится хлористый этил:



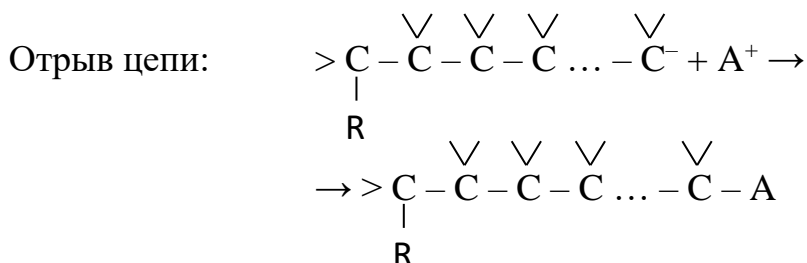
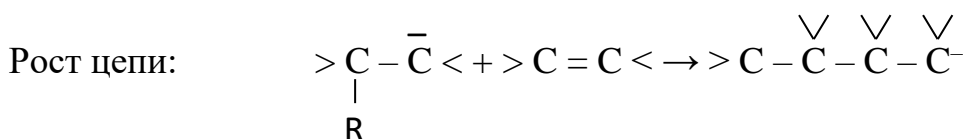
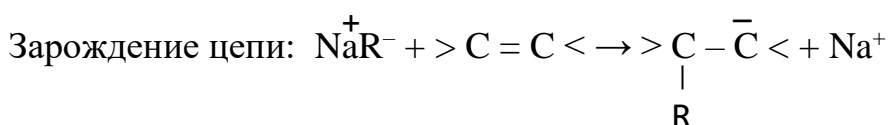
Карбанион

Это ион, содержащий трехвалентный отрицательно заряженный углерод



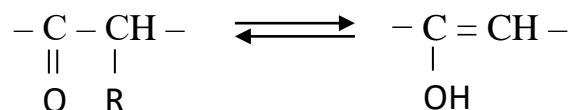
Наличие отрицательного заряда и свободной пары электронов приводит к тому, что карбанион малоустойчив, т.е. обладает большой реакционной способностью, которая проявляется в сильной нуклеофильности. Он легко присоединяет протон и другие электрофильные реагенты.

Несмотря на то, что существование карбаниона доказано только в немногих случаях, представление о промежуточном образовании карбаниона привлекается довольно часто для объяснения механизма органических реакций. Например, предполагается, что полимеризация олефинов, происходящая под действием щелочных металлов, металлоорганических соединений и других сильных оснований, протекает с участием карбанионов (анионная полимеризация):



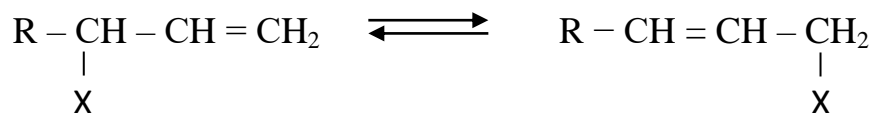
Таутомерия

Вещества, имеющие одинаковую эмпирическую формулу, но отличающиеся порядком химической связи атомов в молекулах (химическим строением), называются изомерами. В огромном большинстве случаев изомеры устойчивы при обычных условиях и друг в друга не превращаются. Известно, однако, довольно значительное число примеров, когда изомерные органические вещества самопроизвольно превращаются друг в друга. Это явление и называется таутомерией. Если таутомерия, обусловлена перемещением в молекуле атомов или групп атомов в виде катионов, то такие процессы называются катиотропными таутомерными превращениями. Во многих изученных случаях таутомерия обусловлена миграцией протона от одного атома молекулы к другому. Такие таутомерные превращения называются прототропными, например (кетто-енольная таутомерия),



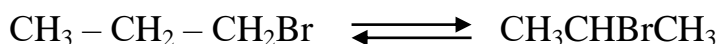
Прототропные превращения ускоряются как кислотами, так и основаниями.

Примером аниотропного превращения может служить наблюдающаяся в определенных условиях таутомерия замещенных непредельных углеводородов с заместителем X (например, галоидом) в так называемом «аллильном» положении:



Таутомерные превращения, при которых таутомеры могут быть выделены в индивидуальном состоянии или обнаружены в смеси аналитическими методами, называются десмотропией. Равновесная смесь таутомеров называется аллелотропной смесью. Положение таутомерного равновесия и скорость его установления весьма различны; они зависят от строения таутомерного вещества, природы растворителя и температуры.

Между явлениями изомерии и таутомерии нет резкой границы. Вещества, изомерные при определенных условиях, могут в других условиях подвергаться таутомерным превращениям. Например, бромистый пропилен и бромистый изопропилен, являющиеся в обычных условиях устойчивыми изомерами, при 250° образуют равновесную смесь:



С другой стороны, например, енольная и кетонная формы ацетоуксусного эфира при температуре жидкого воздуха не способны переходить друг в друга и являются в таких условиях не таутомерами, а обычными изомерами.

Вопросы для самопроверки:

1. Как образуется карбокатион? Объясните на примерах.
2. Какова устойчивость карбоний-иона в органических молекулах? Объясните на примерах.
3. Как образуется карбанион? Дайте характеристику на примерах.
4. Дайте характеристику термина «таутомерия». Что означают катиотропные и прототропные таутомерные превращения в органических молекулах. Объясните на примерах.

Тема 7 Классификация органических соединений

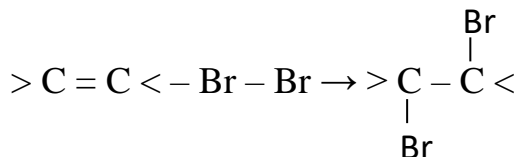
Классификация по направлению реакций (A, E, S). Классификация по изменению связей. Гетеролитические реакции (нуклеофильные, электрофильные). Гомолитические реакции. Классификация по количеству молекул, принимающих участие в реакции (A_E , S_{N1} , S_{N2} и т.д.)

Согласно электронной теории химическая реакция является перераспределением валентных электронов между атомами, участвующими в реакции. Органические реакции можно классифицировать различным образом: по направлению реакции, по характеру изменения связей или по

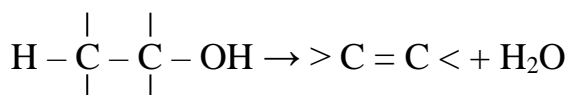
количеству молекул, принимающих участие в стадии, которая определяет скорость реакции.

Классификация по направлению реакции

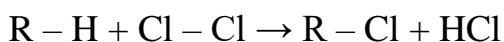
1. Реакции присоединения (символ А). Например,



2. Реакции элиминирования (отщепления) (символ Е). Например,

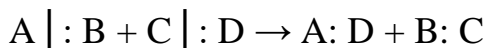


3. Реакции замещения (символ S). Например,



Классификация по характеру изменения связей

1. Гетеролитические реакции. В этом случае происходит асимметричное расщепление или образование связей, т. е. электронная пара связи остается у одного из двух ранее связанных атомов или же приносится им.



Частным случаем таких реакций являются ионные реакции, которые протекают с образованием ионов.

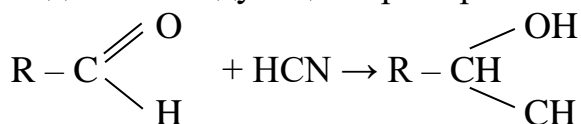
Различают:

а) нуклеофильные реакции (символ N) - (нуклеофильный – «ищущий ядро, ищущий место с недостатком электронов»)

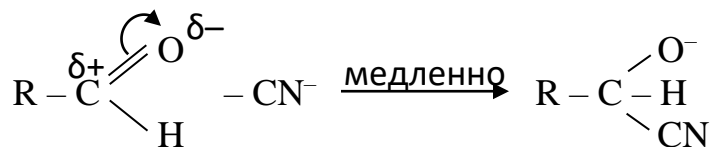
б) электрофильные реакции (символ E) - (электрофильный – «ищущий электроны»).

Утверждение, что та или иная реакция является нуклеофильной или электрофильной, условно всегда относится к реагенту. Реагентом будем называть участвующее в реакции вещество с более простой структурой, субстратом - вещество с более сложной структурой.

Необходимо отметить, что большинство органических гетеролитических реакций протекают значительно медленнее, чем ионные неорганические реакции. Причины медленного протекания гетеролитических реакций проследим на следующем примере:



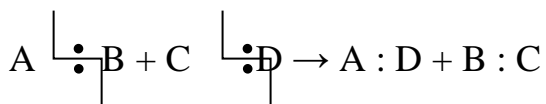
Первая стадия заключается в присоединении циан-иона к карбонильному атому углерода:



Эта стадия представляет собой процесс взаимодействия не аниона с катионом, а аниона с нейтральной молекулой. Поэтому эта стадия будет протекать медленно и лимитировать общую скорость реакции.

Гетеролитические реакции возможны только в жидкой фазе. Им благоприятствуют ионизирующие растворители (т.е. полярные растворители с большими диэлектрическими постоянными и сольватирующей способностью). В этих условиях благодаря участию растворителя энергия диссоциации ковалентной связи на ионы настолько понижается, что она может стать меньше энергии диссоциации той же связи на свободные радикалы. Очень большое влияние растворителя на скорость реакции и является одной из характерных особенностей гетеролитических реакций. Другой характерной особенностью их является наличие большого числа реакций, которые ускоряются либо кислотами, либо основаниями, либо теми и другими одновременно. Каталитические эффекты кислот и оснований связаны с их электрическими свойствами (средство к электрону первых и к ядрам у вторых). Именно это является причиной того, что катализ кислотами и основаниями присущ только гетеролитическим реакциям (и никогда не наблюдается в гомолитических реакциях).

2. Гомолитические реакции. Для этих реакций характерен разрыв химических связей с разделением электронной пары, осуществляющей ковалентную связь.



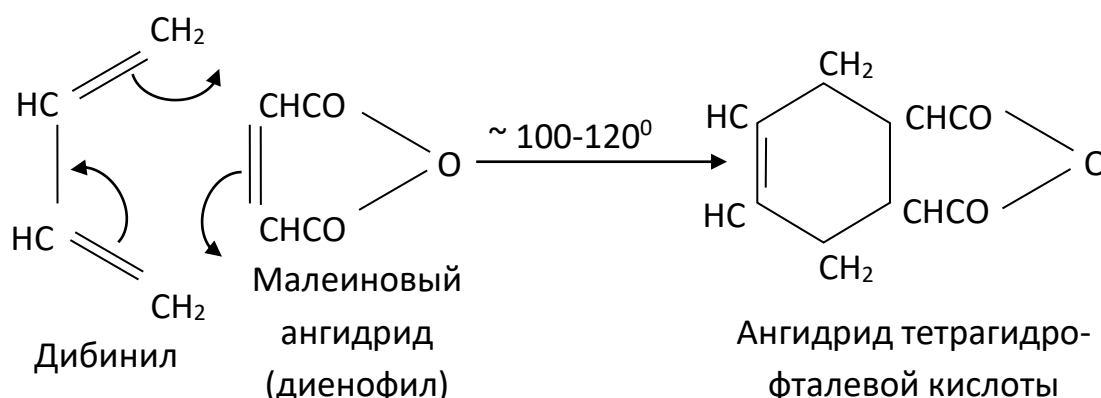
Частным случаем гомолитических реакций являются свободно-радикальные реакции, протекающие с образованием свободных радикалов, как кинетические независимых частиц.

Выяснение различия между гетеролитическими и гомолитическими реакциями значительно продвинуло вперед изучение зависимости химических свойств, органических соединений от их строения. Оно привело к установлению следующего важнейшего принципа: законы, определяющие связь между строением и реакционной способностью молекул, неодинаковы для каждой из этих двух категорий реакций.

При гетеролитических превращениях реакционная способность молекулы определяется (не учитывая пространственных факторов) полярностью и поляризуемостью связей. В отличие от этого гомолитические

реакции практически не зависят от полярности и поляризуемости. Гомолитические реакции протекают как в гомогенной газовой фазе (реакции без участия стенок сосуда и твердых или жидких катализаторов), так и в жидкой фазе, предпочтительно в неполярных растворителях с малой диэлектрической постоянной. Гетеролитические реакции в гомогенной газовой фазе никогда не наблюдались. Невозможность протекания гетеролитических реакций в газовой фазе обусловлена причинами энергетического характера. Энергия, необходимая для разрыва ковалентной связи с образованием положительных и отрицательных ионов, намного больше энергии, расходуемой при разрыве той же связи на два свободных радикала.

Хотя эти две категории химических процессов включают очень большое число реакций, однако они не исчерпывают все возможные разновидности химических превращений. Известны некоторые реакции, не являющиеся ни гетеролитическими, ни гомолитическими. Эти реакции называются молекулярными. Типичный пример: реакция Дильса-Альдера (диеновый синтез):



Считают, что такие реакции осуществляются при помощи непрерывного и кругового переноса электронов, т.е. они протекают через промежуточное образование циклического комплекса. Молекулярные реакции не требуют катализатора.

Классификация по количеству молекул, принимающих участие в стадии, определяющей скорость реакции.

1. Мономолекулярные реакции.
2. Бимолекулярные реакции.
3. Полимолекулярные реакции.

Эти классификации часто сочетаются друг с другом. Так, например, говорят об электрофильном присоединении, о моно- или бимолекулярном нуклеофильном замещении и т.д. (символы АЕ, SN1, SN2 и т.д.).

Вопросы для самопроверки:

1. Как классифицируют органические реакции по направлению (А, Е, S)?

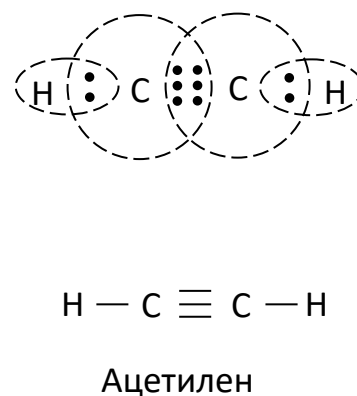
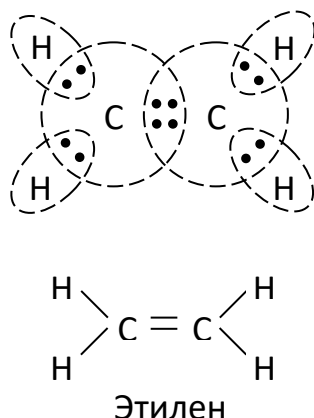
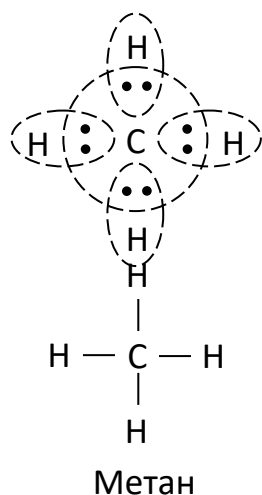
2. Как классифицируют органические реакции по изменению связей?
3. Какие реакции не являются не гетеролитическими, ни гомолитическими? Приведите примеры.
4. Как классифицируют органические реакции по реагенту, дайте характеристику реагента и субстрата.
5. Как классифицируют органические реакции по количеству молекул, принимающих участие в стадии, определяющей скорость реакции (AЕ, SN1, SN2 и др.).

Тема 8 Электронные эффекты в молекулах органических соединений

Электронные смещения в насыщенных системах. Индукционный эффект. Электронные смещения в сопряженных системах. Эффект сопряжения. Мезомерный эффект. Гиперконъюгация.

Для органических соединений была приспособлена разработанная Г. Льюисом и В. Косселем (1916) теория образования неорганических ионных соединений, т. е. принцип дублета—октета. И. Ленгмор (1919) ввел понятие ковалентная связь (в противопоставление ионной связи). В ковалентной

связи электроны принадлежат одновременно обоим атомам, но в то же время входят в дублет или октет электронов соответствующего атома:

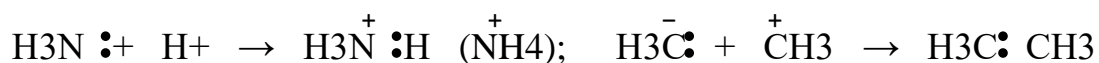


Формулы с точечным изображением электронов называют формулами Льюиса.

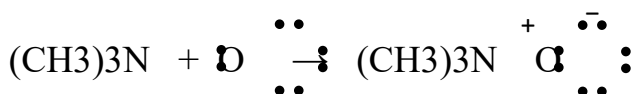
На основе теории дублета — октета появилась возможность классифицировать различные виды химической связи, в том числе ковалентной. Ковалентная связь может образовываться двояко. Первый случай — каждая частица дает по одному электрону:



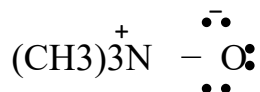
Второй случай — одна частица дает электронную пару, а вторая предоставляет незаполненную орбиталь:



Второй случай образования ковалентной связи называется координацией. Из этого определения возникло понятие координационная, или донорно-акцепторная связь. Отличие координационной связи от других типов связи очень хорошо видно на примере образования N-оксидов аминов:



Здесь возникает координационная связь между атомами азота и кислорода. Обе частицы нейтральны, и в результате образования ковалентной связи происходит перераспределение электронной плотности: атом кислорода приобретает отрицательный, а атом азота — положительный заряд:



Иногда для обозначения координационной связи применяют стрелку, показывающую направление смещения электронной плотности:



В органической химии связь, образовавшуюся в результате координации двух нейтральных частиц, называют семиполярной. Фактически эта связь является ковалентной, соединяющей атомы, на которых при возникновении связи образуются положительный и отрицательный заряды. При этом вторая ковалентная связь (двойная) образоваться не может, так как нет соответствующих незаполненных орбиталей. Наиболее известной группой с семиполярной связью в органической химии является нитрогруппа —NO_2 .

Теория дублета-октета применима только в тех случаях, когда не рассматриваются атомы высших периодов (S, Si, P и др.). Для этих атомов известны стабильные соединения с участием как 10, так и 12 электронов.

На основе классической электронной теории были созданы представления об электронных смещениях в химических связях. Электронное смещение наблюдается почти во всех случаях, когда химическая связь образуется из двух различных элементов. Каждый элемент имеет свой ядерный заряд и свой атомный радиус, которые определяют способность притягивать электроны. Другими словами, каждый элемент имеет свое характерное ядерное силовое поле, в котором размещаются электроны. Чем больше способность атомного ядра притягивать электроны, тем больше и смещение электронов в химической связи в направлении этого атома. С целью характеристики этого сродства к электрону была создана шкала значений электроотрицательности. Электроотрицательность — мера способности атома или группы атомов притягивать электроны из других частей той же молекулы. Впервые такую шкалу разработал Л. Полинг. Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее его сродство к электрону.

Ниже приведены значения электроотрицательности для некоторых атомов:

Н	2,1				
В	1,9	С	2,5-2,6	Н	3,0
				О	3,5
Аl	1,5	Si	1,8—1,9	Р	2,1
				С	2,5
				Cl	3,0

Если химическая связь образуется из элементов с различной электроотрицательностью, то отрицательный заряд концентрируется на более электроотрицательном атоме — происходит поляризация, химическая связь становится полярной. Химическую связь называют полярной, если в ней

имеется неравномерное распределение электронной плотности. Это явление изображается при помощи эффективных (долевых) зарядов:

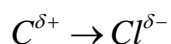


Эффективные заряды на атомах образуются в результате электронного смещения. Это можно изобразить с использованием электронных пар:

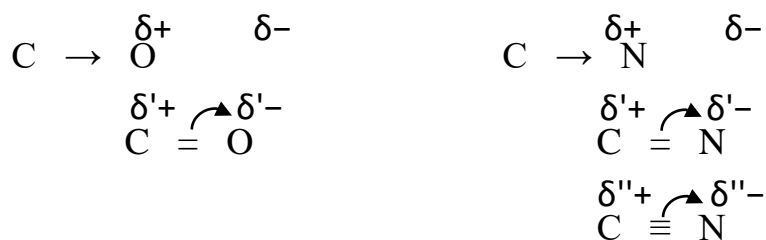


При помощи эффективных зарядов указывают на асимметрию распределения электронной плотности в связи. Эта асимметрия распределяется по всей молекуле и характеризуется дипольным моментом.

Электронное смещение в химической связи можно указывать не только долевыми зарядами, но и стрелкой на связи:

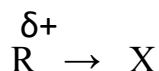


Электронные смещения осуществляются также в двойных и тройных связях, только в этих случаях поляризация больше, так как электроны двойных и тройных связей более подвижны. Для обозначения смещения электронов в двойных и тройных связях применяют изогнутую стрелку:

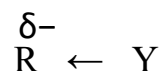


$$\delta < \delta' < \delta''$$

Электронное смещение перераспределяется по всем связям и атомам молекулы. Если в молекулу введен электроноакцепторный (оттягивающий электроны) атом (группа атомов) X или электроно-донорный (отдающий электроны) атом (группа атомов) Y, поляризация связей распространяется на всю молекулу:



электроноакцепторное
влияние заместителя
X (–эффект)

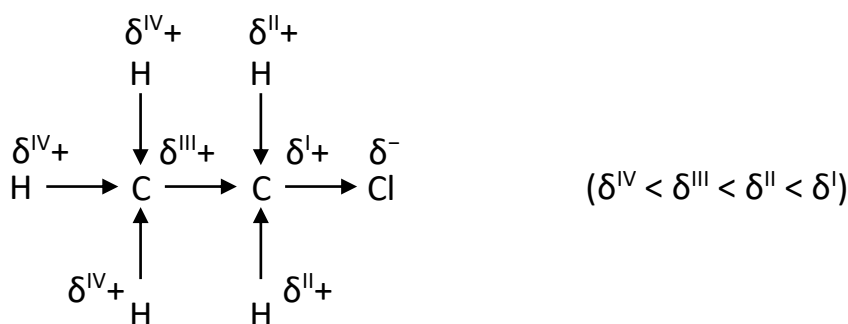


электронодонорное
влияние заместителя
Y (+эффект)

При рассмотрении электронных смещений необходимо четко различать эффекты в молекулах насыщенных и в молекулах с сопряженными двойными или тройными связями.

Электронные смещения в насыщенных системах. Заместитель вызывает поляризацию связей, которая распространяется на всю молекулу, постепенно затухая при удалении от заместителя. Это влияние заместителя обнаруживается экспериментально при измерении физических констант или при изучении реакционной способности.

Экспериментально наблюдаемый эффект передачи заряда по цепи атомов за счет электростатической индукции называется индуктивным эффектом и обозначается I. Например:



—I — эффект атома хлора

Электронные смещения в сопряженных системах. В молекулах с несколькими двойными или тройными связями (или с атомами с неподеленными парами электронов) в сопряженном положении, например:



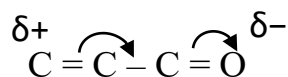
Очень сильное влияние на распределение электронной плотности оказывают электроноакцепторные или электронодонорные атомы и группировки. В сопряженных молекулах подвижность электронов особенно велика. Во-первых, в любом случае действует индуктивный эффект I. Во-вторых, проявляются своеобразные эффекты электронов двойных или тройных связей.

Первый пример — сопряженная система с электроноакцепторным атомом кислорода: $\text{C}::\text{C}:\text{C}::\text{O}$ или $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$.

С точки зрения классической электронной теории своеобразность сопряженной системы заключается в том, что электроны двойных связей легко могут переходить на соседнюю связь или атом. При этом происходит изменение распределения электронной плотности (электронного заряда) в сторону электроноакцепторного атома:



Электроны перешли
полностью на соседние
связи и атом кислорода



Частичное
смещение
электронов

Второй пример — сопряженная система, содержащая атом с неподеленной парой электронов $\text{N}:\text{C}::\text{C}$ или $\text{N} = \text{C}=\text{C}$.

Согласно классической электронной теории электрон неподеленной пары легко переходит на соседнюю связь. При этом происходит изменение распределения электронной плотности, смещение от атома с неподеленной парой на двойную связь:



Электроны перешли
полностью на соседние
связи и атом углерода



Частичное
смещение
электронов

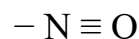
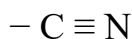
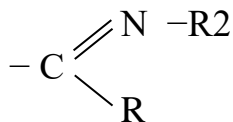
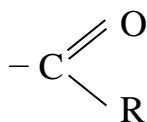
Электронные смещения в сопряженных системах с участием электронов кратных связей или неподеленных электронных пар называют мезомерным эффектом ($\pm M$), эффектом сопряжения ($\pm C$), резонансным эффектом ($\pm R$).

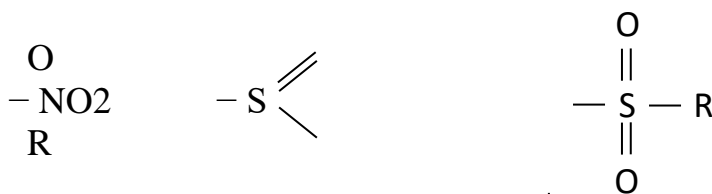
Точнее, мезомерным эффектом называют экспериментально наблюдаемый эффект заместителя в сопряженных системах, связанный с взаимодействием электронов двойных или тройных связей или неподеленной пары заместителя с двойными или тройными связями остальной молекулы. Это взаимодействие вызывает перераспределение электронной плотности (заряда), которая может перемещаться к заместителю или от него.

Электроноакцепторная группа с двойной ($\text{Z}=\text{Q}$) или тройной ($\text{Z}\equiv\text{Q}$) связью в сопряженной системе показывает электроноакцепторное действие благодаря мезомерному эффекту — M и индуктивному эффекту — I :

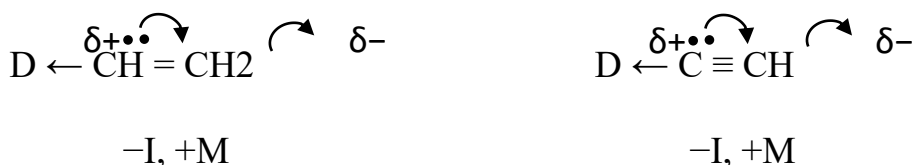


Электроноакцепторными группами в $-M$ -эффектом, например, являются:





Атом с неподеленной парой электронов в сопряженной системе, с одной стороны, действует как донор электронов благодаря своему мезомерному эффекту +M, а с другой стороны, проявляет - I -эффект:



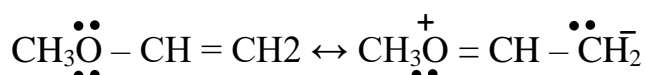
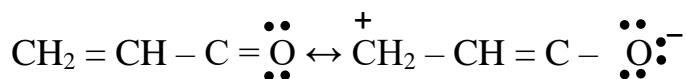
-I-Эффект оказывает действие, направленное противоположно действию +M-эффекта. Электронодонорными группами $\ddot{\text{D}}$ — являются $\text{R}_2\ddot{\text{N}}—$, $\text{R}_2\ddot{\text{P}}—$, $\text{R}\ddot{\text{O}}—$, $\text{R}\ddot{\text{S}}—$ и др.

Особое место занимают группы $\text{CH}_3—$ и $\text{RCH}_2—$, которые согласно экспериментальным данным оказывают + M- и в то же время + I –эффекты.

Этот эффект называется эффектом сверхсопряжения (гиперконъюгации).

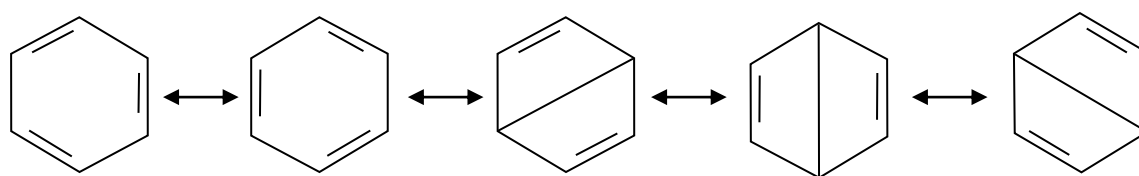
Прямые и изогнутые стрелки в формулах условно обозначают не только смещение электронной плотности, но и разные механизмы электронного влияния — индуктивный и мезомерный эффект.

Представления об электронных смещениях (электронных эффектах) в сопряженных системах и их классификацию разработал К. Ингольд (1926 — 1933). Для объяснения мезомерного эффекта К. Ингольд разработал представление о мезомерии, согласно которому распределение электронной плотности в реальной сопряженной молекуле является промежуточным между двумя структурами, изображаемыми обычными структурными формулами. Полярные сопряженные системы могут быть изображены при помощи нескольких граничных структур со строго фиксированным положением электронов (\leftrightarrow — знак мезомерии):

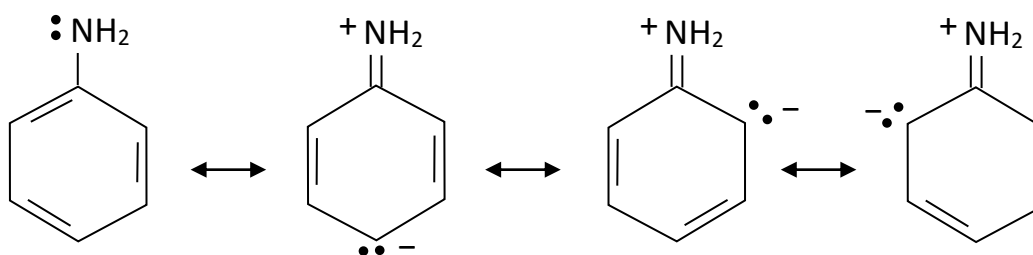


Первые предположения о своеобразном распределении электронов в сопряженных системах (о мезоформе) принадлежат русскому химику В. А. Измаильскому (1915).

Представления Ингольда о мезомерии вошли как составная часть в теорию резонанса, разработанную в 1928—1938 гг. Л. Полингом. Согласно Полингу, молекулу можно описать как быстро флуктуирующую между двумя электронными формулами (резонирующими структурами) и приобретающую стабильность большую, чем любая из этих формул, благодаря резонансной энергии этой флуктуации. В настоящее время теория резонанса (концепция мезомерии — резонанса) трактуется как способ качественного описания распределения электронной плотности в молекулах органических соединений с сопряженными связями. Это распределение электронной плотности по связям и атомам изображают при помощи нескольких классических структурных формул (канонических структур, или резонансных граничных структур). Реальная молекула рассматривается как «резонансный гибрид», в котором распределение электронной плотности является промежуточным между распределением электронной плотности в резонансных граничных структурах. Например, бензол может быть изображен пятью резонансными структурами:



Основные резонансные структуры анилина следующие:



Можно сказать, что концепция мезомерии — резонанса является способом моделирования реального электронного строения молекул с помощью граничных структур. Резонансные структуры — это в большинстве случаев привычные валентные схемы. Резонансные формулы обладают хорошей наглядностью и позволяют более четко подчеркивать те или иные особенности электронной структуры.

Начиная с 1934 г. для характеристики сопряженных молекул используются уже квантово-химические расчеты.

Дальнейшее развитие представлений о взаимодействии связей и перераспределении электронной плотности в сопряженных молекулах нашло свое воплощение в квантовой органической химии.

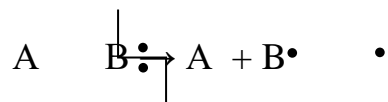
Вопросы для самопроверки:

1. Какова сущность электронных смещений в органических молекулах. Как указывают смещение химической связи в формулах соединений?
2. Дайте характеристику индуктивного эффекта в органической молекуле.
3. Дайте характеристику $\pm M$, $\pm C$, $\pm R$ эффектам в органических молекулах. Приведите примеры.
4. Объясните сущность эффекта сверхсопряжения (гиперконъюгации) в органических молекулах.

Тема 9 Радикальное замещение. Получение и стабильность радикалов

Получение и стабильность радикалов. Цепные радикальные реакции. Реакционная способность и избирательность в реакциях радикального замещения

Свободный радикал - это любая частица, содержащая неспаренный электрон. Согласно такому определению свободными радикалами являются не только молекулы, подобные NO и NO₂ (в молекулах имеется нечетное число электронов и, следовательно, один из них должен быть неспаренным), но также и атомы (например, иода и натрия). Молекула кислорода имеет два неспаренных электрона и является бирадикалом. Возникают радикалы при гомолитическом разрыве электронной пары ковалентной связи.



В этой реакции заряженных частиц не образуется. При таком расщеплении связи всегда должна затрачиваться определенная энергия диссоциации. Эта энергия может быть приобретена различным способом, в соответствии с чем имеются следующие возможности образования радикалов:

1. Расщепление связи при помощи тепловой энергии (термолиз).

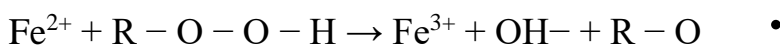
При температурах выше 500° большинство органических реакций протекает по радикальному механизму (пиролиз, крекинг-процессы), поскольку при таких температурах энергии достаточно даже для расщепления стабильных связей.

2. Расщепление связи при помощи лучистой энергии (фотолиз, радиолиз).

Фотолиз - расщепление связи видимым или ультрафиолетовым светом; радиолиз - излучением с большой энергией. Например, ультрафиолетовый свет с длиной волны $\lambda = 300$ нм эквивалентен энергии 95 ккал/моль ($E = h\nu$). Такой энергии достаточно для расщепления большинства связей. К фотохимическому воздействию способно только такое излучение, которое поглощается.

3. Образование радикалов при окислительно-восстановительных процессах (химическая энергия)

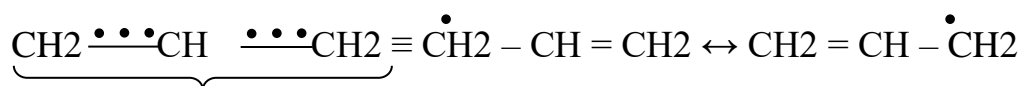
Многие окислительно-восстановительные процессы связаны с переходом электрона и образованием радикалов, например:



4. Расщепление связи при помощи механической энергии.

Ультразвуковые колебания, очень быстрое перемешивание, перемазывание на вибротельнице - все это может вести к разрывам связей («механохимия»).

Стабильность радикала зависит от того, насколько неспаренный электрон радикала может находиться под влиянием остальной части молекулы. Особенно сильно энергию диссоциации понижает мезомерный эффект заместителей. Неспаренный электрон радикала может делокализоваться в сопряженной системе, так же, как π -электронная пара.



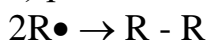
Кроме того, играют роль стерические эффекты.

Реакции свободных радикалов. Цепные радикальные реакции

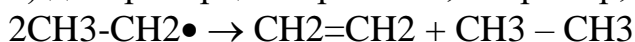
Среди реакций свободных радикалов различают:

1. Реакции с потерей радикальных свойств:

а) рекомбинация двух радикалов, например,

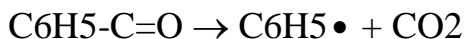
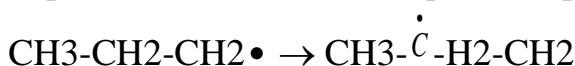


б) диспропорционирование, например,

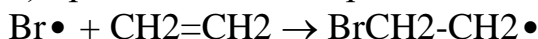


2. Реакции с переносом радикальных свойств:

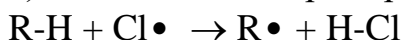
а) расщепление или изомеризация радикала, например,



б) присоединение к кратным связям, например,



в) замещение, например,



Практически особенно важны реакции радикального замещения, при которых атакуются углерод-водородные связи.

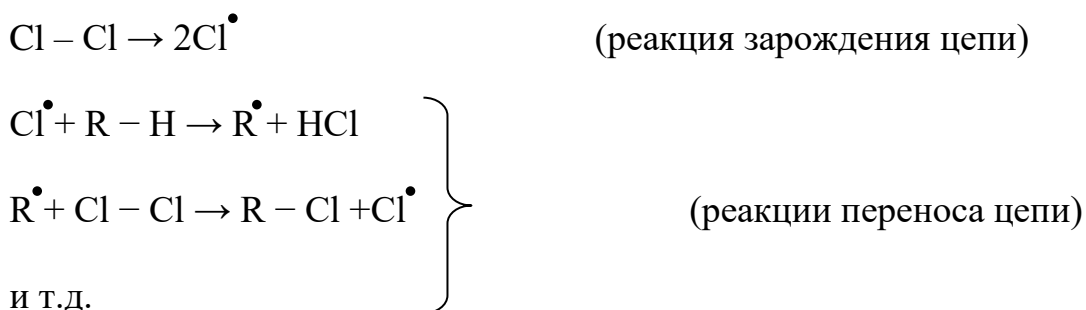
В большинстве случаев многие из названных типов реакций протекают совместно. Если радикал достаточно реакционноспособен, то он легко вступает в реакции замещения или присоединения. Поэтому такие радикалы присутствуют, как правило, в очень низких концентрациях (и имеют очень короткий период существования). Вероятность, что два из них столкнутся и рекомбинируются в нерадикальное соединение, чрезвычайно мала.

Реакции диспропорционирования или рекомбинации двух радикалов имеют в этом случае второстепенное значение и проявляются лишь как обрыв радикальной реакции.

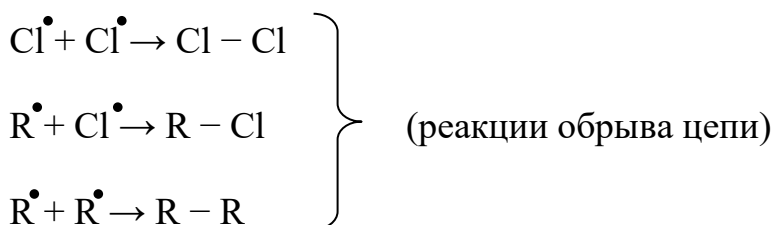
Для радикалов с небольшой реакционной способностью процессы рекомбинации и диспропорционирования часто служат единственной возможностью осуществления реакции. Кроме того, этим процессам благоприятствует более высокая в данном случае концентрация радикалов. В

предельном случае концентрация радикалов настолько велика, что говорит о стабильных радикалах (например, трифенилметильные радикалы).

Перенос радикальных свойств на другие молекулы может очень часто повторяться в определенной циклической последовательности, и при этом протекают уже целые цепи радикальных реакций. Например, радикальное хлорирование:



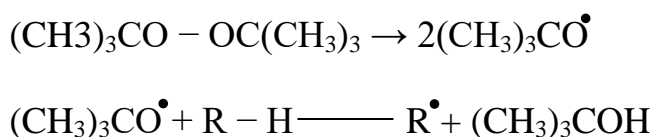
Этот цикл повторяется вплоть до обрыва цепи. Важнейшими реакциями обрыва цепи являются процессы рекомбинации и диспропорционирования переносчиков цепи (R^\bullet , Cl^\bullet):



Обрыв цепи может быть также следствием реакции переносчика цепи с молекулами растворителя или специально добавленными веществами, так называемыми ингибиторами. Ингибиторами могут быть радикалы (кислород, окись азота, стабильные радикалы), которые вступают в реакцию с переносчиками цепи, или соединения (иод, гидрохинон, хинон), дающие при реакции с переносчиками цепи радикалы, слишком бедные энергией, чтобы продолжать цепь.

В реакции зарождения цепи образуются реакционноспособные переносчики цепи. Для этого пригодны все названные нами ранее реакции образования радикалов.

Часто цепь начинают также добавлением инициатора, т.е. соединения, которое уже при небольшой затрате энергии распадается на радикалы (перекиси, гидроперекиси, азосоединения и др.). Возникающие при этом радикалы образуют в последующей реакции переносчик цепи, например,

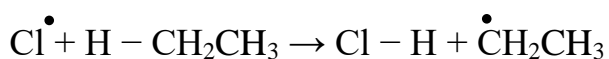


Число реакционных циклов на один начальный радикал называют длиной цепи.

При фотохимическом иницировании число реакционных циклов, приходящееся на один поглощенный квант света, называют квантовым выходом.

Реакционная способность и избирательность в реакциях радикального замещения

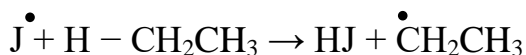
В общем случае радикал способен вступать в реакции замещения тогда, когда с этим связано выделение энергии, т. е. если реакция протекает экзотермически. Однако, отдельные стадии цикла реакции могут быть и эндотермичными, если сумма теплот реакций всех стадий остается отрицательной. Тепловой эффект ΔH определяется по тепловому закону Гесса как разность энергий диссоциации расщепляющейся и образующейся в результате реакции связи. Так, для первой реакции переноса цепи при хлорировании этана



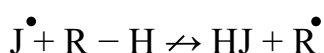
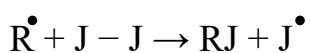
$$\Delta H = E(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{H}) - E(\text{H-Cl}) = 98 - 103 = -5 \text{ ккал/моль.}$$

Атом хлора, таким образом, разрывает стабильную C—H-связь, поскольку при этом образуется еще более стабильная связь H-Cl. Так как при хлорировании этана вторая реакция передачи цепи экзотермична, весь процесс протекает как цепная реакция, если она была иницирована радикалом хлора, который образуется из молекулы хлора при относительно небольшой затрате энергии.

Напротив, радикал иода не в состоянии реагировать с этаном, поэтому прямое иодирование углеводородов обычными способами не удастся. Хотя для расщепления молекулы иода требуется такая же небольшая энергия, как и для расщепления молекулы хлора, однако при образовании связи H-J выделяется всего 71 ккал/моль и реакция радикала J- с этаном была бы эндотермична.



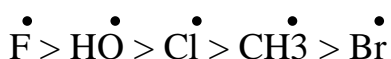
$\Delta H = E(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{H}) - E(\text{H-J}) = 98 - 71 = +27 \text{ ккал/моль.}$ Поэтому иод действует, наоборот, в качестве ингибитора радикальных реакций, так как он перенимает радикальные свойства, но не может передать их:



Таким образом, реакционная способность радикала тем выше, чем больше энергии выделяется при образовании вновь возникающей связи, т.е. чем больше энергия диссоциации этой связи.

Очевидно, что относительные стабильности различных радикалов не всегда прямо связаны с энергиями диссоциации связей; так, F_2 имеет низкую по сравнению с Cl_2 энергию диссоциации (37 и 58 ккал/моль), из чего следует, что радикал фтора более стабилен, чем радикал хлора. С другой стороны, HF имеет более высокую энергию диссоциации, чем HCl (135 и 108 ккал/моль), из чего следует, что радикал хлора стабильнее радикала фтора. Причина этого противоречия в том, что не были учтены свойства разрывающейся связи; простая связь в HF гораздо прочнее простой связи в F_2 , в то время как различие между связями в HCl и Cl_2 не так велико. Энергию диссоциации связей можно рассматривать как меру относительной стабильности радикалов только в тех случаях, когда во всех рассматриваемых соединениях разрываются однотипные связи.

Радикалы по своей реакционной способности располагаются примерно в следующий ряд:



Если рассмотреть, с другой стороны, реакцию определенного радикала с различными $C-H$ -связями, то окажется, что это взаимодействие протекает тем более экзотермично, чем ниже энергии диссоциации этих связей. По этой причине реакционная способность различных $C-H$ -связей выше, чем вторичных и первичных.

Относительная реакционная способность $C-H$ -связей в бутане или изобутане

Атака галоидными радикалами, газовая фаза

Радикал	Температура (0C)	C-H - связи		
		первичная	вторичная	третичная
F-	27	1	1,2	1,4
Cl-	27	1	3,9	5,1
Br-	127	1	32	1600

В этой таблице можно сравнивать между собой только значения, стоящие в одной горизонтальной строке. Как видно, наиболее реакционноспособной по отношению к галоидным радикалам является третичная $C-H$ -связь. Можно сделать и другой важный вывод, а именно, что относительные реакционные способности трех типов $C-H$ -связей не остаются постоянными для всех реакций. Например, при фторировании они отличаются очень мало, тогда как при бромировании различаются на несколько порядков. Это можно объяснить следующим образом. Как и следует ожидать, реакция $F\cdot$ с любой $C-H$ -связью протекает вследствие

большого теплового эффекта реакции (высокая реакционная способность F^\cdot) очень энергично. Поэтому различия в тепловых эффектах, которые являются результатом различной прочности первичной, вторичной и третичной С-Н-связи (разной реакционной способности этих связей), играют очень небольшую роль: избирательность реакции мала. Так как радикал Cl^\cdot менее реакционноспособен, чем F^\cdot , хлорирование углеводородов протекает значительно медленнее, чем фторирование, и различие в скоростях реакций первичной, вторичной и третичной С-Н-связи гораздо больше, чем при фторировании. Это различие еще резче выражено при бромировании: так, при бромировании изобутана получают почти исключительно бромистый трет-бутил.

Вполне общим является следующее правило: высокая реакционная способность обуславливает низкую избирательность, и наоборот.

В соответствии с этим избирательность радикальных реакций с повышением температуры падает, так как реакционная способность радикалов с температурой возрастает.

Для оценки возможности протекания цепного радикального процесса и относительной вероятности нескольких направлений часто весьма полезным оказывается правило Поляни-Семенова о линейной зависимости между тепловым эффектом процесса и его энергией активации. Хотя при этом и не учитываются многие факторы, полярные, стерические и другие, однако, для ориентировочных оценок это правило можно применять. Кроме того, при оценке величин энергий активации следует учитывать, что для эндотермических реакций энергия активации не может быть меньше теплового эффекта реакции.

Весьма малое время жизни нестабильных свободных радикалов приводит к значительным ограничениям в возможных величинах энергий активации цепных радикальных процессов. Расчеты показывают, что энергия активации таких процессов с достаточно большой длиной цепи не должна превышать 10-15 ккал/моль. Таким образом, по радикальному цепному механизму реакции, имеющие на отдельных стадиях эндотермические тепловые эффекты, превышающие 15 ккал/моль, практически не протекают. Оценка тепловых эффектов различных путей распада и изменения свободных радикалов также полезна для ориентировочных качественных выводов.

Кроме рассмотренных нами факторов, влияющих на протекание радикальных реакций, часто необходимо рассматривать и другие факторы. Прежде всего, должны учитываться полярные влияния как на реакционную способность радикала, так и на относительные реакционные способности подвергаемых воздействию С-Н-связей. В соответствии с положением атомов в периодической системе радикалы должны обладать различным сродством к электрону. Так, хлор- и кислородсодержащие радикалы (HO^\cdot -, HOO^\cdot -, RO^\cdot -, ROO^\cdot -) обладают ярко выраженным электрофильным характером. Потому они атакуют предпочтительно места с более высокой электронной

плотностью. По этой причине +J и +M-заместители повышают реакционную способность соседних С-Н-связей относительно таких радикалов, а -J и -M-группы понижают ее.

Таким образом, радикальные реакции по сравнению и гетеролитическими меньше зависят от растворителей и кислотноосновных катализаторов.

Вопросы для самопроверки:

1. Какими путями образуется свободный радикал в органических молекулах?
2. Дайте характеристику различным реакциям свободных радикалов.
3. Дайте характеристику реакционной способности и избирательности в реакциях радикального замещения.

Тема 10 Важнейшие промышленные радикальные реакции

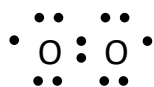
Хлорирование. Окисление молекулярным кислородом. Совместное действие Cl_2 и SO_2 , O_2 и SO_2

Хлорирование

В промышленности в самых широких масштабах проводится хлорирование метана, этана, пентана, высших парафинов, пропилена и толуола.

Окисление молекулярным кислородом

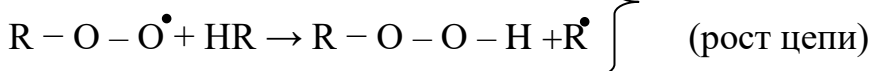
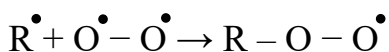
Молекула кислорода представляет собой бирадикал



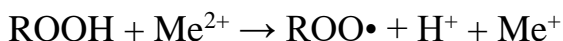
Поэтому она может реагировать с некоторыми органическими соединениями по радикальному механизму, причем образуются гидроперекиси или продукты их превращения, например:



Такие реакции протекают часто в мягких условиях. Их называют также реакциями аутоокисления. Речь идет при этом о цепных реакциях со следующими стадиями:



Обрыв цепи происходит, например, в результате взаимодействия R^\cdot с ROO^\cdot . Окисление ускоряется перекисями, освещением и следами ионов тяжелых металлов. Так как перекиси образуются в ходе реакции, то эта реакция протекает аутокаталитически. Каталитическое действие ионов тяжелых металлов основывается на образовании радикалов из перекисей, например:

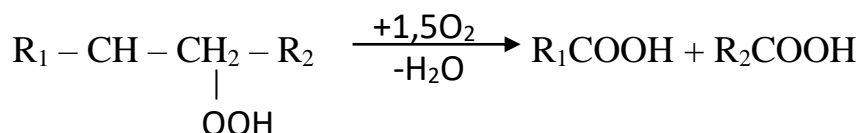


Радикал перекиси малоактивен и поэтому действует довольно избирательно. Он атакует преимущественно С-Н-связи с высокой реакционной способностью (по соседству с ароматическим ядром; в аллильном положении; третичные С-Н-связи и С-Н-связи, находящиеся по соседству с кислородом, как в альдегидах, простых эфирах).

Промышленное значение имеет синтез фенола и ацетона окислением изопропилбензола.

При температуре выше 100° в присутствии перекисей и солей тяжелых металлов атакуются также вторичные С-Н-связи. На этом основано технически важное окисление парафинов ($\sim \text{C}_{20} - \text{C}_{25}$) до жирных кислот. В

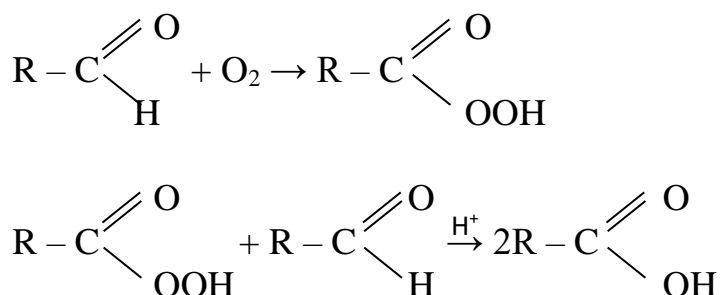
ходе этого окисления образующиеся промежуточно гидроперекиси превращаются при расщеплении в карбоновые кислоты:



Высыхание сильноненасыщенных масел в присутствии солей тяжелых металлов ("сиккативы") также является процессом аутоокисления, который начинается, прежде всего, в реакционноспособном аллильном положении.

Подобные реакции протекают при некоторых нежелательных процессах, например, при прогоркании жиров и масел, при старении каучуков и других полиолефинов.

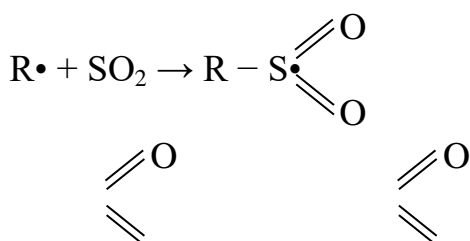
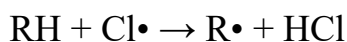
Имеет значение аутоокисление альдегидов, которое ведет сначала к образованию надкислоты. Последняя вступает затем в катализируемую кислотой полярную реакцию со следующей молекулой альдегида, образуя карбоновую кислоту:

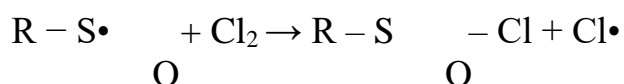


Эта реакция используется в промышленности для получения уксусной кислоты из ацетальдегида. Кроме того, она часто оказывается нежелательным процессом при хранении альдегидов, особенно в присутствии солей металлов на свету.

Другие важнейшие реакции радикального замещения

Совместное действие Cl_2 и SO_2 , так называемое сульфохлорирование высших парафинов ($\text{C}_{12}\text{--C}_{20}$), находит широкое применение. Эта реакция также является цепной реакцией, протекающей с участием радикалов:



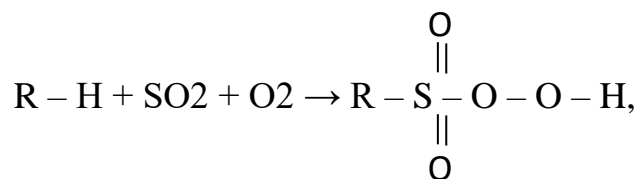


Образующиеся при омылении сульфохлоридов ("мерзелей") соли сульфоновых кислот ("мерзоляты") являются хорошими моющими средствами:



Сами сульфохлориды находят применение в качестве дубителей.

По аналогичной цепной реакции при окислении парафинов O_2 в присутствии SO_2 (сульфоокисление) образуются сначала надсульфоновые кислоты



которые в последующих реакциях переходят в алкилсульфоновые кислоты.

При соответствующих условиях реакции удастся также провести нитрование алифатических углеводородов. В промышленности проводят нитрование низших (газообразных) углеводородов парами азотной кислоты примерно, при 450° . Для высших углеводородов этот метод непригоден, поскольку в этом случае происходит глубокий крекинг молекулы. Их нитруют, например, при температурах $170-180^\circ$ в жидкой фазе, в случае необходимости под давлением, азотной кислотой или N_2O_4 . В широких масштабах в промышленности проводят нитрование пропана. При этом получают нитрометан, нитроэтан и нитропропаны - важные растворители и промежуточные продукты. Нитроциклогексан используют в качестве исходного продукта для получения капролактама.

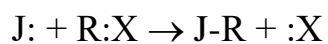
Вопросы для самопроверки:

1. Опишите реакцию окисления молекулярным кислородом, используя схемы.
2. Опишите реакцию замещения при сульфохлорировании, используя схемы.

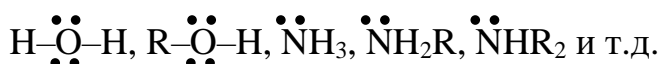
Тема 11 Нуклеофильное замещение при насыщенном атоме углерода

*Нуклеофильные агенты. Моно- и бимолекулярное замещение (S_{N1} , S_{N2}).
Пространственное протекание реакций нуклеофильного замещения.*

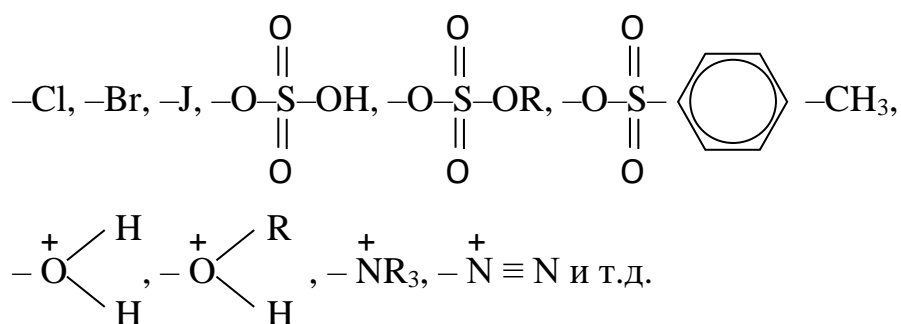
В реакции нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода нуклеофильный реагент J вытесняет связанный с углеродом атом или группу атомов :X с обоими электронами связи:



Нуклеофильные агенты - это нейтральные вещества со свободной электронной парой или анионы, например,



Замещаемый атом или группа атомов X представляет собой, как правило, электроноакцепторную группировку, которая своим индукционным эффектом поляризует прежде всего C-X-связь, например:



Непосредственное удаление из молекулы OH-, OR-, NH₂- групп и подобных им сильноосновных анионов, как правило, невозможно по термодинамическим причинам. Это удаление протекает только после предварительной протонизации, и при этом из молекулы выделяются бедные энергией продукты отщепления – вода, спирт, амин.

Нуклеофильное замещение представляет собой очень распространенный тип реакций, и особенно в химии алифатических соединений: этерификация спиртов, гидролиз алкилгалогенидов и алкилсульфатов, синтез меркаптанов, образование и гидролиз простых эфиров и т.д.

Для нуклеофильного замещения при насыщенном атоме углерода различают с точки зрения механизма реакции два крайних случая, в зависимости от того, сколько типов молекул участвует в стадии, определяющей скорость реакции:

- 1) мономолекулярное нуклеофильное замещение (S_{N1});
- 2) бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_{N2}).

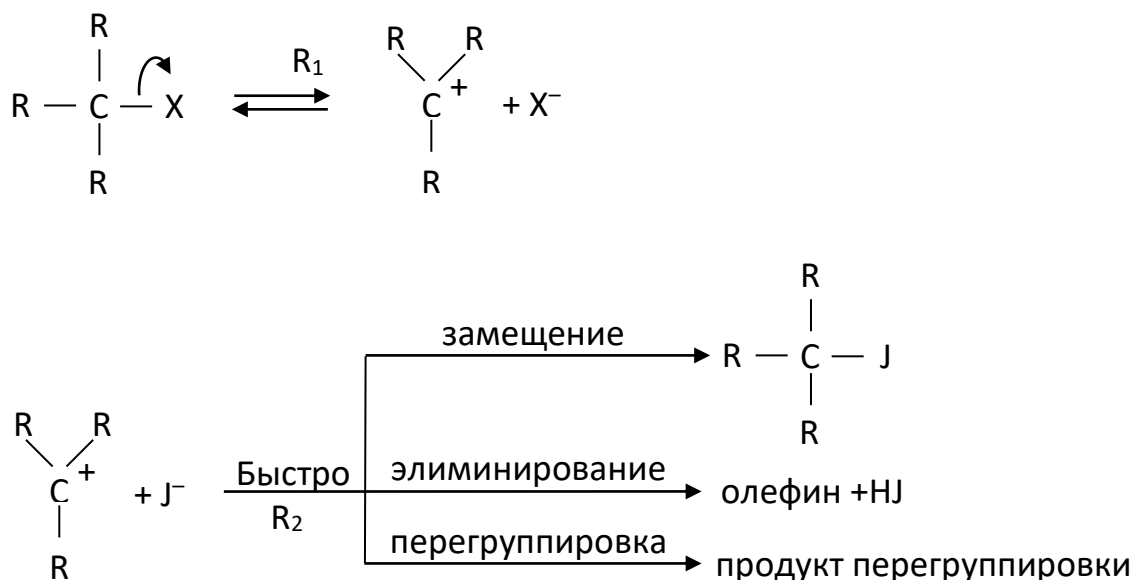
Прежде чем обсуждать практическое значение этих типов замещения, кратко остановимся на их основных признаках.

Мономолекулярное нуклеофильное замещение

При мономолекулярном нуклеофильном замещении только молекула субстрата изменяет состояние своих связей во время стадии, определяющей скорость реакции. Оттягивание электронов электрофильной группой X вызывает диссоциацию молекулы RX на (сольватирование) ионы, чему

способствует растворитель и в некоторых случаях катализаторы. Эти ионы затем реагируют с другим веществом, участвующим в реакции, давая конечный продукт.

Первая стадия протекает медленно; вторая же, напротив, как все ионные реакции, протекает очень быстро и не сказывается на суммарной скорости реакции:



При реакциях типа $\text{S}_{\text{N}}1$, как правило, в качестве побочных продуктов образуются олефины или продукты перегруппировки, которые нередко составляют даже большую часть.

$\text{S}_{\text{N}}1$ - реакция в идеальном случае подчиняется уравнению скорости первого порядка:

$$-\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_1[\text{RX}]$$

Скорость $\text{S}_{\text{N}}1$ -реакций зависит от концентрации нуклеофильного агента и его природы.

По мере протекания реакции образующийся ион X^- может играть роль нуклеофила и конкурировать с J^- за ион карбония. Таким образом, скорость замещения должна уменьшаться при добавлении в реакционную смесь иона X^- , так как он уменьшает концентрацию реакционноспособной промежуточной частицы – иона карбония, переводя его в исходное вещество. Это явление, характерное для реакций $\text{S}_{\text{N}}1$, называется эффектом одноименного иона. И в общем, при значительных количествах X^- кинетика будет определяться следующим уравнением:

$$-\frac{d[\text{RX}]}{dt} = k_1[\text{RX}] \cdot \frac{k_2[\text{J}^-]}{k_1[\text{X}^-] + k_2[\text{J}^-]}$$

Первый порядок сохраняется в начальной стадии реакции до образования слишком большого количества общего иона.

Протекание реакции по SN1 механизму можно подтвердить следующими критериями:

1. SN1- реакция часто сопровождается перегруппировками углеродного скелета и элиминированием.
2. Оптически активные соединения с асимметрическим атомом в реакционном центра обычно рацемизируются.
3. Велико влияние полярности растворителя на скорость реакции.
4. Вследствие высокого уровня энергии ионов для SN1-реакций в большинстве случаев необходимы высокие энергии активации. Напротив, энтропии активации, как правило, близки к 0 ккал/моль • град., так как промежуточно образующийся карбокатион может возникать без значительных пространственных затруднений.

Бимолекулярное нуклеофильное замещение

При этом типе реакций разрыв и образование связи протекает одновременно и непрерывно. Реагент J- приближается к поляризованной молекуле R-X с электростатически наиболее выгодной стороны и на определенном расстоянии вступает во взаимодействие с RX. Одновременно с этим процессом увеличивается расстояние между R и X. При этом молекула проходит через такое переходное состояние, в котором J связан еще не очень прочно, а X еще не полностью освобожден от остатка.



Скорость всей реакции определяется именно скоростью протекания этой стадии, в которой участвуют и J- и R-X. Поэтому SN2- реакция в идеальном случае подчиняется уравнению скорости реакций 2-го порядка:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_2 [RX][J]$$

Повышение концентрации вещества J вызывает сильное увеличение скорости реакции.

Подтверждением SN2- механизма являются следующие критерии:

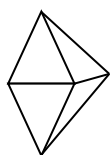
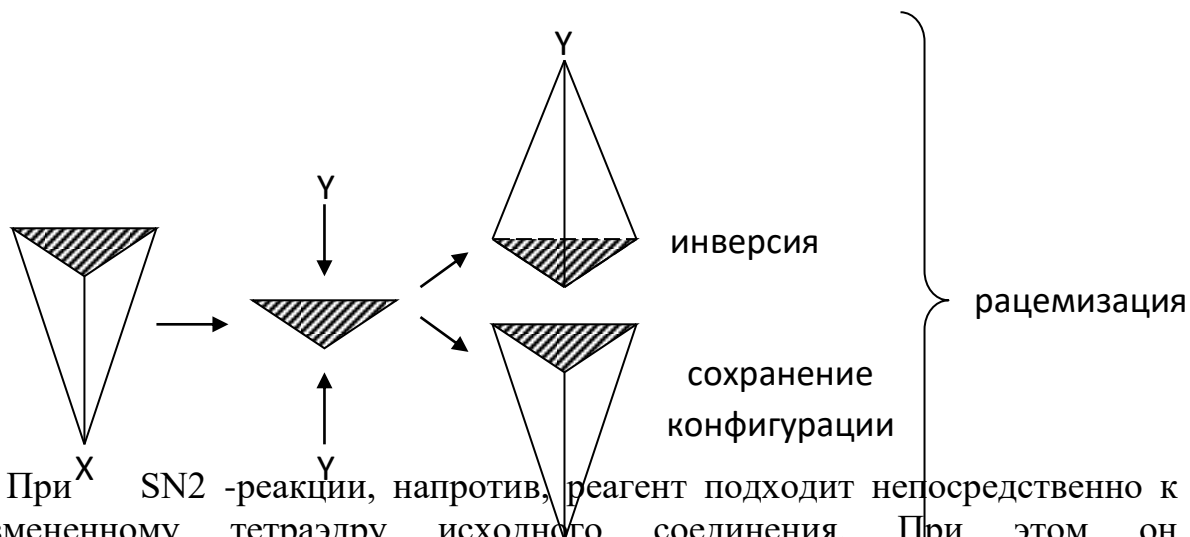
1. В случае оптически активных соединений SN1-реакция связана с вальденовским обращением.
2. Зависимость скорости SN2 - реакции от полярности растворителя выражена не так резко, как у SN1-реакций.

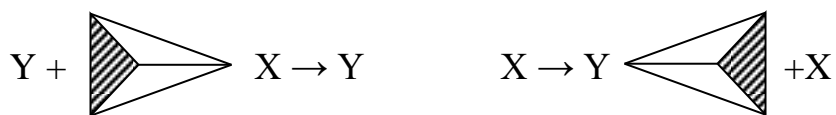
3. Энергия активации имеет, как правило, более низкое значение, чем для SN1-реакций, напротив, энтропия активации в большинстве случаев отрицательна, так как переходное состояние представляет собой структуру с высокой степенью упорядоченности. образованию которой препятствуют значительные пространственные затруднения (до - 30 - 50 кал/град . моль).

Пространственное протекание реакций нуклеофильного замещения

Пространственное протекание нуклеофильного замещения является одним из важных критериев для определения молекулярности реакции.

В мономолекулярной реакции центральный углеродный атом субстрата RX во время определяющей скорость стадии переходит из тетраэдрической формы с четырьмя связями в форму с тремя связями, имеющую в первом приближении вид плоского треугольника с углеродным атомом посередине и с тремя заместителями, расположенными по углам. В этом промежуточном состоянии субстрата реагент J, участвующий в быстрой второй стадии, может приблизительно с одинаковой полярностью подойти с каждой из двух сторон, причем образуются два новых тетраэдра, которые относятся друг к другу, как предмет к зеркальному изображению. Поэтому оптически активные соединения в ходе SN1-реакции сильно рацемизируются.





Таким образом, при SN2 -реакции, в которой принимает участие оптически активный атом углерода, как правило, имеет вальденовское обращение.

Вопросы для самопроверки:

1. Опишите механизм нуклеофильного замещения и перечислите, какие вещества являются нуклеофильными агентами.
2. Дайте характеристику мономолекулярного нуклеофильного замещения, приведите в схемах механизм реакции (SN1).
3. Дайте характеристику бимолекулярного нуклеофильного замещения, приведите в схемах механизм реакции (SN2).

Тема 12 Реакции отщепления с образованием кратных углерод-углеродных связей

Моно- и биомолекулярное элиминирование. Важнейшие реакции отщепления

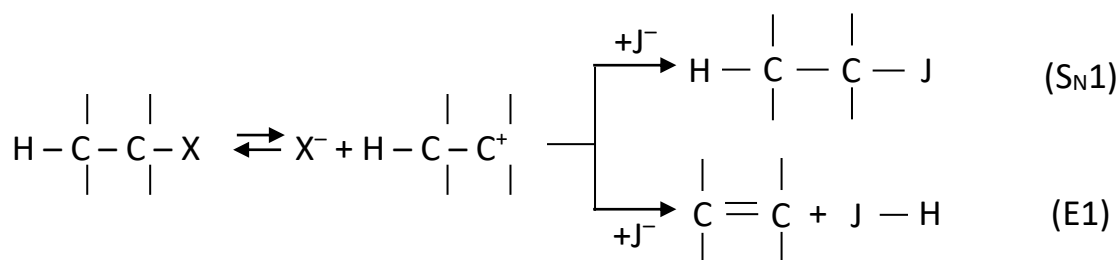
В предыдущем разделе при рассмотрении реакций нуклеофильного замещения часто говорилось, что в качестве побочных продуктов образуются олефины. Действительно, механизм этих реакций элиминирования находится в очень тесном родстве с механизмом реакции нуклеофильного замещения: в обоих случаях речь идет о реакции с нуклеофильным реагентом. В случае SN – реакций заместитель X вытесняется из молекулы, и благодаря этому нуклеофильный реагент образует связь с тем же атомом углерода.

При элиминировании также вытесняется заместитель X. Однако здесь нуклеофильный реагент вырывает у субстрата протон от соседнего атома углерода, и при этом образуется олефин. Точно так же, как существуют SN1 и SN2 замещения, возможно мономолекулярное (E1) или бимолекулярное (E2) отщепление. Теперь становится легко объяснимым тот факт, что замещение и элиминирование практически всегда протекают параллельно, хотя и в различных соотношениях. Это соотношение зависит, главным образом, от температуры, молекулярности реакции, пространственного строения субстрата RX, основности и пространственного строения реагента.

Важнейшие реакции отщепления: дегидратация спиртов, образование спиртов из простых эфиров, получение олефинов и ацетиленов путем дегидрогалогенирования алкилгалогенидов и другие.

Мономолекулярное элиминирование

Стадией, определяющей скорость реакции, здесь, как и для SN1-реакции, является образование карбониевого иона. Он может насыщаться присутствующим основанием J и давать конечный продукт реакции замещения или может отдать ион водорода от соседнего углерода акцептору протонов J, благодаря чему вследствие "внутреннего" насыщения карбониевого иона образуется олефин:



От заместителя X не зависит, сколько образуется из карбониевого иона олефина и сколько продукта замещения, так как этот заместитель оказывает

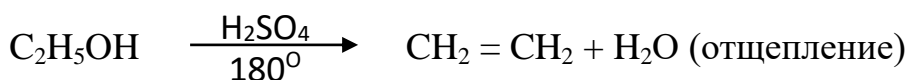
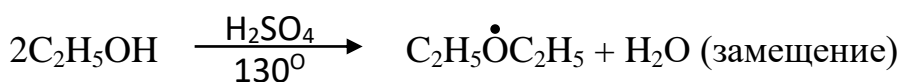
влияние только на образование карбониевого иона. Совершенно аналогично отношению замещения к элиминированию при мономолекулярном процессе почти не зависит от растворителя и природы прибавленного основания J.

Так как на стадии определяющей скорость реакции, E1 - элиминирование протекает по такому же механизму, как SN1-реакция, то все факторы, которые способствуют SN1-реакциям, благоприятствуют протеканию элиминирования по E1- механизму.

Иногда наблюдают "пространственное ускорение" элиминирования: в противоположность тетраэдрическому исходному соединению и конечному продукту мономолекулярного замещения карбкатион построен плоско (угол между связями равен 120°).

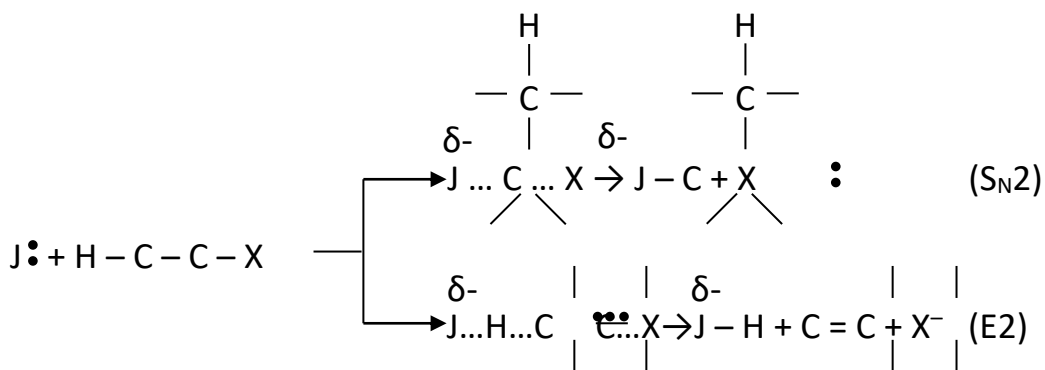
Благодаря этому заместители в катионе и так же плоско построенном олефине могут дальше удаляться друг от друга, в связи с чем пространственное напряжение объемистых заместителей уменьшается. Поэтому отщепление является тем более выгодным, чем больший объем занимают окружающие карбониевый углерод остатки. Как и следует, например, ожидать, степень образования олефинов по сравнению с замещением увеличивается при кислотной дегидратации спиртов при переходе от первичного к вторичному и третичному спирту.

Повышение температуры всегда способствует элиминированию, например,



Бимолекулярное элиминирование

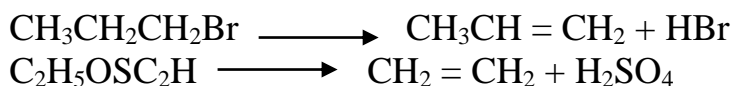
При бимолекулярном элиминировании основание, которое принимает участие в переходном состоянии, атакует водородный атом β-углерода:



Основание отрывает водород в виде протона, и в то же время из молекулы вытесняется заместитель X. Чем сильнее атакующее основание и

чем выше его концентрация, тем более предпочтителен бимолекулярный ход реакции.

В качестве оснований, отщепляющих протон, важными для E2 - реакций являются преимущественно: $R_3N:$, $CHCOO^-$, $C_6H_5O^-$, HO^- , RO^- , H_2N^- и другие. К E2 - реакциям имеют склонность следующие заместители: $-N^+$, R_3 , $-Cl^-$, $-Br^-$, $-I^-$, $-OSO_2R$, например:



При бимолекулярном ходе процесса на скорость S_{N2} -реакции решающее влияние оказывает нуклеофильная сила реагента (реакционная способность относительно атома углерода, несущего частичный положительный заряд); для элиминирования, напротив, решающей является основность (реакционная способность относительно протона).

Как мы уже подробно рассматривали, основность и нуклеофильность часто пропорциональны друг другу, но вовсе не идентичны и иногда бывают даже довольно различными. Например, бромид-ион по своему нуклеофильному действию почти равен HO^- -иону (или фенолят-иону), но представляет собой гораздо более слабое основание, поэтому он намного легче вступает в S_{N2} -, чем в E2 - реакцию, и не может применяться как основание для элиминирования. В соответствии с этим правилом можно добиться преимущественного протекания элиминирования по сравнению с замещением, если применять более сильные основания. Кроме того, если использовать объемистое основание, для которого доступен только водородный атом на периферии молекулы и, наоборот, пространственно затруднен подход к центральному атому углерода, то это еще больше благоприятствует преобладанию элиминирования над замещением.

Пространственное затруднение S_{N2} -реакции, обусловленное строением субстрата, также может способствовать E2 - реакции. Так, третичные галогениды, которые обычно склонны к мономолекулярным реакциям, сразу реагируют с сильными основаниями по E2-механизму, поскольку атака происходит на периферии молекулы, и отпадают пространственные ограничения, которые обычно не позволяют протекать бимолекулярной реакции.

Вопросы для самопроверки:

1. Дайте характеристику мономолекулярного элиминирования, приведите схемы механизма реакции (E1).
2. Дайте характеристику бимолекулярного элиминирования, приведите схемы механизма реакции (E2).

Тема 13 Реакции присоединения к кратным связям

Электрофильное присоединение к олефинам. Транс- и цис-присоединение. Характерные особенности химических свойств диеновых углеводородов. Нуклеофильное присоединение. Анионная полимеризация олефинов. Присоединение к связи $C=O$

Присоединение к кратным углерод-углеродным связям

Двойные и тройные углерод-углеродные связи представляют собой структурные элементы с более высокой энергией, чем простые углерод-углеродные связи, и обладают поэтому повышенной реакционной способностью. Так как π -связь обладает большой поляризуемостью, то кратные углерод-углеродные связи легко реагируют с электрофильными реагентами и, следовательно, имеют нуклеофильные свойства. Но, с другой стороны, группировки $C=C$ - и $C\equiv C$ - обладают $-J$ -эффектом. Поэтому кратные связи подвергаются также воздействию нуклеофильных агентов.

У несопряженных $C=C$ -связей преобладает способность к атаке электрофильными агентами, в то время как ацетилены реагируют преимущественно с нуклеофильными веществами. Кроме того, как двойные, так и тройные связи способны реагировать по радикальному механизму.

Большинство названных реакций протекает как реакции присоединения. В связи с этим различают: электрофильное присоединение (A_E), нуклеофильное присоединение (A_N), радикальное присоединение (A_R).

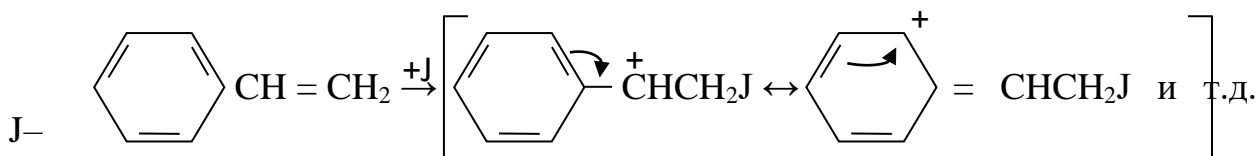
Электрофильное присоединение

Важнейшие реакции: присоединение HCl , HBr , HJ , H_2SO_4 с образованием алкилгалогенидов или алкилсульфатов, кислотная гидратация; присоединение спиртов, галогенов, кислот типа хлорноватистой с образованием галогенгидринов, эпоксидирование, катионная полимеризация и другие.

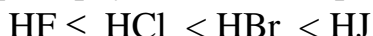
Электрофильное присоединение к олефинам можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие, в котором олефин ведет себя как основание, а реагент - как кислота. Таким образом, реакции A_E протекают тем лучше, чем более кислотный характер имеет реагент, точнее, чем он электрофильнее, и чем основнее (нуклеофильнее) олефин. Поэтому $+J$ и $+M$ -заместители повышают реакционную способность олефина, так как они увеличивают плотность электронов двойной связи. $-J$ и $-M$ -заместители уменьшают основность двойной связи и вместе с этим её реакционную способность. На основании экспериментальных данных можно составить следующий ряд олефинов с возрастающей основностью:



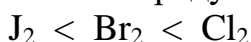
Наличие бензольного кольца, так же, как и метильных групп, очень заметно ускоряет реакции присоединения, что объясняется стабильностью и, следовательно, легкостью образования промежуточного карбониевого иона:



С другой стороны, реакционная способность присоединяемых реагентов увеличивается с повышением кислотности (или электрофильности). Например, у галогенводородных кислот в ряду:

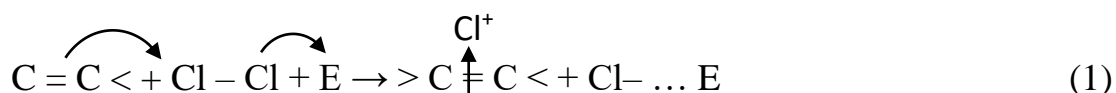


у галогенов в ряду

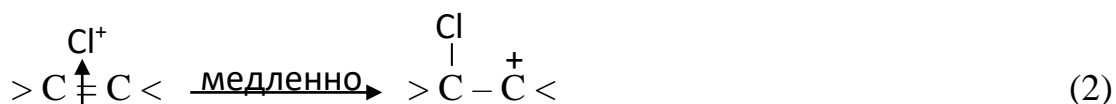


реакционная способность повышается под действием электрофильных катализаторов, таких, как AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 .

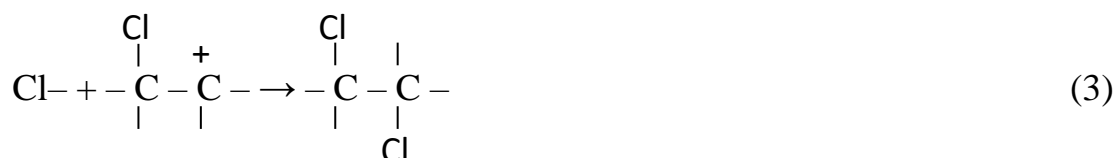
Механизм этих реакций заключается в следующем. Между атакующим агентом и всей π -системой образуется слабая связь (говорят, образуется π -комплекс):



электрофильный агент, поляризующий молекулу Cl_2 , т.е. растворитель или катализатор. π -Комплекс может образоваться только в растворителе, обладающем большой ионизирующей способностью по отношению к образующимся ионам (вода, спирт). π -Комплекс медленно перегруппировывается затем в карбкатион



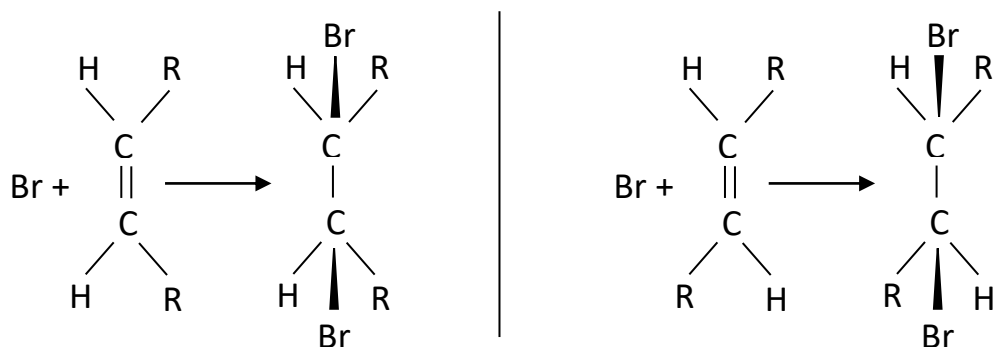
В дальнейшей быстро протекающей ступени реакции нуклеофильный агент, присутствующий в реакционной смеси, присоединяется к карбкатиону, образуя конечный продукт реакции



транс- и цис-Присоединение к олефинам

Мы уже выяснили, что эта реакция гетеролитическая и атака начинается с электрофильного присоединения одного атома галоида. При этом второй атом галоида (или другой анион) присоединяется так, что из цис-олефина образуется рацемат оптически деятельного продукта, например,

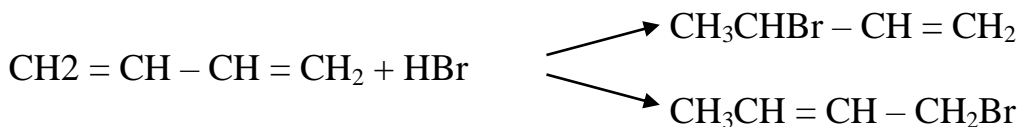
$\begin{array}{c} R \quad R \\ | \quad | \\ \text{Br}-\text{CH}-\text{CH}-\text{Br} \end{array}$ (т.е. происходит транс-присоединение), а из транс-олефина образуется мезоформа:



Так идут, как правило, и другие электрофильные присоединения. Объяснение этому транс-присоединению в том, что атакующая электрофильная частица сначала (возможно, через стадию π-комплекса) присоединяется к обоим непредельным атомам, образуя трехчленный оНИЕВЫЙ цикл (в данном случае бром-ониевый), а он уже при последующей нуклеофильной атаке аниона размыкается с вальденовским обращением. В результате первая (электрофильная, в данном примере Br⁺) и вторая (нуклеофильная Br⁻) атакующие частицы неизбежно оказываются присоединенными в транс-положении, так что получается рацемат. Из транс-олефинов при этом образуется мезоформа.

Характерные особенности химических свойств диеновых углеводородов

Характерные особенности соединений с сопряженными двойными углерод-углеродными связями заключаются в их повышенной реакционной способности (в реакциях присоединения) и в способности присоединять галоиды, галоидоводороды и т.п. в положении 1,2 и 1.4.



По современным представлениям эта особенность диеновых углеводородов объясняется так, что π -электроны сопряженной системы не локализованы между двумя отдельными углеродными атомами, как при образовании обычной π -связи, а принадлежат всей атомам сопряженной цепочки, т.е. π -электроны являются обобществленными (говорят о едином π -электронном облаке). Во время атаки реагирующим веществом это π -электронное облако может перераспределяться и в силу различного характера перераспределения может в конечном итоге привести к двум видам присоединения.

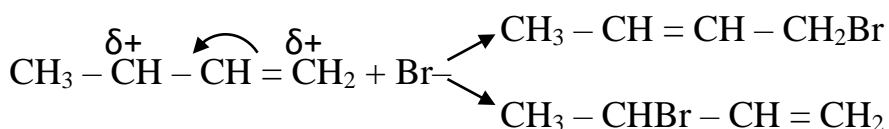
С электронной точки зрения механизм этих реакций может быть представлен следующим образом (опускаем стадию образования π -комплекса):



В образовавшейся катионе положительный заряд не локализован на втором атоме углерода вследствие смещения к нему π -электронной пары соседней двойной связи



Во второй стадии анион брома может атаковать как второй, так и четвертый атом углерода:



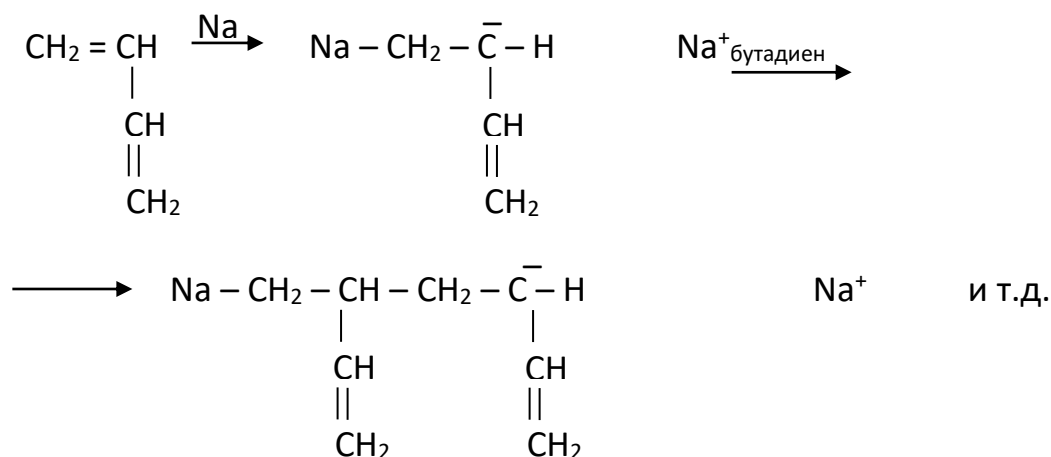
Соотношение образующихся продуктов 1,4 и 1,2-присоединения зависят от условий реакции, а также от устойчивости полученных соединений.

Другой характерной особенностью диеновых углеводородов является их способность вступать в реакции Дильса-Альдера.

Нуклеофильное присоединение. Анионная полимеризация олефинов

Олефины вследствие их основного характера обычно не способны присоединять нуклеофильные агенты. Однако, нуклеофильная сила металлоорганических соединений так высока, что нуклеофильное присоединение становится возможным. Важнейшей реакцией этого типа является анионная полимеризация олефинов и сопряженных диенов.

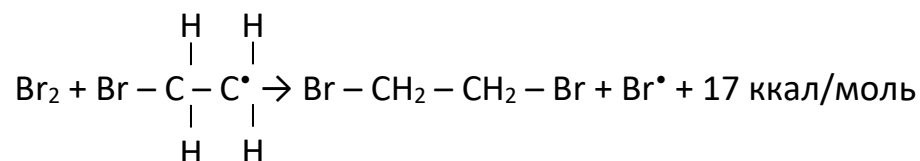
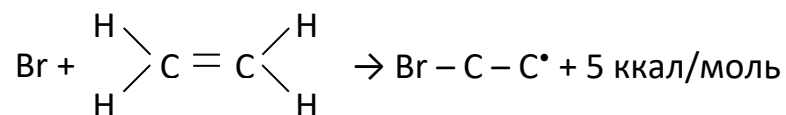
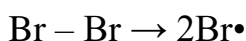
Например, каучук СКБ по Лебедеву С.В.:



Аналогично протекает полимеризация этилена, пропилена и некоторых других полимеров.

Радикальное присоединение

Двойные и тройные углерод-углеродные связи способны присоединять радикалы. Исходный радикал разрывает π -связь и вступает с одним из двух электронов в реакцию, причем образуется новый радикал. Вследствие малой прочности π -связи к такому присоединению способны радикалы со сравнительно небольшой энергией, например, радикалы брома



Обе ступени цепной реакции экзотермичны. Реакция протекает самопроизвольно.

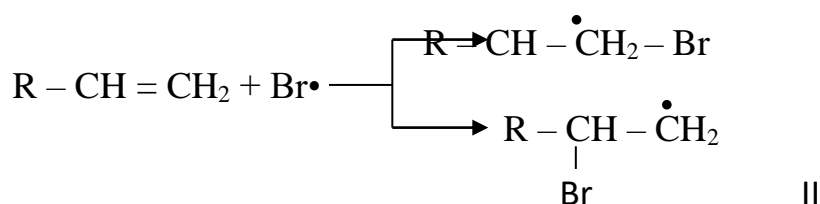
Радикальное присоединение хлора протекает значительно легче, чем брома, йод в виде радикала к этилену не присоединяется, так как радикал

иода недостаточно реакционноспособен, чтобы взаимодействовать с π -связью.

Примерами соединений, которые способны к радикальному присоединению к олефинам, могут служить HBr , альдегиды, CCl_4 , CHCl_3 , меркаптаны и другие, HI и HCl в противоположность HBr не присоединяются к олефинам по радикальному механизму.

В случае HI первая ступень цепной реакции ($\text{I}\cdot + \text{олефин}$) невозможна, так как радикал иода недостаточно реакционноспособен, а у HCl гомолитический разрыв связи $\text{H} - \text{Cl}$ требует слишком большого расхода энергии, отчего вторая ступень цепной реакции эндотермична и не реализуется.

Необходимо отметить, что радикальное присоединение протекает против правила Марковникова. Так как из двух радикалов, которые могут образоваться в первой стадии, например,



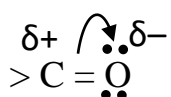
радикал I обладает меньшей энергией, чем радикал II.

Сюда относятся многочисленные реакции радикальной полимеризации – важнейшего метода получения пластмасс, синтетических волокон и СК, синтез ДДТ (гексахлорана) присоединением хлора к бензолу.

Присоединение к связи $\text{C}=\text{O}$

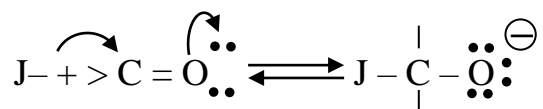
Карбонильные соединения - важный класс органических веществ. Они легко получают, обладают высокой реакционной способностью и поэтому склонны к большому числу превращений. К типичным карбонильным соединениям относятся альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, их эфиры, амиды, ангидриды и галогенангидриды, а также CO_2 .

Реакционная способность карбонильной группы основывается на ее полярности, являющейся следствием легкой поляризуемости группы и -J-эффекта кислорода:

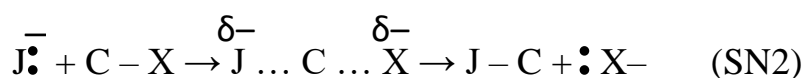
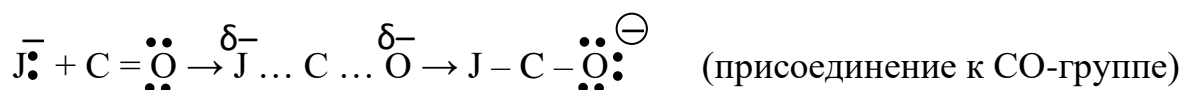


Следовательно, углеродный атом карбонильной группы имеет кислотный (т.е. электрофильный), а кислородный атом - основной (т.е. нуклеофильный) характер. Особый интерес представляют прежде всего превращения, вызванные действием нуклеофильных агентов на углеродный

атом карбонильной группы, поскольку обычно эти превращения приводят к возникновению устойчивых веществ:



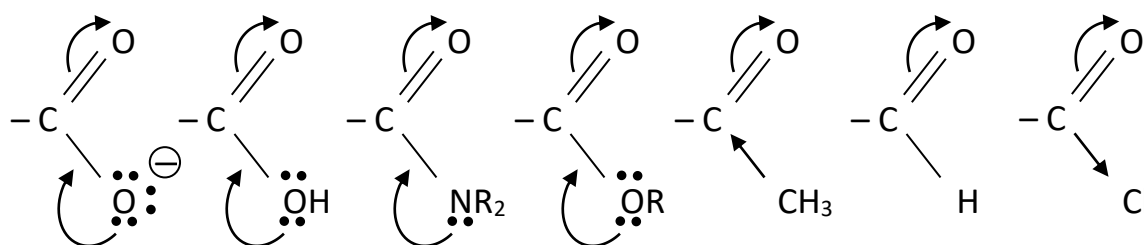
J^- - отрицательно заряженный или нейтральных нуклеофильный агент, имеющий по крайней мере одну свободную электронную пару. Продукт присоединения в результате последующих стадий реакции стабилизируется с образованием конечного продукта реакции. Эти реакции во многом аналогичны реакциям SN_2 . В обоих случаях в первой стадии происходит нуклеофильная атака атома углерода. Замещение касается, естественно, только π -электронов, причем "замещенная" группа остается связанной парой σ -электронов. Переходные состояния этих реакций также аналогичны:



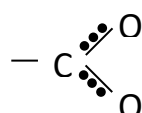
Так как наиболее медленной является первая стадия, то кинетика отвечает второму порядку.

Скорость присоединения к карбонильной группе будет, очевидно, тем больше, чем больше плотность электронов у основания и чем сильнее карбонильный атом кислорода оттягивает на себя электроны.

По возрастанию реакционной способности карбонильные соединения можно расположить примерно в следующий ряд:



Группировки, соединенные с карбонильной группой, в приведенной последовательности (слева направо) становятся все менее способными отдавать часть своих электронов под действием карбонильной группы и тем самым частично компенсировать положительный заряд на карбонильном атоме углерода. Эта компенсация максимальна в случае аниона карбоновой кислоты

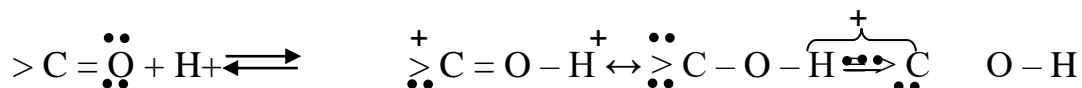


поэтому такой анион совершенно не обнаруживает характерных для карбонильной группы реакций. Галогенангидриды кислот и альдегиды являются, напротив, очень реакционноспособными.

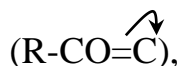
Группа атомов, связанная с карбонильной группой, тоже оказывает влияние на ее реакционную способность. Это влияние можно предвидеть заранее: группы, проявляющие -J и -M-эффекты, повышают реакционную способность карбонильной группы по отношению к нуклеофильным агентам и понижают способность карбонильного атома кислорода. Группы с +J и +M-эффектами проявляют обратное действие. Вспомните с этой точки зрения понижение кислотности карбоновых кислот в ряду трихлоруксусная – дихлоруксусная - монохлоруксусная – муравьиная – уксусная - изомасляная кислота и т.д.

Скорость присоединения по карбонильной группе, естественно, тем выше, чем более нуклеофилен реагент, т.е. грубо говоря, чем больше его основность. Все рассмотренное нами в разделе о нуклеофильных реагентах сохраняет полную силу и для рассматриваемых случаев.

На реакции карбонильной группы в большинстве случаев сильно влияют катализаторы. Например, все кислотные катализаторы будут увеличивать полярность карбонильной группы (а, следовательно, и реакционную способность) в результате взаимодействия:



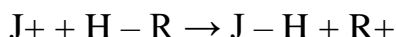
Возникает вопрос, почему C=C - связь так мало чувствительна по отношению к нуклеофильным реагентам, которые очень легко атакуют связь C=O. Это объясняется строением связи C=C. В этой связи атомы C защищены от атаки нуклеофильного реагента облаком π-электронов. В связи C=O атом углерода гораздо меньше защищен вследствие смещения π-электронов в сторону атома кислорода



в результате которого атом углерода остается открытым (не экранированным).

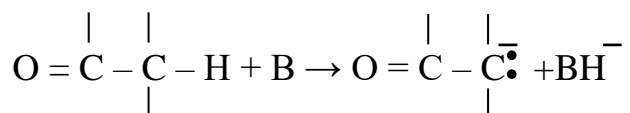
Насыщенные соединения не реагируют таким образом с электрофильными реагентами, с одной стороны, потому что σ-электроны связи C-H слишком хорошо защищены против атаки электрофильного реагента, а с другой стороны, вследствие слишком большой энергии свободного протона (даже свободный атом или радикал не может заместить атом водорода в ароматическом ряду).

Сильные электрофильные реагенты J^+ атакуют насыщенные соединения иначе, чем описано выше, а именно вырывают гидрид-ион:



Однако замещения электрофильными реагентами возможны в тех случаях, когда водород сильно поляризован соседней электронопритягивающей группой, например, карбонильной группой.

Как правило, такие реакции протекают в две стадии: протон присоединяется к основанию, причем при этом образуется карбанион, который, реагирует затем с электрофильным реагентом:



Такие механизмы встречаются среди реакций первичных и вторичных нитросоединений, реакций конденсации альдегидов, кетонов, кислот и сложных эфиров, реакций галогенирования кетонов и т.д.

Вопросы для самопроверки:

1. Дайте характеристику реакции электрофильного присоединения к олефинам (AE).
2. Дайте характеристику химических свойств диеновых углеводородов.
3. Дайте характеристику нуклеофильного присоединения (AN).
4. Дайте характеристику радикального присоединения (AR).
5. Дайте характеристику присоединения к связям $C=O$.

Тема 14 Замещение в ароматическом ряду. Понятие ароматичности

Электрофильное замещение. Понятие ароматичности. Влияние заместителей на реакционную способность ароматических соединений и на место вступления второго заместителя

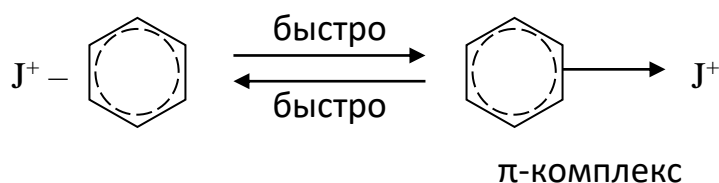
Под ароматичностью понимают способность вещества легко вступать в реакции замещения (но не присоединения) и устойчивость к действию окислителей. Характерным признаком строения соединений с ароматическим характером является наличие замкнутой системы - π -электронов (замкнутой системы сопряженных связей).

Другим важным условием ароматичности молекулы является спаренность всех ее π -электронов, образующих замкнутую систему, т.е. их четное число $[(4n + 2)]$, где $n = 0, 1, 2 \dots$.

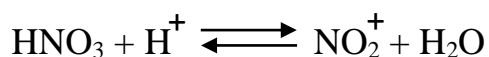
Электрофильное замещение

Электрофильное замещение у ароматического кольца состоит, как правило, в замене ароматически связанного атома водорода электрофильным агентом. Сюда относятся реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования, ацилирования и другие. Важнейшие продукты: этилбензол, изопропилбензол, додецилбензолы, алкилфенолы (C_4 - C_8 и C_{12} - C_{15}), бутилнафталин, хлорбензол и другие.

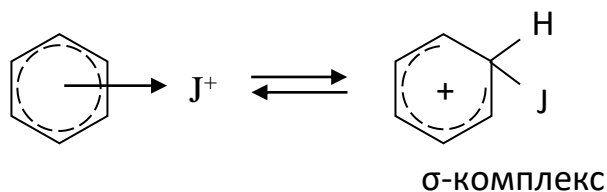
По аналогии с электрофильным присоединением к алифатическим двойным связям электрофильное ароматическое замещение начинается с образования π -комплекса, в котором электрофильный агент (J^+) связывается со всем π -электронным секстетом ароматического ядра.



Как правило, электрофильные агенты в предшествующей реакции или под действием катализаторов переводятся в более или менее положительно заряженную реакционноспособную форму. Например:

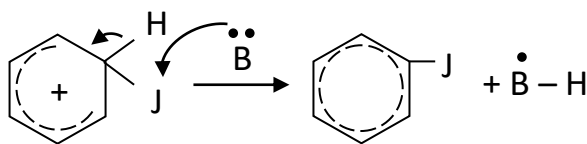


π -Комплекс перегруппировывается затем в карбкатион, в котором J^+ вступает в связь с определенным углеродным атомом; а положительный заряд делокализуется по всей остальной конъюгированной системе. Он обозначается как σ -комплекс (ион бензония или фенония):



σ -Комплекс - это нестойкий катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя π -электронами, делокализованными в сфере воздействия пяти углеродных атомов. Шестой атом углерода при образовании σ -комплекса переходит из состояния sp^2 в состояние sp^3 , приобретая таким образом тетраэдрическую симметрию. Оба заместителя J и H лежат в плоскости, перпендикулярной и плоскости кольца. Образование σ -комплекса не требует большой затраты энергии, так как энергия сопряжения этой системы (26 ккал/моль) не очень сильно отличается от энергии сопряжения в бензольном кольце (36 ккал/моль). σ -Комплекс - это не переходное состояние, а настоящее промежуточное соединение, образование которого в ряде случаев может быть доказано спектроскопически и другими методами.

Эта реакция аналогична электрофильному присоединению к олефинам. Но в отличие от олефинов σ -комплекс стабилизируется не в результате присоединения основания, а основание отрывает от σ -комплекса протон, причем снова образуется энергетически выгодное ароматическое состояние



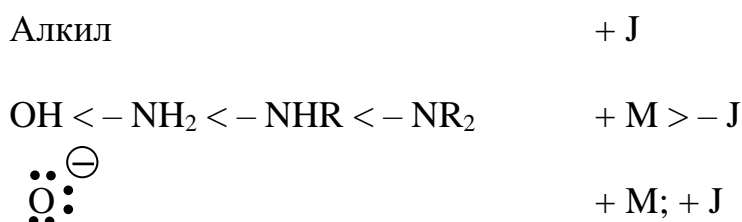
Основанием служит анион, возникающий при образовании электрофильного агента (например, бромид-ион при бромировании бромом). Это связано с тем, что при ароматическом замещении σ -комплекс стабилизируется в форме замещенного бензола с потерей протона. При этом выигрывается разница в энергиях сопряжения в ароматическом кольце и в σ -комплексе. В случае же олефинов потеря протона не приведет к значительному выигрышу энергии и промежуточный катион быстро реагирует с анионом или нуклеофильной молекулой с образованием продукта присоединения.

Образование π -комплекса протекает быстрее, чем превращение в σ -комплекс и обратное образование ароматического состояния. Какая из

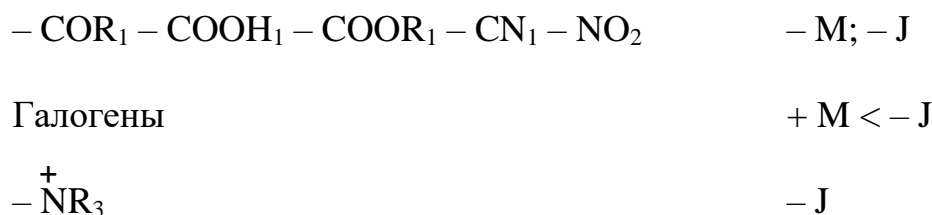
последних двух ступеней определяет скорость реакции, зависит от энергетического положения обоих переходных состояний. Обычно самой медленной ступенью является образование σ -комплекса, в отдельных случаях, наоборот, более медленно происходит отщепление протона.

Влияние заместителей на реакционную способность ароматических соединений и на место вступления второго заместителя

Реакция между нуклеофильным ядром и электрофильным агентом протекает тем легче, чем сильнее основные свойства ароматической системы и чем сильнее кислотные свойства агента. Основность ядра повышается при наличии заместителей, которые увеличивают электронную плотность индукционным или мезомерным влиянием:



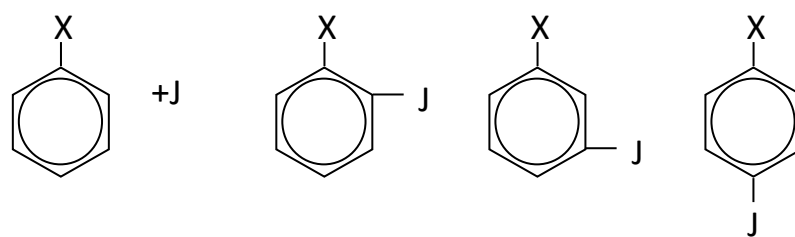
Реакционная способность ядра повышается при наличии следующих групп:



Гетероатом в гетероциклических системах оказывает на ядро активирующее (например, сера в тиофене, NH-группа в пирроле) или дезактивирующее (N в пиридине) влияние.

Различия в реакционной способности замещенных ароматических систем бывают иногда значительными. Эти различия имеют большое значение для практического проведения реакций замещения.

Если в уже замещенное бензольное кольцо должен быть введен второй электрофильный заместитель, то в общем возможны три различных продукта замещения:





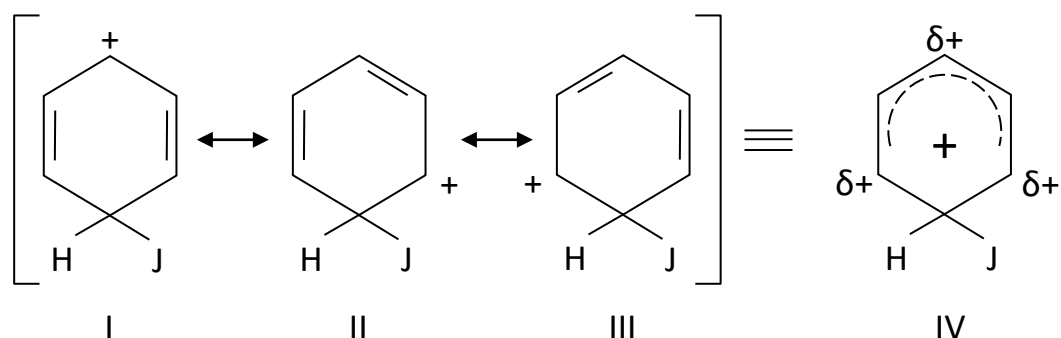
Для оценки места вступления второго заместителя используют следующие эмпирически найденные приближенные правила:

1. Заместителя 1-го рода направляют вторые заместители преимущественно в о - и п - положения. Сюда относятся заместители, которые усиливают основные свойства ядра, и галогены.

2. Заместители 2-го рода направляют вторые заместители преимущественно в м - положение. Сюда относятся заместители, которые уменьшают реакционную способность бензольного кольца (кроме галогенов).

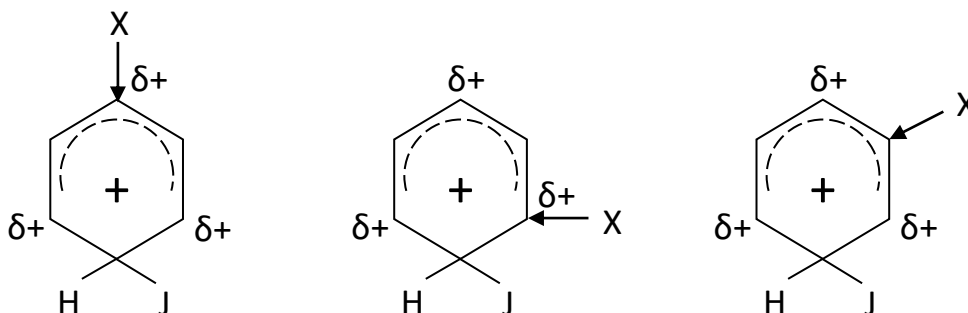
Повышение или понижение реакционной способности ароматических соединений, вызванное уже имеющимся в ядре заместителем, ничего не говорит о его влиянии на направление замещения. Разные направления вторичного замещения объясняются тем, что заместители влияют на величину энергии активации реакций, ведущих к о-, м- и п-замещенным продуктам. Именно это и определяет скорости трех электрофильных конкурирующих реакций. Различие в энергиях активации для о-, м- и п-заместителей основано на том, что разница энергий между основным и переходным состоянием у этих веществ существенно отличается. Так как энергия переходного состояния неизвестна, то вместо нее обычно рассматривается σ -комплекс, который лежит вблизи переходного состояния,

σ -Комплекс представляет собой обогащенную энергией молекулу, энергия которой тем ниже, чем на большую область делокализован положительный заряд. Для определения количества энергии нужно, таким образом, исследовать, в какой степени уже имеющийся заместитель может делокализовать дальше положительный заряд в σ -комплексе. σ -Комплекс может быть записан следующим образом:

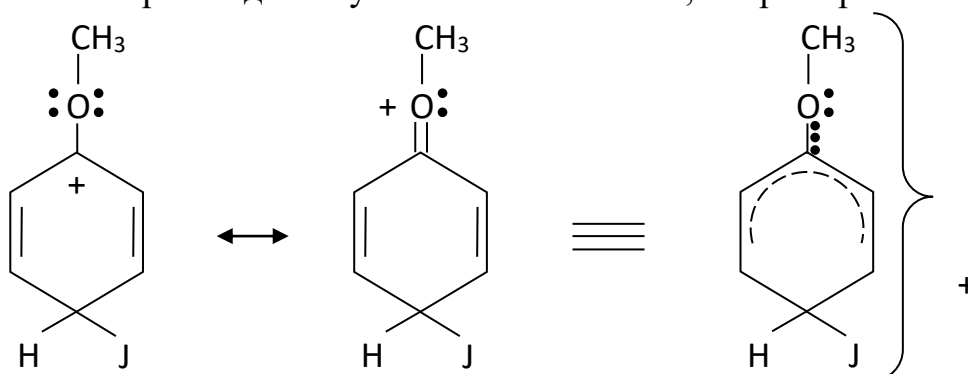


Из этих формул видно, что в о- и п - положении относительно атакующего заместителя J появляются частичные положительные заряды

(IV). Если в ядре уже имеется электронодонорный +J – заместитель X, то он может компенсировать частичный положительный заряд, и тем сильнее, чем он ближе к нему расположен, следовательно, находясь в о- и п-положении к группе J, он компенсирует заряд сильнее, чем в м - положении.

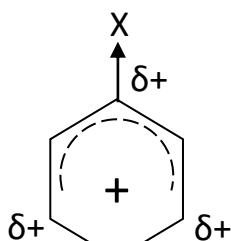


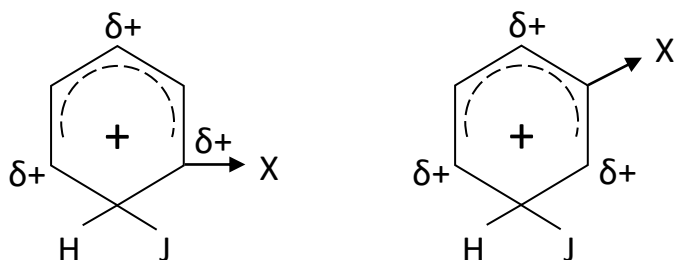
Таким же образом действуют +M-заместители, например:



В случае + J или + M - заместителей энергетическая разница по отношению к основному состоянию (приблизительно равная энергии активации) для о- и п-замещения меньше, чем для м-замещения; о- и п – замещенные образуются быстрее (о- и п – ориентация заместителей). Таким образом, мы видим, что в случае + J или + M - заместителей наиболее сильно изменяют свои заряды о- и п- углеродные атомы. Они обогащаются электронами и становятся весьма реакционноспособными по отношению к электрофильным реагентам. С этим обогащением о- и п- положений и связан ориентирующий эффект заместителей первого рода. В момент реакции под влиянием поляризующего действия реагента такое, обогащение еще более усиливается. Этот динамический эффект может играть в некоторых случаях даже более важную роль, чем статическая поляризация молекулы.

И, напротив, - J или -M - заместитель X увеличивает положительный частичный заряд тем сильнее, чем ближе он к нему находится, следовательно, в о- и п - положении больше, чем в м-положении





Следовательно, энергетическая разница является в том случае для м-реакции наименьшей, и эта реакция протекает быстрее (м-ориентация заместителей).

При заместителях с - J или +M - эффектом в положительно заряженном, а потому сильно электрофильном σ -комплексе перевешивают нуклеофильные свойства, основанные на наличии свободной электронной пары (+M - эффект). Следовательно, эти заместители понижают энергию активации, необходимую для образования о- и п-продуктов замещения. Это относится и к галогенам, хотя последние принадлежат к группам, затрудняющим замещение (так как +M < -J).

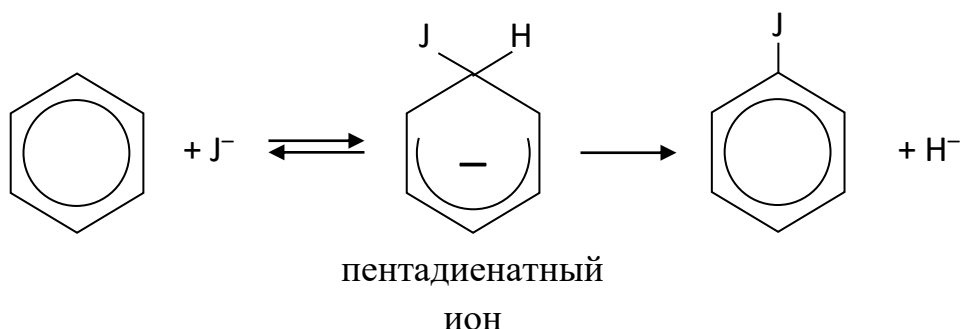
Вопросы для самопроверки:

1. Дайте определение терминам: ароматичность, π -комплекс, σ -комплекс при электрофильном замещении в ароматическом ряду.
2. Дайте характеристику реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду, опишите механизм реакции в схемах.
3. Как влияют заместители на реакционную способность ароматических соединений и на место вступления второго заместителя?

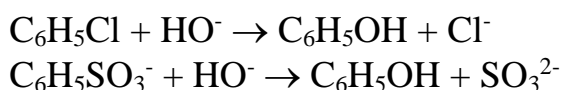
Тема 15 Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду

Механизм реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

В отличие от электрофильных реакций, при нуклеофильном ароматическом замещении атакующий агент является донором электронов - анионом или другим основанием, которое реагирует с ароматическим соединением по схеме:



В этих процессах водород должен отрываться вместе с парой электронов в виде гидрид-иона. Так как последний не может существовать как кинетически независимая частица, для его связывания необходим окислитель. Окислительно-восстановительные процессы, неизбежно возникающие при нуклеофильном замещении водорода, усложняют течение реакции, ухудшают выход и качество продуктов, а в ряде случаев и вообще не позволяют провести реакцию в нужном направлении. Поэтому, в отличие от электрофильного замещения, в большей части практически важных нуклеофильных реакций замещению подвергается не водород ароматического кольца, а заместитель, способный при отщеплении образовать достаточно стабильный анион. К таким заместителям в первую очередь относятся сульфогруппа, галоиды, окси- и аминогруппы, алкокси- и алкиламиногруппы, нитрогруппа и некоторые другие. Например,

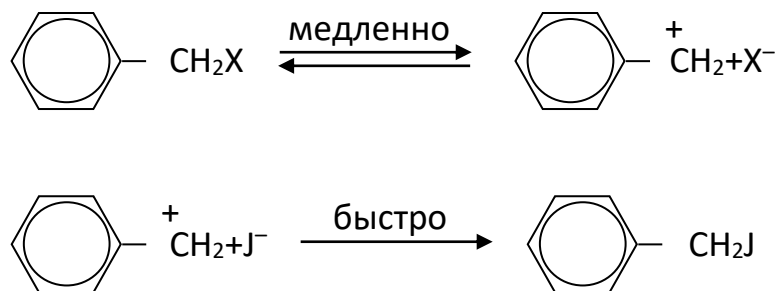


Эти реакции протекают в крайне жестких условиях ($\sim 300\text{-}350^\circ\text{C}$).

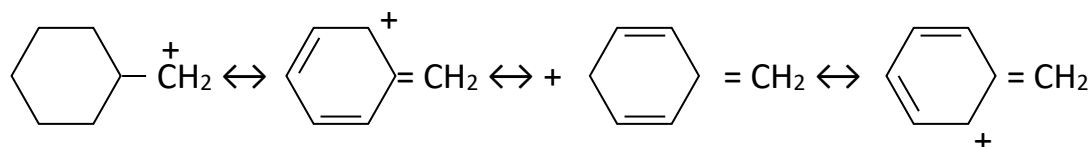
Механизмы реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду

Известны три механизма, по которым могут проходить реакции нуклеофильного ароматического замещения: $\text{S}_{\text{N}}1$, $\text{S}_{\text{N}}2$ и так называемый кин-механизм, включающий промежуточное образование аринов. При механизме $\text{S}_{\text{N}}1$ предполагается предварительное отщепление заместителя с образованием очень активного катиона, с большой скоростью присоединяющего далее нуклеофильный агент. Этот механизм довольно часто осуществляется в алифатическом и особенно ариалифатическом ряду.

Например, по механизму SN1 обычно проходит нуклеофильное замещение галоида в галоидных аллилах и бензилах:

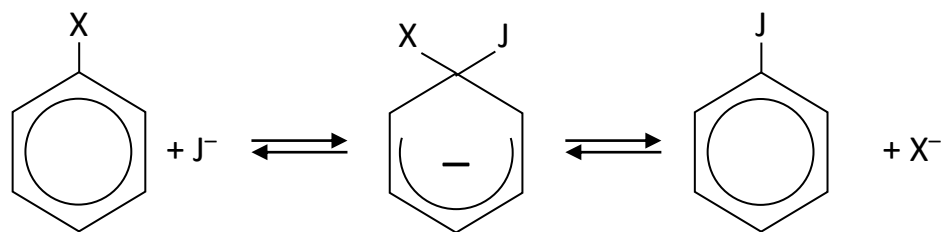


Этому благоприятствует относительная устойчивость бензильного катиона, положительный заряд которого компенсируется π -электронами ароматического кольца:



В отличие от арилаллифатических соединений, нуклеофильное замещение ароматически связанного заместителя по механизму SN1 встречается довольно редко, так как арильные катионы малоустойчивы, а связь арила с заместителем упрочена сопряжением.

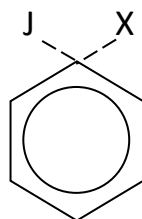
В большинстве случаев нуклеофильное ароматическое замещение осуществляется по механизму SN2 через промежуточное образование σ -комплексов, несущих отрицательный заряд:



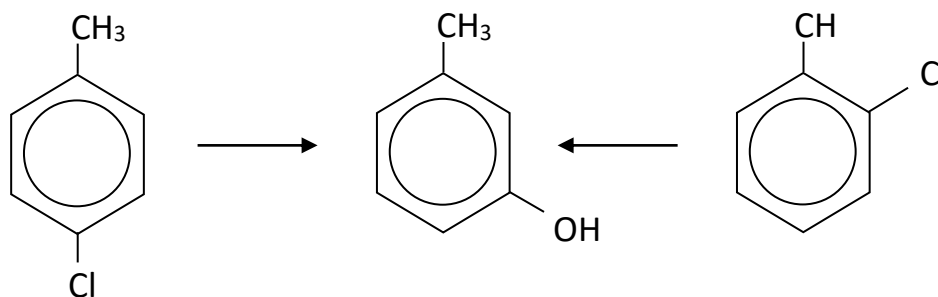
Соответствующие расчеты показывают, что отрицательно заряженные комплексы в общем случае являются несравненно менее энергетически устойчивыми, чем аналогичные комплексы, получающиеся при электрофильном замещении. Однако, электроноакцепторные заместители, находящиеся в орто- и пара-положениях, настолько увеличивают стабильность этих комплексов, что их образование в ряде случаев доказано не только физическими (например, спектральными) методами, но и непосредственным выделением их из реакционной массы. Комплексы такого типа в литературе получили название комплексов Мейзенгеймера. Как видно, причиной особой устойчивости таких продуктов является то, что отрицательный заряд в них "вытягивается" из ароматического кольца

электроакцепторными заместителями, активирующими нуклеофильные реакции.

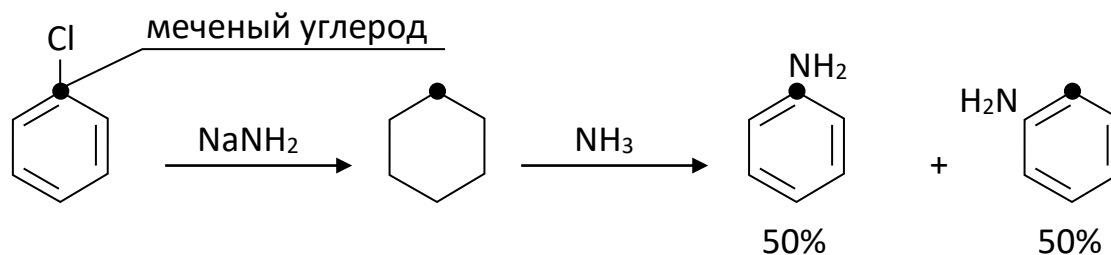
С другой стороны, для ароматических молекул, не содержащих электроакцепторных групп, в настоящее время нет надежных доказательств того, что отрицательные σ -комплексы действительно являются промежуточными продуктами реакций. Учитывая упомянутую выше низкую стабильность отрицательно заряженных σ -комплексов, можно думать, что в этих случаях не исключен и синхронный механизм SN_2 , при котором образование связи ароматического углеродного атома с атакующим агентом происходит одновременно с разрывом его связи с вытесняемым заместителем



Кроме рассмотренных механизмов нуклеофильное ароматическое замещение может идти через промежуточное образование аринов по кинемеханизму. Терминами кинемеханизм или кинемзамещение пользуются для характеристики реакций, в ходе которых наблюдается перемещение заместителя к соседнему углеродному атому. Уже давно известны примеры, когда при нуклеофильном замещении атакующий агент оказывается связанным не с тем атомом углерода, при котором стоял вытесненный заместитель, а с соседним. Так, при щелочном гидролизе п-хлортолуола и о-хлортолуола в значительных количествах образуется м-крезол

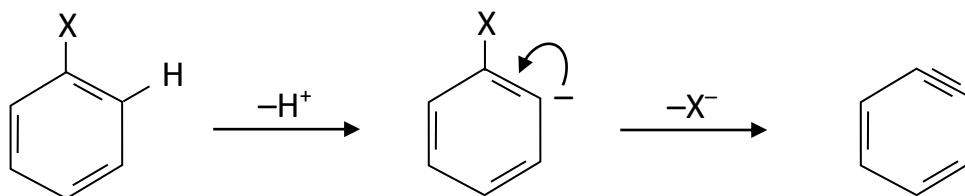


Причиной такого течения реакции является то, что в приведенных случаях нуклеофильное замещение идет через промежуточное отщепление заместителя и орто-расположенного водородного атома. При этом образуется очень неустойчивое и реакционноспособное дегидропроизводное бензола, получившее название бензина или, в общей случае, арина. Присоединяя далее реагент по "тройной связи", бензин образует конечные продукты реакции:



Бензин образуется в качестве кинетически независимого продукта.

Нуклеофильное замещение через промежуточное образование аринов обычно наблюдается только тогда, когда обычный механизм $\text{S}_{\text{N}}2$ затруднен малой величиной положительного заряда на углеродном атоме, при котором стоит вытесняемый заместитель. Образованию аринов благоприятствуют жесткие условия проведения реакций и высокая активность нуклеофильного агента. Это, возможно, объясняется тем, что первым этапом процесса является отрыв протона, находящегося в орто-положении к заместителю с образованием карбаниона, превращающегося далее в арин:



Вопросы для самопроверки:

1. Как идет реакция по $\text{S}_{\text{N}}1$ замещению в ароматическом ряду?
2. Как идет реакция по $\text{S}_{\text{N}}2$ замещению в ароматическом ряду?
3. Как идет нуклеофильное замещение в ароматическом ряду по кинетическому механизму?

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Темникова Т.И. Курс теоретических основ органической химии. – Изд-е 3-е, изд-во «Химия», 1968. – 1008 с.
2. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Учебник для ВУЗов. – Изд-е 2-е, изд-во «Химия», 1991. – 560 с.
3. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. Учебное пособие для ун-тов. – М., «Высшая школа», 1974. – 446 с.
4. Миронов Г.С. Теория химических реакций и процессов органического синтеза. – Ярославль, 1972. – 131 с.

Дополнительная литература

1. Чичибабин А.Е. Основные начала органической химии. - Изд-во ГНТИ, том 1. – М., 1963. – 910 с.
2. Днепровский А.С., Караван В.С., Семенова С.Н. Теоретические основы органической химии. Задачи и упражнения. - Изд-во «Химия», 1971.– 176с.

ПАТЕНТЫ



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 727629

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Способ получения ксилилендиаминов"

Автор (авторы): Ягудеев Темирбулат Абдрахманович,
Колесников Юрий Николаевич, Гилажев Есентали Гилаевич
и Жиренбаев Асан Нурханович

Заявитель: ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ АН
КАЗАХСКОЙ ССР

Заявка № 2636050 Приоритет изобретения 3 июля 1978г.
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР

21 декабря 1979г.
Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета 

Начальник отдела 



Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 03.07.78 (21) 2636050/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.04.80. Бюллетень № 14

Дата опубликования описания 15.04.80

(11) 727629

(51) М. Кл.²
С 07 С 87/58#
В 01 J 23/86

(53) УДК 547.237.07
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Т.А. Ягудеев, Ю.Н. Колесников, Е.Г. Гидажев и А.Н. Жиренбаев

(71) Заявитель

Институт химии нефти и природных солей АН Казахской ССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КСИЛИЛЕНДИАМИНОВ

1

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения ксилилендиаминов, которые могут найти применение как добавки к авиационным бензинам и как вспенивающее средство при флотации руд.

В патентной и технической литературе описаны различные способы получения ароматических аминов, например путем восстановления соответствующих нитрилов [1].

Наиболее близким по технической сущности к описываемому способу является способ получения п-ксилилендиамина путем гидрирования динитрила терефталевой кислоты на катализаторе из сплава 48% Ni, 50% Al и 2% Ti; в н-бутиловом спирте в присутствии аммиака под давлением 40-140 атм и температуре 180°С [2].

Выход целевых продуктов 58-60%.

Недостатком известного способа является сравнительно низкий выход целевого продукта и необходимость проведения процесса при температуре 140-180°С и давлении 40-150 атм.

Цель изобретения - повышение выхода ксилилендиамина и упрощение процесса.

2

Поставленная цель достигается тем, что в качестве катализатора гидрирования динитрилов о-, м- и терефталевой кислоты используют композицию следующего состава, вес. %:

5	Никель	50-96
	Марганец	0,69-13,67
	Железо	0,77-8,67
10	Кальций	0,31-3,74
	Варий	0,27-3,42
	Углерод	0,06-0,76
	Хром	0,01-0,98
	Титан	0,01-0,02
15	Кремний	1,47-18,71
	Фосфор	0,02-0,05

Процесс гидрирования ведут при температуре 30-60°С и атмосферном давлении; выход ксилилендиамина 90-94%.

Использование изобретения позволяет повысить выход целевого продукта в 1,5 раза.

Пример 1. Гидрирование терефталевой кислоты проводят в каталитической "утке" при 800-900 качаниях в 1 мин на катализаторе, полученном из 0,8 г исходного сплава, имеющего состав, вес. %:

30	40 Ni; 50,04 Al; 1,72 Mn; 3,68 Si;
----	------------------------------------

1,94 Fe; 0,76 Ca; 0,58 Ba; 0,94 C; 0,32 Cr; 0,01 Ti и 0,01 P. Исходный сплав размалывают, отбирают фракцию 175-400 мкм и выщелачивают 20%-ным раствором КОН на кипящей водяной бане в течение 2 ч. По данным анализа алюминий полностью выщелачивается и полученный катализатор имеет следующий состав, вес. %: Ni 80; Mn 3,45; Si 7,36; Fe 5,37; Ca 1,55; Ba 1,17; C 0,36; Cr 0,7; Ti 0,02; P 0,02.

На отмытом катализаторе проводят гидрирование навески 1,28 г (0,01 моля) динитрила терефталевой кислоты (1,4-дицианбензол) в 50 мл метанола при 30°C водородом при атмосферном давлении. Процесс полностью заканчивается в течение 34 мин.

Получают 1,278 г п-ксилилендиамина (1,4-диметиламинобензол).

Значения температур плавления солей полученного п-ксилилендиамина соответствуют литературным данным; °C:

адипиновокислая	231-232,6
янтарнокислая	229-229,5
дибензоат	194-195
пикрат	231,4

Найдено, %: C 71,16; N 20,74; H 9,16.

$C_8H_{10}N_2$
Вычислено, %: C 70,58; N 20,58; H 8,82.

Пример 2. В условиях примера 1 гидрированием 1,28 г (0,01 моля) динитрила о-фталевой кислоты (1,2-дицианбензол) на катализаторе состава, вес. %: Ni 80; Mn 3,45; Si 7,36; Fe 1,37; Ca 1,55; Ba 1,17; C 0,36; Cr 0,7; Ti 0,02; P 0,02 при 45°C в течение 36 мин получают 1,251 г (92%) о-ксилилендиамина (1,2-диметиламинобензол).

Пример 3. В условиях примера 1 гидрированием 1,28 г (0,01 моля) динитрила м-фталевой кислоты (1,3-дицианбензол) на катализаторе состава, вес. %: Ni 80; Mn 3,45; Si 7,36; Fe 4,37; Ca 1,55; Ba 1,17; C 0,36; Cr 0,7; Ti 0,02; P 0,02 при 60°C в течение 40 мин получают 1,2242 г (90%) м-ксилилендиамина (1,3-диметиламинобензол).

Пример 4. В условиях примера 1 гидрированием 6,4 г (0,05 моля) динитрила терефталевой кислоты (1,4-дицианбензол) на катализаторе состава, вес. %: Ni 96; Mn 0,99; Si 1,47; Fe 0,77; Ca 0,31; Ba 0,33; C 0,06; Cr 0,01; Ti 0,02; P 0,04; в течение 1 ч 18 мин при 45°C получают 6,324 г (93%) п-ксилилендиамина (1,4-диметиламинобензол).

Пример 5. В условиях примера 1, гидрированием 6,4 г (0,05 моля) динитрила о-фталевой кислоты (1,2-дицианбензол) на катализаторе

состава, вес. %: Ni 96; Mn 0,99; Si 1,47; Fe 0,77; Ca 0,31; Ba 0,33; C 0,06; Cr 0,01; Ti 0,02; P 0,04 в течение 1 ч 24 мин при 45°C получают 6,188 г (91%) о-ксилилендиамина (1,2-диметиламинобензол).

Пример 6. В условиях примера 1, гидрированием 6,4 г (0,05 моля) динитрила м-фталевой кислоты (1,3-дицианбензол) на катализаторе состава, вес. %: Ni 96; Mn 0,99; Si 1,47; Fe 0,77; Ca 0,31; Ba 0,33; C 0,06; Cr 0,01; Ti 0,02 и P 0,04 в течение 1 ч 30 мин при 30°C получают 6,12 г (90%) м-ксилилендиамина (1,3-диметиламинобензол).

Пример 7. В условиях примера 1, гидрированием 3,84 г (0,03 моля) динитрила терефталевой кислоты (1,4-дицианбензол) на катализаторе состава, вес. %: Ni 50; Mn 13,67; Si 18,71; Fe 8,67; Ca 3,74; Ba 3,42; C 0,76; Cr 0,97; Ti 0,01; P 0,05 в течение 55 мин при 60°C получают 3,83 г (94%) п-ксилилендиамина (1,4-диметиламинобензол).

Пример 8. В условиях примера 1, гидрированием 3,84 г (0,03 моля) динитрила о-фталевой кислоты (1,2-дицианбензол) на катализаторе состава, вес. %: Ni 50; Mn 13,67; Si 18,71; Fe 8,67; Ca 3,74; Ba 3,42; C 0,76; Cr 0,97; Ti 0,01; P 0,05 в течение 1 ч 20 мин при 30°C получают 3,67 г (90%) о-ксилилендиамина (1,2-диметиламинобензол).

Пример 9. В условиях примера 1, гидрированием 3,84 г (0,03 моля) динитрила м-фталевой кислоты (1,3-дицианбензол) на катализаторе состава, вес. %: Ni 50; Mn 13,67; Si 18,71; Fe 8,67; Ca 3,74; Ba 3,42; C 0,75; Cr 0,97; Ti 0,01; P 0,05 в течение 1 ч 40 мин при 45°C получают 3,7 г (91%) м-ксилилендиамина (1,2-диметиламинобензол).

Формула изобретения

1. Способ получения ксилилендиаминов путем каталитического гидрирования динитрилов о-, м- и п-фталевой кислоты в присутствии катализатора, отличающийся тем, что с целью повышения выхода целевого продукта и упрощения процесса, в качестве катализатора используют композицию следующего состава, вес. %:

Никель	50-96
Марганец	0,69-13,67
Железо	0,77-8,67
Кальций	0,31-3,73
Барий	0,27-3,42
Углерод	0,06-0,77

Хром 0,01-0,97
 Титан 0,01-0,02
 Кремний 1,47-18,71
 Фосфор 0,02-0,05
 и процесс проводят при температуре
 30-60°С и атмосферном давлении.
 Источники информации,
 принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР
 № 181656, кл. С 07 С 87/58, опублик.
 1966 г.

2. Сокольская А.М., Меерович А.Д.,
 Щеглов Н.И., Сокольский Д.В., Изв. АН
 Казахской ССР, сер.хим., вып.2 (16),
 1959 г. (прототип).

Составитель А.Анисимов

Редактор Л.Емельянова Техред О.Андрейко Корректор Е.Папп

Заказ 1068/23

Тираж 495

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д.4/5

Филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4

СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 782302

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Способ получения пропиоловой кислоты"

Автор (авторы): Ягудеев Темирбулат Абдрахманович,
Нурталиева Аманкыз Нурталиевна, Джакиев Галидулла
Матарович и Гиладжев Есенгали Гиладжевич

Заявитель: ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ АН
КАЗАХСКОЙ ССР

Заявка № 2683592 Приоритет изобретения 8 сентября 1978 г.
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР

25 июля 1980 г.
Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

МПФ Госзнака, 1979. Зак. 79-3083.

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 782302

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 08.09.78 (21) 2683592/23-04

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано —

Бюллетень № —

Дата опубликования описания

(51) М. Кл. ³

C 07 C 57/20

C 07 C 51/347

(53) УДК

547.39.07(088.8)

72) Авторы
изобретения

Т.А. Ягудеев, А.Н. Нурғалиева, Г.М. Джакияев и
Б.Г. Гиладжев

71) Заявитель

Институт химии нефти и природных солей АН Казахской ССР

(54) Способ получения пропиоловой кислоты

Данное изобретение относится к способу получения пропиоловой кислоты, которая находит применение в качестве реагента для получения противогрибковых и противовирусных веществ.

Известен способ получения пропиоловой кислоты путем карбонизации ацетиленида натрия двуокисью углерода под давлением. Выход целевого продукта составляет 52% [1].

Недостатком этого способа является низкий выход целевого продукта, кроме того синтез проводится в жестких условиях, в две стадии, а именно: на первой стадии синтезируется ацетиленид натрия при низкой температуре в жидком

Подписная группа №

Предприятие «Патент» Зак 2125 2134

аммиаке и на второй стадии происходит конденсация полученного ацетилендида натрия с двуокисью углерода под давлением в течение 72 часов.

Известен также способ получения пропиоловой кислоты из янтарной кислоты путем бромирования с последующим действием калиевой щелочи на дибромянтарную кислоту в спирте и в присутствии сульфата аммония [2].

Недостатком известного способа является низкий выход целевого продукта и многостадийность проведения реакции.

Наиболее близким техническим решением данной задачи является способ получения пропиоловой кислоты путем декарбоксилирования ацетилендикарбоновой кислоты или её калиевой соли при кипячении с водой [3].

Недостатком данного способа является низкий выход целевого продукта 39-42%.

Целью данного изобретения является повышение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается описываемым способом получения пропиоловой кислоты, отличительной особенностью которого является то, что оксиацетиленкарбоновую кислоту подвергают взаимодействию с водным раствором едкого калия при мольном соотношении кислоты к щелочи, равном 1 : 2-6 при температуре 85-90°C.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами:

Пример I. В трехгорлую круглодонную колбу на 2 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 12,8 г (0,1 моль) 3-метил-3-окси-1-

пентинкарбоновой кислоты и 28 г (0,5 моль) едкого кали в 80 мл воды и перемешивают в течение 10 часов при температуре 85°C. Затем реакционную смесь после охлаждения нейтрализуют разбавленной соляной кислотой и экстрагируют эфиром, эфирный раствор сушат сульфатом натрия. После отгонки эфира, остаток перегоняют в вакууме и получают 5,67 г (81%) пропиоловой кислоты с т.кип. 82-84° (50 мм, n_D^{20} 1,4306; Т.пл. - 4°C.

Найдено %: С 51,02; Н 3,30 $C_3H_2O_2$

Вычислено %: С 51,00; Н 2,80

Пример 2. В условиях примера I, к 6,4 г (0,05 моль) 3-метил-3-окси-I-пентинкарбоновой кислоты добавляют 14 г (0,25 моль) едкого кали в 40 мл воды, перемешивают в течение 12 часов при 90°C и получают 2,94 г (84%) пропиоловой кислоты.

Пример 3. В условиях примера I, к раствору 28 г (0,5 моль) едкого кали в 80 мл воды добавляют 14,2 г (0,1 моль) 4-метил-4-окси-2-гексинкарбоновой кислоты, перемешивают в течение 10 часов при 90°C и получают 5,88 г (84%) пропиоловой кислоты.

Пример 4. В условиях примера I, к раствору 1,4 г (0,25 моль) едкого кали в 40 мл воды добавляют 7,1 г (0,05 моль) 4-метил-4-окси-2-гексинкарбоновой кислоты, перемешивают в течение 11 часов при температуре 87°C и получают 2,8 г (80%) пропиоловой кислоты.

Пример 5. В условиях примера I, к раствору 28 г (0,5 моль) едкого кали в 80 мл воды добавляют 15,6 г

(0,1 моль) 4-этил-4-окси-2-гексинкарбоновой кислоты перемешивают в течение 12 часов при температуре 85°C и получают 5,46 г (78%) пропиоловой кислоты.

Пример 6. В условиях примера I, к раствору 14 г (0,025 моль) едкого кали в 40 мл воды добавляют 7,8 г (0,05 моль) 4-этил-4-окси-2-гексинкарбоновой кислоты перемешивают в течение 10 часов при температуре 90°C и получают 2,9 г (83%) пропиоловой кислоты.

Пример 7. В условиях примера I, к 25,6 г (0,2) 3-метил-3-окси-1-пентинкарбоновой кислоты добавляют 28 г (0,5 моль) едкого кали в 80 мл воды и перемешивают в течение 11 часов при 90°C и получают 7,28 г (52%) пропиоловой кислоты.

Пример 8. В условиях примера I, к раствору 33,6 г (0,6 моль) едкого кали в 80 мл воды 42,6 (0,3 моль) 4-метил-4-окси-2-гексинкарбоновой кислоты, перемешивают в течение 12 часов при 85°C и получают 12,81 г (61%) пропиоловой кислоты.

Пример 9. В условиях примера I, к раствору 44,8 г (0,8 моль) едкого кали в 80 мл воды добавляют 15,6 г (0,1 моль) 4-этил-4-окси-2-гексинкарбоновой кислоты перемешивают в течение 12 часов при температуре 85°C и получают 3,92 г (56%) пропиоловой кислоты.

Формула изобретения

Способ получения пропиоловой кислоты, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта, оксиацетиленкарбоновую кислоту подвергают взаимодействию

с водным раствором едкого кали при мольном соотношении
кислоты к щелочи, равном 1 : 2-6 при температуре
85-90°C.

Источники информации, принятые во внимание при
экспертизе:

1. И.Н. Назаров и др. Изв. АН СССР ОХН, 1959, с. 95.
2. Е.Н. Прилепаева и др. "Журнал орган. химии",
1971, № 7, с. 1353.
3. Вейганд-Хильгетаг "Методы эксперимента в органи-
ческой химии", Изд. "Химия", М., 1968, с. 691 (прототип).

10

Подписано к печати 31.10.80 Редактор *Машкова*
Зак. № 86/Н/п Тираж 9 экз.
Производственно-полиграфическое предприятие "Патент", Бережковская наб. 24



Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву

(22) Заявлено 31.10.78 (21) 2680809/23-04

с присоединением заявки №

(23) Приоритет

Опубликовано 07.01.81, Бюллетень № 1

Дата опубликования описания 09.01.81

(11) 794010

(51) М. Кл.³

С 07 В 307/32
С 07 С 13/72

(53) УДК 547.314.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

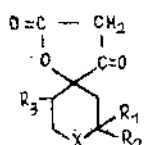
Т. А. Ягудеев, А. Н. Нургалиева, Е. Г. Гиладов и К. М. Оспанова

(71) Заявитель

Институт химии нефти и природных солей АН Казахской ССР

(54) ВИЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТОЛАКТОНЫ СПИРАНОВОЙ
СТРУКТУРЫ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРОВ

Изобретение относится к новым химическим соединениям - бициклическим кетолактонам спирановой структуры общей формулы



где X - O или S, или NCH₃;
R₁, R₂, R₃ - H или CH₃.

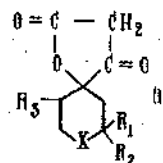
Указанные соединения могут найти применение в качестве стабилизаторов полимеров.

Известны в качестве стабилизаторов полимеров 2,2-дигидроксибензофенон и 2-гидрокси-5-метоксibenзофенон [1]. Применение указанных соединений позволяет замедлить образование трещин на поверхности полимера при его окислении при 110°C, а также дезактивировать свободные радикалы, образующиеся в полимерах при облучении (фиксируются методом ЭПР). Количественные результаты по использованию известных стабилизаторов полимеров приведены в таблице. Недостатками 30

их являются низкая эффективность в отношении замедления образования трещин и невысокая дезактивирующая активность.

5 Целью изобретения является расширение ассортимента стабилизаторов полимеров, характеризующихся высокой эффективностью в отношении образования трещин и высокой дезактивирующей активностью.

10 Поставленная цель достигается использованием в качестве стабилизаторов полимеров новых соединений - бициклических кетолактонов спирановой структуры общей формулы



25 где X - O или S, или NCH₃;
R₁, R₂, R₃ - H или CH₃.

Соединения формулы I получают, используя известный способ получения бициклических лактонов циклогексана путем гидратации соответствующей

ацетиленовой оксикислоты в присутствии соли ртути с последующей циклизацией промежуточного продукта в кислой среде [2].

Способ получения предлагаемых соединений заключается в том, что кислород-, серо- или азотсодержащие ацетиленовые оксикислоты подвергают гидратации в растворе этилового спирта в присутствии сернокислой ртути в серной кислоте с последующей циклизацией образовавшегося комплекса ацетиленовой оксикислоты действием 10-20%-ного раствора уксусной кислоты при 50-70°C в течение 5-7 ч. Выход продукта 55-80%.

Пример 1. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром, помещают 2,97 г (0,015 моль) 2,2-диметил-4-карбоксиэтинитетрагидропиранола-4, растворенного в 50 мл этанола, и 4,44 г (0,015 моль) сульфата ртути в 50 мл 20%-ного раствора серной кислоты и перемешивают при 30°C в течение 1 ч, затем 2 ч при 65-67°C. Образовавшийся ртутьсодержащий комплекс ацетиленовой оксикислоты отфильтровывают, добавляют к осадку 50 мл 15%-ного раствора уксусной кислоты и нагревают при 60-62°C в течение 5 ч. Смесь нейтрализуют поташом. Эфир отгоняют из осадка, перекристаллизацией из этилацетата получают 2,37 г 2,2-диметилтетрагидропиран-спиро-2'-тетрагидрофурандиона-3',5' (80%), т.пл. 223-224°C.

Найдено, %: С 60,64; Н 7,06.

$C_{10}H_{14}O_5$.

Вычислено, %: С 60,60; Н 7,07.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1750 ($-C=O$), 1160 ($-C-O-C-$).

Пример 2. В условиях примера 1 к раствору 2,14 г (0,01 моль) 2,2-диметил-4-карбоксиэтинитетрагидропиранола-4 в 30 мл этанола добавляют 2,96 г (0,01 моль) сернокислой ртути в 50 мл серной кислоты и нагревают при перемешивании. К полученному осадку приливают 50 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты и нагревают в течение 7 ч при 63-65°C. После соответствующей обработки известным приемом получают 1,28 г (60%) 2,2-диметилтетрагидропиран-спиро-2'-тетрагидрофурандиона-3',5', т.пл. 247-248°C.

Найдено, %: С 56,10; Н 6,50; S 14,60.

$C_{10}H_{14}O_5S$.

Вычислено, %: С 56,07; Н 6,54; S 14,95.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1756 ($-C=O$), 1160 ($-C-O-C-$).

Пример 3. К комплексу, полученному в условиях примера 1 из 2,11 г (0,01 моль) β -изомера 1,2,5-триметил-4-карбоксиэтинилпиперидола-4 в 60 мл этилового спирта и 4,44 г сернокислой ртути в 50 мл 15%-ного раствора серной кислоты, приливают 100 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты и нагревают в течение 5 ч при 50-52°C. После соответствующей обработки известным приемом получают 1,25 г (59%) 1,2,5-триметилпиперидин-спиро-2'-тетрагидрофурандиона-3',5', т.пл. 272-273°C.

Найдено, %: С 62,70; Н 8,80;

N 6,80.

$C_{14}H_{20}O_5N$.

Вычислено, %: С 62,56; Н 8,06;

N 6,64.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1768 ($-C=O$), 1160 ($-C-O-C-$).

Пример 4. В условиях примера 1 из 3,16 г (0,015 моль) γ -изомера 1,2,5-триметил-4-карбоксиэтинилпиперидола-4 в 70 мл этилового спирта и 6,76 г сернокислой ртути в 100 мл 15%-ного раствора серной кислоты получают ртутьсодержащий комплекс ацетиленовой оксикислоты. Осадок отфильтровывают, добавляют к нему 50 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты и нагревают при 69-70°C в течение 5 ч. После соответствующей обработки получают 1,95 г (62%) 1,2,5-триметилпиперидин-спиро-2'-тетрагидрофурандиона-3',5', т.пл. 295-296°C.

Найдено, %: С 62,32; Н 8,16;

N 6,43.

$C_{14}H_{20}O_5N$.

Вычислено, %: С 62,56; Н 8,06;

N 6,63.

ИК-спектр, cm^{-1} : 1170 ($-C-O-C-$), 1780 ($-C=O$).

Полученные бициклические лактоны спирановой структуры формулы I были испытаны как стабилизаторы полимеров в качестве замедлителей образования трещин на поверхности полимера при окислении его при 110°C и как дезактиваторы свободных радикалов, образующихся в полимерах при облучении и фиксируемых с помощью метода ЭПР.

В таблице приведены сравнительные данные по времени образования устойчивых трещин при 110°C в полипропилене и интенсивность сигнала ЭПР облученного полиэтилена: образцы стабилизированы добавкой (1 вес.%) известных производных и соединениями, синтезированными согласно изобретению.

Добавка-стабилизатор полимера	Время обра- зования ус- талостных трещин, ч	Интенсив- ность сиг- нала ЭПР, отн.ед.
Без добавок	15	107
2,2'-Дигидроксibenзофенон	22	76
2-Гидрокси-5-метоксибензо- фенон	120	63
2,2-Диметилтетрагидропиран- -спиро-2'-тетрагидрофуран- дион-3',5'	4205	24
2,2-Диметилтетрагидротиипиран- -спиро-2'-тетрагидрофурандион- -3',5'	4364	22
γ-Изомер 1,2,5-триметилпипе- ридин-спиро-2'-тетрагидро- фурандион-3',5'	4420	17

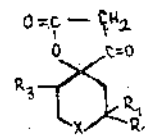
Как видно из приведенной таблицы, при окислении полипропилена при 110°C трещина появляется через 15 ч, при добавке известных стабилизаторов - 2,2'-дигидроксibenзофенона через 22 ч, а 2-гидрокси-5-метоксибензофенона через 120 ч. При использовании синтезированных соединений в тех же условиях трещина в полипропилене появляется при добавке 2,2-диметилтетрагидропиран-спиро-2'-тетрагидрофурандиона-3',5' через 4205 ч, γ-изомера 1,2,5-триметилпиперидин-спиро-2'-тетрагидрофурандиона-3',5' через 4420 ч, т.е. эти соединения являются более теплостабилизирующими добавками к полипропилену.

Из таблицы видно, что предлагаемые соединения лучше дезактивируют свободные радикалы, образующиеся в полиэтилене при облучении.

Таким образом, соединения согласно изобретению могут найти применение в качестве стабилизирующих добавок для получения тепло- и светостойких полимерных материалов.

Формула изобретения

Бициклические кетолактоны спиральной структуры общей формулы



где X - O или S, или NCH₃;
R₁, R₂, R₃ - H или CH₃,

в качестве стабилизаторов полимеров.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе
1. Chauolet J.H., Tamblin I.W.,
2-hydroxybenzophenones as weathering
stabilizers for polymers. Soc. Plas-
tics Engrs. Trans., 1961. v. 1,
p. 57-62.

2. Кучеров В. Ф. и др. Химия поли-
еновых и полиацетиленовых соединений.

3. γ-Оксиацетилен- и винилацетилен-
карбоновые кислоты и некоторые их
превращения. Известия АН СССР, отд.
хим. наук, 1962, с. 487.

Составитель А. Артемов

Редактор З. Воронкина Техред Т. Маточка Корректор В. Синицкая

Заказ 1375/24

Тираж 454

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1183500

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
**"Метакриловые производные ацетиленовых спиртов в
качестве стабилизатора полипропилена"**

Автор (авторы): Ягудеев Темирбулат Абдрахманович, Гилязов
Есенгали и Джакиев Галидулла Матарович

Заявитель: ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ АН
КАЗССР

Заявка № 3506431 Приоритет изобретения 4 августа 1982 г.
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР

8 июня 1985 г.
Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

МПФ Гознака. 1979. Зак. 79-3083.

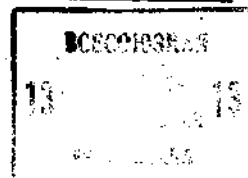


СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1183500** **A**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

(51)4 C 07 C 69/54, C 07 D 211/48,
309/10, 335/02, C 08 L 23/12

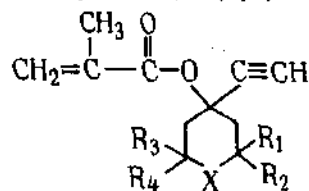


ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3506431/23-04
(22) 04.08.82
(46) 07.10.85. Бюл. № 37
(72) Т.А.Ягудеев, Е.Гиладов
и Г.М.Джакиев
(71) Институт химии нефти и природных
солей АН КазССР
(53) 547.391.3(088.8)
(56) Chakolet L.H. Z-Hydroxy benso-
phenones as weathering stabilizers
for polymers. - Soc. Plastics Eng.
Trans, 1961, v. 1, p. 57-62.
Авторское свидетельство СССР
№ 794010, кл. C 07 D 307/32, заявл.
31.10.78.

(54) МЕТАКРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИ-
ЛЕНОВЫХ СПИРТОВ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИ-
ЗАТОРА ПОЛИПРОПИЛЕНА.

(57) Метакриловые производные ацети-
леновых спиртов общей формулы



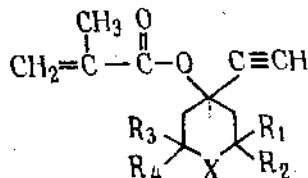
где X - O, S, NH, CH₂;

R₁-R₄ - H, CH₃,

в качестве стабилизатора полипропи-
лена.

(19) **SU** (11) **1183500** **A**

Изобретение относится к новым химическим соединениям, а именно к метакриловым производным ацетиленовых спиртов общей формулы



где X - O, S, NH, CH₂,

R₁, R₄ - H, CH₃,

которые могут быть использованы в качестве стабилизатора полипропилена.

Целью изобретения является выявление веществ, обладающих повышенной стабилизирующей способностью.

Пример 1. Получение 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана.

12,4 г (0,1 моль) 1-этинилциклогексанола и 0,1 г ингибитора "Ирганокс" растворяют в 50 мл пиридина при перемешивании, при комнатной температуре прикапывают 12,54 г (0,012 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты в течение 40 мин. Смесь нагревают до 80°C и выдерживают при этой температуре 3 ч. Затем охлаждают и нейтрализуют в помощью разбавленного раствора H₂SO₄, экстрагируют эфиром. Органическую фазу несколько раз промывают дистиллированной водой. Сушат над CaCl₂ (безводный). После разгонки в вакууме получают 16,3 г (85% теоретического) 1-метакрилокси-1-этинилциклогексана с т. кип. 95°C (при 4-5 мм рт.ст.) n_D²⁰ - 1,4775.

Найдено, %: C 75,17; H 16,59;

C₁₂H₁₆O₂

Вычислено, %: C 75,0; H 16,67;

ИК-спектр, см⁻¹: 2116 (-C≡CH),

1640 (-C=CH₂), 1738 (C=O).

Пример 2. Получение 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана.

Аналогично примеру 1 15,4 г (0,1 моль) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранола подвергают взаимодействию с 0,012 моль (12,54 г) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получают при этом 15,9 г (72% теоретического) 4-метакрилокси-2,2-диметил-

-4-этинилтетрагидропирана-4- с т. кип.

96°C при 2 мм рт.ст. n_D²⁰ - 1,4760.

ИК-спектр, см⁻¹: 2118 (-C≡CH),

1640 (-C=CH₂).

Найдено, %: C 70,30; H 8,9.

C₁₃H₁₈O₂

Вычислено, %: C 70,27; H 8,11.

Пример 3. Получение 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана.

Аналогично примеру 1 17,0 г (0,1 моль) 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиранола подвергают взаимодействию с 12,54 г (0,012 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты. Получают при этом 15,4 г (65%) 4-метакрилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропирана-4 с т. кип. 136°C (при 4 мм рт.ст.) n_D²⁰ - 1,5110.

Вычислено, %: C 65,55; H 7,56;

S 13,44.

C₁₃H₁₈O₂S

Найдено, %: C 65,52; H 7,58;

S 13,43.

ИК-спектр, см⁻¹: 2116 (-C≡CH),

1637 (-C=CH₂) и 1712 (C=O).

Пример 4. Получение 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидина.

18,10 г (0,1 моль) 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидола и 0,1 г ингибитора "Ирганокс" растворяют в 60 мл пиридина, при перемешивании прикапывают 12,54 г (0,012 моль) хлорангидрида метакриловой кислоты в течение 40 мин. Смесь нагревают до кипения растворителя (95°C) в течение 3 ч. По охлаждении добавляют 100 мл воды, экстрагируют в бензоле. Бензольный экстракт несколько раз промывают водой. После выпаривания бензола вещество перекристаллизируют при соотношении 1:3 части этилового спирта к бензолу и получают 13,19 г (53%) 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидина с т. пл. 135°C.

Найдено, %: C 72,27; H 9,25;

N 5,60.

C₁₅H₂₃NO₂

Вычислено, %: C 72,29; H 9,24;

N 5,62.

ИК-спектр, см⁻¹: 2110 (-C≡CH),

1620 (-C=CH₂) и 1712 (C=O).

Полученные вещества испытывают в качестве стабилизатора полипропилена.

Испытуемые полимеры стабилизируют по рецептуре, приведенной в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в примерах 1-6 стабилизирующее вещество берут в количестве 1 г, а в примерах 7-25 в количестве 0,5 г.

Устройство и принцип работы лабораторной мешалки для смешивания стабилизаторов следующие.

Мешалка состоит из пластмассового основания, на котором установлен сварной из нержавеющей стали бачок емкостью 2,5 л с вращающимися лопастями. Привод осуществляется от мотора МУН-2, закрепленного внутри основания. Сверху бачок закрывается крышкой, в которой имеется небольшое отверстие для подачи с помощью стеклянного отвода перемешиваемой массы. Бачок к основанию крепится двумя винтами. Мешалка включается в электросеть через автотрансформатор Латр-2, регулировкой которого достигается необходимая скорость вращения.

Смешивание стабилизатора с полипропиленом проводят следующим образом.

500 г полипропилена с индексом расплава 3 г/10 мин и плотностью 0,93 смешивают с 0,2 мас.ч. "Ирганокса 1010" эфиром 4-окси-3,5-дитретбутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита (который применяется в производстве полипропилена), 0,2 мас.ч. стеарата кальция и 0,5 0,5 1 мас.ч. испытуемых стабилизаторов. Для того, чтобы стабилизатор равномерно распределялся между час-

тицами полимера, его растворяют в серном эфире. Раствор при перемешивании прикапывают в порошок полимера. Через 20 мин вводят стеарат кальция и "Ирганокс 1010" и в течение 10 мин смесь перемешивают. Остаток растворителя досушивают в сушильном шкафу при 40°C в течение 120 мин.

Приготовление образцов осуществляют следующим образом.

Стабилизированные и нестабилизированные полипропиленовые покрывки прессуют в пресс-форме размером 40x40x1 мм при 180°C в течение 10 мин с последующим остыванием в течение 5 ч.

Из полученных пластинок срезают бруски размером 10x5x1 мм.

Полимеры испытывают следующим образом.

5 брусков размером 10x5x1 мм с чистой гладкой поверхностью устанавливают на стальной пластинке над электроплиткой с вмонтированным реле МКУ 48-С и поддерживают температуру 100-40°C. Облучение проводят УФ-лампой ПРК-2 на расстоянии 60 см. При образовании шероховатости на поверхности брусков снимают ЭПР-спектры на приборе РЭ-2301, поместив бруски в кварцевые трубки длиной 20 мм, диаметром 10 мм при 300%.

В табл. 2 приведены сравнительные данные по времени усталостных трещин при 100-110°C в полипропилене и интенсивности сигнала ЭПР облученного полипропилена с известными производными и соединениями, синтезированными согласно предлагаемому способу.

Предлагаемые стабилизаторы более эффективны, чем известные, при в 2 раза меньшем их расходе.

Т а б л и ц а 1

Пример	Индекс расплава полипропилена	Состав рецептуры, г	
		1	2
1	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		"Ирганокс 100	0,5
		Стеарат кальция	0,2
2	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		2,2-Дигидроксibenзофенон	1

Продолжение табл. 1

1	2	3	
3	3 г/10 мин	"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
		Полипропилен	100
		2-Гидрокси-5-метокси-бензофенон	1
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
4	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		2,2-Диметилтетра- гидропиранспиро-2- -тетрагидрофурандион-3,5	1
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
5	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		2,2-Диметилтетрагид- ротиопиранспиро-2- -тетрагидрофуран- дион-3,5	1
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
6	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		γ-Изомер 1,2,5-три- метилпиперидинспиро- -2-тетрагидрофуран- диона-3,5	1
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
7	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		1-Метакрилокси-1- -этинилциклогексан	0,5
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2

8

7 1183500

Продолжение табл. 1

1	2	3	
8	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		4-Метакрилоилокси- -2,2-диметил-4-эти- нитетрагидропиран	0,5
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
9	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		4-Метакрилоилокси- -2,2-диметил-4-эти- нитетрагидропиран	0,5
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
10	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		4-Метакрилоилокси- -2,2,6,6-тетраметил- -4-этинилпиперидин	0,5
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
11	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		2,2-Дигидроксибензо- фенон	0,5
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
12	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		2-Гидрокси-5-метокси- бензофенон	0,5
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
13	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		2,2-Диметилтетрагидро- пиранспиро-2-тетрагид- рофурандиона-3,5	0,5

Продолжение табл.1

1	2	3	
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
14	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		2,2-Диметилтетрагидропиранспиро-2-тетрагидрофурандион-3,5	0,5
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2
15	3 г/10 мин	Полипропилен	100
		γ-Изомер 1,2,5-триметилпиперидинспиро-2-тетрагидрофурандиона-3,5	0,5
		"Ирганокс 1010"	0,2
		Стеарат кальция	0,2

Т а б л и ц а 2

При- мер	Стабилизатор полимера	Содержа- ние ста- билиза- тора, %	Время об- разования усталост- ных тре- щин, ч	Интенсивность сигнала ЭПР, отн. ед.
1	2	3	4	5
1.	Без добавок	0	15	107
2.	2,2-Дигидроксибензофенон	2	22	76
3.	2-Гидрокси-5-метоксибен- зофенон	1	120	63
4.	2,2-Диметилтетрагидро- пиранспиро-2-тетрагидро- фурандион-3,5	1	4205	24
5.	2,2-Диметилтетрагидро- пиранспиро-2-тетра- гидрофурандион-3,5	1	4364	22
6.	γ-Изомер 1,2,5-триметил- пиперидинспиро-2,2-тет- рагидрофурандиона-3,5	1	4420	17

11		1183500	12	
		Продолжение табл. 2		
1	2	3	4	5
7.	1-Метакрилоилокси-1-этинилциклогексан	0,5	4225	28
8.	4-Метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран	0,5	4396	19
9.	4-Метакрилоилокси-2,2-диметил-4-этинилтетрагидротиопиран	0,5	4480	18
10.	4-Метакрилоилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин	0,5	4832	17
11.	2,2-Дигидроксибензофенон	0,5	19	84
12.	2-Гидрокси-5-метоксибензофенон	0,5	85	72
13.	2,2-Диметилтетрагидропиранспиро-2-тетрагидрофурандион-3,5	0,5	3125	45
14.	2,2-Диметилтетрагидротиопиранспиро-2-тетрагидрофурандион-3,5	0,5	2436	41
15.	γ-Изомер 1,2,5-триметилпиперидинспиро-2-тетрагидрофурандиона-3,5	0,5	3343	35

Составитель А.Евстигнеев
 Редактор Н.Егорова Техред З.Палий Корректор В.Синицкая
 Заказ 6226/25 Тираж 383 Подписное
 ВНИИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
 Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 212958

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:

Автор (авторы): Ягудеев Темирбулат Абдрахманович
Гиладжов Есенгали
Джакияев Галидулла Матарович
Новичкова Людмила Михайловна

Заявитель: Институт химии нефти и природных
солей АН Каз.ССР

Заявка № 308503I Приоритет изобретения 19 марта 1984г.
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР
27 декабря 1984г.

Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета 

Начальник отдела 



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1178052

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
**"Способ получения акриловых или метакриловых эфиров
бромацетиленовых спиртов"**

Автор (авторы): Ягудеев Темирбулат Абдрахманович, Гилязов
Есенгали, Джакияев Галидулла Мабарович и Арбузова
Ирина Александровна

Заявитель: ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ АН
КАЗССР

Заявка № 3484763 Приоритет изобретения 18 июня 1982г.
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР
8 мая 1985г.

Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета 

Начальник отдела 



МПФ Госнака. 1979. Зак. 79-3083.



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
 ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
 ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ
АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
 № 1282515

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
 Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
 выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
**"Производные триэтилгермилацетиленов как мономеры для
 получения сополимеров по радикальному механизму"**

Автор (авторы): Ягудеев Темирбулат Абдрахманович, Джакиев
 Галидулла Матарович, Гилажев Есенгали Гилаевич,
 Леонов Иван Дмитриевич и Годовиков Николай Николаевич

Заявитель: ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ АН
 КАЗССР

Заявка № 3826459 Приоритет изобретения 14 декабря 1984г.
 Зарегистрировано в Государственном реестре
 изобретений СССР

8 сентября 1986г.
 Действие авторского свидетельства распро-
 страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета 
 Начальник отдела 



МПФ Госнака. 1979. Зая. 79-3083.

КАЗАХСТАН
РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ
АУМАҒЫНДА
КОЛ ДАМУ
ТОҒАНЫ

064 12 3

Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР
по делам изобретений и открытий

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1360103

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР,
Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий
выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
**"Способ переработки шламов производства диэтилалюминий
хлорида"**

Автор (авторы): Гилажов Есенгали Гилажович и Джакиев
Галидулла Матарович

Заявитель: ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ АН
КАЗССР

Заявка № 4072895 Приоритет изобретения 26 февраля 1985г.
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР

15 августа 1987г.
Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета *Намигу*

Начальник отдела *Амурски*

МПП Гознака. 1979. Зак. 79-3083.



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ. №

5

(19) SU (11) 1360103 A1

(5D) 4 C 01 F 5/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4072895/31-02
(22) 26.02.85
(71) Институт химии нефти и природных со-
лей АН КазССР
(72) Е. Г. Гилязов и Г. М. Джакиляев
(53) 669.713.19(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 789412, кл. С 02 F 1/58, 1978.
Авторское свидетельство СССР
№ 704003, кл. С 01 В 3/06, 1977, непубли-
куемое.

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ
ПРОИЗВОДСТВА ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙ
ХЛОРИДА

(57) Изобретение относится к области хи-
мической технологии и может быть исполь-
зовано для комплексной переработки шла-
мов производства диэтилалюминий хлорида.
Цель изобретения — повышение комплекс-
ности переработки шлама. Для этого шлам
окисляют воздухом при 10—40°C под слоем
нормальных углеводородов, отделяют про-
дукты окисления от нормальных углеводоро-
дов, продукты окисления подвергают гидро-
обработке растворами щелочей, нейтрали-
зуют хлоридом аммония или углекислым
газом с выделением продуктов осаждением
или фильтрацией и выпариванием. Способ
позволяет комплексно перерабатывать шла-
мы с получением гидроксида алюминия, хло-
ридов или карбонатов щелочных металлов.

(19) SU (11) 1360103 A1

Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для комплексной переработки шламов производства диэтилалюминий хлорида общей формулы $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2\text{Br}$ с получением гидроксида алюминия, хлоридов или карбонатов щелочных металлов.

Целью изобретения является повышение комплексности переработки шлама.

Пример 1. Окисление шлама.

В четырехгорлую круглодонную колбу емкостью 3 л, снабженную мехмешалкой, термометром, газовходными и газоотводными трубками (газовходная трубка доходит до дна колбы), заливают 1,5 л нонана и вносят 569 г шлама.

При интенсивном перемешивании при 10°C через газовходную трубку пропускают воздух из баллона со скоростью 6 дм³/мин, при этом температура внутри колбы постепенно поднимается до 38—40°C, затем начинает падать. Воздух пропускают до понижения температуры до 25°C. После прекращения подачи воздуха при перемешивании добавляют 600 мл дистиллированной воды в течение 30 мин. При этом температура внутри колбы возрастает до 48—50°C, затем постепенно падает до 25°C. Полученную смесь разбавляют 3,5 л дистиллированной воды в плоскодонной колбе. Смесь нонана и продуктов окисления шлама разделяют в делительной воронке. Нонан перегоняют и получают 1435 мл нонана с т. кип. 150,7°C.

Водный раствор продукта окисления фильтруют через фильтр Шотта и получают 4050 мл водного раствора продукта окисления шлама и 17 г нерастворимого в воде твердого остатка продукта окисления шлама.

Пример 2. В условиях примера 1 окисление проводят под октаном. Из 50 г шлама, 200 мл октана и 360 мл воды получают 185 мл октана с т. кип. 124,7°C, 1,49 г твердого остатка продукта окисления шлама, 350 мл водного раствора продукта окисления шлама.

Пример 3. В условиях примера 1 окисление проводят под гептаном. Из 100 г шлама, 400 мл гептана и 720 мл воды получают 380 мл гептана с т. кип. 98,4°C, 2,9 г твердого остатка продукта окисления шлама и 695 мл раствора продукта окисления шлама.

Пример 4. Получение гидроксида алюминия, хлоридов щелочных металлов из водного раствора окисления шлама.

В стакан помещают 100 мл водного раствора продукта окисления шлама, добавляют 52 мл 20%-ного раствора гидроксида калия. В смесь вводят 10,4 г хлорида аммония и нагревают до исчезновения запаха аммиака. Белые хлопья гидроксида алюминия разбавляют 400 мл дистиллированной воды и фильтруют через фильтр Шотта. Студенистый гидроксид алюминия сушат в сушильном

шкафу 1 ч при 120—150°C и получают 7,49 г белого порошка гидрооксида алюминия. Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 64,8 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,9 мас.%. Водный раствор после фильтрации гидроксида выпаривают и получают 18,61 г белых кристаллов хлоридов щелочных металлов среднего состава, мас.%. Na^+ 6,75, K^+ 43,32, Cl^- 49,84.

Пример 5. Получение гидроксида алюминия и хлоридов щелочных металлов из твердого остатка продукта окисления шлама.

В стакан вносят 3 г твердого остатка продукта окисления шлама и добавляют 3,95 мл 20%-ного раствора гидроксида калия. К полученному раствору добавляют 2,4 г хлорида аммония и кипятят до исчезновения запаха аммиака. Белые хлопья гидроксида алюминия разбавляют 100 мл дистиллированной воды и фильтруют через фильтр Шотта.

Студенистый гидроксид алюминия сушат в сушильном шкафу 1 ч при 120—150°C и получают 5,19 г белого порошка гидроксида алюминия. Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 65,0 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,7 мас.%.
Пример 6. Получение гидроксида алюминия и хлорида натрия из водного раствора окисления шлама.

В условиях примера 4 из 100 мл водного раствора продукта окисления шлама, 48 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия и 12,9 г хлорида аммония получают 67,49 г белого порошка гидроксида алюминия. Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 64,9 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,7 мас.%. При этом получают 18,61 г бесцветных кристаллов хлорида натрия среднего состава, мас.%. Na^+ 39,31, Cl^- 60,67.

Пример 7. Получение гидроксида алюминия и хлорида натрия из водного раствора окисления шлама.

В условиях примера 5 из 2 г твердого остатка продукта окисления шлама, 17,3 мл 20%-ного раствора гидрооксида натрия и 4,8 г хлорида аммония получают 3,46 г белого порошка гидроксида алюминия и бесцветные кристаллы хлорида натрия. Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 65,0 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,7 мас.%. Средний состав хлорида натрия, мас.%. Na^+ 39,30, Cl^- 60,68.

Пример 8. Получение гидроксида алюминия и карбоната калия из водного раствора продуктов окисления шлама.

В стакан емкостью 2 л заливают 100 мл водного раствора продукта окисления шлама и добавляют 56 мл 20%-ного раствора гидроксида калия. Образовавшийся прозрачный раствор разбавляют 1,5 л дистиллированной воды. На дно стакана опускают барботер, представляющий собой изогнутую спиралью стеклянную трубку, на верхней стороне которой имеются отверстия. Через трубку барботера пропускают углекислый газ (предварительно прошедший через промывную склянку с водой) из аппарата Киппа. Углекислый газ пропускают до изменения среды до pH 10. Образовавшийся осадок гидроксида алюминия отфильтровывают и промывают три раза горячей дистиллированной водой по 50 мл. Промытый осадок гидроксида алюминия высушивают в сушильном шкафу 1 ч при 100—150°C и получают 7,94 г белого порошка гидроксида алюминия. Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 64,9 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,7 мас.%.
 При выпаривании водного раствора от фильтрации гидроксида алюминия получают бесцветные кристаллы 15,9 г карбоната калия среднего состава, мас.%. K^+ 54,77, Na^+ 0,88, Cl^- 6,47, CO_3^{2-} 37,77.

Пример 9. Получение гидроксида алюминия и карбоната калия из твердого остатка окисления шлама.

В стакан емкостью 1 л вносят 3 г твердого остатка продукта окисления шлама и добавляют 3,95 мл 20%-ного раствора гидроксида калия. Полученный прозрачный раствор разбавляют 800 мл дистиллированной воды. На дно стакана опускают барботер и пропускают углекислый газ до изменения среды до pH 10. Образовавшийся осадок гидроксида алюминия отфильтровывают и промывают три раза горячей дистиллированной водой по 50 мл. Промытый осадок гидроксида алюминия высушивают в сушильном шкафу в течение 1 ч при 100—150°C и получают 5,19 г белого порошка гидроксида алюминия.

Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 65,0 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,7 мас.%. При выпаривании водного раствора от фильтрации гидроксида алюминия получают 2,19 г бесцветных кристаллов карбоната калия среднего состава, мас.%. K^+ 54,70, Na^+ 0,9, Cl^- 6,5, CO_3^{2-} 37,75.

Пример 10. Получение гидроксида алюминия и карбоната натрия из водного раствора продукта окисления шлама.

В условиях примера 5 из 100 мл водного раствора продукта окисления шлама, 45 мл

20%-ного раствора гидроксида натрия и 1,5 л дистиллированной воды при пропускании углекислого газа до изменения среды до pH 10 получают 8,9 г белого порошка гидроксида алюминия и 18,8 г бесцветных кристаллов карбоната натрия. Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 64,8 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,9 мас.%. Средний состав карбоната натрия, мас.%. Na^+ 41,68, Cl^- 22,08, CO_3^{2-} 235,69.

Пример 11. Получение гидроксида алюминия и карбоната натрия из твердого остатка продукта окисления шлама.

В условиях примера 9 из 2 г твердого остатка продукта окисления, 17,3 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия и 800 мл дистиллированной воды при пропускании углекислого газа до изменения среды до pH 10 получают 3,44 г гидроксида алюминия и 7,25 г бесцветных кристаллов карбоната натрия. Содержание алюминия в пересчете на Al_2O_3 65,0 мас.%. Потеря массы при прокаливании до 500°C 34,7 мас.%. Средний состав карбоната натрия, мас.%. Na^+ 41,62, Cl^- 22,13, CO_3^{2-} 35,70.

Температура окисления шлама 10—40°C помимо достижения высоких скоростей и степени окисления шлама позволяет упростить аппаратное оформление процесса (отсутствие специального нагрева) и непосредственно подвергать получаемые продукты окисления дальнейшей гидрообработке.

Настоящий способ переработки шлама при использовании легкодоступных реагентов (воздух, углекислый газ, нормальные углеводороды и щелочные растворы) позволяет полностью утилизировать шламовые отходы производства диэтилалюминий хлорида с получением гидроксида алюминия, хлоридов или карбонатов щелочных металлов.

Формула изобретения

Способ переработки шламов производства диэтилалюминий хлорида путем гидрообработки, отличающийся тем, что, с целью повышения комплексности переработки шлама перед гидрообработкой, шлам окисляют воздухом при 10—40°C под слоем нормальных углеводородов, отделяют продукты окисления от нормальных углеводородов, продукты окисления подвергают гидрообработке растворами щелочей, нейтрализуют хлоридом аммония или углекислым газом и выделяют продукты осаждением или фильтрацией и выпариванием.


СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
 ПРИ ГОСУДАРСТВЕННОМ КОМИТЕТЕ СССР ПО НАУКЕ И ТЕХНИКЕ
 (ГОСКОМИЗОБРЕТЕНИЙ)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
 № 1643544

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Госкомизобретений выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Алкиловые эфиры гетероциклических оксипутадиновых кислот в качестве мономеров для получения полимеров, использующихся для защиты от коррозии"
 Автор (авторы): **Гиляжев Есентали Гиляевич и другие,**
 указанные в описании

Заявитель: **ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ АН КАЗССР**

Заявка № **4648144** Приоритет изобретения **7 февраля 1989г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР
22 декабря 1990г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета 

Начальник отдела 



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(SU) 1643544 A1

(51) C 07 D 335/02, 309/06, 211/28

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

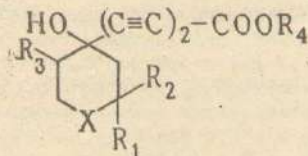
(21) 4648144/04
(22) 07.02.89
(46) 23.04.91. Бюл. № 15
(71) Институт химии нефти и природ-
ных солей АН КазССР
(72) Т.А. Ягудеев, Е.Г. Гиляжев
и Т.Г. Сарбаев
(53) 547.732(088.8)
(56) Авторское свидетельство СССР
№ 378023, кл. C 09 K 5/08, 1968.

(54) АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
ОКСИБУТАДИНОВЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ
МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ,
ИСПОЛЗУЮЩИХСЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ
(57) Изобретение касается производных
гетероциклических веществ, в частности
алкиловых эфиров гетероциклических ок-
сибутадиновых кислот общей ф-лы

$X-CR_1R_2-CH_2-C(OH)[C \equiv C-C \equiv C-$
 $-C(O)OR_4]-CH_2-CH_2$, где а) $X-O$, $R_1=$
 $=R_2-CH_3$, R_3-H , $R_4-C_2H_5$; б) $X-N-CH_3$,
 R_1-H , $R_2=R_3-CH_3$, $R_4-C_2H_5$ (β -изо-

мер); в) $X-N-CH_3$, R_1-H , $R_2=R_3-CH_3$,
 $R_4-C_2H_5$ (β -изомер); г) $X-S$, $R_1=$
 $=R_2-CH_3$, R_3-H , $R_4-C_2H_5$, которые
могут найти применение в качестве мо-
номеров для синтеза полимеров, исполь-
зуемых для защиты металлов от корро-
зии. Цель - создание новых, более эф-
фективных мономеров. Синтез ведут ре-
акцией этилового эфира пропаргиловой
кислоты с соответствующим бромзамещен-
ным ацетиленовым спиртом пиранового,
тиопиранового или пиперидинового ря-
да в присутствии однохлористой меди,
гидроксиламина и бутиламина в среде
метанола при 70-85°C в течение 10 -
12 ч. Выход, %, т.пл., °C, брутто-ф-ла
а) 77,6-81,0, 70-71, $C_{14}H_{18}O_4$; б) 74-
83, 95-96, $C_{15}H_{21}NO_3$; в) 72, 117-118,
 $C_{15}H_{21}NO_3$; г) 73-81, 43-44, $C_{14}H_{18}O_3S$.
Полимерные покрытия на основе новых
соединений позволяют снизить степень
ржавчины на поверхности стальных ли-
стов в зависимости от времени испыта-
ния. 1 таб.

Изобретение относится к области
химии гетероциклических соединений,
конкретнее к новым алкиловым эфирам
гетероциклических оксибутадиновых
кислот общей формулы



где $X-O, S$

$R_1=R_2-CH_3$; R_3-H ;
 $R_4-C_2H_5$; или $X-N-CH_3$;
 R_1-H ; $R_2=R_3-CH_3$;
 $R_4-C_2H_5$,

которые могут найти применение в ка-
честве мономеров для синтеза полиме-
ров, используемых для покрытий метал-
лов.

Цель изобретения - поиск новых мо-
номеров на основе алкиловых эфиров ге-
тероциклических оксибутадиновых кис-

(SU) 1643544 A1

лот, на основе которых могут быть получены более эффективные покрытия для защиты металлов от коррозии по сравнению с известными покрытиями на основе алкидных смол.

Пример 1. В трехгорлую колбу, снабженную термометром, капельной воронкой и мешалкой, помещают раствор 4,9 г (0,05 моль) этилового эфира пропаргиловой кислоты в 50 мл метанола в присутствии 0,4 г однохлористой меди, 0,34 г гидроксилamina, 6,6 г бутиламина и по каплям прибавляют 11,65 г (0,05 моль) раствора 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирано-ла-4 в 50 мл метанола при перемешивании, нагревают при 65°C в течение 10 ч. Затем реакционную смесь обрабатывают 10%-ным раствором соляной кислоты до кислой реакции по Конго, продукт извлекают эфиром, сушат над поташом и после вакуумной перегонки получают 9,7 г (77,6%) 2,2-диметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-тетрагидропиран-4-ола с т.пл. 70-71°C (из бензола).

ИК-спектр, см⁻¹: 2235 (-C=C-), 1678 (C=O), 3310 (ОН).

Найдено, %: С 62,7; Н 7,86.

C₁₄H₁₆O₄

Вычислено, %: С 62,4; Н 7,2.

Пример 2. В условиях примера 1 к раствору 1,96 г (0,02 моль) этилового эфира пропаргиловой кислоты в 25 мл метанола в присутствии 0,2 г однохлористой меди, 0,14 г гидроксилamina и 2,6 г бутиламина по каплям прибавляют 4,92 г (0,02 моль) β-изомера 1,2,5-триметил-4-бромэтинилпиперидин-4-ола в 50 мл метанола и при перемешивании нагревают при 76°C в течение 11 ч, после соответствующей обработки известным способом получают 3,9 г (74%) β-изомера 1,2,5-триметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-пиперидин-4-ола с т.пл. 95-96°C (из бензола).

ИК-спектр, см⁻¹: 2155, 2248 (-C=C-), 1690 (C=O), 3400 (ОН).

Найдено, %: С 68,78; Н 7,28;

N 5,07. C₁₆H₂₁NO₃

Вычислено, %: С 68,40; Н 7,97;

N 5,07.

Пример 3. В условиях примера 1 к раствору 4,9 г (0,05 моль) этилового эфира пропаргиловой кислоты в 50 мл метанола в присутствии 0,4 г однохлористой меди, 0,34 г гидроксил-

amina и 6,6 г бутиламина по каплям прибавляют 12,3 г (0,05 моль) γ-изомера 1,2,5-триметил-4-бромэтинилпиперидин-4-ола в 50 мл метанола и при перемешивании нагревают при 76°C в течение 12 ч и после соответствующей обработки известным приемом получают 9,468 г (72%) γ-изомера 1,2,5-триметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-пиперидин-4-ола с т.пл. 117-118°C (из бензола).

ИК-спектр, см⁻¹: 2155, 2260 (-C=C-), 1710 (C=O), 3410 (ОН).

Найдено, %: С 68,54; Н 7,64;

N 5,28.

C₁₆H₂₁NO₃

Вычислено, %: С 68,40; Н 7,97;

N 5,07.

Пример 4. В условиях примера 1 к раствору 1,96 г (0,02 моль) этилового эфира пропаргиловой кислоты в 25 мл метанола в присутствии 0,2 г однохлористой меди, 0,14 г гидроксилamina и 2,6 г бутиламина по каплям прибавляют 4,98 г (0,02 моль) 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола в 50 мл метанола при 70°C в течение 12 ч и после соответствующей обработки известным способом получают 3,882 г (73%) 2,2-диметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-тетрагидропиран-4-ола с т.пл. 43-44°C (из бензола).

ИК-спектр, см⁻¹: 2160, 2240 (-C=C-), 1690 (C=O), 3380 (ОН).

Найдено, %: С 63,32; Н 6,89;

S 12,44.

C₁₄H₁₈O₃S

Вычислено, %: С 63,15; Н 6,76;

S 12,03.

Пример 5. В условиях примера 1 к раствору 1,96 г (0,02 моль) этилового эфира пропаргиловой кислоты в 50 мл метанола в присутствии 0,2 г однохлористой меди, 0,14 г гидроксилamina и 2,6 г бутиламина по каплям прибавляют 4,66 г (0,02 моль) 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропирано-ла-4 в 50 мл метанола и при перемешивании нагревают при 78°C в течение 10 ч, после соответствующей обработки известным способом получают 4,05 г (81%) 2,2-диметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-тетрагидропиран-4-ола, физико-химические константы которого соответствуют данным примера 1.

Пример 6. В условиях примера 1 к раствору 4,9 г (0,05 моль) этило-

вого эфира пропаргильевой кислоты в 50 мл метанола в присутствии 0,4 г одноклористой меди, 0,34 г гидроксил-амина и 6,6 г бутиламина по каплям прибавляют 12,3 г (0,05 моль) β -изомера 1,2,5-триметил-4-бромэтинилпиперидола-4 в 50 мл метанола и при перемешивании нагревают при 85°C в течение 11 ч, после соответствующей обработки известным способом получают 10,91 г (83%) β -изомера 1,2,5-триметил-4-(4-карбэтоксипибутадин-1,3-ил)-пиперидин-4-ола, физико-химические константы которого соответствуют данным примера 2.

Пример 7. В условиях примера 1 к раствору 4,9 г (0,05 моль) этилового эфира пропаргильевой кислоты в 50 мл метанола в присутствии 0,4 г одноклористой меди, 0,34 г гидроксил-амина и 6,6 г бутиламина по каплям прибавляют 12,45 г (0,05 моль) раствора 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидротиопиран-4-ола в 50 мл метанола при 85°C в течение 12 ч и после соответствующей обработки известным способом получают 10,77 г (81%) 2,2-диметил-4-(4-карбэтоксипибутадин-1,3-ил)-тетрагидротиопиран-4-ола, физико-химические константы которых соответствуют данным примера 4. Выход целевых продуктов составляет 72-73%.

Пример 8. Соединения общей формулы (I) являются мономерами для получения полимеров, которые могут быть использованы для защиты металлических поверхностей от коррозии. Данные по эффективности этих полимеров приведены в таблице.

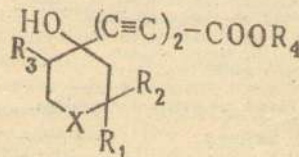
Стальной лист	Состав покрытия	Режим нанесения	Процент ржавой поверхности						
			Испытание орошением в течение времени, ч				Мокрое испытание в течение времени, ч		
			1	3	5	8	5	10	20
Холоднокатаный	10 ч. 0,1 н. раствора молибдата магния и 70 ч. 5%-ного раствора алкидной смолы	Отжиг	10	25	50	10	-	-	-
Оцинкованный горячим способом	70 ч. 3%-ной алкидной смолы и 3 ч. 0,1 н. раствора молибдата магния	Отжиг при 180°C	-	-	-	-	10	50	100
Холоднокатаный	70 ч. сополимера стирола и 2,2-диметил-4-(4-карбэтоксипибутадин-1,3-ил)-тетрагидротиопиран-4-ола (1:1) и 10 ч. 0,1 н. раствора молибдата магния	Отжиг	9	19	49	100	-	-	-
Оцинкованный горячим способом	70 ч. сополимера стирола и β -изомера 1,2,5-триметил-4-(4-карбэтоксипибутадин-1,3-ил)-пиперидин-	Отжиг при 180°C	-	-	-	-	6	46	98

Испытание орошением осуществляют разбрызгиванием соляной воды, приведенные в таблице величины обозначают процент ржавой поверхности для листов, покрытых 2 г/м² смолы. Мокрое испытание осуществляют при 48°C и 98%-ной влажности, приведенные величины обозначают процент ржавой поверхности для листов, покрытых 0,5 г/м² смолы. Покрытия наносят методом окунания, после чего изделия в течение 0,2 - 2 мин обжигают при 200-450°C.

Таким образом, покрытия полимерным составом на основе соединений общей формулы (I) позволяют уменьшить процент ржавой поверхности стальных листов в зависимости от времени испытания по сравнению с покрытием на основе известного полимерного состава.

Формула изобретения

Алкиловые эфиры гетероциклических оксипибутадиновых кислот общей формулы



где X - O, S;

35 $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$;
 $\text{R}_3 = \text{H}$; $\text{R}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$; или X - N - CH₃,
 $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$; $\text{R}_4 = \text{C}_2\text{H}_5$,
 в качестве мономеров для получения полимеров, используемых для защиты от коррозии.

Продолжение таблицы

Стальной лист	Состав покрытия	Режим нанесения	Процент ржавой поверхности						
			Испытания орошением в течение времени, ч				Мокрые испытания в течение времени, ч		
			1	3	5	8	5	10	20
Холоднокатаный	-4-ола (1:1) и 10 ч. 0,1 н. раствора молибдата магния	Отжиг	6	18	45	98	-	-	-
	70 ч. сополимера стирола и β -изомера 1,2,5-триметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-пиперидин-4-ола (1:1) и 10 ч. 0,1 н. раствора молибдата магния		-	-	-	-	7	45	98
Оцинкованный горячим способом	70 ч. сополимера стирола и β -изомера 1,2,5-триметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-пиперидин-4-ола (1:1) и 10 ч. 0,1 н. раствора молибдата магния	Отжиг при 180°C	-	-	-	-	-	-	-
Холоднокатаный	70 ч. сополимера стирола и 2,2-диметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-тетрагидротиопиран-4-ола (1:1) и 10 ч. 0,1 н. раствора молибдата магния	Отжиг	5	16	46	98	-	-	-
	70 ч. сополимера стирола и 2,2-диметил-4-(4-карбэтоксипутадин-1,3-ил)-тетрагидротиопиран-4-ола (1:1) и 10 ч. 0,1 н. раствора молибдата магния		-	-	-	-	6	42	99

* Данные для известного покрытия.

Редактор Н. Яцол
Составитель Т. Власова
Техред М. Дидык
Корректор Т. Палий

Заказ 1217
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
Тираж 242
Подписное
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК
Государственный комитет по изобретениям и открытиям
при Государственном комитете СССР по науке и технике
(Госкомизобретений)

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

1817457

На основании подлинности, предоставленной Правительством СССР,
Госкомизобретений выдан настоящий авторское свидетельство
на изобретение:

"Диалкиламинопроизводные этилциклогексена или 2,2-
диметил-4-этил-2,3-дигидропирана как ингибиторы
коррозии стали в кислой среде"

Автор (авторы): Джакиев Галидулла Чатарович, Гилахов
Бенгали Гилавович, Абилханров Амангельды и Годовиков
Николай Николаевич

ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ И ПРИРОДНЫХ СОЛЕЙ АН
КАЗССР

Заявитель:

Заявка № 4916530 Приоритет изобретения 5 марта 1991 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений СССР

11 октября 1992 г.

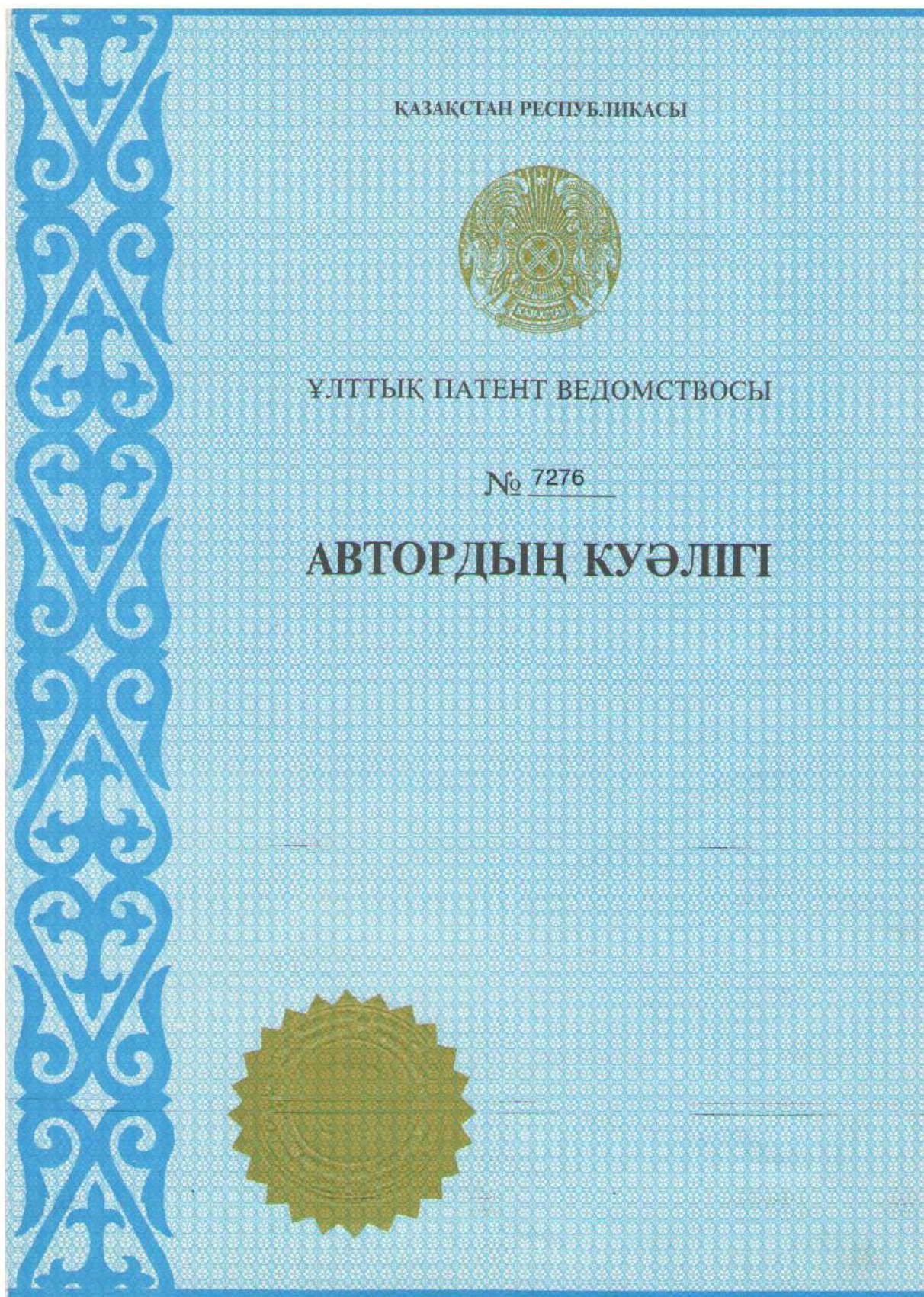
Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Расс
[подпись]

11)



ГИЛАЖОВ ЕСЕНГАЛИ ГИЛАЖОВИЧ

Джакияев Галидулла Матарович, Дандыбаев Жарылкап Байзуллаевич және Нурым
Раимжанович Букейхановтың

серіктес авторлығымен - өнертабыс авторы болып табылатындығы осымен куәландырылады.

(11) 2032

(54) МЕТАЛДЫҢ ҚЫШҚЫЛДЫ КОРРОЗИЯСЫ ИНГИБИТОРЫН АЛУ ТӘСІЛІ

(73) Патент иеленушісі : ҚР ҰҒА Мұнай химиясы және табиғи тұздар институты

(21) 920242.1

(22) 11.11.92

(31) (32) (33)

/24/

Қазақстан Республикасы
Ұлттық патент ведомствосының төрағасы

Т.Е. Каудыров

Т.Е. Каудыров





СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО СССР
(ГОСПАТЕНТ СССР)

(19) SU (11) 1781283 A1

(51)5 C 10 B 55/00

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4885903/04
(22) 28.11.90
(46) 15.12.92. Бюл. № 46
(71) Институт химии нефти и природных солей АН КазССР
(72) О.Ж.Жугинисов, У.А.Мамбетов и Е.Г.Гилажов
(56) Омаралиев Т.О. и др. Влияние добавки мартышинского крекинг-остатка к мангышлакскому гудрону на выход и качество продуктов коксования.
Проблемы переработки тяжелых нефтей. Алма-Ата: Наука, 1980, 318-322.

Изобретение относится к области термодеструктивной переработки тяжелых нефтяных остатков и может быть использовано в нефтеперерабатывающей промышленности на установках замедленного коксования.

Известно использование в качестве сырья для коксования тяжелых нефтяных остатков, образующихся при дистилляции нефти, деасфальтизации, термическом и каталитическом крекинге остаточной и дистиллятной фракций, пиролизе бензина и газойлевых фракций.

Применение в качестве сырья для коксования вышеуказанных нефтепродуктов предусматривает использование ценных товарных нефтепродуктов и не обеспечивает высокого выхода продуктов коксования, особенно дистиллята.

Наиболее близкой к заявляемому техническому решению является работа, где в качестве сырья для замедленного коксования использована смесь гудрона мангышлакской нефти с установки термического крекинга с добавкой крекинг-остатка мартышинской нефти.

2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСТИЛЛЯТА
(57) Сущность изобретения: замедленному коксованию подвергают смесь гудрона 60-90% и атактического полипропилена 10-40%. 2 табл.

Недостатком этого способа является использование в качестве добавки крекинг-остатка мартышинской нефти и низкий выход дистиллята (72,1-74,5 мас. %).

Целью изобретения является увеличение выхода и улучшение качества дистиллята.

Указанная цель достигается путем добавления к гудрону мангышлакской нефти фракции атактического полипропилена (АПП) в расплавленном виде (температура 90-120°C) в соотношении компонентов, мас. %:

Гудрон	60-90
Атактический полипропилен	10-40

Смесь гудрона мангышлакской нефти с АПП в определенных соотношениях коксовали на проточной лабораторной установке, способной воспроизводить режим работы заводских установок. Реактор с полезным объемом 2 л, высотой 300 мм. Температура 400-450°C. Обогрев аппарата для нагревания подаваемой смеси и реактора коксования электрический.

Гудрон мангышлакской нефти с установки термического крекинга имеет физико-

(19) SU (11) 1781283 A1

химические показатели и состав, отраженные в таблице 1.

Атактическая фракция полипропилена (АПП) — отход Гурьевского химического завода им. 50-летия Октября; используется некондиционный продукт производства изоатактического полипропилена, отфильтрованный от твердой фазы (плотность АПП 0,85 г/см³, температура плавления 70–90°C). Соответствует ТУ 6–05–12–75.

Пример 1. Гудрон мангышлакской нефти в количестве 270 г (90 мас.%) при температуре 90–120°C перемешивают с 30 г (10 мас.%) АПП. Готовую смесь при этих температурах подают в реактор замедленного коксования.

Условия проведения процесса: скорость подачи сырья 0,13 час⁻¹; температура в реакторе 400–450°C; давление — атмосферное.

При коксовании получают 227,4 г (75,8 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с известным (2) (74,5 мас.%) повышается на 1,7% от массы дистиллята.

Пример 2. В условиях примера 1, из 240 г (80 мас.%) гудрона и 60 г (20 мас.%) АПП получают 231,0 г (77,0 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с известным (73,7 мас.%) повышается на 4,5% от массы дистиллята.

Пример 3. В условиях примера 1, из 210 г (70 мас.%) гудрона и 90 г (30 мас.%) АПП получают 234,0 г (78,0 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с известным (73,3 мас.%) повышается на 6,4% от массы дистиллята.

Пример 4. В условиях примера 1, из 180 г (60 мас.%) гудрона и 120 г (40 мас.%) АПП получают 237,0 г (79 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с известным (73,2 мас.%) повышается на 7,9% от массы дистиллята.

Пример 5. В условиях примера 1, из 150 г (50 мас.%) гудрона и 150 г (50 мас.%) АПП получают 243,0 г (81,0 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с известным (73,2 мас.%) повышается на 10,6% от массы дистиллята.

Пример 6. В условиях примера 1, из 120 г (40 мас.%) гудрона и 180 г (60 мас.%) АПП получают 249,0 г (83,0 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с известным (73,1 мас.%) повышается на 13,5% от массы дистиллята.

Пример 7. В условиях примера 1, из 90 г (30 мас.%) гудрона и 210 г (70 мас.%) АПП получают 255,3 г (85,1 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с

известным (72,9 мас.%) повышается на 16,6% от массы дистиллята.

Пример 8. В условиях примера 1, из 60 г (20 мас.%) гудрона и 240 г (80 мас.%) АПП получают 261,6 г (87,2 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с известным (72,6 мас.%) повышается на 20,1% от массы дистиллята.

Пример 9. В условиях примера 1, из 30 г (10 мас.%) гудрона и 270 г (90 мас.%) АПП получают 262,2 г (87,4 мас.%) дистиллята, т.е. выход последнего по сравнению с известным (72,1 мас.%) повышается на 21,2% от массы дистиллята.

Материальный баланс процесса коксования по предлагаемому и известному способам приведен в табл.2.

Как видно из табл. 2, добавка к гудрону атактического полипропилена в количествах от 10 мас.% и выше приводит к повышению выхода дистиллята по сравнению с известным способом. Однако с увеличением количества АПП в составе сырья за счет повышения выхода дистиллята понижается выход кокса — одного из целевых продуктов процесса коксования.

Так, если при содержании в сырье 40 мас.% выход кокса составляет 15,6 мас.% от сырья, то при содержании в сырье 50 мас.% АПП выход кокса понижается до 14,0 мас.%. Известно, что удовлетворительный выход кокса, отвечающий проектному требованию УЗК Гурьевского НПЗ им. В.И.Ленина, равен 15,0 мас.%. Это означает, что количество АПП в составе предлагаемого сырья не может превышать 40 мас.%, иначе выход кокса не отвечает проектному требованию УЗК. Следовательно, оптимальное содержание АПП в составе предлагаемого сырья находится в пределах от 10 до 40 мас.%.
30
35
40

Из табл. 2 также видно, что в предлагаемых примерах резко увеличивается выход бензиновой фракции дистиллята — в 1,8–2,2 раза, по сравнению с известным. Следовательно, предлагаемый способ приводит к улучшению качества дистиллята.

Таким образом, предлагаемый способ получения дистиллята путем замедленного коксования гудрона с использованием атактического полипропилена в качестве добавки обладает следующими преимуществами по сравнению с известным.

Заметно повышается выход дистиллята и улучшается его качество;

Решается проблема утилизации отходов химической промышленности;

Использование отхода химической промышленности — атактического полипропилена — в качестве одного из основных

компонентов сырья для замедленного коксования позволяет сэкономить при этом основное базовое сырье – гудрон нефти.

Формула изобретения

Способ получения дистиллята путем замедленного коксования гудрона, отличающийся тем, что, с целью повышения

выхода и улучшения качества дистиллята, в гудрон добавляют атактический полипропилен и поддерживают следующее соотношение компонентов, мас. %:

Гудрон	60–90
Атактический полипропилен	10–40

10

Таблица 1

Физико-химические показатели и углеводородный состав гудрона мангышлакской нефти

Физико-химическая характеристика	Фракционный состав		Групповой углеводородный состав, мас. %
	Температура, °С	Выкипает, об. %	
Плотность при 20°C – 0,934 г/см ³	н.к. 250 – до 300	0,3	Парафино-нафтеновые – 48,6
Коксуемость – 8,1%	300–350	0,4	Моноциклические-ароматические – 11,8
Содержание, мас. %:	350–360	0,6	Полициклические-ароматические – 13,6
сера 0,4	360–400	1,0	Смоли – 25,52
зола 0,08	400–420	2,0	Асфальтены – 0,53
ванадий 0,0005	420–450	3,0	
Вязкость:			
ВУ ₈₀ – 12,3			
ВУ ₁₀₀ – 6,4			

Таблица 2

Материальный баланс коксования смеси гудрона мангышлакской нефти с атактическим полипропиленом (АПП) при различных их содержаниях сравнительно с известным (2)

Характеристика	сравнивательно с известным (2)													
	Известный					Показатель по примеру								
						1	2	3	4	5	6	7	8	9
Взято, мас. %	100	75	50	25	-	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Гудрон	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Крекинг-остаток	-	25	50	75	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
АПП	-	-	-	-	-	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Получено, мас. %														
Газ	8,0	8,3	8,5	8,6	8,9	6,2	5,7	5,5	5,4	5,0	4,8	4,7	4,6	4,5
Дистиллят	75,3	73,4	73,2	72,9	71,6	75,8	77,0	78,0	79,0	81,0	83,0	85,1	87,2	87,4
в том числе:														
Бензин (н.к. -200°С)	8,9	9,1	9,3	10,0	10,7	16,2	17,6	18,8	20,4	23,3	25,9	27,6	29,3	29,8
Фракция 200°С	66,4	64,3	63,9	62,9	60,9	59,6	59,4	59,2	58,6	57,7	57,1	57,5	57,9	57,6
Кокс	18,7	20,3	20,3	20,5	21,5	18,0	17,3	16,5	15,6	14,0	12,2	10,2	8,2	8,1
Всего	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

25

Редактор В. Трубоченко

Составитель О. Жугинисов

Техред М.Моргентал

Корректор Л. Ливринц *

Заказ 4255

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101



Настоящим удостоверяется, что ГИЛАЖОВ ЕСЕНГАЛИ ГИЛАЖОВИЧ

и Жугинисов Ондасын Жугинисович, Мамбетов Уракбай Алимбаевич

является(ются) автором(ами) изобретения

(11) 3517

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИСТИЛЛЯТА

(73) Патентообладатель Институт химии нефти и природных солей Национальной академии наук Республики Казахстан

(21)

(22)

(31) (32) (33)

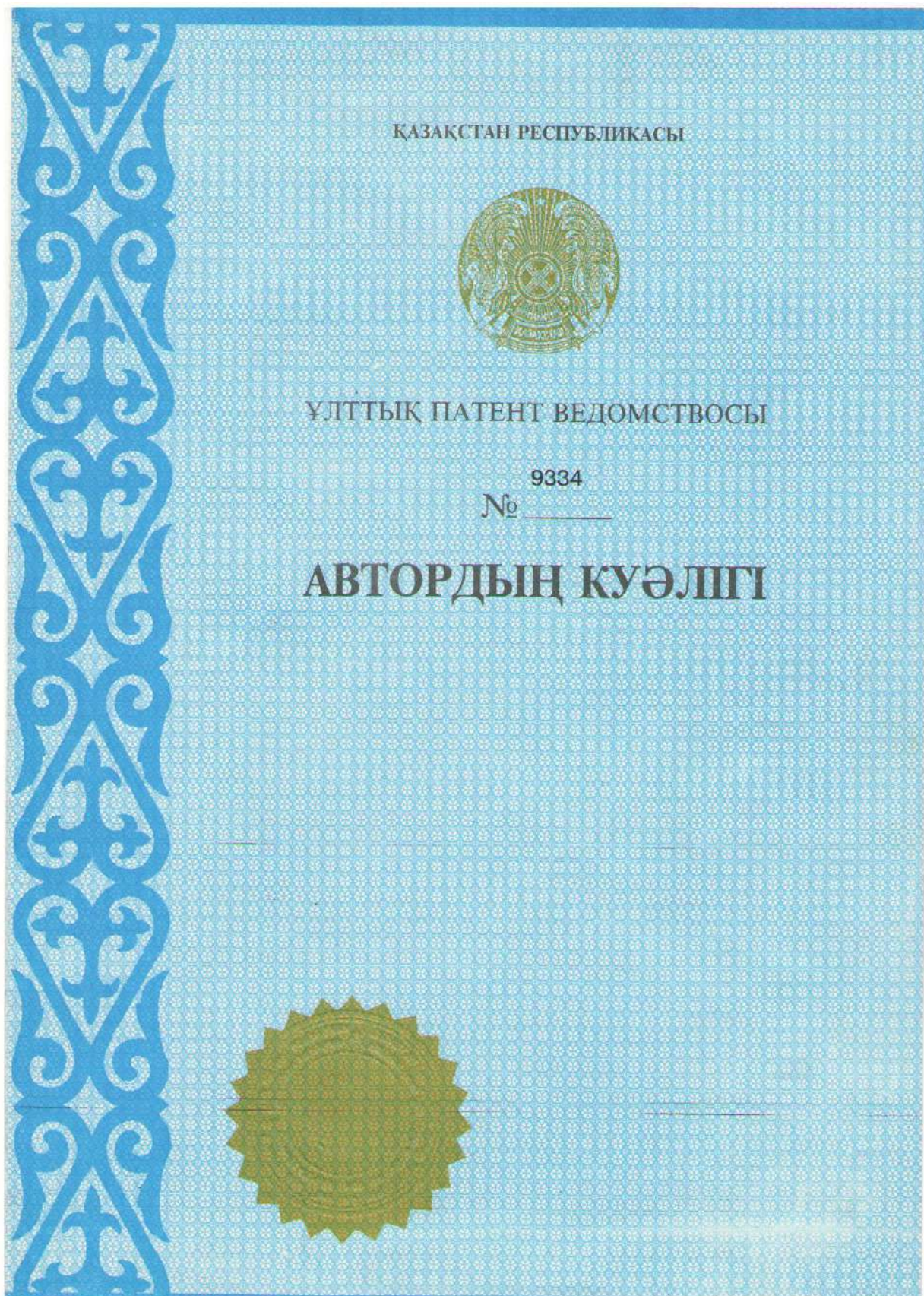
/60/ 28.11.90, 4885903 /04 (SU)

/24/ 03.03.93

Председатель Национального патентного
ведомства Республики Казахстан



Т.Е. Каудыров



ГИЛАЖОВ ЕСЕНГАЛИ ГИЛАЖОВИЧ

Абилхаиров Амангельды Ибраимович және Галидулла Матарович Джакияевтің

серіктес авторлығымен - өнертабыс авторы болып табылатындығы осымен куәландырылады.

(11) 3195

(54) ЖАРҚЫРАТЫП НИКЕЛЬДЕУ КЕЗІНДЕ ЖАРҚЫРАУЫҚТАР ТҮЗЕТІН ЖАСАНДЫ АМИН
1-МЕТАКРИЛОКСИ-1-ПРОПИНИЛЦИКЛОГЕКСАНЫ

(73) Патент иеленушісі : ҚР ҰҒА мұнай химиясы және табиғи тұздар институты

(21) 931552.1

(22) 15.06.93

(31) (32) (33)

(24)

Қазақстан Республикасы
Ұлттық патент ведомствосының төрағасы

Т.Е. Каудыров



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН



ПАТЕНТ

(12)

(11)

№ 892

(19)

НАЦИОНАЛЬНОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ВЫДАЛО НАСТОЯЩИЙ
ПАТЕНТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ШЛАМОВ ПРОИЗВОДСТВА
НАЗВАНИЕ: ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙ ХЛОРИДА

(73) ПАТЕНТООБЛАДАТЕЛЬ: Институт химии нефти и природных солей НАН РК

(72) АВТОР (АВТОРЫ) Гилязов Есенгали Гилязович и Джакияев Галидулла Матарович

(21)

Заявка № _____

(22)

Дата подачи заявки _____

(31) (32) (33)

Приоритетные данные _____

/60/

26.02.85, 1360103 (SU)
Зарегистрирован в Государственном реестре
изобретений Республики Казахстан

15.06.94

/24/

Действие патента распространяется
на всю территорию Республики Казахстан

06.12.93

СТАТЬИ

Новые ингибиторы коррозии нефтяного оборудования

Журнал «Нефть и газ» - 2008, №3.-С.66-69.

Құрамында ацетилен- және азоты бар пиран мен циклогексанның жаңа туындылары синтезделген және олардың қышқылдық ортадағы болат темірдің коррозиясын тежейтін ингибиторлық қасиеттері барлығы анықталған.

Synthesized new acetylene- and aminocontaining derived by pyrene and cyclohexane, which possess inhibitor's characteristic to acid corrosion.

Казахстан нефтегазодобывающее государство с огромными запасами нефти. С каждым годом увеличивается добычи нефти и газа. Нефть и нефтепродукты являются агрессивными средами, вызывают коррозию металла. Для предотвращения коррозии металлов используют, специальные химические реагенты, ингибиторы коррозии.

Высокий уровень потерь от коррозии характерен для нефтяной промышленности всех стран. Так, например, потери от коррозии в нефтяной промышленности США составляют 3492,3 млн. дол./год, Англии-440 млн/год, Японии-293 млн./год [1].

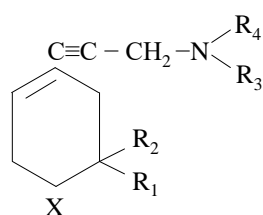
Ингибитор коррозии – одно из наиболее экономичных средств защиты металлов. Применение ингибиторов позволяет существенно повысить надежность и долговечность оборудования, не изменяя технологии процесса. Исследование механизма ингибирующего действия различных веществ и разработке на этой основе новых ингибиторов позволяет расширить ассортимент ингибирующих добавок, найти среди них наиболее эффективные, технологичные в производстве. Это, в конечном счете, будет способствовать более полному удовлетворению потребностей различных отраслей народного хозяйства в ингибиторах.

Азотсодержащие соединения, проявляющие свойства ингибиторов кислотной коррозии — это алифатические, ароматические, нафтеновые и гетероциклические амины, амиды, хинолины и др. Значительная часть промышленных ингибиторов — органические азотсодержащие ПАВ. Наиболее исследованы в виде индивидуальных веществ анилин, пиридин, хинолин и их производные.

Несмотря на многочисленность азотсодержащих ингибиторов коррозии [2-5] до проведения нашего исследования не было известно соединение,

содержащее в молекуле кроме аминной, циклические и гетероциклические ацетиленовые группы. Мы предположили, что дополнительное содержание в молекуле этих функциональных групп усиливает ингибирующие свойства аминокоррозионных соединений при кислотной коррозии металлов.

Нами синтезировано ранее неизвестное органическое соединение – диалкиламинопроизводные этинилциклогексена и 2,2-диметил-4-этинил- $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана – общей формулы (I), путем нагревания смеси этинилциклогексена или 2,2-диметил-4-этинил- $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана с диалкиламином и параформом в среде диоксана в присутствии однохлористой меди при 75-80 $^{\circ}$ C в течение 2,5 – 3 часов и мольном соотношении циклоенин: диалкиламин: параформ – 1:1:1.



(I),

где, $x=CH_2$ или 0, причем $x=CH_2$ при $R_1=R_2=H$; $R_3=R_4=CH_3$ или C_2H_5 ; $X=0$ при $R_1=R_2=CH_3$ $R_3=R_4=CH_3$ или C_2H_5 ;

Строение синтезированных соединений установлено химическими и физико-химическими методами.

Полученные диалкиламинопроизводные этинилциклогексена и 2,2 – диметил – 4 – этинил - $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана были испытаны в качестве ингибиторов коррозии стали СТ-3 в кислой среде. Результаты испытаний проведенной в течение 48 часов в 6н растворе серной кислоты при 25 $^{\circ}$ C представлены в таблице. Для сравнения в таблице приведены данные промышленного ингибитора ИФХАН газ.

Таблица – Результаты испытания ингибирующих свойств диалкиламинопроизвод-ных этинилциклогексена и 2,2 – диметил – 4 – этинил – $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана

№№	Ингибиторы	Концентрация ингибиторы, г/л	C_o г/м 2 , час	C_k г/м 2 , час	%	
1.	Известное	1,0	28,37215	0,86239	6	2,8
2.	2,2 – диметил – 4(3-диэтиламинопропин – 1 - ил) $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана	1,0	28,37215	0,41979	8	7,6
3.	2,2 – диметил -4(3-диметиламинопропин – 1 - ил) $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана	1,0	28,37215	0,43489	8	5,2

4.	[3-диэтиламинопропин – 1 - ил] циклогексен - 1	1,0	28,37215	0,29257	8,9	6,9
5.	[3-диметиламинопропин – 1 - ил] циклогексен - 1	1,0	28,37215	0,27261	9	04

C_o – скорость коррозии без ингибитора

C_k – скорость коррозии с ингибитором

Z – степень защиты, характеризующую полноту подавления коррозии

Y – ингибиторный эффект, показывающий во сколько раз ингибитор замедляет скорость коррозии.

Как видно из таблицы, синтезированные нами новые соединения, являются более эффективными ингибиторами, чем известные. Вероятно, это связано, как мы предполагали усилением ингибирующим эффектом аминокислотным соединением, при содержании в молекуле ацетиленовых групп. Свойство этих новых соединений, как ингибитора кислотной коррозии нами защищено [6] авторским свидетельством СССР.

Таким образом, нами синтезированы новые азотсодержащие производные этинилтетрагидропирана и этинилциклогексена, которые обладают ингибирующим свойством. Их можно использовать как ингибитор кислотной коррозии стали.

Экспериментальная часть

2,2-диметил –4 (3-диэтиламинопропин –1-ил) $\Delta^{4,5}$ -дегидропиран (I).

При комнатной температуре 3 г (0,022 моль) 2,2 – диметил - 4 – этинил - $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана, 0,7 г (0,022 моль) параформа, 1,6 г (0,022 моль) диэтиламина в 20 мл диоксана и 0,001 г однохлористой меди помещают в трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, холодильником и термометром. Затем реакционную смесь при перемешивании нагревают до 75-80°C и продолжают реакцию при этих условиях в течение 3 часов. По окончании реакционную смесь охлаждают, экстрагируют диэтиловым эфиром, сушат. После удаления эфира перегоняют под вакуумом и получают 2,6 г 2.2-диметил-4-[3-диэтиламинопропин-1-ил] - $\Delta^{4,5}$ -дегидропирана с $T_{кип.}$ 115-117°C при 2 мм. рт.ст. n_D^{20} – 1,4920, d_4^{20} – 0,9300, выход 54% от теоретического.

Найдено, %: C 76,0; H 10,4 N 6,1;

Вычислено, %: C 76,2; H 10,0 N 6,2; $C_{14}H_{23}ON$

ИК – спектр, cm^{-1} : 1640 (CH=C<); 2215 (- C \equiv C -); 2730, 2760 (- N<);

ПМР – спектр, м.д: 3,4 CH₂ (а); 2,4 CH₂ (в); 0,93 CH₃ (с); 1,9 CH₂ (d);
Масс – спектр, М⁺ (%): 221 (43);

2,2-диметил –4 (3-диэтиламинопропин –1-ил) Δ^{4,5}- дегидропиран (2).

Получен в аналогичных условиях соединению (1) из 6 г (0,044 моль) 2,2 – диметил - 4 – этинил - Δ^{4,5}-дегидропирана, 1,32 г (0,0044 моль) параформа, 1,98 г (0,022 моль) диэтиламина в 20 мл диоксана в присутствии 0,001 г однохлористой меди получают 5г 2,2-диметил-4-[3-диметиламинопропин-1-ил] - Δ^{4,5}-дегидропирана с Т_{кип.} 83-85⁰С при 2 мм. рт.ст. n_D²⁰ – 1,4942, d₄²⁰ – 0,9450, выход 60% от теоретического.

Найдено, %: С 74,9; Н 9,8 № 7, 31;
Вычислено, %: С 74,6; Н 10,0 № 7, 25; C₁₂H₁₉NO
ИК – спектр, см⁻¹: 1640 (CH=C<); 2220 (- C ≡C -); 2730, 2775,

ПМР – спектр, м.д: 1,1 цикле; 2,1 (N – CH₃);
Масс – спектр, М⁺ (%): 193 (52).

(3-диэтиламинопропин –1-ил) циклогексен – 1 (3).

Получен в аналогичных условиях соединению (1) из 4,66 г (0,044 моль) 1 – этинилциклогексена – 1, 1,32 г (0,0044 моль) параформа, 3,21 г диэтиламина в 20 мл диоксана в присутствии 0,001 г однохлористой меди, получают 5,62 г [3-диметиламинопропин-1-ил] циклогексен - 1 с Т_{кип.} 104-106⁰С при 5 мм. рт. ст. n_D²⁰ – 1,5009, d₄²⁰ – 0,9034, выход 67% от теоретического.

Найдено, %: С 81,4; Н 11,1 № 7,2;
Вычислено, %: С 81,7; Н 11,0 № 7,3; C₁₃H₂₁N
ИК – спектр, см⁻¹: 1633 (- CH=C<); 2213 (- C ≡C -); 2730, 2760, 2835

ПМР – спектр, м.д: 3,35 (- C ≡C – CH₂ - N<); 0,95(- CH₃); 1,2-2,1 (CH₂)₄; 5,9 (- CH=C<);
Масс – спектр, М⁺ (%): 191 (40,0) [7].

(3-диметиламинопропин –1-ил) циклогексен – 1 (4).

Получен в аналогичных условиях соединению (1) из 4,66 г (0,044 моль) 1 – этинилциклогексена – 1, 1,98 г диметиламина, 1,32 г (0,044 моль) параформа, в 20 мл диоксана в присутствии 0,001 г однохлористой меди, получают 4,65 г [3-диметиламинопропин-1-ил] циклогексен - 1 с Т_{кип.} 66-68⁰С при 2 мм. рт. ст. n_D²⁰ – 1,5050, d₄²⁰ – 0,8986, выход 65% от теоретического.

Найдено, %: С 80,10; Н 10,41 № 8,57;
 Вычислено, %: С 80,98; Н 10,43 № 8,59; C₁₁H₁₇N
 ИК – спектр, см⁻¹: 1633 (- CH=C<); 2210 (- C ≡C -); 2720, 2778,
 2825
 (- N<);
 ПМР – спектр, м.д: 1,2-2,1 (CH₂)₅; 2,2(N- CH₃);
 Масс – спектр, М⁺ (%): 163 (100) [7].

Литература

1. Арчаков Ю.И., Сухотина А.М. и др. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. - Л.: Химия, 1990, 225с.
2. Путилова И.Н., Балозин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. – М.: Госхимиздат, 1954. – 185с.
3. Альцыбаева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Справочник. – Л.:Химия, 1968. – 264с.
4. Робинсон Дж. Ингибиторы коррозии. – М.: Металлургия, 1983. – 272с.
5. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981.-181с.
6. А.С. № 1817457 СССР Синтез диалкиламинопроизводных этинилциклогексена или 2,2-диметил-4-этинил-Δ^{4,5}-дегидропирана как ингибитора коррозии стали в кислой среде.//Джакияев Г.М.,Гиладжов Е.Г.,Абилхайров А.И.,Годовиков Н.Н.;Опубл.11.10.1993г.,Бюл.№ 19.
7. Жумагалиев С.Ж., Гиладжов Е.Г., Жумагалиев А.С., Сериков Т.П.масс- спектрометрическое исследование 1,1-циклогексанов и 1-циклогексенов. // Материалы II-Всероссийского конференций «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы» -Москва, «Всероссийское масс-спектрометрическое общество», 2007.-с.10.

**Гашение и переработка шламового отхода производства
диэтилалюминий хлорида**

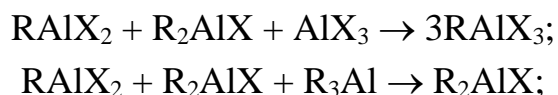
Журнал «Нефть и газ»-2008, №2.-С.32-36.

Диэтилалюминий хлорид өндірісі қалдығының тотығуы және гидролиздену реакцияларын зерттеу нәтижесінде, оны сөндіру мен өндеудің қолайлы жәйі анықталған.

As a result of studies to reactions oxidation and hydrolysis of departure production diethylaluminium chloride are installed optimum condition its extinguish and conversions.

Проблема утилизации отходов особенно остро стоит перед химической и нефтехимической отраслями. Отметим, что химическая и особенно нефтехимическая промышленность относятся к отраслям, заметно влияющим на загрязнение биосферы, поэтому природоохранным вопросам на предприятиях данного профиля должно уделяться повышенное внимание. Следовательно, исследование, разработка и внедрение эффективных способов утилизации отходов являются в совокупности вопросом большой практической важности.

В промышленности полиэтилен и полипропилен получают [1-3] в присутствии катализаторов Циглера-Натта. Наибольшее распространение получила система $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$. Катализаторный комплекс $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ готовится путем смешения растворов диэтилалюминий хлорида и четыреххлористого титана в бензине. При этом четыреххлористый титан является товарным продуктом, а диэтилалюминий хлорид готовится на месте, по следующей схеме реакций:



Одной из нерешенной проблемы производства полипропилена на Атырауском химическом заводе ТОО «Полипропилен» и в других производствах является шламовый отход производства – диэтилалюминий хлорида.

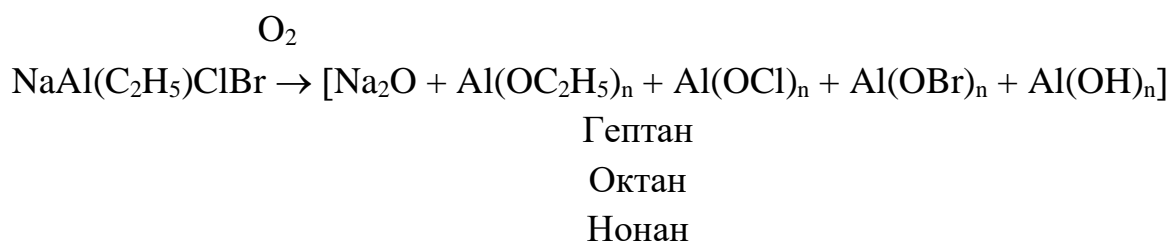
В литературе [4-6] к шламовым отходам диэтилалюминий хлорида присваивают общую формулу $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3\text{Br}$. Этими же авторами

предложено [4] использование шламового отхода диэтилалюминий хлорида для очистки тузлучного раствора, впрочем, в последующем количество отхода гораздо увеличивается. В другом способе [5] шлам отхода производства диэтилалюминий хлорида предлагается для получения водорода, недостатком этого способа является то, что отход перерабатывается не полностью.

Нами проведено исследование с целью разработки эффективного способа гашения шламов производства диэтилалюминий хлорида Атырауского химического завода ТОО «Полипропилен»[7-8].

В своих исследованиях мы предполагали возможное содержание Na, Al и различных замещенных алкилалюминийгалогенидов R_3Al , R_2AlCl , $RAlCl_2$ в комплексе, и, что характерная реакция для триалкилалюминия [9-13] приемлема к шламовым отходам производства диэтилалюминий хлорида.

Мы окисляли воздухом шламовый отход производства диэтилалюминий хлорида полученный из цеха №8 Атырауского химического завода ТОО «Полипропилен» представляющий собой пепелевидный самовозгорающийся в воздухе твердый осадок общей формулы $NaAl(C_2H_5)Cl_3Br$. Можно предполагать, что реакция идет по следующей схеме:



Реакцию окисления шлама с воздухом проводили в среде растворителя (гептан, октан, нонан или бензин) при температуре $20^\circ - 40^\circ C$ в течение несколько часов при интенсивном перемешивании. Скорость подачи воздуха варьировалась в пределах $0,8 \div 18 \text{ дм}^3/\text{мин}$. Воздух пропускали до тех пор, пока не прекратится повышение температуры в реакционной среде и не понизится до начальной.

Изменение температуры при окислении шламового раствора от продолжительности реакции и от скорости подачи воздуха представлено в таблице 1 и на рисунке 1. Результаты экспериментальных данных показывают, что окисление шлама при различных скоростях подачи воздуха идет неравномерно, в случае подачи воздуха со скоростью 6 и $18 \text{ дм}^3/\text{мин}$ окисление протекает быстро, при скорости подачи воздуха равном $5 \text{ дм}^3/\text{мин}$

– умеренно, а в случае 0,8 – 2 дм³/мин процесс окисления протекает медленно.

Полученная смесь продуктов окисления шлама в растворе гептана обрабатывали дистиллированной водой, при этом температура реакционной среды поднималась до 50 – 60⁰С. Реакция гидролиза продуктов окисления шлама, вероятно, проходит по следующей схеме:

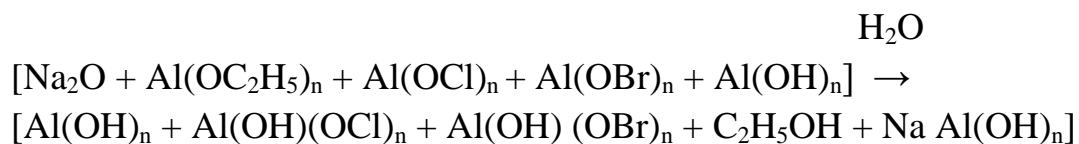


Таблица 1 – Зависимость температуры гептановой смеси шлама ДЭАХ от скорости подачи воздуха и продолжительности окисления

Скорость подачи воздуха, дм ³ /мин	0,8	Время, мин	0	7	14	21	28	35	42	49	56				
		Температура, °С	22	22,3	22,35	22,4	22,5	22,6	22,6	22,6	22,2				
	2	Время, мин	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
		Температура, °С	21,35	22,1	22,2	22,3	22,5	22,6	22,7	22,9	23,0	23,0	23,0	23,0	22,8
	5	Время, мин	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50		
		Температура, °С	22,2	22,5	22,6	24,2	24,8	25,3	25,6	25,8	25,8	22,6	25,4		
	6	Время, мин	0	1	2	3	4	5	6						
		Температура, °С	29,0	29,7	30,5	30,7	30,4	30,2	30						
	18	Время, мин	0	3	6	9	12	15	18						
		Температура, °С	25,0	29,5	29,5	29,3	29,1	28,6	28,0						

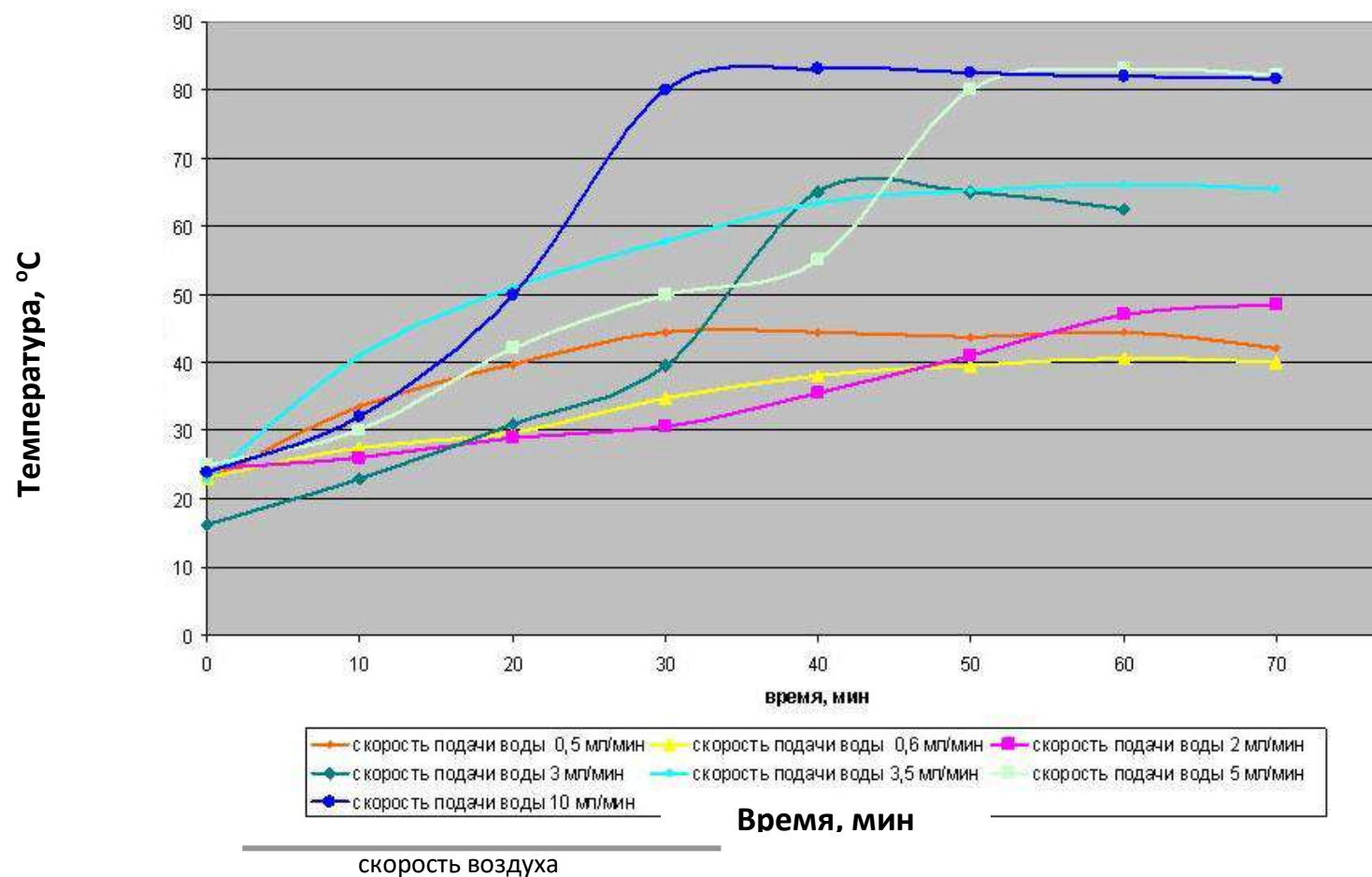


Рисунок 1 – Зависимость температуры гептановой смеси шлама ДЭАХ от скорости подачи воздуха и продолжительности окисления

Процесс гидролиза продуктов окисления шлама проводили следующим образом: к раствору, полученному после окисления (шлам в количестве 100г) при интенсивном перемешивании медленно по каплям прибавляли воду. Скорость подачи воды варьировалась в пределах 0,5-10 мл/мин. При этом температура внутри колбы возрастала до 60⁰С, затем постепенно падает до комнатной, при этом израсходовано 40 мл (0,04 л) воды. Изменения температуры от продолжительности подачи воды и в разном объеме показаны на рисунке 2. Как видно из рисунка 2, оптимальная скорость подачи воды при гидролизе продуктов окисления шлама находится в интервале 0,6-2 мл/мин.

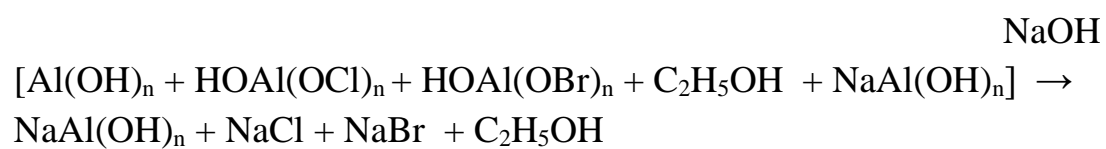
Водный раствор продуктов гидролиза после отделения от гептанового слоя имеет кислую реакцию – рН = 4,1. После упаривания воды из водного раствора продуктов гидролиза шлама выделен воскообразный продукт, который при хранении в атмосфере воздуха желтеет, это указывает на то, что продукт содержит галогены (хлор), и галогениды металла.

Конечно, такой продукт хотя не взрывоопасен и не самовоспламеняется, но не полностью утилизирован до безвредной формы или состояния. Так как из-за неустойчивой формы образовавшихся типы галогенидов $Al(OC\ell)_n$, $AlCl_3$, $HOAl(OC\ell)_n$ и т.п. явно видно выделение большого количества хлористого водорода, возможно и присутствия хлора.

Таким образом, после гашения шламового отхода диэтилалюминий хлорида путём окисления воздухом и гидролиза водой образуется кислый водный раствор и нерастворимый в воде твердый остаток.

По данным спектрального анализа твердой остаток содержит свыше 20% Al, 0,1Na, 0,015Fe, поэтому можно предполагать, что это окись алюминия, а вероятнее всего это алюминий экранированный оксидом алюминия.

Так как предполагаемая окись алюминия не растворялась в воде, мы изучали его растворимость в 20%-ном растворе гидроксида натрия. Выщелачивание водного раствора продуктов гидролиза с рН 4,1 проводили с помощью 20%-ного раствора гидроксида натрия при комнатной температуре. Студенистая комплексная соль алюмината натрия образуется до определенного количества раствора гидроксида натрия, в избытке щелочи она заново растворяется. Из-за того, что состав шлама менялся с порции на порцию, образование комплекса определяли в каждом случае отдельно визуально, т.е. щелочь нужно прикапывать до образования однородной студенистой массы. Реакцию образования комплексной соли алюмината натрия можно представить по следующей схеме:



Затем из комплексной соли алюмината натрия простым известным способом выделяли $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaCl , Na_2CO_3 по следующей схеме реакций:

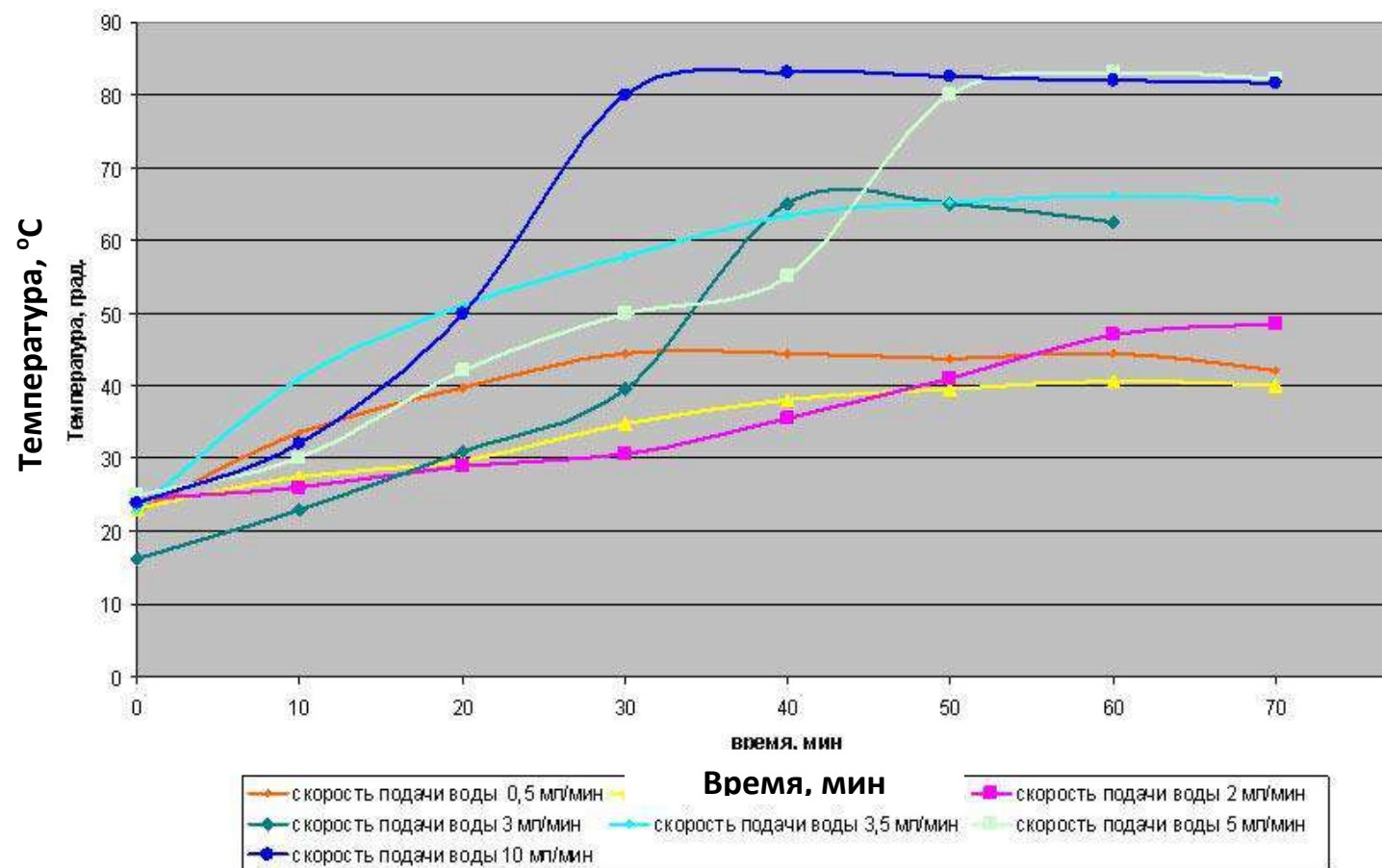
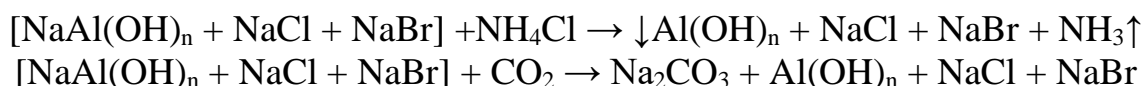


Рисунок 2 – Изменение температуры раствора продуктов окисления от скорости подачи воды и продолжительности гидролиза



По результатам проведенных исследований нами получен патент РК [8] на способ гашения и переработки шламов производства диэтилалюминий хлорида.

Таким образом, нами предложен и защищен патентом РК способ гашения и переработки шламового отхода производства диэтилалюминий хлорида, который является отходом производства катализатора для получения полиолефинов. Основные параметры способа нами предлагаются в следующих условиях:

- отход производства диэтилалюминийхлорида гасить путем окисления воздухом под парафиновыми углеводородами, такими как гептан, октан, нонан, со скоростью подачи воздуха 0,8-2 дм³/мин;
- гидролиз продуктов окисления шламового отхода диэтилалюминий хлорида водой при скорости подачи 0,6-2 мл/мин.

А из продуктов гидролиза простыми способами переработки можно выделять безвредные, даже практически полезные вещества, такие как $\text{Al}(\text{OH})_n$, NaCl , Na_2CO_3 .

Литература

1. Полипропилен. Издательство «Химия», Л. 1967.-316с.
2. Голосов А.П., Динцес А.И. Технология производства полиэтилена и полипропилена. –М.:Химия, 1978.- 216 с.
- 3.Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений.- М.: Химия, 1976. -440 с.
4. А.С. №789412 СССР. Способ очистки тузлучного раствора // Кинеев А.Д., Ягудеев Т.А., Колесников Ю.Н.- опубл. 23.12.80., бюл.№47
5. А.С. №704003 СССР. Способ получения водарода // Кинеев А.Д., Ягудеев Т.А., Колесников Ю.Н.- опубл. 31.10.78., бюл.№40
6. Ягудеев Т.А., Колесников Ю.Н., Кинеев А.Д. Исследования возможности отходов ГХЗ при производств ДЭАХ // тезисы IV Республиканской конференции по нефтехимии 22-27мая 1977г – Гурьев, 1977. – с. 186-187.
7. Гиладжов Е.Г., Махинько А.И., Джакияев Г. М., Абулхаиров А.И. Экологически чистая нейтрализация шламовых отходов производства диэтилалюминий хлорида АХЗ // Тезисы докладов III Респуб. Научно-техн. конф. «Научн. техн. прогресс и экология Западного Казахстана». - Атырау, 22-24 сентябрь 1994. - с. 97.
8. Патент №892 РК. Способ переработки шламов производства диэтилалюминий хлорида.// Гиладжов Е.Г., Джакияев Г.М. от 16.06.1994г.

9. Несмеянов А.Н., Саполин Р.А. Методы элементарной органической химии. Бор, Алюминий, Галлий, Индий, Таллий// - М.: Наука, 1964 – 499с.
10. Реутов О.А., Белецкая И.П., Соколов В.И. Механизмы реакций металлоорганических соединений. – М., «Химия», 1972. – 368с.
11. Алюминийорганические соединения // Перевод с немецкого под редакцией доктора химических наук А.Ф.Жигача. – М.: иностранная литература, 1962.-320с.
12. Роков Ю., Херд Д., Лайс Р. Химия металлоорганических соединений – Москва, «Мир», 1964.-631с.
13. У.Джолли Синтезы неорганических соединений. – Москва, Т2, «Мир», 1967.-439с.

**Депрессорные свойства продуктов полимераналогичных превращений
олигомеров атактического полипропилена**

Вестник Астрахан.Гос.Техн.Университета.- 2007.№6.-С.57-59.

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом улучшения низкотемпературных свойств нефтей, топлив и масел является использование депрессорных присадок. Это вещества, при введении которых в малых дозах (обычно 0,05-0,10%) достигается существенное снижение температуры застывания и улучшение текучести при низких температурах. В отличие от всех других способов, это направление обеспечивает рациональное использование нефтяных ресурсов и комплексное улучшение низкотемпературных свойств различных нефтепродуктов и нефти [1].

В работах [2-3], посвященных особенностям применения дизельных топлив зимой, показано, что нефтеперерабатывающими заводами России вырабатывается в основном летнее дизельное топливо — 89% от общего объема производства, зимнее — 10%, арктическое — 1%. Потребность в низкозастывающих дизельных топливах удовлетворяется лишь на 40%. Дефицит в зимних сортах топлива заставляет потребителей использовать смеси летнего дизельного топлива с бензином или керосином. Это приводит к снижению цетанового числа, вязкости, увеличению износов топливной аппаратуры и двигателя.

Несмотря на многочисленные исследования механизма действия депрессоров, наиболее полные из которых выполнены по преимуществу на маслах, до настоящего времени многое еще в этом вопросе остается не ясным [4-5]. В настоящее время в основном являются следующие специфические направления создания депрессорных присадок: разработка неполимерных присадок типа высших эфиров, амидов и аминных производных высших эфиров моно- и дикарбоновых кислот (особое внимание уделяется производным малеиновой, фумаровой кислот, а также различным аддуктам на основе этих соединений); разработка композиционных присадок, содержащих неполимерный компонент и полимерную добавку (в качестве неполимерных компонентов наиболее широко и с наибольшей эффективностью используют азотсодержащие соединения, в качестве полимерных - сополимеры этилена с ненасыщенными эфирами карбоновых кислот и продукты взаимодействия этих сополимеров с эфирами и другими соединениями).

Проблема улучшения низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей для Казахстана. Для нефтей Казахстана характерно повышенное содержание парафинов, смол и асфальтенов, которые вызывает трудности при их добыче и транспортировке. Работы ученых Казахстана по синтезу или разработке новых методов получения депрессорных присадок для нефти и нефтепродуктов очень мало публикуются [6-7]. Это, видимо, связано с отсутствием отечественной сырьевой (мономерной) базы для производства синтетических депрессаторов. Несмотря на высокие цены зарубежных депрессорных присадок, у нас ряд работ посвящено испытанию именно этих присадок [8-9].

Нами в последние годы начато исследование, с целью разработки депрессорных присадок к нефтям и нефтепродуктам на основе доступного Казахстанского сырья [10]. Доступным сырьем является отход производства ТОО «Полипропилен» в г. Атырау - олигомер атактического полипропилена. Объект нашего исследования – «Атактика» - низкомолекулярный атактический полипропилен являются высокомолекулярным углеводородом. В ходе исследований мы обратились к литературным данным об окислении полиолефинов [11-12].

Механизм окисления высокомолекулярных парафиновых углеводородов в жидкой фазе молекулярным кислородом довольно сложен и представляет собой совокупность большого числа макроскопических стадий, протекающих как параллельно, так и последовательно и зависящих в значительной степени от внешних условий [11-12]. Реакция окисления полимеров включает те же элементарные стадии, что и окисление низкомолекулярных парафиновых углеводородов. Однако специфика полимерного состояния значительно изменяет вклад отдельных стадий в общий процесс.

В начале исследования исходный материал низкомолекулярный атактический полипропилен отделяли от высокомолекулярной части путем переосаждения гексановых, гептановых и эфирных растворов из этилового спирта, затем очищали от остатка катализаторов и механических примесей. Катализатор на основе MnO_2 , нанесенного на окись алюминия приготовили по методике [13]. Окисление олигомера атактического полипропилена проводили в следующих условиях: скорость подаваемого воздуха 0,5 л/час на 1г сырья при количестве катализатора 0,5% на загрузку. Окисление проводили в течение 6 часов при 140⁰С в растворе гептана, нонана.

Этерификацию продуктов окисления олигомера атактического полипропилена проводили с пропиловым и бутиловым спиртами в присутствии катализатора КУ-2 в течение 6 часов при 90⁰С в

четырёхгорловой круглодонной колбе, снабженной ловушкой Дина-Старка, при перемешивании до прекращения выделения воды.

Строение синтезированных соединений устанавливали с помощью прибора ИК-Фурье спектрометра LR-200. В ИК-спектрах продуктов этерификации со средней интенсивностью выделены полосы с частотой поглощения в области $1715 - 1718 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к C=O группе алифатических сложных эфиров, $1462 - 1456 \text{ см}^{-1}$ относящиеся к метиловой группе при $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}$ и 1375 см^{-1} относящаяся к симметричному деформационному колебанию алифатической $-\text{CH}_3$ группы. Эти результаты подтверждаются литературными данными [14-15].

Таким образом, в результате этерификации продуктов окисления «Атактики» по данным ИК-спектроскопических исследований можно предположить, что в молекулах этого высокомолекулярного соединения образуются сложноэфирные функциональные группы, поэтому его можно рассматривать, как сополимер пропилена с винилацетатом.

Как известно, многие депрессорные присадки, понижающие температуру застывания дизельного топлива, имеют в своем составе сложноэфирные группы [1], поэтому можно предположить, что синтезированные нами соединения могут проявить депрессорные свойства на температуру застывания нефтепродуктов.

Депрессорные свойства синтезированных соединений мы испытывали в лабораторных условиях на дизельном топливе, выпускаемом ТОО «Атырауский нефтеперерабатывающий завод», по методике [31-33]. Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица – Результаты испытаний депрессорных свойств синтезированного соединения «Атактика» на температуру застывания дизельного топлива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ»

№№	Название депрессорных присадок	Содержание присадки в дизтопливе, % масс.	Температура, °С		
			помутнения	начала кристаллизации	застывания
1.	Без присадок	0	+8	+4	-1,5
2.	Атактика	0,01	+7	+3	-2
3.	-«-	0,1	+5	+3	-4
4.	-«-	0,2	+5	+1,5	-4
5.	-«-	0,5	+5	+2	-4

Как видно из таблицы, разработанные нами депрессорное соединение дает положительный эффект на температуру застывания летнего дизтоплива ЛД-0,2, выпускаемого ТОО «АНПЗ», при содержании их в дизтопливе от 0,1-0,5%. Это можно объяснить предположением того, что «Атактика» - низкомолекулярный полипропилен, содержащий сложноэфирные ацетатные группы, имеющий большой молекулярный вес и хорошо растворяющийся в дизтопливе из-за разветвленной структуры [4] действует, как сополимер пропилена с винилацетатом.

Таким образом, нами в результате полимераналогичных превращений путем реакции окисления олигомеров атактического полипропилена и этерификации продуктов окисления с низшими спиртами получено соединение, содержащее сложноэфирную функциональную группу, обладающее депрессорным свойством понижающее температуру застывания дизельного топлива ЛД-0,2 выпускаемого по ТУ 38.001355-99.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990. – 237с.
2. Митусова Д.Н., Полина Е.В., Калинина И.В. и др. Присадки к современным дизельным топливам // Нефтепереработка и нефтехимия.- 2004, №5.- с.49-51.
3. Сайфуллин Н.Р., Махов А.Ф., Салихов Р.Ф. и др. Перспективы развития производства зимних дизельных топлив в АО «Ново-Уфимской НПЗ»// Нефтепереработка и нефтехимия.- 1996, №7-8.- с.12-14.
4. Фремель Т.В., Тертерян Р.А., Иванов В.И. и др. Исследование механизма действия депрессорных присадок на основе сополимеров этилена с винилацетатом // Нефтехимия – 1987, №6, с. 834-839.
5. Агаев С.Г., Халин А.Н.. О механизме действия депрессорных присадок.//ХиТТиМ – 1997, №6, с.29-31.
6. Маймаков Т.П., Бойко Г.И., Шайхутдинов Е.М. и др. Новые полимерные реагенты для решения проблемы транспорта высокопарафинистых нефтей и интенсификации процессов бурения нефтегазовых скважин//материалы международ. Науч.- практ. конф., Караганды, 16-17 сент. 2004г – Караганды: КарГУ, 2004 с.201-203.
7. Токмурзин К.Х., Токмурзин А.К. Проблема разработки депрессорных присадок к нефтям и топливам в Казахстане.//Актуальные проблемы высшей школы в третьем тысячелетии: матер. международ. науч. - практ. конф.-Петропавловск: Сев. Каз.гос.унив-т, 2002, т.5, с. 118-119.
8. Альдыаров Т.К. Результаты депрессорных присадок на участке нефтепровода Кумколь-Каракоин//Нефть и газ – 2005, №2, с. 59-68.
9. Бисенова Т.М., Уразгалиев Б.У.,Акжигитов А.Ш.Влияние депрессорной присадки на реологические свойства нефти Дунга//Экология и

нефтегазовый комплекс: материалы междунар. науч.-практич. конф. г. Атырау: Атырауский институт нефти и газа, 2004, с. 328-329.

10. Сериков Т.П., Гиладжов Е.Г. и др. Разработка способов получения депрессорных присадок, улучшающих реологические свойства высоковязких нефти и качество производства нефтепродуктов. // отчет о НИР (2003-2005 гг). – Атырау, АИНГ МОН РК, 2005. – 114 с.

11. Carlsson D.Y., Willes D.M. The photooxidative degradation of polypropylene. Part II Photostabilization mechanisms // J. Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem.- 1976, C.14(2). – p.155-196.

12. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. – М.: химия, 1986. – 256 с.

13. Надиров Н.Н., Гафарова Н.А., Шестоперова В.Н., Лыкова Л.Ф. Автор. Свид. СССР, №621369, БИ №32, от 22.07.78.

14. Дехант И.И. и др. Инфракрасная спектроскопия полимеров. // Перевод с немецкого, под редакцией Э.Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 472 с.

15. Сильвестейн Р., Босхер Г., Маррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений // Перевод с английского. – М.: Мир, 1977. – 590 с.

16. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Химия, 1962. – 878 с.

Получение компаундированных ацетиленовых спиртов из отходов производства 2 – этилциклогексанола и их свойства

Вестник Астрахан.Гос.Техн.Уни-верситета.-2007.№6.-С.54-56.

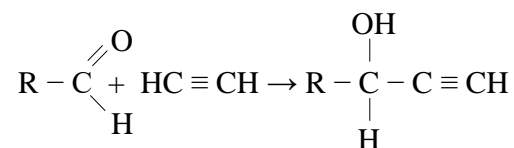
Известно, что непредельные соединения являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии. Их защитное действие значительно выше, чем у аналогов, не имеющих кратных связей. Наличие кратных связей с подвижными π -электронами обуславливает высокие адсорбционные и защитные свойства ацетиленовых соединений. Этиленовые соединения менее эффективны, чем ацетиленовые. Наиболее высокими защитными свойствами обладают ацетиленовые соединения, имеющие концевую тройную связь. Вначале это правило было установлено для ацетиленовых углеводородов, далее для ацетиленовых спиртов. Оно распространяется и на другие ацетиленовые соединения (амины, эфиры, галогениды)[1-3].

Одним из отходов химического производства который требует утилизации, является альдегид содержащий отход производства 2 – этилгексанола состоящий из следующего состава, масс. %:

2- этилбутеналь	2,32
Кротоновый альдегид	0,15
2-бутеналь	8,25
2-этилгексеналь	12,77
2-этилгексаналь	34,36
2-этилгексанола	16,0
Бутанол	12,77
Остаток	остальное

В данном случае отход производства 2-этилгексанола в составе содержит непредельные соединения, такие как 2-бутеналь, 2-этилгексеналь и в определенной мере может действовать как ингибиторы кислотной коррозии стали. Как видно из вышеуказанных литературных данных в таком составе из отхода невозможно получить эффективного ингибитора коррозии. Однако, если путем химического превращения перевести альдегидсодержащий состав отхода 2-этилциклогексанола в ацетиленсодержащий спирт, то возможно из него получить эффективный ингибитор коррозии.

Как известно по реакции А.Е. Фаворского можно получить ацетиленовые спирты из альдегидов [4] по следующей схеме реакции:



Нами с целью получения компаундов ацетиленовых спиртов, по реакции А.Е. Фаворского проведена реакция альдегидсодержащих отходов 2-этилгексанола с ацетиленом в присутствии КОН в среде жидкого аммиака в мольном соотношении 1:1.5 – 2,5:0,3 соответственно. После соответствующей обработки полученная темно-вязкая жидкость (выход 69% от теоретического) имеет следующие характеристические данные: n_D^{20} – 1,4510, d_4^{20} – 1,0728. В ИК-спектре присутствуют относящиеся к валентному колебанию ацетиленовых групп, полосы поглощения в области 3300 и 2110.

Данные физико-химического анализа подтверждают образования из альдегидсодержащих отходов в смеси ацетиленовых спиртов. Разделение на индивидуальных ацетиленовых спиртов из смеси не было необходимостью из-за нецелесообразности.

Затем этот компаунд ацетиленовых спиртов, полученный из отхода производства 2-этилциклогексанола испытывали в качестве ингибитора коррозии.

Ингибирующую способность полученного вещества определяли гравиметрическим методом, в 6 н. растворе серной кислоты на стальных пластинах (Ст.3) при комнатной температуре в течение 96 часов.

Результаты испытаний реагента на ингибирующую способность приведены в таблице.

Таблица – Результаты испытаний компаунда ацетиленовых спиртов, полученного из альдегидсодержащего отхода производства 2-этилгексанола на ингибирующую способность.

№№	Ингибиторы	Концентрация ингибитора, г/л	C_o г/м ² , час	C_k г/м ² , час	Z%	Y
1.	Ингибитор на основе отхода производства 2-этилгексанола	0,5	37,6231	2,1383	94,3	17,6
2	-«-	1,0	37,6231	0,2310	99,4	169,8
3.	-«-	1.5	37,6231	0,2460	99,3	152,5
4.	И-1-А (известный ингибитор)	1,0	37,6231	0,3271	99,1	115,0

Как видно из таблицы, при уменьшении концентрации предполагаемого ингибитора до 0,5 г/л, скорость коррозии снижается до 2,138 г/м². час, а при концентрации 1,0 г/л степень защиты выше и ингибирующий эффект больше чем у известного ингибитора И-1-А.

Таким образом, нами найден способ утилизации отхода производства 2-этилгексанола. Созданный нами ингибитор не уступает по эффективности действия промышленному ингибитору И-1-А, в связи с этим нами подана заявка на предполагаемое изобретение «Способ получения ингибитора кислотной коррозии» и получен патент РК [5]. Наш способ утилизации отхода производства 2-этилгексанола имеет следующие преимущества:

а) дает возможность квалифицированно реализовать многотоннажный отход производства 2-этилгексанола, который, на данном этапе, сжигается, загрязняя атмосферу;

б) позволяет расширить сырьевую базу для получения ингибиторов коррозии металлов;

Экспериментальная часть

Получение ингибитора кислотной коррозии из отхода производства 2 - этилгексанола

Опыт 1- В реакторе емкостью 5л, снабженный термометром и мешалкой помещают 3 л жидкого аммиака при насыщении ацетиленом (II), загружают 25 гр. порошковатого КОН (III) постепенно прикапывают 300 гр. альдегидсодержащего отхода производства 2-этилгексанола (I). После этого реакционную массу перемешивают при насыщении ацетиленом (скорость ацетилена 22,4 л/час) в течение 2,0 часов. По окончании реакции после соответствующей обработки 325 гр. остатка перегоняют при 53-95°C (3 мм.рт.ст.) получают 145 г продукта с $n_D^{20} = 1,4510$, выход которого составляет 69% от исходного вещества $d_4^{20} = 1,0728$ г/см³, ИК-спектр (см⁻¹): 3300, 2110 (ОН)

Полученный продукт представляет собой темную вязкую массу. Растворяется в эфире, спирте и воде.

Опыт 2 - Аналогично опыта 1 берут 300 г (I) и 25 г (III) и насыщают ацетиленом (II) (скорость ацетилена 16,7 л/час) в течение 2,0 часов получают 130г (61%) продукта.

Опыт 3- Аналогично опыта 1 берут 300 г (I) и 25г (III) и насыщают ацетиленом (II), (скорость ацетилена 27,8 л/час) в течение 2,0 часов.Получают 146г (69%) продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Альцыбаева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Справочник. – Л.:Химия, 1968. – 264с.
2. Робинсон Дж. Ингибиторы коррозии. – М.: Металлургия, 1983. – 272с.
3. Григорьев В.Г., Экилин В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов на Дону: Ростовский Университет, 1978. – 164с.
4. Вейганд – Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – Москва, «Химия», 1969. – 944с.
5. Патент №7276 РК. Способ получения ингибитора кислотной коррозии //Гиладжов Е.Г., Джакияев Г.М., Дандыбаев Ж.Б., Букейханов Н.Р. от 11.11.1992г.

Содержание

I. Монография		
Новые производные ацетиленовых спиртов и их свойства		9
Предисловие		10
1	Синтезы на основе ацетиленовых спиртов	12
2	Синтез полимеров на основе соединений ацетиленового ряда	23
3	Непредельные сложные эфиры ацетиленовых спиртов. Их производные и полимеры	31
4	Синтез непредельных сложных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов	35
4.1	Циклические и гетероциклические кетоны	35
4.2	Циклические и гетероциклические ацетиленовые спирты	37
4.3	Синтез 1-бромэтинилциклогексан-1-ола и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола	37
4.4	Синтез метакриловых эфиров циклических и <i>O</i> , <i>S</i> , <i>N</i> содержащих гетероциклических ацетиленовых спиртов	40
4.4.1	Синтез I-бромэтинилциклогексил-, 2,2-диметил-4-бромэтинилтетра-гидропиранил(мет)акрилатов	42
4.4.1.1	Замещение водорода ацетилена на бром	42
4.4.1.2	Ацилирование хлорангидридами кислот бромацетиленовых спиртов	49
4.4.1.3	Реакция хлорангидридов (мет)акриловых кислот со смешанными литийалюминийалкоголями бромацетиленовых спиртов	50
4.4.2	О пространственном строении циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов и его влиянии на реакцию ацилирования	55
4.4.3	Химические свойства метакриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов	58
4.4.3.1	Гидрирование	58
4.4.3.2	Силилирование	66
4.4.3.3	Гермилирование	68
4.4.3.4	Аминометилирование	69
4.4.3.5	Сульфирование	70
5	Полимеризация непредельных сложных эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов	78
5.1	Радикальная полимеризация в блоке и в растворе	79
5.2	Получение сополимеров	87
5.3	Изучение полимера 4-метакрилокси-2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидина в качестве светостабилизатора полипропилена	88
6	Методика синтеза непредельных эфиров циклических и	

	гетероциклических ацетиленовых эфиров и их производных. Синтез основных промежуточных продуктов	90
6.1	Синтез β,β -диметилдивинилкетона, 2,2-диметилтетрагидропиран-4-она, 2,2-диметилтетрагидротиипиран-4-она β,β -диметилдивинилкетон	90
6.2	Синтез 1-этинилциклогексан-1-ола, 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола, 2,2-диметилтетрагидротиипиран-4-ола, 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола	91
6.3	Синтез 1-Бромэтинилциклогексан-1-ола и 2,2-диметил-4-бромэтинилтетрагидропиран-4-ола. 1-бромэтинилциклогексан-1-ол	92
6.4	Синтез метакриловых эфиров 1-этинилциклогексан-1-ола. 2,2-диметил-4-этинилтетрагидропиран-4-ола, 2,2-диметил-4-этинилтетрагидротиипиран-4-ола, 2,2,6,6-тетраметил-4-этинилпиперидин-4-ола	93
6.5	Синтез 1-Бромэтинилциклогексил-2,2-диметил-4-бромэтинил-4-тетрагидропиранил (мет)акрилатов	95
6.5.1	Замещение водорода ацетилена на бром	95
6.5.2	Ацилирование бромацетиленовых спиртов хлорангидридами метакриловой кислоты	96
6.5.3	Реакция хлорангидридов (мет)акриловых кислот со смешанными литийалюминийалкоголями бромацетиленовых спиртов	97
6.6	Химические свойства (мет)акриловых эфиров циклических и гетероциклических ацетиленовых спиртов	98
Литература		107
II. Учебное пособие		
Краткий курс. Теоретические основы органической химии		121
Введение		122
Тема 1 Развитие теоретических представлений органической химии		124
Тема 2 Отражение главных структурных особенностей классическими структурными формулами. Явления изомерии в органической химии		129
Тема 3 Стереои́зомерия и стереохимическая гипотеза		137
Тема 4 Электронные представления о строении атомов углерода и водорода и кратных углерод-углеродных связях		146
Тема 5 Типы химических связей		153
Тема 6 Органические ионы и таутомерия		158
Тема 7 Классификация органических соединений		165
Тема 8 Электронные эффекты в молекулах органических соединений		169
Тема 9 Радикальное замещение. Получение и стабильность радикалов		177
Тема 10 Важнейшие промышленные радикальные реакции		184
Тема 11 Нуклеофильное замещение при насыщенном атоме углерода		188

Тема 12 Реакции отщепления с образованием кратных углерод-углеродных связей	193
Тема 13 Реакции присоединения к кратным связям	196
Тема 14 Замещение в ароматическом ряду. Понятие ароматичности	205
Тема 15 Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду	211
Список рекомендуемой литературы	215
III. Патенты	216
Авторское свидетельство «Способ получения ксилилендиаминов»	217
Авторское свидетельство «Способ получения пропиоловой кислоты»	221
Авторское свидетельство «Бициклические кетолактоны спирановой структуры в качестве стабилизаторов полимеров»	227
Авторское свидетельство «Метакриловые производные ацетиленовых спиртов в качестве стабилизатора полипропилена»	231
Авторское свидетельство	239
Авторское свидетельство «Способ получения акриловых и метакриловых эфиров бромацетиленовых спиртов»	240
Авторское свидетельство «Производные триэтилгермилацетиленов как мономеры для получения сополимеров по радикальному механизму»	241
Авторское свидетельство «Способ переработки шламов производства диэтилалюминий хлорида»	242
Авторское свидетельство «Алкиловые эфиры гетероциклических оксибутадиеновых кислот в качестве мономеров для получения полимеров, использующихся для защиты от коррозии»	246
Авторское свидетельство «Диалкиламинопроизводные этинилциклогексана или 2,2-диметил-4-этинил-2,3-дигидропирана как ингибиторы коррозии стали в кислой среде»	251
Автордың куәлігі «Металдың қышқылды коррозиясы ингибиторын алу тәсілі»	252
Авторское свидетельство «Способ получения дистиллята»	254
Авторское свидетельство «Способ получения дистиллята»	258
Автордың куәлігі «Жарұыратып никельдеу кезінде жарқырауықтар түзетін жасанды амин 1-метакрилокси-1-пропинилциклогексаны»	260
Патент РК «Способ переработки шламов производства диэтилалюминий хлорида».	262
IV. Статьи	263
Новые ингибиторы коррозии нефтяного оборудования	264
Гашение и переработка шламового отхода производства диэтилалюминий хлорида	269
Депрессорные свойства продуктов полимераналогичных превращений олигомеров атактического полипропилена	279
Получение компаундированных ацетиленовых спиртов из отходов производства 2 – этилциклогексанола и их свойства	284

Научное издание

Гилязов Есенгали Гилязович

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ

«Новые материалы. Нефтехимия и экология»

Том 1

Утверждено и рекомендовано к печати Ученым Советом Атырауского университета нефти и газа имени Сафи Утебаева (протокол №6 от 31.01. 2020г.)

На печать 15.04.2020 г. Размер 60x84 1/16. Офсетная печать.
Шрифт «Times New Roman». Тираж 500 экз. Заказ № 632

Отпечатано в типографии ТОО «Атырау-Акпарат»
город Атырау, ул. Ж.Молдагалиева, 29 а
тел (факс): 8(7122) 45-86-60