

Вплив продукту солюбілізації на різні види мікроорганізмів

Культура Мікроорганізмів	Діаметр зон затримки росту, мм					
	1	2	3	4	5	6
<u>Бактерії</u> St. Aureus	30,0	26,5	23,0	20,0	0	32,0
<u>Дріжджі</u> C. tenuis	21,5	19,5	16,0	14,0	0	26,0
E. coli	34,0	29,0	26,0	20,0	0	36,0

Висновки. Отримано нову серію водорозчинних препаратів етилтіосульфанілату та водорозчинні препарати метилтіосульфанілату. Проведено фізико-хімічні дослідження одержаних препаратів, які доводять наявність лікарського препарату в ядрі полімерної глобули. Можна зробити висновок про доцільність створення препарату з розчину полімеру концентрації не нижче ККМ. Мікробіологічний аналіз показав активність одержаних сполук. Звичайно, робота потребує подальших досліджень у виборі оптимальних умов солюбілізації (рН середовища, співвідношення фаз, вибір оптимальної концентрації вихідних розчинів тощо) з метою збереження та, можливо, підсилення протигрибкової та протибактеріальної активності препарату, зменшення його токсичності.

1. Zaichenco A.S., Voronov S.A., Kuzayev A.I., Shevchuk O.M., Vasiyev V.P., Control Orf Microstructure And Molecular Weight Distribution Of Carbon-Chain Heterofunctional Oligoperoxidic Curing Agent // J. Of Applied Polymer Science. – 1998. – Vol. 70. – P. 2449–2455. 2. Валуев Л.И., Валуева Т.А., Валуев И.Л., Платэ Н.А. Полимерные системы для контролируемого выделения биологически активных соединений // Успехи биологической химии. – 2003. – Т. 43. – С. 307–328. 3. А. с. 198538 СССР. Способ лечения грибковых заболеваний кожи “Эсуланом” / Б.Г. Болдырев, Л.Е. Колпакова, Г.М. Першин, С.Н. Милованова, Л.М. Пожарская, М.А. Королева (СССР) // Бюл. Изобрет. – 1967. – № 14. 4. Болдырев Б.Г., Колпакова Л.Е., Першин Г.М., Милованова С.Н., Пожарская Л.М. Эсулан – новое средство для лечения эпидермофитии стоп // Хим. фарм. журн. – 1968. – Т. 2. – № 4. – С. 12–16.

УДК 543.54+547.381.5+547.812

Н.М. Карп'як, Г.О. Маршалок, Й.Й. Ятчишин, М.Д. Федевич
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

СИНТЕЗ ДИМЕРУ α -БУТИЛАКРОЛЕЇНУ

© Карп'як Н.М., Маршалок Г.О., Ятчишин Й.Й., Федевич М.Д., 2005

Розглянуто методики синтезу димерів α -алкілакролеїнів. На основі кінетичних досліджень визначено оптимальні умови димеризації α -бутилакролеїну та встановлено фізико-хімічні характеристики його димеру.

The obtaining methods of α -alkylacrolein dimers were investigated. The most optimal conditions of α -buthylacrolein dimerization were selected on the basis of the kinetics investigations and physico-chemical characteristics of it dimer were determined.

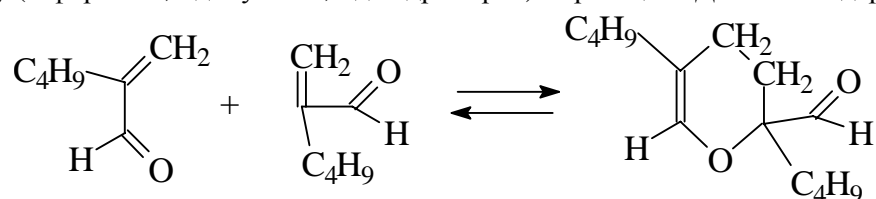
Постановка проблеми. Димери α -алкілакролеїнів належать до маловивченого класу хімічних сполук – піранів. Вони є цінними вихідними речовинами для синтезу барвників, пластифікаторів, поверхнево-активних речовин, фунгіцидів, інсектицидів, лікарських препаратів [1]. Крім

того, завдяки наявності у молекулі димерів двох реакційних центрів: подвійного С=C-зв'язку і альдегідної групи, вони є проміжними продуктами для синтезу широкого кола похідних димерів, які мають поліфункціональні властивості. Але відомості про цей клас обмежені тільки першими трьома членами гомологічного ряду акролеїну. Тому розробка оптимальних умов синтезу нового димеру цього ряду є важливим науковим і практичним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Димери α -алкілакролеїнів можна одержати за реакцією Дільса–Альдера [2], а також як побічні продукти при синтезі α -алкілакролеїнів внаслідок їх термічної димеризації під час виділення [3].

Автори робіт [4, 5] отримали димер акролеїну термічною димеризацією акролеїну під тиском у присутності інгібітора полімеризації гідрохінону за 160 °С протягом 4–5 год з виходом 40–50 %. Найкращий результат одержання димеру акролеїну подано у роботі [7], де за допомогою мікрохвильового опромінення протягом 5 хв вихід димеру становить 91 %. Димер α -метакролеїну був одержаний рядом авторів [8, 9] за різних умов з виходом 81–95 %. У роботі [10] подано термічну димеризацію α -етилакролеїну в автоклаві за 150 °С протягом 20 год з виходом димеру – 84 %. Відомості про методи синтезу димеру α -бутилакролеїну в літературі відсутні.

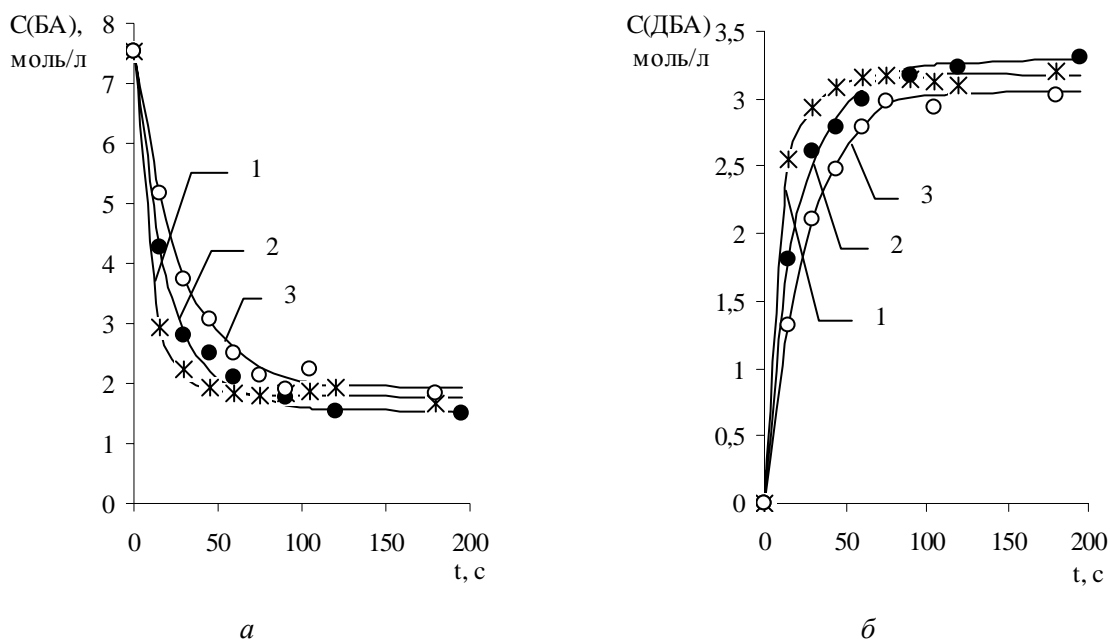
Мета роботи. Розроблення методики технологічно доступного процесу одержання димеру α -бутилакролеїну (2-форміл-2,5-дибутил-3,4-дигідро піран) за реакцією Дільса–Альдера:



Експериментальна частина. З метою встановлення оптимальних умов синтезу димеру α -бутилакролеїну вивчено вплив температури та часу на перебіг реакції димеризації α -бутилакролеїну. Дослідження кінетичних закономірностей процесу димеризації α -бутилакролеїну проводили у термостатонавих ампулах. У кожен скляну ампулу діаметром 0,5 мм і висотою 5–7 см поміщали 0,5 мл свіжоперегнаного, заправленого гідрохіноном альдегіду. Ампули продували азотом, запаювали, поміщали в термостат з силіконовим маслом, доведеним до певної температури. Через визначені проміжки часу ампули виймали і швидко охолоджували до кімнатної температури. Процес димеризації α -бутилакролеїну аналізували хроматографічно на приладі GCHF 18.3 з комп'ютерною реєстрацією (ІВМ РС-286) аналітичного сигналу. Детектор за теплопровідністю – ДТП, струм детектора – 140 мА, температура колонки 172 °С, детектора 200 °С, випарника 210 °С. Газ-носіє – водень з витратою 25 мл/хв, об'єм проби, введеної в хроматограф, становив 1 мкл. У цих температурних умовах одержано повне розділення речовин в ізотермічному режимі протягом 5 хвилин. Результати кінетичних досліджень зображено на рисунку.

Як бачимо з підвищенням температури вихід димеру зростає, але й швидше настає рівновага, через яку при наступному збільшенні часу реакції вихід димеру дещо зменшується внаслідок зворотної реакції – термолізу димеру, а також перебіг побічного процесу полімеризації. Найкращий результат було одержано за 190 °С, коли за 2 години вихід димеру в реакційній суміші досягав 80 %.

Балансовий синтез димеру α -бутилакролеїну проводили під тиском у реакторі у встановлених на основі кінетичних досліджень оптимальних умовах. Для цього використовували хроматографічно чистий α -бутилакролеїн, синтезований, як і перші три члени гомологічного ряду, за реакцією Манніха [11]. В автоклав об'ємом 100 мл завантажували 56,1 г (0,5 моль) α -бутилакролеїну, заправленого гідрохіноном (0,1 мас. %), продували азотом, закривали, поміщали в термостат з силіконовим маслом і витримували за температури 190 °С протягом 2 годин. Після відгонки одержували 44,9 г димеру (табл. 1) з виходом 80 %.



Криві витрати α -бутилакролеїну (БА) (а) і утворення його димеру (ДБА) (б) при температурах: 1 – 210 °С; 2 – 190 °С; 3 – 180 °С

Таблиця 1

Балансовий синтез димеру α -бутилакролеїну в оптимальних умовах (t=190 °С, час реакції – 2 год, гідрохінон; інертна атмосфера)

Взято		Отримано		
Назва речовини	Маса, г	Назва продукту	Маса, г	Вихід димеру, мас. %
α -бутилакролеїн	56,1	димер α -бутилакролеїну	44,9	80
		непрореагований α -бутилакролеїн	11,2	20
Всього	56,1	Всього	56,1	100

Димер α -бутилакролеїну безбарвна прозора з приємним запахом рідина, фізико-хімічні характеристики якого наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики димеру α -бутилакролеїну

Брутто формула	Молярна маса, г/моль	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/7 \text{ мм рт. ст.}$	n_D^{20}	$d_4^{20}, \text{г/см}^3$	$M_{\text{R}_D}, \text{см}^3/\text{моль}$		Елементний аналіз			
					знайдено	обчислено	знайдено		обчислено	
							С, %	Н, %	С, %	Н, %
$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$	224,34	132–133	1,4624	0,9325	66,34	66,96	74,89	10,87	74,95	10,78

Для підтвердження структури димеру, були записані ІЧ-спектри у вигляді крапельного шару між пластинами КВг в діапазоні 4000–400 см^{-1} на приладі Specord M-80. У спектрі є смуги поглинання, характерні для сполук, до яких входять такі функціональні групи: альдегідна – ν валентні 2720, 2660, 1744 1328, см^{-1} ; ν валентні і δ деформаційні коливання -CH і -CH₂ груп 2952, 2850; 1460, 1376, 1216, 1256 см^{-1} ; смуги поглинання при 1084, 1164, 1048 см^{-1} були віднесені до

коливань піранового кільця -C-O-C-; ν валентні 1668 cm^{-1} відповідають C=C в кільці, а δ деформаційні $852, 760\text{ cm}^{-1}$ -CH в кільці.

1. Бельский М.Ф. Гетероциклы в органическом синтезе. – К.: Техніка, 1970. – С. 246–254.
2. Онищенко А.С. Диеновий синтез. – М., 1963.
3. Общая органическая химия / Под ред. С.В. Яроцкого. – М.: Химия, 1982. – Т. 2 – С. 543–545.
4. Shulz H., Wagner H. *Synthesis and Umwandlungsprodukte des Acroleins* // *Angew. Chem.* – 1950. – Vol. 62. – 5. – P. 105–132.
5. Crombie L., Gold J., Happer S.H., Stoker B.J. // *J. Chem.Soc.* – 1956. – P. 136.
6. Shiraishi T., Ichimura K., Haga T. // *C.A.* – 1975. – Vol. 82. – 156072d.
7. Hsind-Pand, Shui-Tein Chen and Kung-Tsung Wang. *Microwave Induced of 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-Carboxaldehyde: A Versatile Linker for Solid Phase Combinatorial Library* // *J. Chinese Chem. Soc.* – 1997. – Vol. 44. – P. 597–600.
8. Stoner G.G., MsNulty J.S. *Methacrylaldehyde Dimer. Derivatives through the Cannizzaro Reaction* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1950. – Vol. 72. – P. 1531.
9. Кошель Г.Н., Фарберов М.И. Некоторые синтезы на основе метакролеина // *Изв. высш. учеб. зав. СССР. Химия и хим.технология.* – 1964. – № 4. – С. 110–112.
10. Сапрыгина В.Н., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. Синтезы на основе 2-этилакролеина // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1986. – Т. 29. – № 11. – С. 110–112.
11. Сеньків В.М., Маршалок Г.О., Ятчишин Й.Й., Федевич М.Д. Синтез алкіл акролейнів // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”.* – 2000. – № 414. – С. 135–138.

УДК 614.841

Г.І. Єлагін, М.М. Братичак*

Черкаський інститут пожежної безпеки імені Героїв Чорнобиля,
*Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

МЕЖІ ПОШИРЕННЯ ПОЛУМ'Я І ТЕМПЕРАТУРИ СПАЛАХУ ТРЕТИННИХ ЕТЕРІВ ГЛІЦИДОЛУ ТА ЇХ ПЕРОКСИДНИХ АНАЛОГІВ

© Єлагін Г.І., Братичак М.М., 2005

Обговорюється вплив “зайвого” (пероксидного) кисню на пожежонебезпечність третинних пероксизаміщених етерів гліцидолу.

The influence “superfluous” (peroxydic) oxygen on fire danger of peroxysubstituted tertiary glycydyl's ethers is discussed.

Постановка проблеми. Синтезовані у 1970 році α -пероксизаміщені аналоги етерів гліцидолу – первинно-третинні діалкілперокси [1] викликали жвавий інтерес хіміків-дослідників як перспективні та доступні ініціатори процесів вільно радикальної полімеризації. У їх присутності можна отримувати телехельні алкілперокси- або епоксизаміщені високомолекулярні сполуки [2–4], а також підвищувати октанове число дизельного пального [5]. При використанні таких сполук виникають питання безпечності як їх одержання, так і застосування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Найбільш поширеними та наочними показниками ступеню вибухо- і пожежонебезпечності горючих рідин є верхня і нижня концентраційні межі поширення полум'я (ВКМПП та НКМПП, та верхня і нижня температурні межі (ВТМПП та НТМПП) [6, 7]. Тому не завжди можна проводити пряму кореляцію між цими показниками і вибухо- та пожежонебезпечністю горючих рідин. Органічні пероксидні сполуки у багатьох випадках мають температуру термічного розкладу, нижчу, ніж НТМПП, або температуру спалаху. Важливим та актуальним є питання порівняння пожежонебезпечності для непероксидних етерів гліцидолу та їх пероксидних аналогів. Перші з них розкладаються лише за температур, які