

УДК 547.426.254

Е. А. Каленников, И. В. Шелемова,  
С. А. Лапицкая, Р. М. Маркевич

### НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТАНТРИОЛА-1, 2, 3

Литературные сведения о характеристике полифункционального реагента — бутантриола-1, 2, 3 малочисленны и неполны [1—3]. Недостаточная изученность бутантриола-1, 2, 3 объясняется, по-видимому, дефицитом исходного реагента для его синтеза. Знание физико-химических свойств бутантриола-1, 2, 3 необходимо при использовании его в качестве модельной системы вязких жидкостей, а также при прогнозировании целенаправленного применения в технологических процессах [3].

Настоящее исследование проведено с целью изучения физико-химической характеристики бутантриола-1, 2, 3, синтезированного нами из кротилового спирта по известной методике [4]. Чистота синтезированного бутантрио-



ла-1, 2, 3 установлена согласно ГОСТ 7482—72 для глицерина и составила 99,0 %.

Бутантриол-1, 2, 3 — бесцветная прозрачная вязкая жидкость;  $t_{\text{кип}} = 117 \div 118$  °С (26,6 Па) и 136—138 °С (266,6 Па); показатель преломления  $n_D^{20}$  1,4690—1,4712; плотность при 20°С 1,2194 г/см<sup>3</sup>; элементный состав (массовая доля): экспериментальные данные — 45,53 и 45,40 % С, 9,70 и 9,63 % Н; теоретические — 45,27 % С, 9,50 % Н. Плотность, показатель преломления и температура кипения определены согласно [5]. Элементный анализ осуществлен по [6]. Бутантриол-1, 2, 3 не растворим в бензоле, ксилоле, толуоле, хлористом метиле, гексане, четыреххлористом углероде, хорошо растворим в метаноле, этаноле, воде.

Для подтверждения строения бутантриола-1, 2, 3

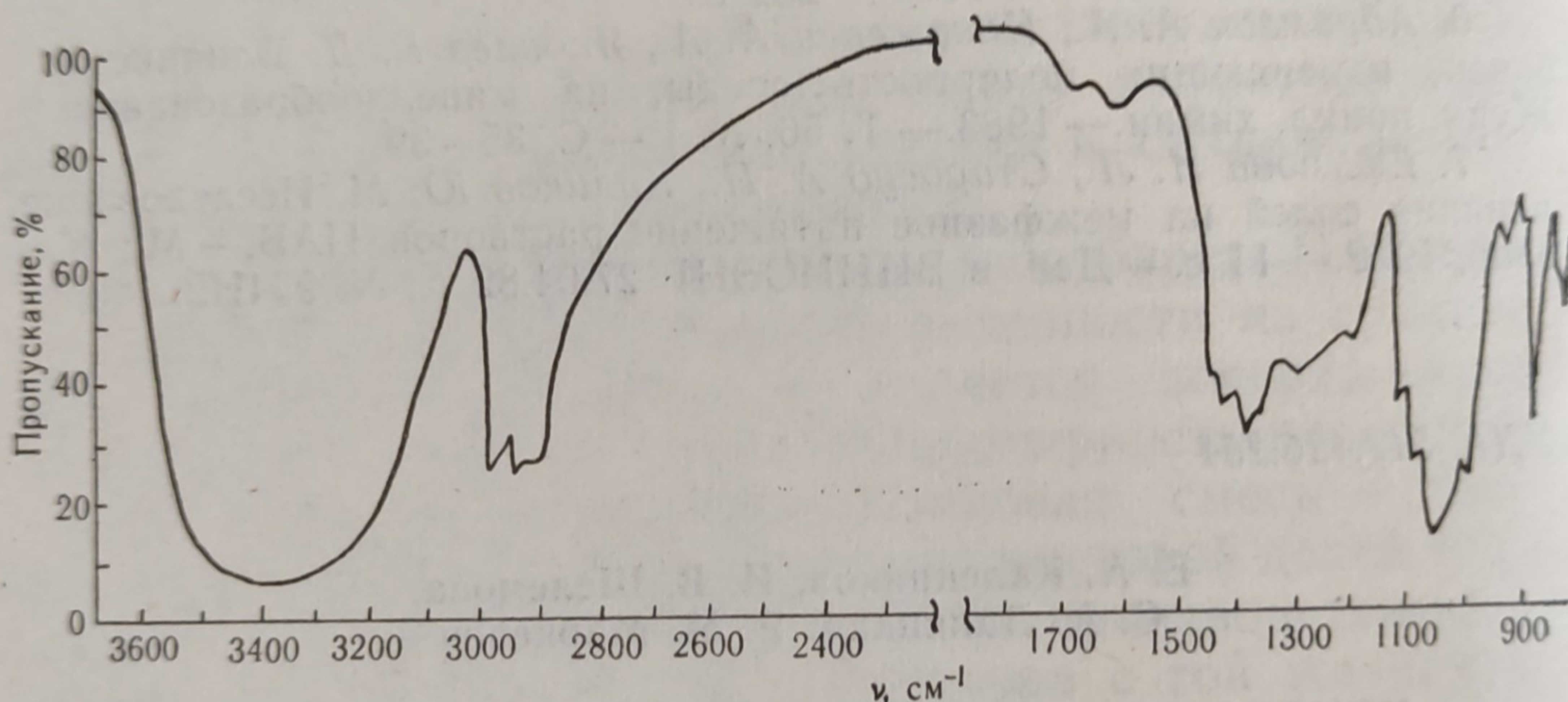


Рис. 1. ИК спектр бутантриола-1, 2, 3

впервые изучены ИК, УФ, ЯМР спектры [7, 8]. ИК спектр бутантриола-1, 2, 3 получен на спектрофотометре UR-20 в тонком слое. УФ спектр водного раствора бутантриола-1, 2, 3 концентрацией 0,009425 моль/л записан с помощью прибора Spesord UV-Vis при толщине спектрофотометрируемого слоя 2 мм. ЯМР спектр зарегистрирован спектрометром Tesla BS-497 в 50 %-ном растворе  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , внутренний стандарт — тетраметилсилан (ТМС), частота 360 МГц.

На ИК спектрограмме бутантриола-1, 2, 3 (рис. 1) отчетливо проявляется полоса поглощения в области  $\nu = 3200 \div 3500$  см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям групп ОН, которые включены в межмолекулярные водородные связи, и в области 3450—3570 см<sup>-1</sup>, со-



ответствующей валентным колебаниям групп ОН, включенным во внутримолекулярные водородные связи. Наблюдается также полоса поглощения в области  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям

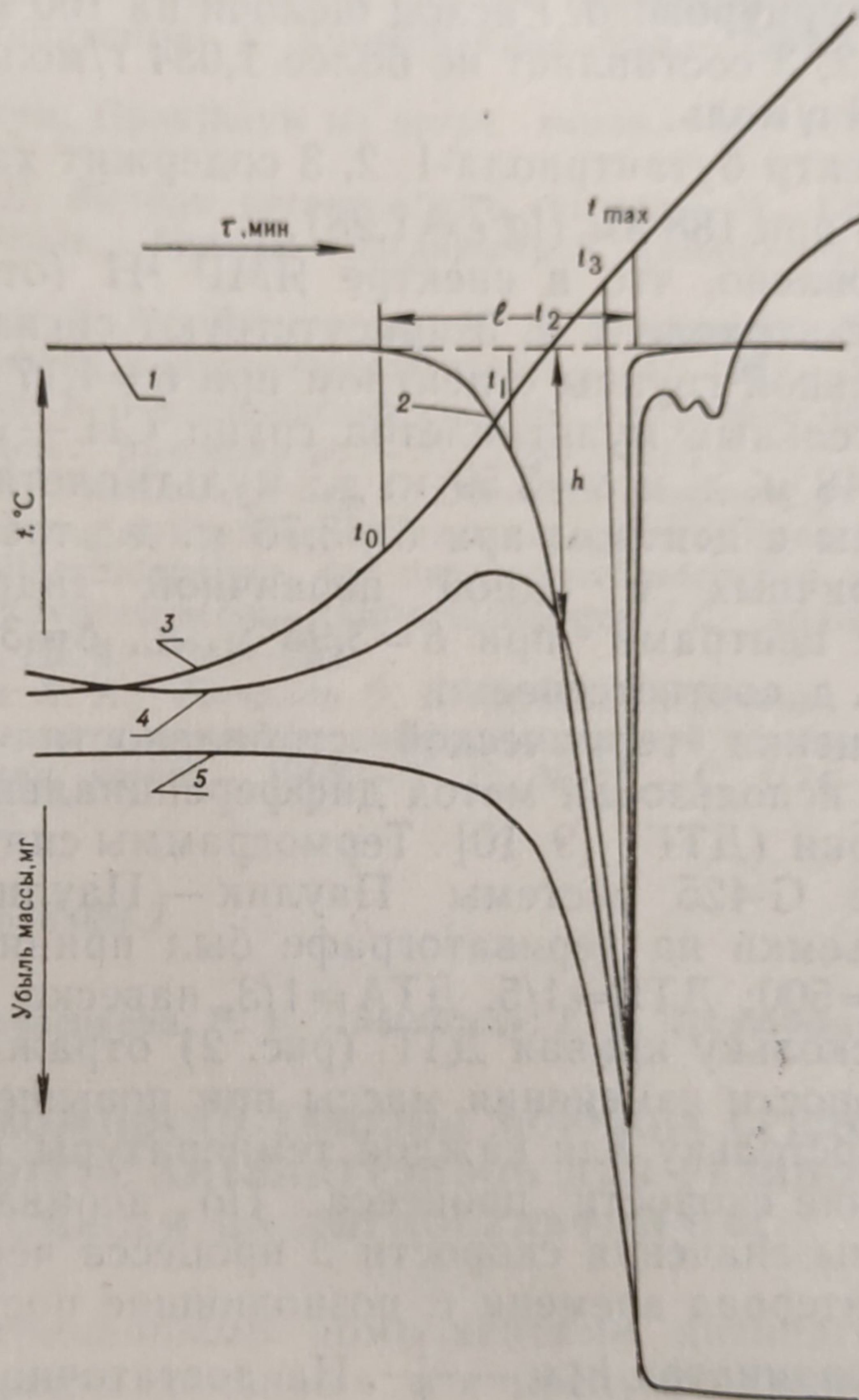


Рис. 2. Кривые дифференциальной термогравиметрии и температуры с обозначением характерных значений, необходимых для расчета кажущейся энергии активации:

1 — «нулевая» линия; 2 — кривая ДТГ; 3 —  $t\text{ }^{\circ}\text{C}$ :  $t_0 = 130$ ;  $t_1 = 215$ ;  $t_2 = 250$ ;  $t_3 = 280$ ;  $t_{\text{max}} = 300$ ; 4 — кривая ДТА; 5 — кривая ТГ;  $h$  — отклонение кривой ДТГ от «нулевой» линии, мм, [10];  $l$  — длина «нулевой» линии, мм, [10]

групп ОН, включенным в водородные связи. Полосы поглощения, соответствующие  $2980$ ,  $2930$  и  $2890\text{ см}^{-1}$ , характеризуют валентные колебания групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$



соответственно. Едва заметная полоса в диапазоне частот  $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$  свидетельствует, по-видимому, о присутствии групп  $\text{COOH}$ . Наличие последних подтверждается титрованием  $0,02\text{ н.}$  раствором едкого натрия в присутствии  $0,1\%$ -ного водно-спиртового раствора бромкрезолового пурпурового. Расход щелочи на  $100$  моль бутантриола-1, 2, 3 составляет не более  $1,084\text{ г/моль}$ , согласно [1] —  $44,8\text{ г/моль}$ .

УФ спектр бутантриола-1, 2, 3 содержит характерный максимум при  $188\text{ нм}$  ( $\lg \bar{\epsilon} = 1,98$ ).

Установлено, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  (относительно ТМС) бутантриола-1, 2, 3 присутствуют сигналы: протонов метильной группы с центром при  $\delta = 1,17\text{ м. д.}$ ; двух самостоятельных мультиплетов групп  $\text{CH}$  — с центрами при  $\delta = 3,48\text{ м. д.}$  и  $\delta = 3,59\text{ м. д.}$ ; мультиплета метиленовой группы с центром при  $\delta = 3,70\text{ м. д.}$ ; трех дуплетов двух вторичных и одной первичной гидроксильных групп — с центрами при  $\delta = 3,95\text{ м. д.}$ ,  $\delta = 3,98\text{ м. д.}$  и  $\delta = 4,29\text{ м. д.}$  соответственно.

Для оценки термической стабильности бутантриола-1, 2, 3 использован метод дифференциальной термogrавиметрии (ДТГ) [9, 10]. Термограммы сняты на дериватографе G-425 системы Паулик — Паулик — Эрдеи. Режим съемки на дериватографе был принят следующий:  $\text{TГ} = 500$ ;  $\text{ДТГ} = 1/5$ ,  $\text{ДТА} = 1/3$ , навеска составляла  $0,4\text{ г}$ . Поскольку кривая ДТГ (рис. 2) отражает зависимость скорости изменения массы при повышении температуры, постольку для каждой температуры  $T$  возможно определение скорости процесса. По дериватограммам рассчитаны значения скорости  $v$  процесса через определенный интервал времени  $\tau$ , позволившие построить график в координатах  $\lg v - \frac{1}{T}$ . На достаточно протяженном участке, характеризующемся степенью превращения вещества до  $88,7\%$ , данная зависимость близка к линейной. Прямолинейный участок характеризуется уравнением  $v = B \cdot e^{-E/RT}$ . По тангенсу угла наклона прямолинейного участка определена кажущаяся энергия активации, которая для выбранных условий составила  $92,1\text{ кДж/моль}$ .

Таким образом, получены новые сведения о бутантриоле-1, 2, 3, которые могут найти применение в практической работе по его использованию.



## ЛИТЕРАТУРА

1. *Mugdan M., Young D. P.* Catalytic Hydroxylation of Unsaturated compounds // *J. Chem. Soc.*— 1949.— № 11.— P. 2988—3000.
2. *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie.*— 1958.— Bd 1, E3.— 2343 S.
3. *Kuchenbuch J.* Polyalkohole und ihre Bedeutung als polyfunktionelle Veresterungsmittel // *Kunststoff-Rundschau.*— 1959, Hf. 10.— S. 443—447.
4. *Органикум: Практикум по орган. химии.*— М., 1979.— Т. 1.— 453 с.
5. *Мазор Л.* Методы органического синтеза.— М., 1986.— 584 с.
6. *Губен-Вейль.* Методы органической химии.— М., 1963.— Т. 2.— 1032 с.
7. *Казицина Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии.— М., 1971.— 264 с.
8. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений: *Практ. руководство.*— М., 1965.— 216 с.
9. *Paulik F., Paulik J., Erdey L.* Der Derivatograph: 1. Mitteilung. Ein automatisch registrierender Apparat zur gleichzeitigen Ausführung der Differentialthermoanalyse, der thermogravimetrischen und der derivatis-thermagravimetrischen Untersuchungen // *Z. anals. Chem.*— 1958.— Bd 160, Hf. 4.— 241—252.
10. *Фотиев А. А., Мочалов В. В.* Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрии // *Журн. неорган. химии.*— 1968.— Т. 13, № 12.— С. 3174—3178.