Анализ термомеханических кривых указывает на уменьшение теплостойкости полинафтилимидов в зависимости от остатка диангидрида в ряду = O, = CCI_2, = H_2.

Менее отчетливо проявляется влияние на теплостойкость остатков ароматических диаминов. Только при сопоставлении термомеханических кривых полинафтилимидов, полученных на основе 3,3' - диамино-4.4' - дихлорбензофенона, 3,3' – диамино - 4,4' - дихлордифениламина и 1,1 - дихлор-2,2' - бис (3-амино – 4 - хлорфенил) этилена отчетливо проявляется меньшая теплостойкость системы, содержащий 1,1 - дихлорэтиленовую группу.

Анализ данных по огнестойкости синтезированных полинафтилимидов показал, что введение атома хлора в ароматические ядра приводит к значительно большему увеличению кислородного индекса (КИ), нежели использование систем с 1,l - дихлорэтиленовыми «мостиковыми» группами.

Оптимальной чертой полинафтилимидов на основе 3,3' – диамино - 4,4' - дихлорариленов является хорошая растворимость их в органических растворителях (табл.1), особенно характерная для систем, содержащих 1,1 - дихлорэтиленовые группы.

Высокая растворимость этих систем на наш взгляд определяется сочетанием таких факторов, как:

1. асимметричное строение макромолекулярных цепей, содержащих м-фениленовые фрагменты;
2. наличие в полимерах объемистых заместителей - атомов хлора;
3. объемность «шарнирных» группировок - 1,1-дихлорэтиленовых фрагментов;
4. мягкие условия синтеза полинафтилимидов, получаемых каталитической полициклогидратацией.

Синтезированные полинафтилимиды характеризуются сравнительно невысокими вязкостными характеристиками (0,39 - 0,49 дл/г) (таблица 1). Вероятно, это объясняется пониженной нуклеофильностью исходных диаминов, связанной с:

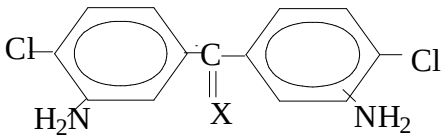
1. электроноакцепторным характером «мостиковых»-карбонильной и 1,1-дихлорэтиленовых группировок;
2. электроакцепторным характером атома хлора, находящихся в 0-положениях к аминогруппам;
3. экранированием аминогрупп хлорными 0-заместителями.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ 3,3' – ДИАМИНО-4,4' - ДИХЛОРАРИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ

Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Русанов А.Л.
Кабардино-Балкарская сельскохозяйственная академия, Нальчик
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

С целью снижения симметричности построения молекулярных цепей и введение в них заместителей, способных сообщить полимерам улучшенную растворимость, в качестве исходных мономеров для получения полигетероариленов было решено синтезировать ряд 3,3' – диамино - 4,4' - дихлорариленов. Некоторые характеристики полученных 3,3' – диамино - 4,4' - дихлорариленов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые характеристики 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов общей формулы:



X	Т пл.,C^0	Брутто - формула	Элементный анализ Вычислено /Найдено, %				Выход %
			C	H	N	C1	
$=CCl_2$	416-418	$C_{14}H_{10}N_2CL_4$	48,31 / 49,12	2,89 / 2,68	8,05 / 8,05	40,70 / 41,41	53
=0	437-438	$C_{13}H_{10}N_2Ocl_2$	55,53 / 55,21	3,58 / 3,50	9,96 / 9,45	25,22 / 26,02	57
$-CH_2-$	369,5-371,5	$C_{13}H_{12}N_2CL_2$	58,44 / 58,63	4,52 / 4,61	10,48 / 10,63	26,54 / 25,77	63

Диамины такого типа было получено на основе ДДТ - продукта конденсации хлораля с хлорбензолом. В результате нитрования ДДТ был получен 1,1,1-трихлор-2,2-ди (3-нитро-4-хлорфенил) этан, дегидрохлорированием которого был получен 1,1-дихлор-2,2-ди (3-нитро-4-хлорфенил) этилен, восстановленный далее до 1,1-дихлор-2,2-ди (3-амино-4хлорфснил) этилена.

Строение промежуточных и конечного продуктов было подтверждено данными элементного (табл. 1) и ИК-спектрального анализов.

Так, в ИК-спектре 1,1,1-трихлор-2,2 - ди (4 - хлорфенил) этана содержатся максимумы поглощения в областях 750-657 см $^{-1}$, характерные для связей С - CI алиф. Трихлорметильной группировки, а также в области 840 см $^{-1}$, приписываемый связи $C_{ар}$ – CI. Нитрование этого соединения сопровождалось появ-

лением в ИК - спектре максимумов поглощения, характерных для нитрогрупп, а также сдвигом максимумов поглощения, характерных для трихлорметильной и C_{ap} - CI - группировок в области 785 и 885 см $^{-1}$ соответственно. Дегидрохлорирование 1,1,1 - трихлор - 2,2 - ди (3-нитро - 4 - хлорфенил) этана сопровождалось исчезновением максимумов поглощения, характерных для трихлорметильных групп и появлением максимумов поглощения в областях 840 и 980 см $^{-1}$, относящихся к 1,1 - дихлорэтиленовым группировкам в нитросодержащих продуктах. Восстановление 1.1- дихлор - 2,2 - ди (3 - нитро - 4 -хлорфенил) этилена в 1,1 - дихлор - 2,2 - ди (3 -амино-4-хлорфенил) этилен сопровождалось исчезновением максимумов поглощения, характерных для нитрогрупп и появлением максимумов поглощения в областях 3400, 3320 и 3230 см $^{-1}$, а также 1615 см $^{-1}$, характерных для валентных и деформационных колебаний N-H в первичных аминах.

Далее для синтеза 3,3^1 - диамино - 4,4^1 - дихлорбензофенона и 3,3^1 - диамино - 4,4' - дихлордифенилметана был использован 1,1-дихлор -2,2-ди (4-хлорфснил) этилен.

Действием на 1,1 - дихлор -2,2 - ди (4-хлорфенил) этилен азотной кислоты при температуре 95-98 ^{0}C был получен 3,3'-динитро –4,4^1-дихлорбензофенон.

Условия каталитического восстановления 3,3^1-динитро -4,4^1-дихлорбензофенона и 3,3^1-диамино - 4,4^1-дихлорбензофенона до 3,3^1 диамино -4,4^1 - дихлордифенилметана выбраны на основе анализа данных по восстановлению бензофенона в дифенилметан.

Более удачным оказался метод синтеза 3,3^1 диамино -4,4^1 -дихлордифенилметана с использованием реакции Кинжера-Вольфа по модификации Хуанг - Минлона, т.е. смесью гидразин-гидрата и гидроксида калия в диэтиленгликоле при 200 °C в течение 0,5 часа. Попытки каталитического восстановления 3,3^1 - динитро -4,4^1--..дихлорбензофенона и 3,3^1 диамино - 4,4^1-дихлорбензофенона водородом над Ni/Ренея в жестких условиях не привели к успеху: возможно, это объясняется отравлением катализатора восстановления хлорсодержащими соединениями.

Строение полученных таким образом 3,3^1-диамино -4.4^1-дихлорбензофенона и 3,3^1-диамино -4.4 -дихлордифенилметана подтверждены данными элементного (табл.1) и ИК - спектрального анализов.

АНАЛИЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМИНОТИОЛОВ МЕТОДАМИ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА И ОФ ВЭЖХ С ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ И ПРЯМОЙ УФ-ДЕТЕКЦИЕЙ

1 Мельников И.О., [2] Назимов И.В., [1] Глубоков Ю.М.
[1] Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
[2] Институт биоорганической химии имени М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова

Количественное определение содержания низкомолекулярных аминотиолов с каждым годом становится все более актуальным. Это обусловлено тем, что некоторые из них являются молекулярными (биологическими) маркерами целого ряда заболеваний. По содержанию гомоцистеина в крови определяют тяжесть заболеваний нервной системы, а также инфаркт, инсульт, диабет и др. Общепринятыми методами анализа данного класса соединений являются высокоэффективная жидкостная и газовая хроматография, капиллярный электрофорез. Однако определение аминотиолов в образцах биологического происхождения с применением данных методов сопряжено с целым рядом трудностей, что связано в значительной мере с сложным составом анализируемой смеси и низким содержанием (10-100 нм/мл) определяемых компонентов. Обычно для идентификации аминотиолов применяют фотометрический, флуориметрический и масс - спектрометрический и электрохимический, способы детекции. Каждый из них имеет определенные недостатки и в этой связи ограниченное применение. Электрохимический способ имеет плохую воспроизводимость, масс - спектрометрический способ крайне дорог, фотометрический и флуориметрический способ требует предварительной модификации аминотиолов. Цель выполненной работы заключалась в разработке максимально эффективного и хорошо воспроизводимого метода анализа, отличающегося быстротой выполнения и экономичностью.

Нами проведен анализ модельных растворов содержащих одновременно цистеин, гомоцистеин и глутатион методом ОФ ВЭЖХ с прямой УФ и флуоресцентной детекцией. Найдены оптимальные условия, включая систему элюентов, позволяющие провести полное разделение определяемых компонентов и возможность количественной оценки концентраций в указанном выше диапазоне. В зависимости от определяемой концентрации воспроизводимость анализа по площади пика составляет 0,8-4,3%, а по времени удерживания - 0,1-2,1%. Время анализа – 20 мин. Оптимизирована стадия дериватизации аминотиолов. В качестве флуоресцентной метки использовали монобромбиман. Изучена зависимость выхода реакции дериватизации от pH реакционного объема. Показано, что чувствительность флуресцентной детекции на порядок превышает чувствительность прямой УФ. Предел чувствительности детектирования по флуоресценции составил ≈ 1-2,5 нм/мл, что позволяет определить патологию пониженного содержания гомоцистеина в крови. Каждое из исследуемых соединений выделено из смеси и охарактеризовано масс - спектрометрически.

Параллельно проводили разделение и идентификацию аминотиолов в модельных образцах методом капиллярного электорофореза с прямым УФ детектированием. В качестве метки также использовали монобромбиман (λ_{max} = 234, 250 нм). Проведено полное разделение смесей содержащих цистеин, гомоцистеин и глутатион. Разделение методом мицеллярной электрокинетической хроматографии дает значительно лучшие результаты, чем метод классического зонального электрофореза. Лучшие результаты достигнуты при исползовании боратных буферных растворах (pH 10,5). В качестве детергента служил додецилсульфат натрия. Предел чувствительности детекции по погло-