

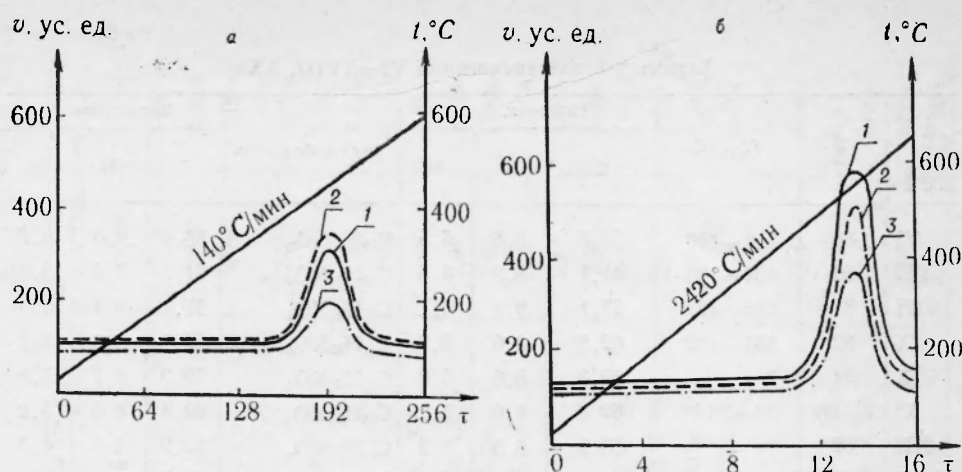


Рис. 2. Изменение во времени скорости выделения основных газообразных продуктов термоллиза полиэтилена при темпах нагрева 140 (а) и 2420 (б) °С/мин: 1 — $m/e = 41$; 2 — $m/e = 42$; 3 — $m/e = 43$

Максимальное значение последней определяется электрической прочностью нагревателя.

Возможность изменения скорости нагрева в процессе эксперимента обеспечивает выбор произвольной зависимости температуры как функции времени.

На рис. 2 представлены изменения скорости выделения основных газообразных продуктов полиэтилена [4] при термическом разложении.

Разрабатываемое программное обеспечение для определения кинетических параметров термоллиза позволит получать эти параметры сразу после проведения экспериментов.

Список литературы

1. Гусаненко Л. К., Зарко В. Е., Зырянов В. Л., Бобрышев В. П. // Моделирование процессов горения твердых топлив. Новосибирск, 1985.
2. Масс-спектрометр типа МСХ-4: Техническое описание и инструкция по эксплуатации. Сумы, 1972.
3. Степанов В. Р., Федоров А. К., Павлов А. Н., Назин Г. М. // Материалы IX Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Кинетика хим. реакций. М., 1989. С. 100.
4. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. // Масс-спектропия в органической химии. Л., 1972.

УДК 547.472+712.2

О. Н. БУБЕЛЬ, Ю. Л. ПТАШНИКОВ

РЕАКЦИЯ ПАССЕРИНИ В РЯДУ АЦЕТИЛОКСИРАНОВ

Ранее [1], на отдельных примерах показано, что ацетилоксираны способны вступать в реакцию с изонитрилами и уксусной кислотой (реакция Пассерини [2]), приводя к амидам 2-ацетокси-4,5-эпоксимасляной и эпоксивалериановой кислот.

Представлялось целесообразным более детально исследовать стереохимические особенности протекания рассматриваемой реакции в зависимости от характера заместителей в эпоксидном цикле, строения изонитрила, а также выяснить некоторые особенности механизма реакции Пассерини.

Таблица 1

Характеристика соединений VI—XVIII, XX

Номер соединения	Выход, %	Т _{пл} , °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
VI	86	118—120	55,3	8,8	6,5	C ₁₀ H ₁₉ NO ₄	55,4	9,0	6,7
VII	89	104—105	61,1	8,2	5,5	C ₁₃ H ₂₁ NO ₄	61,2	8,3	5,5
VIII	81	126—127	57,1	9,1	6,1	C ₁₁ H ₂₁ NO ₄	57,1	9,1	6,0
IX	82	131—132	62,5	8,6	5,2	C ₁₄ H ₂₃ NO ₄	62,4	8,6	5,2
X	84	*	59,3	8,6	5,8	C ₁₂ H ₂₁ NO ₄	59,2	8,7	5,8
XI	92(39)	77—78 **	62,8	8,6	5,2	C ₁₄ H ₂₃ NO ₄	62,4	8,6	5,2
XII	82	*	63,9	6,5	5,3	C ₁₄ H ₁₇ NO ₄	63,9	6,5	5,3
XIII	78	*	60,7	8,9	5,4	C ₁₃ H ₂₃ NO ₄	66,7	9,0	5,4
XIV	86	*	63,6	8,8	4,9	C ₁₅ H ₂₅ NO ₄	63,6	8,9	4,9
XV	81	*	65,0	6,9	5,0	C ₁₅ H ₁₉ NO ₄	64,9	6,9	5,1
XVI	67	*	60,7	8,9	5,4	C ₁₃ H ₂₃ NO ₄	60,7	9,0	5,4
XVII	51(19)	78—79 **	63,4	8,6	4,9	C ₁₅ H ₂₅ NO ₄	63,6	8,8	4,9
XVIII	64	*	65,0	6,9	5,0	C ₁₅ H ₁₃ NO ₄	65,0	6,9	5,1
XX	83	129—139	51,4	5,8	4,6	C ₁₄ H ₁₈ BrNO ₃ ***	51,2	5,5	4,3

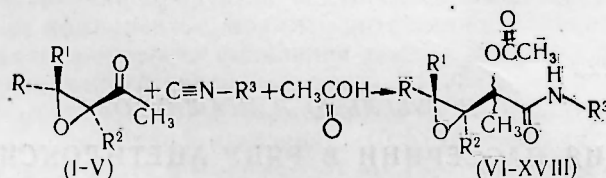
* Соединения X—XVIII — смеси стереоизомеров.

** Т_{пл} и выход в скобках приведены для стереоизомера, выделенного дробной кристаллизацией.

*** Найдено, % Br: 24,7; вычислено, % Br: 24,3.

Исследование взаимодействия циклогексил-, *трет*-бутил-, фенил-изонитрилов и уксусной кислоты с 2-ацетилоксираном (I), а также с *транс*-3-метил- (II), 2-метил- (III), 3,3-диметил- (IV) и *транс*-2,3-диметил- (V) 2-ацетилоксиранами показало, что во всех случаях с высоким выходом образуются замещенные амиды 2-ацетокси-3,4-эпоксикарбоновых кислот (VI—XVIII) (табл. 1). Качественно реакционная способность ацетилоксиранов (I—V) снижается в ряду: I > II > III > V >> IV.

Неочищенные амиды VI—IX, полученные из оксиранов I, II, по данным спектров ПМР представляют собой смеси диастереомеров в отношении примерно от 8 : 1 до 10 : 1. Остальные амиды являются смесями стереоизомеров в отношении близком 1 : 1. Индивидуальные стереоизомеры амидов XI и XVII выделены дробной кристаллизацией.



I, VI, VII $R=R^1=R^2=H$; II, VIII, IX $R^1=R^2=H$, $R=CH_3$; III, X—XII $R=R^1=H$, $R^2=CH_3$; V, XIII—XV $R=R^2=CH_3$, $R^1=H$; IV, XVI—XVIII $R=R^1=CH_3$, $R=H$; VI, VIII, X, XIII, XVI $R^3=трет\text{-}C_4H_9$; VII, IX, XI, XIV, XVII $R^3=C_6H_{11}$; XII, XV, XVIII $R^3=Ph$.

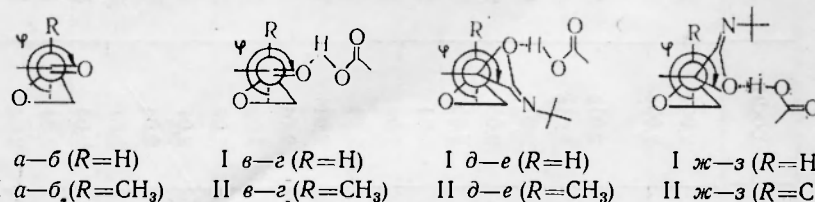
Строение и стереохимия амидов VI и VII, полученных из оксирана I, установлены на основании следующих превращений: амиды VI, VII восстановили алюмогидридом лития при 0° в диоксиамиды, которые без предварительной очистки гидролизовали в присутствии щелочи в натриевую соль 2,3-диокси-2-метилмасляной кислоты. Кислота XIX, выделенная

Спектры ПМР соединений (VI—XVIII)

Номер соединения	Изомер	Химические сдвиги (δ , м. д.), константы спин-спинового взаимодействия (J), Гц						
		R	R ¹	R ²	CH ₃	R ³	COCH ₃	NH
VI	эритро-	2,64д(4,0)	2,74д(4,0)	3,44дд(4,0)	1,46с	1,26с	2,00с	5,90м
VII	эритро-	2,66(4,0)	2,76д(4,0)	3,44дд(4,0)	1,48с	1,0—1,5м, 3,64м	2,00с	5,80м
VIII	эритро-	2,80м(4,0)	1,21д(4,0)	3,08дд(4,0)	1,40с	1,24с	2,01с	5,70м
IX	эритро-	2,92дк(2,0; 4,0)	1,33д(4,0)	3,16д(4,0)	1,50с	1—1,5м, 3,64м	2,01с	6,00
X	эритро-	2,36д(4,0)	2,89д(4,0)	1,28с	1,54с	1,28с	2,01	6,12м
	трео-	2,38д(4,0)	2,92д(4,0)	1,30с	1,54с	1,28с	2,06	6,12м
XI	эритро-	2,30д(4,0)	2,90д(4,0)	1,28с	1,56с	1—2,1м, 3,70м	2,00	5,80с
	трео-	2,38д(4,0)	3,06д(4,0)	1,32с	1,60с	1—2,1м, 9,70м	2,04	5,80м
XII	эритро-	2,64д(4,0)	2,88д(4,0)	1,34с	1,70с	7,25—8,0м	2,06	5,79м
	трео-	2,60д(4,0)	2,92(4,0)	1,50с	1,82с	7,25—8,0м	2,24	5,79м
XIII	эритро-	1,20д(5,0)	3,15к(5,0)	1,27с	1,62с	1,24с	2,01	5,68м
	трео-	1,21д(5,0)	3,19к(5,0)	1,29с	1,69с	1,24с	2,04	5,68м
XIV	эритро-	1,20д(5,0)	3,14к(5,0)	1,24с	1,50с	1—2,1м, 3,70м	2,00	5,26м
	трео-	1,20д(5,0)	3,32к(5,0)	1,24с	1,54с	1—2,1м, 3,70м	2,04	5,26с
XV	эритро-	1,30д(6,0)	3,20к(6,0)	1,42с	1,76с	7,25—8,0м	2,01	6,24м
	трео-	1,32д(6,0)	3,22к(6,0)	1,44с	1,78	7,25—8,0м	2,04	6,24м
XVI	эритро-	1,26с	1,26с	3,42с	1,67с	1,26с	2,01	5,79м
	трео-	1,28с	1,28с	3,46с	1,68с	1,26с	2,04	5,79м
XVII	эритро-	1,24с	1,24с	3,22с	1,60с	1—2,1м, 3,73м	2,01	5,79
	трео-	1,30с	1,30с	3,26с	1,62с	1—2,1м, 3,73м	2,04	5,85м
XVIII	эритро-	1,28с	1,28с	3,46с	1,78с	7,25—8,0м	2,04	5,89м
	трео-	1,31с	1,31с	3,48с	1,80с	7,25—8,0м	2,12	5,89м

Таблица 3

Устойчивые конформации оксиранов I, II, их протонированных по карбонилу уксусной кислотой форм I σ - ε и интермедиатов I δ - ε , II δ - ε

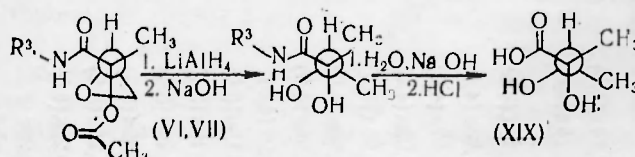


Номер соединения	φ	H_f^0 , ккал/моль	Мольная доля изомера (25°)	Номер соединения	φ	H_f^0 , ккал/моль	Мольная доля изомера (25°)
I а	270	-52,75	0,777	I б	59	-52,01	0,223
II а	261	-57,36	0,857	II б	76	-56,30	0,143
I в	226	-150,59	0,670	I г	57	-150,17	0,330
II в	240	-154,99	0,762	II г	42	-154,3	0,238
I д*	86	-97,76	0,139	I е	247	-98,72	0,705
I ж*	313	-97,80	0,149	I з	36	-95,90	0,006
II д**	305	-101,60	0,261	II е	88	-101,70	0,310
II ж**	323	-101,72	0,320	II з	40	-101,80	0,109

* Процентный состав: 84,4 % — эритро-изомера, 15,4 % — трео-изомера. Соотношение изомеров 5,9 : 1.

** Процентный состав: 57 % — эритро-изомера, 43 % — трео-изомера. Соотношение изомеров 1,3 : 1.

из ее соли при подкислении, по $T_{пл}$ (110°) и спектру ПМР оказалась идентичной эритро-2,3-диокси-2-метилмасляной кислоте [3].



По результатам, полученным при изучении эффекта Оверхаузера (ЭО) на амидах VIII, IX (рис. 1), относительная конфигурация атомов C—2 и C—3 идентична таковой в соединениях VI и VII.

Амидам XI и XVII на основании сопоставления химических сдвигов сигналов 2-CH₃ и CH₃CO-групп со сдвигами соответствующих метильных групп эритро-изомеров VI, VII и других амидов (табл. 2) приписана трео-конфигурация.

ИК спектры амидов VI—XVIII содержат полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связи N—H (3450 см⁻¹), карбонилами сложноэфирной и амидной групп (1733, 1672 см⁻²), колебаниями связи C—O (1242 см⁻²) и эпексидного цикла (850, 910 см⁻¹). Спектры ПМР амидов VI—XVIII приведены в табл. 2.

Наблюдаемые в эксперименте соотношения стереоизомеров в эпоксиамидах VI—XV не коррелируют с соотношением устойчивых конформеров, образующихся при вращении ацетильной группы в ацетилоксиранах I а—б, II а—б (табл. 3) и их прото-

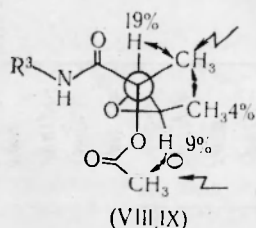


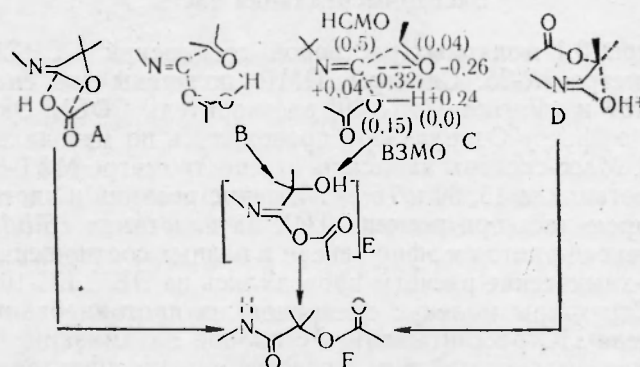
Рис. 1. Эксперимент по ЭО

нированных уксусной кислотой форм I *в*, *г*, II *в*, *г* (см. табл. 3). Устойчивые конформеры ацетилоксиранов I *а*, *б*, II *а*, *б* найдены методом МПДП [4] и практически соответствуют экспериментальным [5]. Конформации протонированных по карбонилу уксусной кислотой ацетилоксиранов I, II рассчитаны методом АМ1 [6]. Ацетильная группа устойчивых конформеров I *а*, II *а* расположена под углом 226—270° по отношению к биссектральной плоскости, проходящей через атом углерода эпоксицикла, связанного с ацетиллом, и середину противоположной связи С—О эпоксицикла. Из указанных конформеров при атаке изоцианидом карбонила ацетильной группы с наиболее доступной, противоположной эпоксициклу стороны должны образовываться преимущественно *трео*-изомеры, что противоречит эксперименту, т. е. наблюдаемое соотношение стереоизомеров не контролируется конформацией ацетильной группы в ацетилоксиранах. По-видимому, соотношение стереоизомеров определяется принципом Кёртина—Гаммета [7], согласно которому предпочтительность образования одного из стереоизомеров контролируется разностью свободных энергий переходных состояний.

Известно несколько моделей переходных состояний (ПС) для реакции Пассерини [8—10]: А, В, D. В ПС А и В кислород карбонильной компоненты должен находиться в сложноэфирном фрагменте аддукта F, а в случае ПС D — в амидной группе.

Для выяснения места нахождения карбонильного кислорода в аддукте F из *n*-бромбензальдегида (^{18}O), *трет*-бутилизонитрила и уксусной кислоты получен ацетоксиамид (XIX) (см. табл. 1).

В ИК спектре XIX «ацетатная полоса» (1251 см^{-1}) сместилась на 10 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с немеченым образцом. Полосы поглощения «амид I» и сложноэфирного карбонила полностью совпали (рис. 2). В масс-спектрах меченого и немеченого образцов содержатся соответственно катионы 257 и $255\text{ } m/e$ ($[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{O}]^+$).



Согласно этим данным исключается ПС D. Известно [11], что перкислоты в реакции Пассерини дают α -пероксиэфиры амидов кислот, образование которых не может быть удовлетворительно объяснено с использованием моделей А и В.

Сопоставление зарядового распределения и граничных плотностей (ПС С) на атомах в модельном *трет*-бутилиминооксиране и уксусной кислоте (АМ1) позволяют предположить, что реакция Пассерини протекает через ПС С, которое, по существу, близко к протонированной форме иминооксирана. Расчет ΔH_f° методом АМ1 устойчивых конформаций I *д*—*е*, II *д*—*е* (см. табл. 3), констант конформационного и конфигурационного равновесия (в предположении $\Delta S=0$ [12]) показал, что отношение *эритро-трео*-изомеров для оксирана I (I *д*—*з*) должно составлять $\sim 6:1$, а для оксирана II (II *д*—*з*) — $\sim 1:1$, что на качественном уровне вполне удовлетворительно соответствует наблюдаемому в эксперименте соотношению *эритро-трео*-изомеров.

Таким образом, стереохимия аддуктов Пассерини в случае хиральной

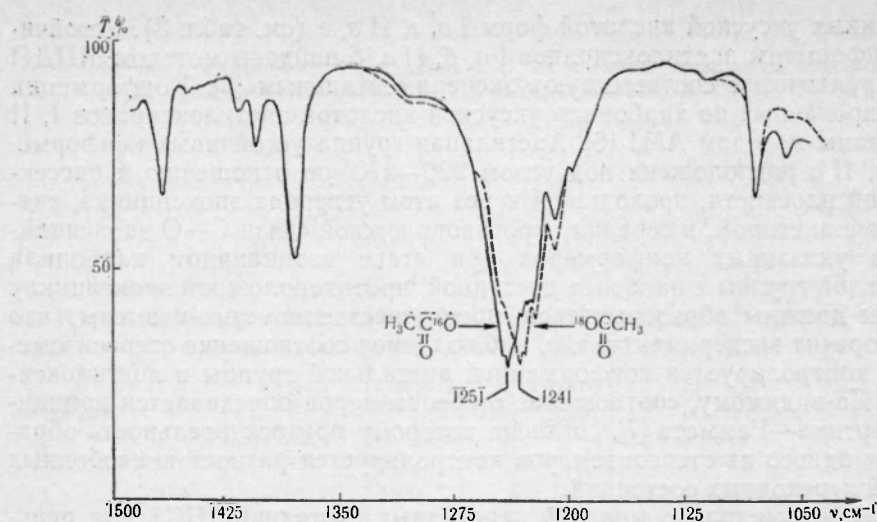


Рис. 2. ИК спектры изотопнозамещенных (^{16}O , ^{18}O) *трет*-бутиламидов 2-ацетокси-*n*-бромфенилуксусных кислот

карбонильной компоненты (ацетилоксиранов) определяется разность свободных энергий ПС типа С.

Наблюдаемая низкая реакционная способность оксирана IV обусловлена, по-видимому, стерическими препятствиями, создаваемыми цисоной по отношению к ацетилу метильной группой при эпоксициклизации стадиях трансформации иминоксиранивого цикла в ПС С и переацилирования Е.

Экспериментальная часть

ИК спектры 0,1 молярных растворов соединений в CHCl_3 сняты спектрофотометре IR-75. Спектры ПМР получены на спектрометре «Tesla» BS-467 и «Varian» HA-100, растворитель CDCl_3 . Эксперименты по ядерному эффекту Оверхаузера проводились по методике, опубликованной в [13]. Масс-спектры записаны на спектрометре MAT-311, энергии ионизации составляла 15, 30 и 75 эВ. Течение реакций и чистота продуктов контролировалась при помощи ТСХ на пластинках «Silufol». Элюенты — смеси гексан-ацетон и эфир-гексан в разных соотношениях.

Квантово-химические расчеты проводились на ЭВМ ЕС-1035, ЕС-106 и ЕС-1037. Структуры молекул оксиранов, их протонированные формы а также модели ПС рассчитывались с полной оптимизацией геометрии. Устойчивые конформеры найдены в режиме оптимизации геометрии и изменения торсионных углов $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{C}$ в секторах $0-90$, $90-180$, $180-270$ и $270-360^\circ$.

Ацетилоксираны I—V получены по методикам, опубликованным в [14—17]. *трет*-Бутил- и фенилизонитрилы получали из соответствующих аминов обработкой щелочной эмульсией 50 % гидроксида калия в CHCl_3 в присутствии бензилтриэтиламмоний хлорида [18]. Циклогексизонитрил получен обработкой оксихлоридом фосфора циклогексилформамида [19].

Меченый по кислороду (^{18}O) *n*-бромбензальдегид получен из *n*-бромбензальдегида и H_2^{18}O (80 % изотопной чистоты) в растворе диоксана по методике [20].

Амиды 2-ацетокси-3,4-эпоксимасляной и валериановых кислот (VI—XVIII). К раствору 0,05 моля ацетилоксирана (I—V) и 0,1 моля ледяной уксусной кислоты в 50 мл хлористого метилена добавляли 0,05 моля изонитрила. Через 30—300 ч (контроль ТСХ) летучие компоненты реакционной смеси отгоняли при пониженном давлении. Остаток кристаллизовали из смеси гексан-бензол (3 : 1).

трет-Бутиламид-2-ацетокси-*n*-бромминдальной кислоты (XX) получали аналогично предыдущей методике из *n*-бромбензальдегида (^{18}O и ^{16}O), уксусной кислоты и трет-бутилизонитрила (см. табл. 1). Спектр ПМР (δ , м. д.): 1,23 (с., 9H); 2,05 (с., 3 H); 5,67 (с., 1 H); 5,85 (уш. с., 1 H); 7,17, 7,39 (ABA'B', $J=8,4$ Гц, 4 H).

эритро-2,3-Диокси-2-метилмасляная кислота (XIX). К эфирному раствору 0,0004 моль алюмогидрида лития добавляли эфирный раствор 0,005 моль эпоксиамида (VI или VII) при температуре 0—5 °С в течение 2 ч. Реакционную смесь разлагали 1 мл воды, осадок фильтровали и промывали эфиром. Фильтрат упарили. Бесцветное масло растворяли в 50 мл 1 н раствора гидроксида натрия и раствор кипятили с обратным холодильником 4 ч. Реакционную смесь упарили в вакууме. Остаток подкислили 10 %-й соляной кислотой, экстрагировали хлористым метилом, сушили (Na_2SO_4). Растворитель отгоняли, остаток кристаллизовали из смеси ацетон-бензол (1:1). Выход 68—72 %, $T_{\text{пл}}$ 110—111 °С [3]. Спектр ПМР (δ , м. д.) в $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$; 1,07 (д., $J=6,0$ Гц, 3 H); 1,30 (с., 3 H); 3,77 (к., $J=6,0$ Гц, 1 H); 5,60 (уш. с., 3 H).

Список литературы

1. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Пташников Ю. Л. // Докл. АН БССР. 1980. Т. 24, № 8. С. 719.
2. Passerini M. // Gazz. chim. ital. 1931. V. 61. P. 964.
3. Robins D. G., Gicroust P. H. // Journ. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 9. P. 1334.
4. Dewar M. J. S., Thiel W. // Ibid. 1977. V. 99. № 15. P. 4905.
5. Арбузов Б. А., Донскова А. И., Вульфсон С. Г., Камалютдинова А. М., Бубель О. Н., Верещагин А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. Т. 4. С. 829.
6. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. P. // Journ. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
7. Seeman J. I. // Chem. Rev. 1983. V. 83. P. 83.
8. Ugi I. // Angew. Chem. 1962. V. 74. № 1. P. 10.
9. Saegusa J., Fujii H. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 3195.
10. Baker R. H., Stanonis D. // Journ. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 699.
11. Пташников Ю. Л., Бубель О. Н. // IX Всесоюз. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов: Тез. докл. Горький, 1990. С. 34.
12. Илиел Э., Аллинжер Н., Энжлал С., Моррисон Г. // Конформационный анализ. М., 1969. С. 34.
13. Antwerp C. L. // Journ. Chem. Educ. 1973. V. 50. P. 639.
14. Тищенко И. Г. Жидкофазное окисление непредельных органических соединений. М., 1961. С. 73.
15. Тищенко И. Г., Ахрем А. А., Назаров И. Н. // ЖОХ. 1959. Т. 29. № 8. С. 809.
16. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М., 1962. С. 141.
17. House H. O., Ro R. S. // Journ. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 10. P. 2488.
18. Вебер В., Гокель Г. Межфазный катализ. М., 1984. С. 72.
19. Organic Chemistry. New York; London, 1971. V. 20. P. 56.
20. Мэррей А., Уильямс Д. Л. Синтез органических соединений с изотопами галогенов, азота, кислорода, фосфора, серы. М., 1962. С. 94.

УДК 677.862.25

В. М. СИДЕРКО, Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Одним из методов модификации целлюлозы является привитая сополимеризация ее с различными мономерами [1]. В данной работе изучены физико-химические свойства растворов и пленок из привитых сополимеров целлюлозы с бутилметакрилатом.

Прививку бутилметакрилата к вискозному волокну проводили в водно-органической среде по радикальному механизму. Гомополимер отмы-