

Строение низкомолекулярных компонентов, полученных в результате щелочного гидролиза - терефталевой кислоты и бутандиола-1,4 - было установлено на основании их спектральных характеристик. Сравнение ИК- и ПМР-спектров выделенных веществ со спектрами промышленных аналогов показало их полную идентичность.

Анализ спектральных данных исходных клеев-раплавов свидетельствует о наличии в их составе остатков алифатической дикарбоновой кислоты, вероятно адипиновой, которая, однако, вследствие высокой растворимости, не была выделена.

Результаты проведенного исследования были использованы для разработки способа синтеза сополиэфира на основе терефталевой и адипиновой кислот и 1,4-бутандиола, который по своим физико-химическим характеристикам пригоден для использования в качестве основы клея-расплава.

ЛИТЕРАТУРА

Перспектив фирмы Хюльс. Сырье для клеев. Расплавляемые клеи и присадки.

УДК 547.775 778 2

Н.М.Кузьменок, доцент;
А.М.Звонок, профессор

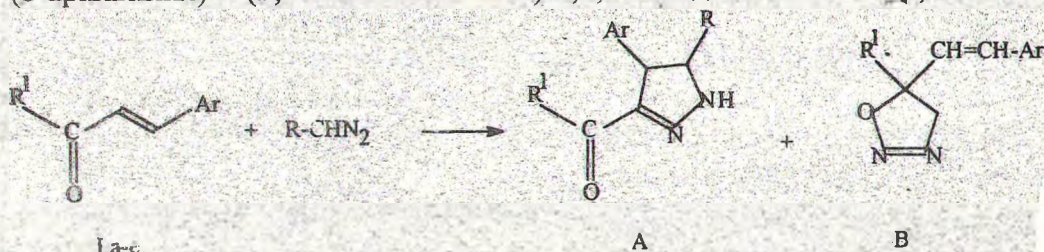
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИАЗОАЛКАНОВ С АЛКОКСИАРИЛ-ЗАМЕЩЕННЫМИ НЕНАСЫЩЕННЫМИ КЕТОНАМИ

Synthesis a number of 2-pyrazolines and oxadiazolines by reaction of enones with diazomethane and diazoethane has been carried out.

Ненасыщенные эпоксикетоны являются удобными веществами для синтеза разнообразных функционализированных гетероциклических соединений, так как содержат три реакционноспособных группы: двойную связь, карбонильную группу и оксирановый цикл. Генерирование азольной системы путем 1,3-дипольного циклоприсоединения по двойной связи позволяет синтезировать эпоксиалкилированные азолы, которые далее могут вводиться в реакции с участием оксиранового кольца. Использование такого подхода оказалось результативным в синтетическом плане, так как позволило осуществить синтез ряда труднодоступных N-гетероциклоалканонов, среди которых имеются и аналоги природных соединений. В частности, с использованием схемы: циклоприсоединение диазометана; гетероциклизация; восстановление - был разработан оригинальный метод синтеза алкалоидов ряда витасомнина [1,2].

В процессе изучения реакции циклоприсоединения диазометана к ненасыщенным эпоксикетонам был обнаружен ряд интересных особенностей протекания этой реакции [3], которые не были описаны в литературе. Так, было обнаружено, что наряду с продуктами присоединения по правилу Ауверса - соответствующими 2-пиразолинами, которые образуются в количестве 54-99%, наблюдается образование аддуктов с ориентацией диазометана против правила Ауверса, а также продуктов присоединения по группе $C=O$ и двойного присоединения [4]. Особый интерес представляют аддукты по карбонильной группе - оксадиазолины, выход которых в случае 2-метоксизамещенного в бензольном ядре енона I б достигает 20%. Представляло интерес выяснить, наблюдается ли образование аналогичных аддуктов в случае других алкокси-замещенных субстратов, а также диазоэтана.

В качестве исходных ненасыщенных кетон в реакции с диазоэтаном были использованы 2-бензилокси- и 2-метокси-замещенные эпоксиеноны I в, г, отличающиеся степенью замещенности оксиранового цикла, а также халкон I д. Взаимодействие вышеуказанных эпоксиенонов I в, г с диазометаном в эфире приводит к образованию 4-арил-3-(2,3-эпоксиалканоил)-2-пиразолинов I V A, V A с выходом 76-89% в виде смеси диастереомеров, отличающихся конфигурацией центра хиральности оксиранового цикла. После отделения основных продуктов из маслообразных остатков хроматографически были выделены с выходом 3% 5-(β -арилвинил)-5-(2,3-эпоксиалканоил)-1,2,3-оксадиазолины IV B, V B.



R^1 : I a-в, е, II A, B - IV A, B, VII - $R^1 = -CH_2-O-C(CH_3)_2-$;

I г, V A, B - $R^1 = -CH(CH_3)-O-C(CH_3)_2-$; I д, VII $R^1 = C_6H_5$

R : I a-д, II A, B - VI - H; I е, VII - CH_3 .

Ar : I a, II A, B - $4-CH_3OC_6H_4$; I б, г, д, III A, B, V A, B, VII -

$2-CH_3OC_6H_4$; I в, IV A, B - $2-C_6H_5CH_2OC_6H_4$; I е, VII е - C_6H_5

Состав и строение синтезированных веществ доказано элементным анализом и спектральными данными. ИК и ПМР спектры 2-пиразолинов

IV А и V А и оксадиазолинов IV В и V В соответствуют спектрам полученных ранее соединений II А,В и III А,В [4]. Так, в спектрах ПМР оксадиазолинов IV В и V В имеются характерные сигналы вицинальных протонов несопряженной двойной связи при 4,40-4,50 м.д. и 5,07-5,15 м.д., а также для соединения IV В две АВ-спиновые системы геминальных протонов оксадиазолинового и эпоксидного циклов в области 2,20-3,00 м.д., а для соединения V В - АВ-система и квартет в том же поле.

При взаимодействии халкона I д с диазометаном с выходом 59% был выделен кристаллический 3-бензоил-4-(2-метоксифенил)-2-пиразолин VI, а при хроматографии маслообразного остатка - только исходный енон.

С целью изучения реакции ненасыщенных эпоксикетонов с другими диазоалканами была исследована реакция б-арил-акрилоилоксирана Ie с диазоэтаном в смеси эфир-метанол. Диазоэтан генерировался разложением N-нитрозозтилуретана под действием гидроксида калия. В результате циклоприсоединения диазоэтана к эпоксиенону I e образуется по данным ТСХ смесь 4 веществ, из которой с выходом 35% был выделен кристаллический продукт, представляющий собой диастереомерную смесь трех 3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-4-фенил-5-метил-2-пиразолинов VII.

Физико-химические характеристики синтезированных соединений представлены в таблице.

Физико химические характеристики синтезированных соединений

N соед.	Аг	Т пл. °С	Брутто-формула	Выход, %
II А	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	145-148	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₃	70
Б		масло		3
III А	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	140-146	C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	54
Б		82-83		20
IV А	2-C ₆ H ₅ CH ₂ OC ₆ H ₄	140-142	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₃	89
Б		104-106		3
V А	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	170-174	C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₃	76
Б		масло		3
VI	2-CH ₃ OC ₆ H ₄	108-111	C ₁₇ H ₁₆ N ₂ O ₂	59
VII	C ₆ H ₅	133-137	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	35

В ИК спектре соединения VII, записанного в таблетке KBr, присутствует полоса валентных колебаний группы C=O при 1635 см⁻¹ и исчезают полосы валентных колебаний еноновой системы при 1620-1680

см^{-1} , что свидетельствует об участии в реакции двойной связи. В спектре ПМР соединения VII имеется два дублетных сигнала в области 0,90 и 1,26 м.д. с КССВ 6,0 Гц и соотношением интенсивностей 1:4, относящихся к протонам группы CH_3 пиразолинового кольца, два синглетных сигнала при 1,64 и 1,60 м.д. протонов группы CH_3 оксиранового цикла с таким же соотношением интенсивностей, три АВ-спиновые системы геминальных протонов оксиранового цикла с КССВ 5,4 Гц при 2,76-3,25 м.д., а также мультиплетные сигналы протонов пиразолинового кольца в виде двух групп сигналов в области 3,80 - 4,10 м.д. и 4,20-5,15 м.д. Таким образом, спектральные характеристики полученных веществ свидетельствуют об образовании трех диастереомерных 2-пиразолинов VII, два из которых имеют, по-видимому, транс-расположение заместителей в пиразолиновом цикле и один - минорный продукт - цис-расположение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР растворов в CDCl_3 получены на приборе Tesla BS 567A (100 МГц), внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры измерены на спектрофотометре Specord 75 IR в растворах CCl_4 . Анализ реакционных смесей проводился на пластинках Silufol.

4-Арил-3-(2,3-эпоксикалканойл)-2-пиразолины IА-VA, 3-бензоил-4-(2-метоксифенил)-2-пиразолин VI, 5-(*н*-арилвинил)-5-(2,3-эпоксикалканойл)-1,2,3-оксадиазолины IВ-VB. К раствору 0,01 моль соединений I а-д в 20 мл эфира при 15 °С прибавляют 20 мл эфирного раствора диазометана, полученного из 2,2 г *N*-нитрозометилмочевины, и перемешивают 2 ч. Пиразолины IА-VI отфильтровывают, эфир частично упаривают на пленочном испарителе и отделяют оставшийся продукт. Оксадиазолины IВ-VB выделяют хроматографией на силикагеле (элюент - петролейный эфир-эфир 1:1).

5-Метил-4-фенил-3-(2-метил-2,3-эпоксипропионил)-2-пиразолин VII. К 30 мл диэтилового эфира при охлаждении льдом добавляют 20 мл воды, содержащей 0,5 г гидроксида натрия, и медленно по каплям прибавляют 1,1 мл *N*-нитрозозэтилуретана. После прекращения выделения газа эфирный слой отделяют и сушат твердой NaOH . К 0,8 г соединения Iе добавляют 10 мл эфира, эфирный раствор, полученный выше, при этом бурная реакция начинается только после прибавления 4 мл метанола, содержащего 0,1 г гидроксида натрия. После исчезновения исходного эпоксиенона промывают эфирный раствор трижды водой до pH 7, сушат над сульфатом натрия. Частичное упаривание эфира вызывает кристаллизацию соединения VII.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменок Н.М., Звонок А.М.// ХГС,1993. - N 10. - С. 1345.
2. Кузьменок Н.М., Звонок А.М.// ХГС,1994. - N 1. - С. 49.
3. Окаев Е.В., Звонок А.М.// ХГС,1995. - N 3. - С. 291.
4. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Станишевский Л.С.// ХГС,1982. - N 5. - С. 679.
5. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Окаев Е.В., Тищенко И.Г.// Изв. АН БССР, сер. хим.н., 1987. - N 4. - С. 55.

УДК 678.01.539.1/3+541.1

Н.Р.Прокопчук, профессор;
Г.Д.Кудинова, доцент;
О.А.Асловская, аспирант;
С.А.Гугович, инженер

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ И ОЗОНА НА ДОЛГОВЕЧНОСТЬ РЕЗИН

The express-method of prognosis which will allow take into account the external factors to real periods of the service of rubber during storage and exploitation was developed.

При хранении и эксплуатации резиновые изделия, как правило, подвергаются воздействию внешних факторов (температура, многократные деформации, свет, озон, УФ-излучение и др.), оказывающих влияние на время их жизни (долговечность τ). Определение долговечности резин имеет практическое значение при установлении гарантийных сроков хранения и эксплуатации изделий.

Для оценки долговечности резин в настоящей работе использован принципиально новый метод, отличительной особенностью которого является прогнозирование долговечности по аналитической зависимости долговечности от энергии активации $\tau = f(U_0)$ и оценка параметра U_0 из температурной зависимости разрушающего напряжения $\sigma_p(T)$.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния озона и циклических деформаций при индивидуальном и комплексном их воздействии на снижение энергии активации термомеханической деструкции U_0 и долговечности τ_{25} шинных резин разрабатываемым экспресс-методом.

В процессе исследования были использованы протекторные резины на основе каучуков, отличающихся строением молекулярной цепи: НК, СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3 + СКД.

Долговечность исследуемых резин определялась по методу, основанному на температурной зависимости прочности [1-2].