

N сое- дине- ния	Вы- ход, %	Т <sub>пл.</sub> , °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			С	Н	N		С	Н	N
11 г	25	185-188	65,4	4,3	6,4	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> BrN <sub>2</sub> O	65,8	4,5	6,6
111а	80	94-96	82,8	5,9	10,4	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	83,0	6,2	10,7
111б	65	101-102	63,4	4,2	8,0	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub>	63,7	4,4	8,2
111в	73	140-141	85,3	5,5	8,7	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	85,6	5,6	8,6
111г	36	136-138	68,6	3,8	6,7	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub>	68,8	4,2	6,9
1Va	48	153-154	67,2	5,0	8,1	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	67,4	5,3	8,2
1Vб	41	140-141	54,3	4,0	6,3	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	67,4	5,3	8,2
Va	81	144-145	77,3	6,2	9,9	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	77,6	6,5	10,0
Vб	10	153-155	60,3	4,6	7,5	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> BrN <sub>2</sub> O	60,5	4,8	7,8

## ЛИТЕРАТУРА

1. Elguero J., Mazzin C. // Bull. soc. chim. France, 1973. - N12. - P. 3401-3403.
2. Coffen D.L., Korzan D.G. // J. Org. Chem., 1971. V. 36, N1. - P. 390-391.
3. Wharton P.S., Bohlen D.H. // J. Org. Chem., 1961. V. 26, N 9. - P. 3615-3616.
4. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Станишевский Л.С. // ХГС, 1990. - N5. - С. 633-636.
5. Звонок А.М., Кузьменок Н.М., Станишевский Л.С. // ХГС, 1988. - N8. - С. 1022-1027.

УДК 668.481:634.0.892.6

Г.С.Турук, асс.;

А.И.Ламоткин, доц.

**ИЗУЧЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ОЛИГОМЕРОВ  $\alpha$ -ПИНЕНА И  
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ  
ПРОТОННЫХ КИСЛОТ**

The results of investigation of the group consistence of  $\alpha$ -pinene dimers are presented. Some laws of their formation in the presence of protonic acids suggested.

Известно, что под действием кислотных катализаторов, в частности кислот Бренстеда, происходит изомеризация, полимеризация и диспропорционирование терпеновых углеводов.

Изомеризационные превращения  $\alpha$ -пинена изучены достаточно подробно. Образование изомеров объясняют с позиций карбоний ионного механизма, хотя существуют и другие точки зрения [1].

Полимеризация  $\alpha$ -пинена протекает по более сложному механизму, который приводит к образованию многокомпонентной, трудноразделимой смеси олигомерных продуктов со степенью полимеризации от 2 до 5, с преобладанием димеров. Сведения о структуре димеров  $\alpha$ -пинена довольно разноречивы, окончательно не выяснен и механизм их образования [2].

Большинство исследователей предполагают, что образование полимеров возможно как из  $\alpha$ -пинена, так и из изомерных ему терпенов. Так, Рудаков [3] считает, что 80% димеров  $\alpha$ -пинена образуется из дипентена и продуктов его дальнейших превращений.

В данной работе был изучен процесс полимеризации  $\alpha$ -пинена в присутствии ортофосфорной кислоты, нанесенной на березовый активированный уголь (БАУ). Реакцию осуществляли в проточно-циркуляционном режиме при температуре 120-130°C. Время контакта  $\alpha$ -пинена с катализатором составляло 3-4 мин. Выбранные условия позволяют свести вторичные превращения димеров к минимуму.

Контроль за ходом процесса осуществляли путем периодического отбора проб. Летучие продукты, полученные путем вакуумной разгонки отобранных проб при остаточном давлении 1.33 кПа и температуре в кубе 120°C, анализировались методом ГЖХ. Качественный состав изомеров определялся путем подсадок индивидуальных веществ, количественный состав методом внутренней нормализации.

ГЖХ анализ проводился на хроматографе марки "Биохром-18". Условия хроматографирования: стеклянная капиллярная колонка длиной 50 м, жидкая фаза ХЕ - 60, температура колонки - 60°C, газ-носитель - азот (расход - 1мл/мин).

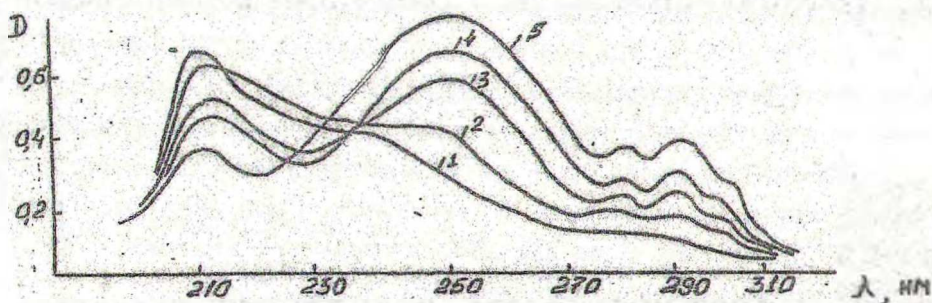
Качественный и количественный состав летучих продуктов  $\alpha$ -пинена представлен в табл.1. По ходу реакции происходило постоянное накопление продуктов полимеризации, которое замедлялось лишь к концу процесса.

УФ-спектры димеров, отобранных по ходу процесса в различные промежутки времени, представлены на рис.1.

Анализ табличных данных по динамике накопления изомеров и характер УФ-спектров димеров позволяет нам весь процесс условно разбить на три периода.

Табл.1. Состав продуктов изомеризации  $\lambda$ -пинена в присутствии  $H_3PO_4$ , нанесенной на БАУ

Изомеры, % по массе	Время отбора пробы с начала реакции, ч							
	2	4	6	8	10	12	14	16
$\lambda$ -пинен	84,0	64,4	32,6	13,4	12,5	8,4	5,9	0,2
Трициклен	-	0,9	1,0	1,6	0,5	0,3	0,5	-
$\kappa$ -ментены	-	0,7	5,1	4,9	7,8	7,2	6,8	6,7
Камфен	-	1,6	1,8	2,8	3,1	2,1	0,8	-
X	-	0,3	1,2	2,1	3,6	4,3	2,7	4,5
$\alpha$ -фелландрен	-	0,5	1,4	1,5	2,0	2,1	0,9	0,6
$\alpha$ -терпинен	6,2	9,6	18,4	24,8	25,4	28,4	27,3	20,4
Дипентен	3,2	7,6	9,5	8,1	6,7	3,8	2,1	0,8
$\gamma$ -терпинен	2,3	4,2	7,4	10,0	10,8	11,3	13,1	13,7
$\kappa$ -цимол	0,8	2,2	5,8	8,1	10,1	11,9	13,6	21,3
$\alpha$ -фелландрен	-	1,5	1,9	1,8	1,6	1,7	2,0	2,4
Терпинолен	1,7	2,1	7,1	8,8	8,2	7,8	6,6	7,3
Изотерпинолен	1,8	4,4	6,8	11,3	7,7	10,7	17,7	22,1

Рис.1. Изменение УФ-спектров олигомеров  $\alpha$ -пинена в процессе полимеризации: 1,2 - УФ-спектры в начальный период реакции; 3,4 - УФ-спектры в период основного накопления олигомеров; 5,6 - УФ-спектры в заключительный период реакции

Первый период характеризуется быстрым падением доли  $\alpha$ -пинена в продуктах изомеризации и накоплением  $\alpha$ -терпинена. Содержание других моноциклических терпенов (МТ) в этот период незначительно. На УФ-спектрах димерных фракций, полученных на этой стадии процесса, хорошо просматривается максимум поглощения в области 210-220 нм, что соответствует поглощению одиночной двой-

ной связи в циклических углеводородах [4]. На этом этапе олигомеры, по нашему мнению, будут образовываться в основном из  $\alpha$ -пинена.

Второй период характеризуется дальнейшим накоплением в изомерах МТ, а также интенсивным накоплением полимеров.

В УФ-спектрах происходит смещение максимума поглощения димеров в область 250 нм, что свидетельствует о появлении в структуре димеров сопряженных двойных связей. Кроме того, появляются менее интенсивные максимумы поглощения в области 282, 290 и 302 нм. На этом этапе олигомеры будут образовываться в основном из МТ, таких, как, дипентен, терпинолен.

На третьем этапе характер УФ-спектров и состав изомеров меняется незначительно, что говорит о приближении системы к равновесию. Необходимо отметить еще одну интересную особенность. В период максимального накопления п-цимола при явном несоответствии в продуктах диспропорционирования наблюдается некоторый рост интенсивностей поглощения димеров в области 282, 290 и 302 нм. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что водород, выделившийся при диспропорционировании, взаимодействует с двойными связями димеров, что приводит к изменению их структуры.

Наши предположения о характере образующихся димеров были косвенно подтверждены при изучении их группового состава.

Для исследования была взята димерная фракция, полученная путем вакуумной дистилляции олигомеров. Димерная фракция отбиралась в температурном интервале 170-175°C при остаточном давлении 1,33 кПа с выходом 89% от массы исходных олигомеров.

Учитывая сложность состава изучаемого объекта и наличие по данным УФ-спектроскопии сопряженных двойных связей, была проведена малеинизация димеров в мягких условиях (кипячение в бензоле) с целью выделения группы димеров, не вступающих в реакцию с МА. По окончании реакции после отгонки бензола и МА реакционную смесь омыляли спиртовым раствором КОН, а затем петролевым эфиром по известной методике [5] отделяли группу димеров, которые не вступили в реакцию с МА.

Для разделения димеров был использован также метод колоночной адсорбционной хроматографии. В качестве адсорбента использовали силикагель марки КСКГ (фракция 60-80 мкм), элюент - гексан.

Используя этот метод, нам удалось разделить димерную фракцию на две группы.

Последующий анализ полученных фракций димеров показал, что они имели различный характер УФ-спектров и отличались по количеству двойных связей в пересчете на 1 моль димера. Все группы димеров, так же, как и исходная смесь, не обладали оптической активностью. Количество двойных связей определялось по йодным числам [6].

УФ-спектры выделенных фракций димеров представлены на рис.2.

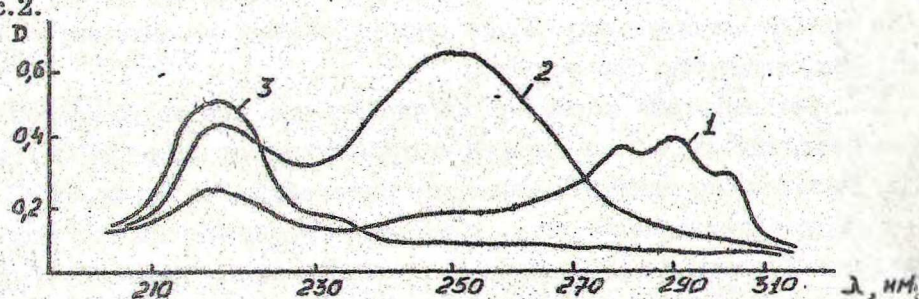


Рис.2 УФ- спектры отдельных групп димеров  $\alpha$ -пинена: 1 - 1-я группа димеров; 2 - 2-ая группа димеров; 3 - димеры, выделенные из продуктов малеинизации

Другие физико-химические характеристики димеров представлены ниже. Так, 1-я группа димеров, которая вымывалась из колонки раньше, имела следующие свойства:  $d_4^{20}$  - 935 кг/м;  $n_D^{20}$  - 1,5144; йодное число - 217,5; кол-во двойных связей на 1 моль димера - 2,34.

2-я группа димеров (вымывалась из колонки позднее):  $d_4^{20}$  - 938 кг/м;  $n_D^{20}$  - 1,5187; йодное число - 256,8; количество двойных связей - 2,73.

3-я группа димеров (выделенная из продуктов малеинизации димеров):  $d_4^{20}$  - 936 кг/м;  $n_D^{20}$  - 1,5158; йодное число 184,2; количество двойных связей - 1,97.

Анализируя полученные экспериментальные данные по групповому составу димеров, можно сделать следующие выводы:

1-я группа димеров, имеющая максимумы поглощения в области 210, 282, 290 и 302 нм, состоит, по-видимому, из двух групп димеров. Одна из них содержит две двойные связи, находящиеся в сопряжении (максимумы поглощения в области 282, 290 и 302 нм,

которые исчезают при малеинизации), и имеет, по нашему мнению, трехкольчатую, конденсированную структуру.

Другая группа димеров имеет две двойные связи, которые не находятся в сопряжении (поглощение в области 210-220 нм).

Эта группа димеров выделяется из исходной смеси димеров после малеинизации.

2-я группа димеров имеет максимум поглощения в области 250 и 220 нм, что говорит о наличии цисоидных конъюгированных связей и одиночной двойной связи в структуре димеров. Это позволяет нам предположить, что димеры этой группы имеют неконденсированную структуру, состоящую из двух  $\pi$ -ментановых единиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маркевич Р.М., Ламоткин А.И., Резников В.М. Развитие взглядов на механизм превращений  $\alpha$ -пинена в условиях кислотного катализа//Химия древесины.-1987.-N1.-С.3-20.
2. Nripendra K.R., Rathore B.S., Butler G.B. Structural Studies on  $\alpha$ -pinene dimers. 1. O three dimensional cage structure phosphoric acid dimerisation//J.Indian Chem.Soc.-1972. - В.49-N12.- P.1212-1238.
3. Рудаков Г.А. О каталитических превращениях терпенов. 1U. Каталитические превращения  $\alpha$ -пинена над активированной глиной//Журнал общей химии.-1946.-Т.16.-Вып.2.- С.261-276.
4. Определение структуры органических соединений физическими и химическими методами/Под ред Я.М.Варшавского. -Кн.1.- М., 1976.-532с.
5. Байбаева С.Т., Миркинд Л.А. и др. Методы анализа сырья и лакокрасочных материалов.- М.,1974.- 472с.
6. Губен-Вейль. Методы органической химии.-Т.2.-М.:Химия,1967.-1032с.

УДК 678.06:539.4:621.867

В.Г.Любашина, асп.;

П.К.Липлянин, доц.

#### МОДИФИЦИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ ИМИДА ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВОЙ СМОЛЫ В РЕЗИНОКОРДНЫХ СИСТЕМАХ

The imide modified activity of terpene-maleic resin in rubber-cord systems has been developed.