

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДМА

Характер изменения температур стеклования представлен в таблице 2.

Таблица 2

Характер изменения температур стеклования

Ортофталевая кислота	T ₁₁ , °C	T _{c1} , °C	T ₂₁ , °C	T ₁₂ , °C	T _{c2} , °C	T ₂₂ , °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-68	-56	-46	3	14	26
2	-65	-56	-49	-5	5	20
3	-70	-59	-51	-	-	-
4	-67	-55	-43	5	13	25
Изофталевая кислота	T ₁₁ , °C	T _{c1} , °C	T ₂₁ , °C	T ₁₂ , °C	T _{c2} , °C	T ₂₂ , °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-69	-57	-46	-8,5	0,7	12
2	-66	-53	-40	22	34	46
3	-64	-52	-37	32	43	57
4	-68	-55	-42	21	32	43
Терефталевая кислота	T ₁₁ , °C	T _{c1} , °C	T ₂₁ , °C	T ₁₂ , °C	T _{c2} , °C	T ₂₂ , °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-70	-59	-49	-11	-3	7
2	-68	-56	-44	-2	11	30
3	-72	-58	-43	10	23	38
4	-69	-58	-47	4	14	27

ЛИТЕРАТУРА

1. Смолин И.А., Кострыкина Г.И., Соловьёв М.Е. Модификация 1-4 цис-изопренового каучука карбоновыми кислотами./ Известия вузов Химия и химическая технология. 2002. – Т.45., №45.– Вып. 7. – С.64-65

2. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 295 с.

3. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ МОНОБРОМПРОИЗВОДНЫХ АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ D,L-ТЕТРОЗ

Ю.В. Мороженко, А.В. Савеченков.

В работе приводится описание различных путей синтеза монобромпроизводных алкоксизамещенных D,L-тетроз методом наращивания углеродной цепи замещенных ацеталей уксусного альдегида β-замещенными винилалкиловыми эфирами, установление структуры 2-бром-4-алкокси-1,1,3-триэтоксипутанов.

Известно, что тетразы и их модифицированные производные могут входить в состав соединений, обладающих потенциальной противоопухолевой и антивирусной активностью [1,2], а так же использоваться в

качестве универсальных синтонов в синтезе сфингозинов и керамидов [3]. В то же время отсутствуют серьезные природные источники тетроз, а получение их модифицированных производных из гексоз и пентоз сопряжено со

значительными трудностями. Поэтому получение тетроз методами полного синтеза является актуальной задачей. Одним из наиболее простых является метод наращивания углеродной цепи ацеталей уксусного альдегида виниловыми эфирами, который уже был использован ранее для получения 2,4-дибромпроизводных тетроз [4]. Однако полученные соединения оказались достаточно лабильными при хранении, а оба атома брома в них обладали близкой реакционной способностью, что затрудняло их избирательное замещение на различные функциональные группы. Наличие же только одного атома брома в модифицированных тетрозах позволяет более однозначно прогнозировать направление реакций, протекающих с его участием. Поэтому целью данной работы было исследование различных путей получения монобромпроизводных тетроз методом наращивания углеродной цепи замещенных ацеталей уксусного альдегида β -замещенными винилалкиловыми эфирами.

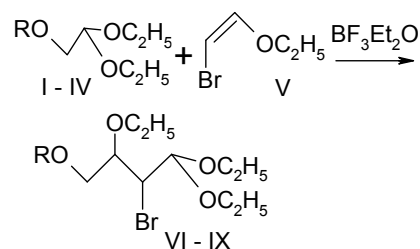
В качестве исходных ацеталей были использованы доступные диэтилацетали бромуксусного, метоксиуксусного, этоксиуксусного, изопропоксиуксусного и бутоксиуксусного альдегидов, а в качестве виниловых эфиров - 2-бромвинилэтиловый и 2-этоксивинилэтиловый эфиры. Выбор этиловых ацеталей не случаен: как было отмечено, ацетальная этоксигруппа способствует более четкому разделению эритро- и treo-изомеров при анализе методом ГЖХ на фазе ПЭГА [5].

Для выяснения стереохимических аспектов в реакциях использовались цис-изомеры вышеназванных виниловых эфиров. В качестве катализатора применялся наиболее активный и селективный в подобных реакциях эфират трехфтористого бора. Теоретически возможны три основных пути получения монобромпроизводных тетроз методом наращивания углеродной цепи ацеталей уксусного альдегида виниловыми эфирами.

Первый путь – конденсация диэтилацетала бромуксусного альдегида с 2-этоксивинилэтиловым эфиром. Однако в диапазоне температур от минус 10 °С до 70 °С и различных соотношениях катализатора и исходных соединений данную реакцию провести не удалось. При повышении температуры или увеличении количества катализатора происходила лишь полимеризация части 2-этоксивинилэтилового эфира.

Второй путь – конденсация диэтилацеталей 2-алкоксиуксусных альдегидов (I – IV) с

2-бромвинилэтиловым эфиром (V). Реакция протекает по схеме:



VI: R = CH₃, VII: R = C₂H₅,

VIII: R = i - C₃H₇, IX: R = C₄H₉

В результате были получены 2-бром-1,1,3-триэтокси-4-алкоксибутаны (VI – IX), являющиеся представителями монобромпроизводных алкоксизамещенных тетроз. При анализе методом ГЖХ установлено, что тип алкоксигруппы во втором положении исходного ацетала практически не влияет на соотношение эритро- и treo-изомеров в полученных тетрозах (в среднем 46:54), однако влияет на степень разделения эритро- и treo-пар (таблица 2). В то же время при анализе методом ТСХ степень разделения эритро- и treo-пар не зависела от типа алкоксигруппы в соединениях (VI – IX) (таблица 2), что обусловлено различиями в адсорбции изомеров в методах ГЖХ и ТСХ. Идентификацию диастереомеров монобромпроизводных D,L-тетроз осуществляли по методу, указанному в работе [6].

Таблица 1
Выходы и некоторые физико-химические характеристики монобромпроизводных D,L-тетроз

Соединение	Выход, %	T _{кип} , °С (мм рт. ст.)	n _D ²⁰
VI	0,46	0,51	14,6
VII	0,50	0,55	14,5
VIII	0,57	0,62	13,5
IX	0,65	0,70	23,7

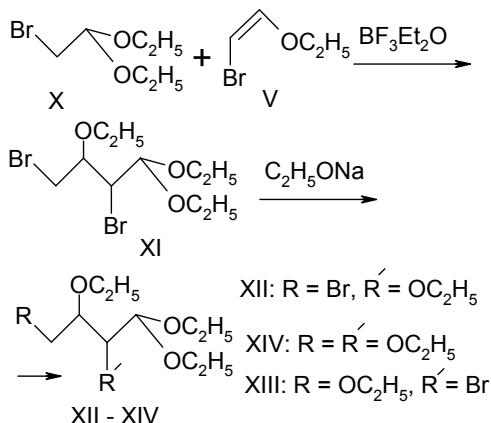
Таблица 2
Данные хроматографического анализа монобромпроизводных D,L-тетроз*

Соединение	ТСХ R _f		ГЖХ Время удерживания, мин.	
	трео	эритро	трео	эритро
VI	0,46	0,51	14,6	15,0
VII	0,50	0,55	14,5	15,4
VIII	0,57	0,62	13,5	14,9
IX	0,65	0,70	23,7	26,0

Примечание. ТСХ: на силикагеле; элюент – гексан : этилацетат 7:1 ГЖХ: ПЭГА (2,5 м); T_к = 162 °С; газ-носитель водород

ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ МОНОБРОМПРОИЗВОДНЫХ АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ D,L-ТЕТРОЗ

Третий путь – конденсация диэтилацетата бромуксусного альдегида (X) с 2-бромвинилэтиловым эфиром (V) с последующим избирательным замещением атомов брома в полученном 2,4-дибром-1,1,3-триэтоксигбутане (XI) на алкоксигруппы путем кипячения его со спиртовыми растворами алкоголятов:



В процессе работы было выяснено, что подвижность атомов брома в 2,4-дибром-1,1,3-триэтоксигбутане мало различается. Так, при замещении галогенов на алкоксигруппу путем взаимодействия с этилатом натрия в этаноле одновременно образуются все возможные продукты реакции (XII – XIV). Кроме того, реакция замещения протекает с низким выходом, с разложением значительной части исходного соединения, поэтому данный путь, на наш взгляд, мало перспективен для получения монобромпроизводных тетроз.

Таким образом, из всех рассмотренных путей полного синтеза монобромпроизводных тетроз методом наращивания углеродной цепи ацеталей уксусного альдегида виниловыми эфирами наиболее приемлемым является второй путь, который однако позволяет получать только 2-монобромпроизводные тетроз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Газожидкостную хроматографию веществ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром. Использовали колонку 2500×4 мм с 12 % ПЭГА на Chromaton H, скорость газа-носителя (водород) – 30 мл/мин.

Диэтилацетали алкоксиуксусных альдегидов (I – IV) получали по методике [7]. Физические константы полученных соединений соответствуют литературным данным [7].

Диэтилацеталь бромуксусного альдегида (X) получали по методике [8]. $T_{\text{кип}} = \text{от } 88^\circ\text{C до } 90^\circ\text{C} / 42 \text{ мм рт. ст.}, n_D^{20} = 1,4388$.

2-бромвинилэтиловый эфир (V) получали по методике [7]. Выделение цис-изомера, содержащегося в смеси в большем количестве, проводили на ректификационной колонке эффективностью 10 теоретических тарелок. $T_{\text{кип}} = 61^\circ\text{C} / 50 \text{ мм рт. ст.}; n_D^{20} = 1,4569$.

2-этоксивинилэтиловый эфир (II) получали по методике [9]. $T_{\text{кип}} = \text{от } 118 \text{ до } 120^\circ\text{C}, n_D^{20} = 1,4183$.

2-бром-1,1,3,4-тетраэтоксигбутан (VII). К охлажденной до минус 10°C смеси 6,56 г (0,04 моль) диэтилацетата этоксиуксусного альдегида и 6,04 г (0,04 моль) цис-изомера 2-бромвинилэтилового эфира добавляют 0,4 мл 10 %-ного раствора эфирата трехфтористого бора в эфире, оставляют при этой температуре на 1 час, затем выдерживают при температуре 20°C в течение 24 часов. После завершения реакции реакционную массу промывают водой, раствором соды и снова водой, сушат поташом и разгоняют в вакууме.

Остальные 2-бром-4-алкокси-1,1,3-триэтоксигбутаны (VI, VIII, IX) получали по аналогичной методике. Выходы, температуры кипения и n_D^{20} полученных продуктов приведены в таблице 1. Анализ данных ИК-спектроскопии подтвердил отнесение полученных соединений к 2-бром-4-алкокси-1,1,3-триэтоксигбутанам. ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 2974 (C-H в CH₃); 2927, 2871 (C-H в CH₂); 1330 - 1485 (C-H в CH₃ и CH₂); 1050 - 1120 (C-O-C в алкоксигруппах, ацеталей); 710, 670 (C-Br).

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. Исследованы различные пути получения монобромпроизводных алкоксизамещенных D,L-тетроз методом наращивания углеродной цепи замещенных ацеталей уксусного альдегида β-замещенными винилалкиловыми эфирами.

2. Установлено, что вышеназванным методом возможно получение только 2-монобромпроизводных D,L-тетроз.

3. Установлена структура 2-бром-4-алкокси-1,1,3-триэтоксигбутанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dondoni A., Orguna J., Merino P. // *Syntesis* – 1992. – № 2. – С. 201-210.
2. Arroyo – Comez Y., Lopes Saste J.A., Rodrigues – Amo J. F. // *Tetrahedron, Asymmetry* – 1999. – № 10. – С. 973-990.
3. Rochlin Elimelech, Unaited States patent No.: US 6469148 B1, 2002
4. Мороженко Ю.В., Солодухин А.А. Синтез диастереомерных ацеталей – производных тетроз на основе ацетальдегида / Лекарственные средства и пищевые добавки на основе растительного

сырья. Материалы Всероссийской научно-технической конференции 13-14 сентября 2001 года – Бийск, 2001. – 110 с.

5. Мороженко Ю.В., Шлотов С.А. Стереохимия присоединения ацетала 2-бромкотонового альдегида к изомерным β -бромвинилалкиловым эфирам. Прикладные аспекты совершенствования химических технологий и материалов. Материалы Всероссийской научно-практической конференции 28-29 мая 1998 года – Бийск, 1998. – 172 с.

6. Райфельд Ю.Е., Мороженко Ю.В., Аршава Б.М., Слоним И.Я., Макин С.М. – ЖОрХ, 1984. – Т. 20, вып.2. – с.261-267

7. Родионов В.А. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск: Томский политехнический институт им. С.М. Кирова, 1982. – 171 с.

8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Вейганд-Хильгетаг – М: Химия, 1968. – 944 с.

9. Макин С.М., Малина Ю.Ф., Шаврыгина О.А., Унковский Б.В. Методические указания по проведению учебно-исследовательских работ студентов по научной тематике кафедры / С.М. Макин, Ю.Ф. Малина, О.А. Шаврыгина, Б.В. Унковский – М: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1985. – 44 с.

СИНТЕЗ ПОЛИТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ

М.А. Ленский, А.М. Белоусов, О.М. Михальцова.

В работе приводится описание синтеза трифенилового эфира борной кислоты (трифенилбората), подтверждение его структуры и поликонденсация последнего с триоксаном. В результате получен политрифениловый эфир борной кислоты, установлена его структура. Исследованы различные отвердители для полимера и предложены режимы отверждения.

Широкое внедрение синтетических материалов во все отрасли промышленности является существенным элементом научно-технической революции. В этом процессе решающую роль играет развитие производства полимеров с улучшенными термическими свойствами. Примером таких соединений являются борорганические полимеры.

Настоящая работа посвящена синтезу политрифенилового эфира борной кислоты, как возможного связующего фрикционных композиций, работающих в высоконагруженных узлах трения.

В середине прошлого века большое внимание уделялось фенолформальдегидным смолам типа «Резол», которые содержали в виде присадки оксид бора для повышения термостойкости смол, однако его использование приводило к образованию отложений оксида и, как следствие, к формированию неомогенной массы. Попытки получения фенолформальдегидных смол, содержащих оксид бора, привели к созданию новых полимеров, в которых бор связан с формальдегидом через фенильный радикал после конденсации последнего с фенолом [1].

Среди большого числа борорганических полимеров именно термостойкие борсодержащие фенолформальдегидные смолы наиболее интересны, так как их синтез относительно прост и не требует сложного аппаратного оформления. Такие смолы можно использовать вместо обычных фенольных смол, в том числе и для улучшения термостойкости композиционных материалов.

В патентах [2-5] есть описание синтезов термостойких соединений на основе различных соединений бора (в частности борный ангидрид и о-борная кислота) и фенола, замещенных фенолов, бисфенолов и т.д.

Синтез таких смол протекает в 2 стадии: синтез мономера и полимеризация последнего.

В качестве мономерного звена был выбран продукт этерификации борной кислоты и фенола – трифенилборат.

Борную кислоту, фенол, взятый в избытке, и ксилол помещали в реакционную колбу, нагревали до температуры 129,5 °С, при этом с шипением и треском начиналось кипение. Из реакционной массы удаляли воду, а сухой ксилол снова возвращали в колбу.