

ковалентное связывание катионов. Оба эффекта приводят к существенному снижению подвижности противоионов в фазе мембраны.

С изменением природы противоиона (см. рис. 2) заметно меняется характер концентрационной зависимости мембранного потенциала: при переходе от Cs^+ к K^+ и Na^+ (с уменьшением подвижности катиона) наблюдается возрастание положительных значений мембранного потенциала.

При дальнейшем уменьшении подвижности катиона (см. рис. 3) мембраны приобретают анионообменные свойства вследствие преимущественного переноса заряда за счет коионов несмотря на то, что концентрация последних в гелевой фазе ниже концентрации противоионов.

Экстремальная зависимость кривых $E-I_{ga}$ указывает на существование двух противоположно направленных эффектов, зависящих от концентрации контактирующего с мембраной электролита. Возрастание положительного значения E при разбавлении внешнего раствора можно рассматривать как результат усиления связывания противоионов цепями полиэлектролита [5], что соответствует возрастанию вклада коионов в перенос заряда. Однако с разбавлением раствора уменьшается необменная сорбция. Снижение в связи с этим концентрации коионов в гелевой фазе вызывает действие, противоположное конденсации противоионов.

Для солевых форм мембран значение E зависит от природы коиона (рис. 4). С уменьшением радиуса аниона E приобретает меньшие положительные значения. Таким образом, чем больше гидратирован коион, тем меньше его вклад в перенос заряда через мембрану.

Проведенное исследование свидетельствует о сложности ионного обмена и переноса заряда через мембрану на основе привитых сополимеров целлюлозы. Сочетание электростатически, ковалентно и необменно поглощенных ионов обуславливает довольно высокую чувствительность мембранного потенциала к природе противоиона и коиона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев М. П.— Хим. волокна, 1975, № 5, с. 5.
2. Роговин З. А.— Хим. волокна, 1974, № 6, с. 5.
3. Сидерко В. М., Гайдук Н. А., Павлюченко Г. М., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н.— Весті Академії наук БССР. Сер. хім. наук, 1981, № 3, с. 73.
4. Сидерко В. М., Мечковский С. А., Капуцкий Ф. Н., Горбатько Е. Т.— Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технол., 1983, т. 26 № 4, с. 450.
5. Devore D. J., Manning G. S.— J. Phys. Chem., 1974, v. 78, N 12, p. 1242.

УДК 547.384+547.442

В. А. МЕЖЕНЦЕВ, И. Г. ТИЩЕНКО, Л. С. НОВИКОВ

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ОСНОВНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ α , β - И β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КЕТОНОВ

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в последние десятилетия в области методов синтеза непредельных карбонильных соединений, проблема получения α , β - и β , γ -непредельных кетонов, содержащих подвижные атомы водорода в α - или γ -положениях по отношению к карбонилу, до настоящего времени остается актуальной. В рамках традиционных методов конденсации, требующих применения основных или кислотных катализаторов, зачастую удается получить лишь смеси сопряженного и несопряженного кетонов [1—2] либо продукты их последующих превращений [3—4]. В работах [5—6] описаны эффективные способы получения β , γ -непредельных кетонов ряда 4-метил-1-арил-3-пентен-1-она, однако эти методы многостадийны.

В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты синтеза и основно-каталитических превращений ряда арилалифатических α , β - и β , γ -непредельных кетонов, содержащих подвижные атомы водорода в α - или γ -положениях.

α , β - и β , γ -непредельные кетоны

Соединение	R	Выход, %	$t_{\text{кип.}}$, °С/мм рт. ст.	n_D^{20}	Найдено, %		Вычислено, %		Брутто-формула
					С	Н	С	Н	
II	CH ₃	62	100—102(2)	1,5396	82,5	8,1	82,7	8,0	C ₁₂ H ₁₄ O
III	C ₂ H ₅	73	90—91(1)	1,5382	82,6	8,6	82,9	8,5	C ₁₃ H ₁₆ O
IV	C ₃ H ₇	69	126—127(2)	1,5310	86,1	7,3	86,4	7,2	C ₁₄ H ₁₈ O
V	CH ₃	83	98—99(2)	1,5378	82,4	7,9	82,7	8,0	C ₁₂ H ₁₄ O
VI	C ₂ H ₅	70	113—114(1,5)	1,5298	82,7	8,6	82,9	8,5	C ₁₃ H ₁₆ O

Таблица 2

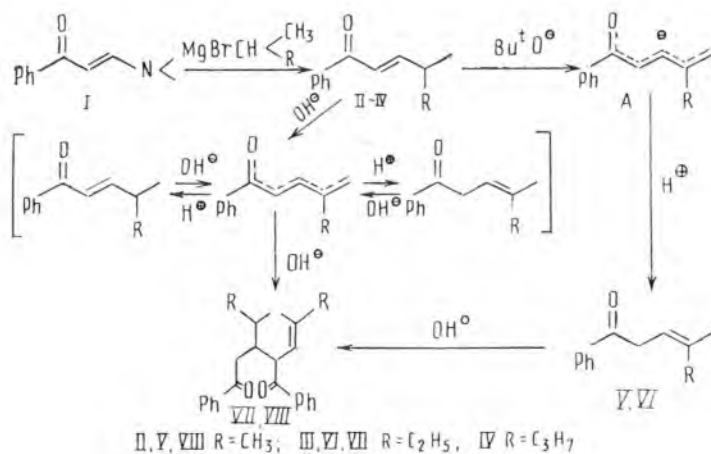
Параметры спектров ПМР α , β - и β , γ -непредельных кетонов II—VI

Соединение	R	Химические сдвиги, δ м. д.
II	CH ₃	1,04 (6H, д, $I=7$ Гц), 2,44 (1H, м), 6,68 (2H, м), 7,0—7,78 (5H, м, аромат.)
	C ₂ H ₅	0,94 (3H, т, $I=7$ Гц), 1,02 (3H, д, $I=6$ Гц), 1,40 (2H, м, $I=7$ Гц), 2,16 (1H, м, $I=6$ Гц), 6,64 (2H, м, $I=16$ Гц), 7,16 (3H, м), 7,64 (2H, м)
III	C ₃ H ₇	0,84 (3H, м), 0,99 (3H, д, $I=7$ Гц), 1,25 (4H, м), 2,15 (1H, м, $I=7$ Гц), 6,80 (2H, м, $I=16$ Гц), 7,40 (3H, м), 7,84 (2H, м)
IV	CH ₃	1,69 (6H, 2 с), 3,52 (2H, д), 5,36 (1H, тм), 7,31 (3H, м), 7,82 (2H, м)
V	C ₂ H ₅	1,00 (3H, т, $I=7$ Гц), 1,70 и 1,77 (3H, 2м), 2,10 (2H, м), 3,72 (2H, д, $I=7$ Гц), 5,46 (1H, тм), 7,52 (3H, м), 8,00 (2H, м)
VI*	C ₂ H ₅	

* Смесь E- и Z-изомеров в соотношении 3:4 (из соотношения интегральных интенсивностей протонов метильных групп при olefinовой связи в области 1,70 и 1,77 м. д.).

Арилалифатические α -кетоолефины II—IV (табл. 1) синтезированы взаимодействием 1-фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-она I с избытком соответствующих алкилмагнийбромидов в эфире, в смеси эфир — бензол или эфир — тетрагидрофуран в соответствии с известной [7] реакцией.

По данным ПМР спектров (табл. 2), в исследованной реакции образование β , γ -непредельных кетонов не наблюдается, а синтезированные соединения II—IV представляют собой индивидуальные α -кетоолефины с константой спин-спинового взаимодействия $I=16$ Гц (CH=CH-транс).



С целью выяснения основных путей превращения синтезированных α -кетоолефинов в присутствии оснований нами исследовано поведение синтезированных кетонов при действии спиртовых растворов щелочей и трет-бутилата калия. Как оказалось, при взаимодействии 4-метил-1-фенил-2-гексен-1-она III с каталитическими количествами едкого кали образуется равновесная смесь III и 4-метил-1-фенил-3-гексен-1-она VI, которая при увеличении количества и концентрации основания, как и в случае, ранее описанном лишь на примерах изобутилиденацетофенона II и его гомологов [4], подвергается межмолекулярной конденсации Михаэля с образованием ациклического β , γ -непредельного 1,5-дикетона VII с выходом до 95 %. В случае 4-метил-1-фенил-2-гептен-1-она IV взаимодействие со спиртовыми растворами щелочей сопровождается образованием сложной смеси продуктов и выделить соответствующий 1,5-дикетон не удается.

Иначе протекает взаимодействие кетонов II и III с трет-бутилатом калия. В присутствии последнего в количестве, меньшем эквимольного, наблюдается протекание процессов изомеризации и самоконденсации. Нагревание кетонов II и III в трет-бутаноле в присутствии избытка трет-бутилата с последующей нейтрализацией при 40—70 °С соляной или уксусной кислотой приводит к смеси сопряженного и не сопряженного кетонов. Напротив, нейтрализация реакционной смеси при пониженной температуре приводит исключительно к β , γ -непредельным кетонам V и VI соответственно. Отсутствие в продуктах реакции сопряженного кетона в этом случае можно объяснить протонированием мезомерного диенолят-аниона A, которое направляется кинетически преимущественно по α -углеродному атому [8, 9].

Установлено также, что синтезированные β , γ -непредельные кетоны V и VI в присутствии спиртовых растворов щелочей, как и в случае их сопряженных изомеров, подвергаются самоконденсации с образованием β , γ -непредельных 1,5-дикетонов VII, VIII.

Строение полученных соединений доказано элементарным анализом, ИК, ПМР, УФ и масс-спектрами, а также совпадением физико-химических характеристик для известных соединений II, V, VIII [5, 10, 11].

Масс-спектры низкого разрешения содержат интенсивные пики молекулярных ионов, соответствующие вычисленным значениям молекулярных масс β , γ -непредельных кетонов V, VI, пики осколочных ионов $M^+ - 15$, $M^+ - 18$, $M^+ - R$, а также пики ионных фрагментов $C_6H_5^+$, $C_6H_5CO^+$ и $CH_2CH=C(CH_3)R^+$.

Масс-спектрометрическое определение молекулярной массы соединения VII соответствует предложенной структуре ациклического 1,5-дикетона ($M^+ 376$). Исследование распада дикетона VII под действием электронного удара показало, что основные пути фрагментации молекулярного иона M^+ связаны с потерей им изобутильного, бензоильного и фенацильного фрагментов (соответственно m/e 319, 271 и 257) и элиминированием непредельного кетона (m/e 188). Последующая фрагментация осколочных ионов также соответствует структуре соединения VII.

Строение всех полученных соединений доказано спектрами ПМР (см. табл. 2, экспер. часть), взаимодействие мультиплетов и отнесение сигналов протонов проведено на основании данных двойного магнитного резонанса.

Экспериментальная часть

ИК спектры синтезированных веществ сняты на приборе UR-20 в таблетках KBr, в пленке и в растворе CCl_4 . Спектры ПМР записаны на спектрометрах Varian HA-100 и JNMPS-100 при рабочей частоте 100 МГц, внутренний стандарт — ТМС, растворитель — дейтерохлороформ, химические сдвиги измерены в δ -шкале. Масс-спектрометрические данные получены на масс-спектрометре Varian MAT-311 при энергии ионизирующего излучения 30 и 70 эВ и температуре напуска 20 и 40 °С; интенсивность пиков дана от максимального. Индивидуальность полученных

соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ на пластинках Silufol uv-254, а также методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД с катарометром (10 %-ный силиконовый эластомер SE-30 на хроматоне N-AW). Физико-химические характеристики полученных соединений приведены в табл. 1, параметры спектров ПМР — в табл. 2.

4-Метил-1-фенил-2-гексен-1-он III. Метод А. Прибавляют 214 г (1,22 г-мол) 1-фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-она I (синтезирован в соответствии с [12], $t_{пл.}$ 91—92 °С) и 2 л реактива Гриньяра, полученного из 50 г (2,05 г-мол) магния и 280 г (2,045 г-мол) вторичного бромистого бутила, выдерживают при комнатной температуре в течение 10 ч и затем кипятят в течение 2 ч. Охлажденную реакционную смесь при температуре 0 °С разлагают насыщенным раствором хлористого аммония (300 мл), эфирные вытяжки промывают 5 %-ным раствором соляной кислоты (~3 л) до исчезновения аминных продуктов по данным ТСХ, затем промывают раствором соды, водой, сушат сульфатом магния. Растворитель упаривают, остаток перегоняют в вакууме и получают 168,3 г (73,4 %) α , β -непредельного кетона III.

Метод Б. К 0,45 г-мол реактива Гриньяра, полученного из вторичного бромистого бутила аналогично приведенному, в 300 мл эфира при температуре кипения эфира прибавляют по каплям раствор 52,5 г (0,3 г-мол) 1-фенил-3-диметиламино-2-пропен-1-она I в смеси 600 мл бензола и 250 мл эфира и кипятят в течение 2,5 ч. Выделение непредельного кетона III проводят аналогично приведенному. Получено 36 г (63,8 %) кетона III.

При использовании смеси эфир — тетрагидрофуран выход соединения III — 52 %.

ИК спектр (пленка): 1673, 1668 $см^{-1}$ — $\nu_{C=O}$; 1652, 1623 $см^{-1}$ — $\nu_{C=C}$.

4-Метил-1-фенил-2-пентен-1-он II и 4-метил-1-фенил-2-гептен-1-он IV. Соединения II и IV получены по методу «Б» в смеси эфир — бензол, при молярном соотношении β -аминоенон I: алкилмагнибромид 1 : 1,2. Выход кетона II — 62 %, III — 69 %.

2-Метил-6-изобутил-5,7-дibenzoил-3-гептен VII. Смесь, содержащую 24 г (0,128 г-мол) 4-метил-1-фенил-2-гексен-1-она III и 2 г едкого кали, в 25 мл метанола выдерживают при комнатной температуре в течение суток, затем разбавляют водой, нейтрализуют разбавленной уксусной кислотой, кристаллический продукт отфильтровывают, промывают на фильтре водой, охлажденным метанолом и кристаллизуют из метанола. Получают 22,7 г (94,6 %) дикетона VII.

Соединение VII получено также взаимодействием 0,15 г-мол 4-метил-1-фенил-3-гексен-1-она V с 4 г едкого кали в 20 мл метанола при температуре 40—50 °С с выходом 54,6 %.

УФ спектр: λ_{max} 243 нм (этанол).

Масс-спектр: 376(3), 319(3), 271(7), 262(4), 257(3), 256(2), 248(4), 247(25), 205(3), 199(7), 189(4), 188(3), 187(3), 153(6), 152(55), 151(10), 124(2), 123(16), 109(2), 106(9), 105(100), 95(6), 91(3), 83(4), 81(3), 78(2), 77(24), 73(2), 69(2), 67(2), 57(12), 55(6), 43(2), 41(6), 39(3), 38(3).

ИК спектр: (KBr) 1678 $см^{-1}$ $\nu_{C=O}$, (CCl₄) 1695 $см^{-1}$ $\nu_{C=O}$, 1605 $см^{-1}$ $\nu_{C=C-аромат}$.

Спектр ПМР: 0,66 (3H, т, $\overline{CH_3CH_2CH}$), 0,82 (3H, д, $\overline{CH_3CH}$), 0,84 (3H, т, $\overline{CH_3CH_2C=}$), 1,34 (2H, м, $\overline{CH_3CH_2OH}$), 1,58 (2H, м, $\overline{CH_2C=}$), 1,68 (3H, с, $\overline{CH_3C=}$), 1,80—3,30 (4H, м, $\overline{COCH_2CHCHCH_3}$), 4,30 (1H, 2д, J=10 Гц, J=9 Гц, $\overline{CHCH=}$), 4,98 (1H, д, J=10 Гц, $\overline{CH=}$), 7,40 (6H, м) и 7,84 (4H, м) — ароматические.

4-Метил-1-фенил-3-пентен-1-он V и 4-Метил-1-фенил-3-гексен-1-он VI. К раствору 3,7 г калия в 120 мл трет-бутанола прибавляют 0,04 г-мол соответствующего α -кетоолефина II или III и кипятят в течение 20—25 минут. Охлажденную реакционную смесь выливают в ледяную воду,

содержащую эквимольное количество уксусной кислоты. Продукт экстрагируют гексаном или бензолом, фильтруют через 5 см окиси алюминия, растворитель упаривают и выделяют β , γ -непредельные кетоны V или VI. Выход V — 83,3 %, VI — 69,8 %.

2-Метил-5-изопропил-4,6-добензоил-2-гексен VIII. Получен димеризацией 4-метил-1-фенил-3-пентен-1-она V выдерживанием смеси 0,13 г-мол V с раствором 4 г едкого кали в 20 мл метанола при температуре 40—50 °С в течение 60 мин. Выделение продукта проводят аналогично соединению VII. Выход diketона VIII — 64,7 %. Физико-химические константы соответствуют известным [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США № 4062894.
2. Пат. ФРГ № 1643751.
3. Nielsen A. T., Moore D. W., Highberg K.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, N 10, p. 3691.
4. Новиков Л. С., Тищенко И. Г.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1970, № 5, с. 79.
5. Engel N., Kubel B., Steglich W.—Angew. Chem., 1977, t. 89, Nr 6, s. 408.
6. Kachinaki J. L. C., Salomon R. G.—Tetrahedron Lett., 1977, N 37, p. 3235.
7. Тищенко И. Г., Сытин В. Н., Ревинский И. Ф.—ЖОрХ, 1977, т. 13, вып. 6, с. 1154.
8. Ringold H. J., Malhotra K.—Tetrahedron Lett., 1962, p. 669.
9. Уоринг А. Дж.—В кн.: Общая органическая химия. М., 1982, с. 1801.
10. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1967, с. 123.
11. Anet R.—J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 246.
12. Кочетков Н. К., Иванова М. Г., Несмеянов А. Н.—Изв. АН СССР, ОХН, 1956, с. 676.

УДК 661.728.8

*Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ, А. И. КУМАЧЕВ,
Е. В. ГЕРТ, Д. Д. ГРИНШПАН, Ф. Н. КАПУЦКИЙ*

СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛОКОН, СФОРМОВАННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ СМЕСЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ И ИХ ПРИВИТЫМ СОПОЛИМЕРОМ

Модификация целлюлозы (Ц) синтетическими полимерами, в частности полиакрилонитрилом (ПАН), представляет интерес с точки зрения возможности создания композиционных материалов, сочетающих положительные свойства обоих компонентов. Предложен метод получения волокон из целлюлозы и ПАН путем их формования из растворов смеси ацетата целлюлозы и ПАН в диметилформамиде (ДМФ) с последующим омылением ацетата целлюлозы в готовом волокне [1]. Однако волокна, полученные таким способом, имели невысокие прочностные показатели [2], а сам процесс их изготовления оказался недостаточно технологичным. Закиров с сотр. [3] получали волокна прямой переработкой растворов целлюлозы и ПАН в 70 %-ном растворе хлорида цинка. Однако из-за сильной деструкции целлюлозы в этой системе предлагаемый способ также не вышел за рамки лабораторных исследований. Авторами работы [4] в условиях опытной установки из растворов смеси Ц-ПАН в ДМФ, содержащем небольшое количество N_2O_4 , получены смешанные волокна с удовлетворительными физико-механическими характеристиками. Однако растворы смеси Ц-ПАН при хранении расслаиваются, что затрудняет их переработку в изделия, поэтому возникла необходимость вводить в растворы их сополимер [4].

С целью улучшения совместимости целлюлозы с ПАН мы вводили в растворы добавки их привитого сополимера и изучали влияние этих добавок на свойства формируемых из полученных растворов смешанных волокон.

В качестве исходных материалов использовали сульфатную целлюлозу (СП=1200), ПАН (М=58000) и промышленный привитый сополи-