

## РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ ХЛОРУ В 1-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-4-ХЛОРО- І 1-АРИЛСУЛЬФОНІЛ-2-МЕТИЛ-4-ХЛОРО-2-БУТЕНАХ

© Смалюс В.В., Найдан В.М., Вуйцик Л.Б., 2010

Дегідрохлоруванням 1-арилсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів триетиламіном синтезовано 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни, які з малеїновим ангідридом утворюють адукти – ангідриди 1-арилсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевих кислот. Встановлено, що 1-(п-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієн кополімеризується з ізопреном.

Нуклеофільним заміщенням атома Хлору в 1-арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенах одержано сульфоновмісні третинні жирно-ароматичні аміни, жирно-ароматичні спирти і сульфіді.

Ключові слова – хлорарилсульфонілювання, 4-функціонально заміщені 1-арилсульфоніл-2-бутени, 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни, сульфоновмісні третинні жирно-ароматичні аміни, жирно-ароматичні спирти, жирно-ароматичні сульфіді.

1-Arenesulfonyl-1,3-butadienes have been synthesized by dehydrochlorination of 1-arenesulfonyl-4-chloro-2-butenes with triethylamine. 1-Arenesulfonyl-1,3-butadienes yield aducts – anhydrides of 1-arenesulfonyl-1,4,5,6-tetrahydrophthalic acids with maleic anhydride. It has been found out that 1-(p-nitrophenylsulfonyl)-1,3-butadiene copolymerizes with isoprene.

Sulfonyl-containing tertiary aliphoaromatic amines, aliphoaromatic alcohols and sulphides have been obtained by nucleophylic substitution of Chlorine atom in the 1-arenesulfonyl-4-cloro- and 1-arenesulfonyl-2-methyl-4-cloro-2-butenes.

Keywords – anionarylsulfonylation, 4-functionally replaced 1-arenesulfonyl-2-butenes, 1-arenesulfonyl-1,3-butadienes, sulfonyl-containing tertiary aliphoaromatic amines, aliphoaromatic alcohols, aliphoaromatic sulphides.

**Постановка проблеми.** Значення 1,3-бутадієну як вихідної сполуки для одержання синтетичних каучуків загальновідоме. У той самий час функціональні похідні 1,3-бутадієну – 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни сьогодні ще не вивчені і відсутні методи їх синтезу. 1-Арилсульфоніл-1,3-бутадієни – важливі сполуки як для вивчення впливу арилсульфонільної групи на спряжену систему подвійних зв'язків, так і для дослідження можливості їх використання як мономерів для полімеризації з метою одержання модифікованих каучуків і гум на їхній основі.

Ароматичні сульфони, зокрема ди(*n*-амінофеніл)сульфон, біологічно активний по відношенню до збудників туберкульозу і прокази [1], а дифенілсульфон, хлорометил- і бромометил-*n*-хлорофенілсульфони мають інсектицидну дію [2]. Сульфоновмісні жирно-ароматичні третинні аміни, спирти, сульфіді – продукти нуклеофільного заміщення хлору в 1-арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенах, на нашу думку, є потенційно біологічно активними речовинами.

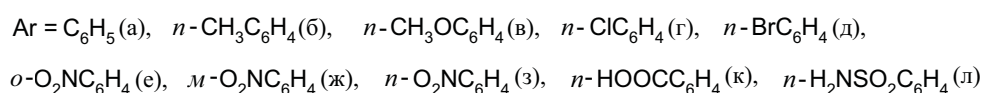
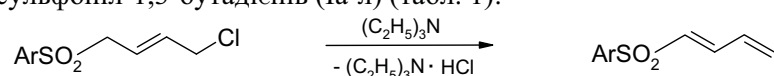
**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Раніше було встановлено [3–4], що бутадієн та ізопрен в присутності SO<sub>2</sub> хлорарилсульфонілюються хлоридами арилдіазонію, 1-арил-3,3-диметил-1-триазенами і утворюють відповідно 1-арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-

хлоро-2-бутени. В літературі не знайдено відомостей про взаємодію 1-арилсульфоніл-4-хлоро- та 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенів з нуклеофільними реагентами.

**Мета роботи** – вдосконалити метод дегідрохлорування 1-арилсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів і вивчити умови реакцій нуклеофільного заміщення хлору в продуктах хлорарилсульфонілювання бутадієну та ізопрену за взаємодії їх з діетиламіном, морфоліном, діетаноламіном, водним розчином калій гідроксиду і натрій сульфідом.

**Обговорення результатів.** Алільний атом Хлору в продуктах хлорарилсульфонілювання бутадієну та ізопрену, які містять в *орто*-, *мета*- і *пара*-положеннях ароматичного ядра різні за природою замісники, як показали досліди, може легко дегідрохлоруватися, а також заміщуватися різними нуклеофільними реагентами.

Так, під час нагрівання 1-арилсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів з еквімолярною кількістю триетиламіну в розчині бензену, етанолу або ацетону проходить елімінування гідрогенхлориду з утворенням 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнів (Ia-л) (табл. 1):



Будова сульфоніловмісних дієнів (Ia-л) підтверджена даними ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопії (табл. 3). В ЯМР <sup>1</sup>H-спектрі (Ie) фіксуються два протони групи CH<sub>2</sub> у вигляді дублета дублетів при 5.67-5.70 і 5.76-5.82 м.ч., протони трьох груп СН при 5.42-6.54(м), 6.86-6.91(д), 7.29-7.32(м), протони ароматичного ядра в області 7.77-8.19 м.ч. В ЯМР <sup>1</sup>H-спектрі (Il) чітко фіксуються два протони групи NH<sub>2</sub> у вигляді синглету при 4.92 м.ч., два протони групи CH<sub>2</sub> – дублет дублетів при 5.67–5.70 і 5.78 і 5.82 м.ч., протони трьох груп СН – мультиплети при 6.37 і 6.44 м.ч., дублет дублетів при 7.30–7.35 м.ч., протони ароматичного ядра в області 8.04–8.11 м.ч.

Таблиця 1

**Константи, виходи та дані елементного аналізу  
1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнів (Ia-л)**

№ сполуки	Ar	Вихід, %	Т. пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
Ia*	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73**	–	S 16.41	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> S	S 16.50
Iб*	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87**	–	S 15.22	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> S	S 15.39
Iв*	<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83**	–	S 14.16	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> S	S 14.29
Iг*	<i>n</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	53**	–	Cl 15.20	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>2</sub> S	Cl 15.50
Id	<i>n</i> -BrClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	44-45	Br 28.84	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>2</sub> S	Br 29.25
Ie	<i>o</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	79-80	N 5.70	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> S	N 5.55
Iж	<i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76	61-62	N 5.76	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> S	N 5.55
Iз	<i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95	102-103	N 5.76	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> S	N 5.55
Iк	<i>n</i> -HOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	174-175	S 13.20	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> S	S 13.45
Il	<i>n</i> -H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	184-185	N 5.02	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	N 5.12

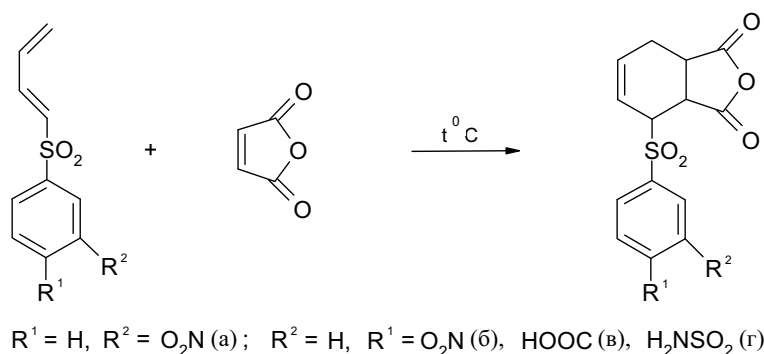
Примітка. \* – олієподібні речовини;

\*\* – вихід по солянокислому триетиламіну.

Проведені у відділі олігомерів та синтетичних каучуків ІХВС НАН України дослідження показали, що 1-(*n*-нітрофенілсульфоніл)-1,3-бутадієн добре кополімеризується з ізопреном. Одержаний кополімер містить нітрогрупу в ароматичному кільці, що може підвищити адгезію до наповнювачів гум та шинного корду.

З урахуванням значного послаблення ππ-спряження у 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнах ми вивчили їх хімічну активність у реакції Дільса-Альдера. Встановлено, що 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни надзвичайно важко вступають в реакцію дієнового синтезу з малеїновим ангідридом. Нагрівання компонентів в розчинах бензену або ксилену в присутності йоду не привело до позитивного результату. Лише за довготривалого сплавлення еквімолярних кількостей 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнів (Іж-л) з свіжосублімованим малеїновим ангідридом утворюються з невеликими виходами кристалічні ангідриди 1-арилсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевих кислот (Іа-г) (табл. 2).

Арилсульфонілбутадієни (Іа-л) внаслідок їх нестійкості в реакцію конденсації з малеїновим ангідридом нам ввести не вдалось. Дієн (Ід) не взаємодіє з малеїновим ангідридом, що зумовлено сильним зменшенням електронної густини, а відповідно і хімічної активності дієнної системи *орто*-нітрофенілсульфонільним замісником.



Будова адуктів (Іа-г) підтверджена даними ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопії (табл. 3). В ЯМР <sup>1</sup>H-спектрі сполуки (Іа) два протони групи CH<sub>2</sub> фіксуються у вигляді мультиплету при 2.56 м.ч., два протони в двох групах CHC=O – мультиплетом при 3.84 м.ч., протон групи CH – триплетом при 5.03 м.ч., протон групи CH – триплетом при 5.67 м.ч., протон групи CHSO<sub>2</sub> – мультиплетом при 6.29 м.ч., протони ароматичного ядра проявляються в області 7.94–8.59 м.ч. В ЯМР <sup>1</sup>H-спектрі сполуки (Іб) два протони групи CH<sub>2</sub> проявляються мультиплетом при 2.49–2.55 м.ч., два протони в двох групах CHC=O – мультиплетом при 3.85 м.ч., протон групи CH – триплетом при 4.98–5.01 м.ч., протон групи CH – триплетом при 5.62 м.ч., протон групи CHSO<sub>2</sub> – мультиплетом при 6.28 м.ч., протони ароматичного ядра мультиплетом в області 8.12–8.46 м.ч.

Таблиця 2

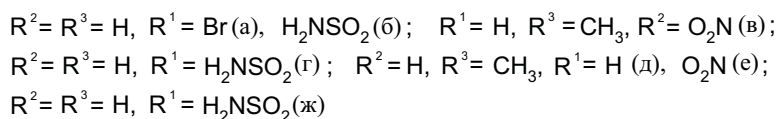
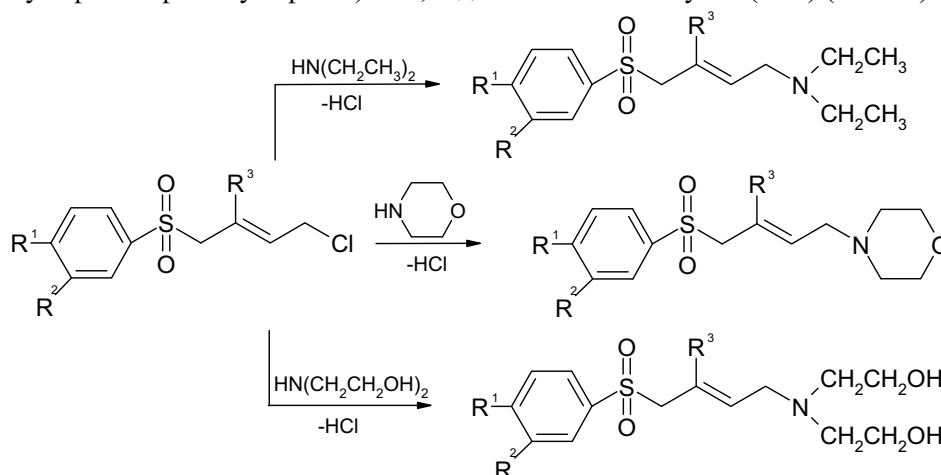
**Константи, виходи та дані елементного аналізу ангідридів  
1-арилсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевої кислоти (Іа-г)**

№ сполуки	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Вихід, %	Т. пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
Іа	H	O <sub>2</sub> N	15	133-134	N 4.12	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>7</sub> S	N 4.15
Іб	O <sub>2</sub> N	H	17	203-204	N 3.92	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>7</sub> S	N 4.15
Ів	HOOC	H	11	257-280	S 9.36	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> S	S 9.53
Іг	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	H	19	200-250	N 3.62	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	N 3.77

**Дані спектрів ЯМР  $^1\text{H}$  1-арилсульфоніл-1,3-бутадієнів (Іє, л)  
та адуктів (Іа, б)**

№ сполуки	Хімічні зміщення, $\delta$ , м.ч.
Іє	5.67-5.70 д (1H, CH <sub>2</sub> , J 9 Гц), 5.76-5.82 д (1H, CH <sub>2</sub> , J 17,1 Гц), 5.42-6.54 м (1H, CH), 6.86-6.91 д (1H, CH, J 15 Гц), 7.29-7.32 м (1H, CH), 7.77-7.83 м (3H, <i>o</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.16-8.19 д.д (1H, <i>o</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
Іл	4.92 с (2H, NH <sub>2</sub> ), 5.67-5.70 д (1H, J 9.0 Гц, CH), 5.78-5.82 д (1H, J 17.0 Гц, CH), 6.37-6.40-6.44 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 7.30-7.32-7.33-7.35 д.д (1H, J <sub>1</sub> 11.0, J <sub>2</sub> 11.5 Гц, CH), 8.04-8.06 д (2H, J 8.0 Гц, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.09-8.11 д (2H, J 7.5 Гц, <i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
Іа	2.56 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 3.84 м (2H в CHCO), 5.03 т (1H, CH), 5.67 т (1H, CH), 6.29 м (1H в CHSO <sub>2</sub> ), 7.94-7.95-7.97 т (1H, J <sub>1</sub> 7.5, J <sub>2</sub> 8.0 Гц, <i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.26-8.28 д (1H, J 8.0 Гц, <i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.57 д (1H, <i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.59 с (1H, <i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
Іб	2.49-2.55 м (1H, CH), 2.59 м (1H, CH), 3.85 м (2H, CH <sub>2</sub> ), 4.98-4.99-5.01 т (1H, CH), 5.62 т (1H, CH), 6.28 м (1H, CH), 8.12-8.13 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.44-8.46 д (2H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )

Під час нагрівання ацетонових розчинів продуктів хлорарилсульфонілювання 1,3-бутадієну та ізопрену з вторинними амінами утворюються сульфоніловмісні жирно-ароматичні третинні аміни. Так, з еквімолярною кількістю діетиламіну, морфоліну або діетаноламіну виділені 1-арилсульфоніл-2-*R*-4-*N,N*-діетиламіно-2-бутени (ІІа-в), 1-арилсульфоніл-2-*R*-4-*N*-морфоліл-2-бутени (ІІг-е) і відповідно 1-(*n*-сульфамойлфенілсульфоніл)-4-*N,N*-діетаноламіно-2-бутен (ІІж) (табл. 4):

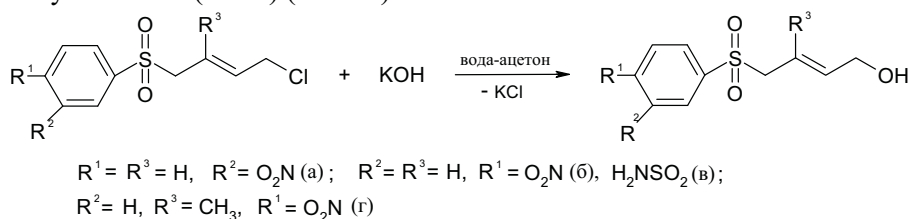


Будова сполук (ІІа-ж) підтверджена даними ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопії (табл. 7). В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрі сполуки (ІІд) чітко наявні сигнали протонів групи CH<sub>3</sub> при 1.85 м.ч., триплет протонів групи CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub> при 2.29 м.ч., дублет протонів CH<sub>2</sub>-N при 2.93-2.94 м.ч., триплет протонів групи CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> у вигляді триплету при 3.66 м.ч., синглет протонів групи SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> при 3.81 м.ч., триплет етиленового протону при 5.25 м.ч. і ароматичні протони при 7.55-7.89 м.ч. В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрі сполуки (ІІе) чітко бачимо є синглет трьох протонів групи CH<sub>3</sub> при 1.71 м.ч., триплет протонів групи CH<sub>2</sub>-N-CH<sub>2</sub> при 2.07 м.ч., дублет протонів групи CH<sub>2</sub>-N при 2.78-2.79 м.ч., триплет протонів групи CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub> при 3.34-3.50 м.ч., синглет протонів групи SO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> при 4.23 м.ч., триплет етиленового протону при 5.19 м.ч. і протони ароматичного ядра в області 8.12-8.44 м.ч.

Константи, виходи та дані елементного аналізу  
1-арилсульфоніл-2-R-4-N,N-діалкіламіно-2-бутенів (Ша-ж)

№ сполуки	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Вихід, %	Т. пл., °С	Знайдено, %		Формула	Вирахувано, %	
Ша	Br	H	H	34	198-199	N	3.97	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> BrNO <sub>2</sub> S	N	4.04
Шб	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	H	H	31	219-220	N	7.94	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	N	8.08
Шв	H	NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	37	163-164	N	8.56	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S	N	8.58
Шг	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	H	H	32	168-169	N	7.63	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	N	7.77
Шд	H	H	CH <sub>3</sub>	53	98-99	N	5.00	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub> S	N	4.74
Ше	NO <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	41	137-138	N	8.44	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	N	8.23
Шж	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	H	H	31	191-192	N	7.35	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	N	7.40

1-Арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутени вступають також в реакцію гідролізу з утворенням відповідних первинних спиртів. Так, за дії на ацетоновий розчин даних арилсульфонілакленів 10 %-м водним розчином калій гідроксиду утворюються відповідні 1-арилсульфоніл-2-бутен-4-оли (IVа-г) (табл. 5):

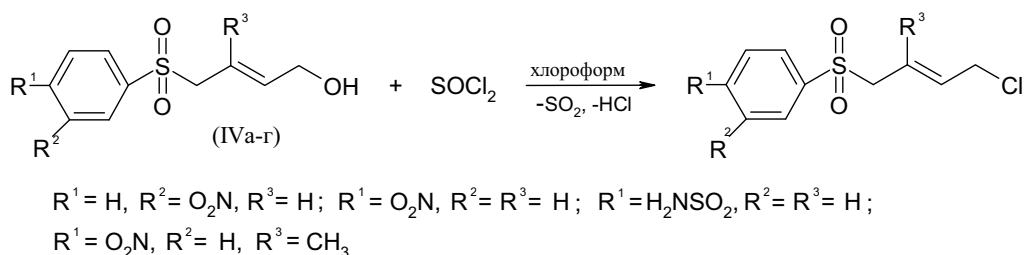


Таблиця 5

Константи, виходи та дані елементного аналізу 1-арилсульфоніл-2-бутен-4-олів (IVа-г)

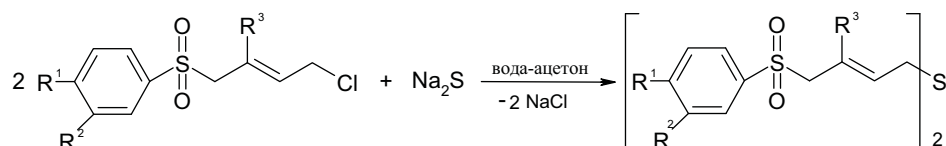
№ сполуки	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Вихід, %	Т. пл., °С	Знайдено, %		Формула	Вирахувано, %	
IVа	H	O <sub>2</sub> N	H	59	71-72	N	5.18	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> S	N	5.44
IVб	O <sub>2</sub> N	H	H	61	109-110	N	5.24	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>5</sub> S	N	5.44
IVв	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	H	H	37	165-166	N	4.87	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	N	4.80
IVг	O <sub>2</sub> N	H	CH <sub>3</sub>	43	89-90	N	5.22	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>5</sub> S	N	5.16

Отримані 1-арилсульфоніл-2-R-2-бутен-4-оли (IVа-г) вступають в реакцію обміну гідроксильних груп на атоми Хлору за дії на них тіонілхлориду у розчині хлороформу з утворенням 1-арилсульфоніл-2-R-4-хлоро-2-бутенів з виходами до 90 %:



Під час змішування 1-арилсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутенів отриманих хлорарилсульфонілюванням дивінілу та ізопрену з арилсульфонілалкенами, які були одержані заміщенням гідроксигрупи у 1-арилсульфоніл-2-*R*-2-бутен-4-олів (IVa-г) на атоми Хлору не спостерігалось депресії температури плавлення, що вказує на їх ідентичність.

Продукти хлорарилсульфонілювання 1,3-бутадієну і 2-метил-1,3-бутадієну – 1-арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутени – легко вступають в реакцію з натрій сульфідом і дають відповідні сульфоновмісні жирно-ароматичні сульфіді. Так, за дії на ацетоновий розчин 1-арилсульфоніл-2-*R*-4-хлоро-2-бутенів водним розчином натрій сульфіді гладко проходить нуклеофільне заміщення атомів Хлору двох молекул цих сульфонів на сульфідну групу і утворюються відповідні *bis*-(1-арилсульфоніл-2-бутен-4-іл)сульфіді (Va-г) і *bis*-(1-арилсульфоніл-2-метил-2-бутен-4-іл)сульфід (Vд) (табл. 6):



$\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{O}_2\text{N}$  (а);  $\text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (б);  $\text{R}^1 = \text{HOOC}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (в);

$\text{R}^1 = \text{H}_2\text{NSO}_2, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$  (г);  $\text{R}^1 = \text{O}_2\text{N}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{CH}_3$  (д)

Таблиця 6

**Константи, виходи та дані елементного аналізу  
*bis*-(1-арилсульфоніл-2-бутен-4-іл)сульфідів (Va-д)**

№ сполуки	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Вихід, %	Т. пл., °С	Знайдено, %	Формула	Вирахувано, %
Va	H	O <sub>2</sub> N	H	66	158-159	N 5.39	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	N 5.46
Vб	O <sub>2</sub> N	H	H	65	191-192	N 5.33	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	N 5.46
Vв	HOOC	H	H	70	217-218	S 18.95	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	S 18.84
Vг	H <sub>2</sub> NSO <sub>2</sub>	H	H	40	245-246	N 4.75	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>5</sub>	N 4.82
Vд	O <sub>2</sub> N	H	CH <sub>3</sub>	54	175-176	N 5.30	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>3</sub>	N 5.18

Таблиця 7

**Дані спектрів ЯМР <sup>1</sup>H 1-арилсульфоніл-4-*N,N*-діалкіламіно-2-бутенів (Шд, е)  
та *bis*-(1-арилсульфоніл-2-бутен-4-іл)сульфідів (Va, б)**

№ сполуки	Хімічні зміщення, δ, м.ч.
Шд	1.85 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.29 т (4H, CH <sub>2</sub> ), 2.93-2.94 д (2H, J 6.5 Гц, CH <sub>2</sub> ), 3.66 т (4H, CH <sub>2</sub> ), 3.81 с (2H, CH <sub>2</sub> ), 5.25 т (1H, CH), 7.55-7.57-7.58 т (2H, J <sub>1</sub> 7.0, J <sub>2</sub> 7.5 Гц, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.64-7.66-7.67 т (1H, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ), 7.87-7.89 д (2H, J 8.0 Гц, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
Ше	1.71 с (3H, CH <sub>3</sub> ), 2.07 с (4H, CH <sub>2</sub> ), 2.78-2.79 д (2H, J 7.0 Гц, CH <sub>2</sub> ), 3.34-3.50 м (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.23 с (2H, CH <sub>2</sub> ), 5.19 т (1H, CH), 8.12-8.14 д (2H, J 9.5 Гц, <i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.42-8.44 д (2H, J 8.5 Гц, <i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
Va	2.86-2.87 д (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.26-4.27 д (4H, CH <sub>2</sub> ), 5.36 м (2H, CH), 5.51 м (2H, CH), 7.93-7.95-7.96 т (2H, J <sub>1</sub> 8.0, J <sub>2</sub> 8.0 Гц, <i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.26-8.28 д (2H, J 6.5 Гц, <i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.53-8.55-8.57 т (4H, J <sub>1</sub> 9.5, J <sub>2</sub> 9.5 Гц, <i>m</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
Vб	2.87-2.88 д (4H, CH <sub>2</sub> ), 4.25-4.26 д (4H, CH <sub>2</sub> ), 5.34 м (2H, CH), 5.53 м (2H, CH), 8.11-8.12 д (4H, J 8.5 Гц, <i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ), 8.43-8.45 д (4H, J 9.0 Гц, <i>n</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )



Будова жирно-ароматичних сульфідів (Va-д) підтверджена даними ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопії (табл. 7). В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрі сполуки (Va) чітко фіксується *дублет протонів групи*  $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$  при 2.86–2.87 м.ч., *дублет протонів двох груп*  $\text{SO}_2\text{-CH}_2$  при 4.26–4.27 м.ч., *мультиплети етиленових протонів* при 5.36 і 5.51 м.ч. і *протонів двох ароматичних ядер* в області 7.93–8.57 м.ч. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр сполуки (Vб) характеризується *дублетом протонів групи*  $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$  при 2.87–2.88 м.ч., *дублетом протонів двох груп*  $\text{SO}_2\text{-CH}_2$  при 4.25–4.26 м.ч., *мультиплетами етиленових протонів* при 5.34 і 5.53 м.ч. і *протонів двох ароматичних ядер* в області 8.11–8.45 м.ч.

**Експериментальна частина.** Спектри ЯМР  $^1\text{H}$  знімали на спектрометрах Varian VXR-300, Varian Gemini-400, розчинники –  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  або  $\text{Me}_2\text{CO-d}_6$ .

*1-Арилсульфоніл-1,3-бутадієни (Ia-л).* До розчину 0.05 моль відповідного 1-арилсульфоніл-4-хлоро-2-бутену в 130 мл бензену додавали невеликими порціями розчин 6.9 мл (0.05 моль) триетиламіну в 20 мл бензену. Реакційну суміш нагрівали з оберненим холодильником на водяній бані за температури 70–80 °С 3 год. Після охолодження відділяли осад гідрохлориду триетиламіну, відганяли за пониженого тиску бензен, а залишок перекристалізували. Сполуки (Ia-в) очищали кристалізацією із гексану, сполуки (Iг, Iе-з) – із суміші етанол-вода, 2:1, сполуки (Iк, л) – із суміші етанол-вода, 1:2, а сполуку (Iд) – із суміші етанол-вода, 1:1.

*Ангідриди 1-арилсульфоніл-1,4,5,6-тетрагідрофталевої кислоти (IIa-з).* Змішували 0.01 моль відповідного 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієну з 1 г (0.01 моль) свіжосублімованого малеїнового ангідриду і сплавили протягом шести годин. Після охолодження плав, який затвердів, відділяли і перекристалізували. Сполуку (IIa) очищали кристалізацією із бензену, а сполуки (IIб-г) – із льодяної оцтової кислоти.

*1-Арилсульфоніл-4-N,N-діалкіламіно-2-бутени (IIIa-ж).* До розчину 0.02 моль 1-арилсульфоніл-2-R-4-хлоро-2-бутену в 20 мл ацетону додавали невеликими порціями розчин 0.02 моль відповідного вторинного аміну в 5 мл ацетону. Реакційну суміш нагрівали з оберненим холодильником на водяній бані за температури 70–80 °С 1 год. Після охолодження виливали у 50 мл води і додавали натрій карбонат до слабколувної реакції. Речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і перекристалізували. Сполуку (IIIa) очищали кристалізацією із суміші етанол-вода, 2:1, сполуку (IIIб) – із суміші етанол-вода, 1:2, сполуки (IIIв, е) – із суміші етанол-вода, 1:1, а сполуки (IIIг, д, ж) – із води.

*1-Арилсульфоніл-2-бутен-4-оли (IVa-з).* До розчину 0.02 моль 4-заміщеного 1-арилсульфоніл-2-бутену в 30 мл ацетону додавали невеликими порціями розчин 1.12 г (0.02 моль) калій гідроксиду в 10 мл води. Реакційну суміш нагрівали до розчинення і залишали за кімнатної температури на 1 год, а потім виливали у 100 мл води. Речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і перекристалізували. Сполуки (IVa, г) очищали кристалізацією із суміші оцтова кислота-вода, 1:2, сполуку (IVб) – із суміші етанол-вода, 1:1, а сполуку (IVв) – із суміші етанол-вода, 1:2.

*біс-(1-Арилсульфоніл-2-бутен-4-іл)сульфіди (Va-д).* До розчину 0.02 моль 1-арилсульфоніл-2-R-4-хлоро-2-бутену в 40 мл ацетону додавали невеликими порціями розчин 2.4 г (0.01 моль)  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в 15 мл води. Реакційну суміш залишали за кімнатної температури на 1 год, а потім виливали у 100 мл води. Речовину, яка при цьому виділилась, відділяли і перекристалізували. Сполуки (Va, б, г, д) очищали кристалізацією із льодяної оцтової кислоти, а сполуку (Vв) – із суміші оцтова кислота-вода, 1:2.

**Висновок.** Дегідрохлоруванням 1-арилсульфоніл-4-хлоро-2-бутенів триетиламіном синтезовано 1-арилсульфоніл-1,3-бутадієни, а нуклеофільним заміщенням хлору в 1-арилсульфоніл-4-хлоро- і 1-арилсульфоніл-2-метил-4-хлоро-2-бутенах одержано сульфоніловмісні третинні жирно-ароматичні аміни, жирно-ароматичні спирти і сульфіді.

1. *Краткая химическая энциклопедия.* – М.: Изд. Советская энциклопедия, – 1965. – Т. IV. – 1182 с. 2. *Шамиурин А. А. Физико-химические основы органических ядохимикатов и регуляторов роста / А. А. Шамиурин, М. З. Кример.* – М.: Наука, – 1966. – 172 с. 3. *Найдан В. М. Анионарил-*

сульфонилювання деяких дієвих вуглеводородів / В. М. Найдан, Г. Д. Найдан, С. Г. Дроздова, В. М. Мусиенко // Журнал общей химии. – 1985. – Т. 55, № 2. – С. 391–395.

4. Найдан В. М. Диазореакции с непредельными соединениями. VIII. Взаимодействие 1,3-бутадиена и изопрена с ароматическими и жирно-ароматическими триазенами в присутствии оксида серы (IV) / В. М. Найдан, В. В. Смалуш // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74, № 9. – С. 1495–1497.

УДК 655.3.066:655.366

Н.В. Головацька

Українська академія друкарства,  
кафедра технології друкованих видань і пакувань

## ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРОХМАЛЬНИХ КЛЕЇВ

© Головацька Н.В., 2010

**Досліджено клейові композиції на основі різних крохмалів і показано їхній вплив на процес склеювання гофрокартону та якість готового продукту.**

**Glue compositions on the basis of different starches were investigated. Their effect on agglutination of corrugated cardboard and the quality of final product were shown.**

**Постановка проблеми.** Склеювання – технологічний процес утворення нероз’ємного з’єднання деталей за допомогою проміжного шару – адгезиву. В основі склеювання лежить явище адгезії (прилипання), яке забезпечує взаємодію різнорідних матеріалів з досягненням певного рівня міцності їх скріплення.

Аналізуючи різноманітні випадки неякісного склеювання, можна відзначити, що суспендійований крохмаль у складі клею не встигає клейстеризуватися. Це може відбуватися з двох причин: недостатня водоутримувальна здатність тієї частини клею, яку прийнято називати "носієм"; недостатня швидкість набрякання крохмальних зерен, що становлять суспендійовану частину крохмалю.

Важливо, щоб клей мав підвищену водоутримувальну здатність на початковій стадії, коли відбувається клейстеризація крохмалю (крохмальний клей клейстеризується за вмісту вологи в крохмальній суспензії не менше 60 %), і швидко досихав на другій стадії після склеювання, щоб не знижувати продуктивність роботи устаткування.

Склеювання шарів гофрокартону крохмальним клеєм відбувається у кілька етапів. На першому етапі відбувається нанесення на зволожений валик смужки клею. На другому етапі (рис. 1) клей зі зволоженого валика переноситься на гофру.

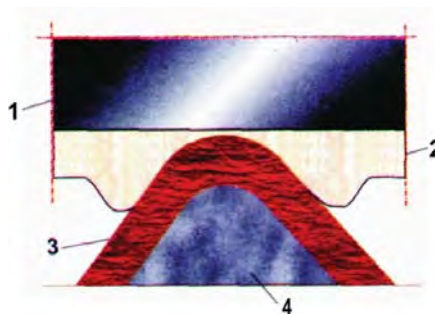


Рис. 1. Нанесення шару клею на гофру:

1 – валик; 2 – шар клею; 3 – флотинг; 4 – ребро гофрокартону