

С. Р. СЕРГИЕНКО, Ю. А. БЕДОВ и Л. В. РАТНИКОВА

О ЗАВИСИМОСТИ СКЛОННОСТИ К СТЕКЛООБРАЗОВАНИЮ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ В РЯДУ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МОРФОЛИНА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 7 XII 1954)

Исследование зависимости свойств органических соединений от их химического состава и структуры требует всестороннего изучения органических соединений с применением комплекса физических и физико-химических методов.

Одним из интересных свойств некоторых органических соединений, имеющих большое практическое значение, является склонность их при сильном охлаждении переходить в твердое стеклообразное состояние без образования кристаллов.

Вначале высказывалось предположение, что переход вещества в стеклообразное состояние характерен только для смеси веществ например для смесей углеводов, входящих в состав нефтепродуктов, для которых обычно определяется температура застывания (потери подвижности при стандартных условиях). Известны также примеры, когда органические соединения, хорошо кристаллизующиеся в индивидуальном состоянии, теряют склонность к образованию кристаллов, находясь в смесях. Так, например, смесь изомерных ксилидинов (технический ксилидин) при охлаждении до -70° переходит в стеклообразное состояние, хотя каждый из изомеров ксилидина образует кристаллы с определенной температурой плавления. Однако по мере накопления опытных данных выяснилось, что имеются и индивидуальные органические соединения, переходящие при охлаждении в стеклообразную массу, минуя кристаллическое состояние.

Можно высказать предположение, что для веществ, у которых наблюдается явление стеклования, температура кристаллизации лежит в области больших вязкостей, что препятствует нормальному развитию процесса кристаллизации. Вследствие этого скорость образования кристаллов настолько низка, что при обычных условиях опыта образование кристаллов зафиксировать не удастся. Возможно, что и в тех случаях, когда кристаллизацию не удастся пока обнаружить, имеет место лишь сильное снижение скорости кристаллизации, а не полное отсутствие ее.

Часто склонность к «стеклованию» проявляется у углеводов. А. Д. Петров с сотр. ⁽¹⁾ отмечают, что имеются некоторые закономерности, характеризующие зависимость этого свойства от строения углеводов с открытой цепью. Наибольшей склонностью к переходу в стеклообразное состояние обладают углеводороды с разветвленной структурой молекулы, которую он условно называет «Т-образной», как, например, 5-бутилнонан. В литературе можно встретить и другие отдельные указания на явление стеклообразования у разветвленных углеводов с от-

крытой цепью (2-5) *. Значительно реже в литературе встречаются указания на явления стеклообразования у углеводов, содержащих циклические структуры (6-8).

С явлением стеклообразования при низких температурах нам пришлось столкнуться при исследовании свойств производных морфолина (эфиры оксиэтил- и оксиметилморфолина), а также виниловых эфиров оксиэтилпиперидина и диэтилэтанолamina.

Для сопоставления влияния отдельных структурных элементов на свойства молекулы было проведено определение температур замерзания моноэтаноламина, морфолина и оксиэтилморфолина. Структура и свойства исследованных соединений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Структурная формула	Т-ра замерзания в °С	Примечания
Морфолин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-4,9	Кристаллизация
Оксиэтилморфолин	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NCH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-1,6	Кристаллизация
Этиловый эфир оксиэтилморфолина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-100	Стеклообразование
Виниловый эфир оксиэтилморфолина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-95	Стеклообразование
Пропиловый эфир оксиэтилморфолина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-96	Стеклообразование
Аллиловый эфир оксиэтилморфолина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NCH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-103	Стеклообразование
Этиловый эфир оксиметилморфолина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-27,6	Кристаллизация
Пропиловый эфир оксиметилморфолина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-56,0	Кристаллизация
Аллиловый эфир оксиметилморфолина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-45,5	Кристаллизация
Виниловый эфир оксиэтилпиперидина	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	-95	Стеклообразование
Виниловый эфир диэтилэтанолamina	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-100	Стеклообразование
Этанолamin	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	-60	Кристаллизация

Как видно из приведенных в таблице данных, все соединения, способные к переходу в стеклообразное состояние, обладают общими элементами структуры. Таким общим элементом структуры в ряду рассматриваемых здесь соединений является группировка $\text{>NCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$, где R — углеводородный радикал $\text{C}_1 - \text{C}_3$. Наличие или отсутствие в углеводородном радикале двойной связи не играет роли, так же как и структура радикалов, связанных с азотом. Для выяснения влияния отдельных элементов структуры молекулы, как уже указывалось выше, было проведено

* Приведенными ссылками не исчерпываются известные в литературе примеры «стеклюющихся» углеводов. Материалы по этому вопросу можно найти в работах (1, 9).

определение температуры замерзания морфолина. Он хорошо кристаллизуется при сравнительно высокой температуре ($-4,9^{\circ}$). Точно так же и оксиэтилморфолин, имеющий в своем составе группировку, указанную выше, кристаллизуется при $-1,6^{\circ}$. Из этого можно сделать вывод, что основную роль играет замещение водорода гидроксила, а не замещение по азоту. Интересно отметить, что хотя моноэтаноламин кристаллизуется при значительно более низкой температуре (-60°), его эфиры, так же как и эфиры оксиэтилморфолина, переходят в стеклообразное состояние.

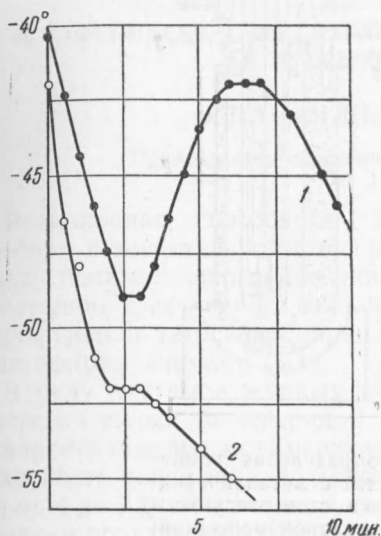


Рис. 1. Кривые охлаждения. 1 — аллиловый эфир оксиметилморфолина; 2 — пропиловый эфир оксиметилморфолина

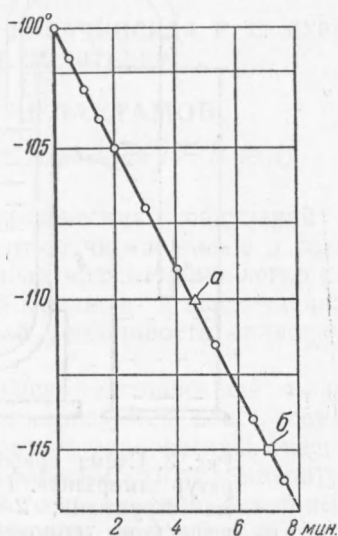


Рис. 2. Кривая охлаждения винилового эфира диэтилэтанолamina. а — температура застывания; б — температура стеклования

Для выяснения влияния взаимного расположения атомов кислорода и азота на способность вещества переходить в стеклообразное состояние было произведено определение температур замерзания эфиров оксиметилморфолина, изомерных эфирам оксиэтилморфолина. Все эти эфиры хорошо кристаллизуются, давая обычные для кристаллизующихся веществ кривые охлаждения (см. рис. 1). Из факта кристаллизации веществ, имеющих одинаковый элементарный состав и молекулярный вес с веществами, переходящими в стеклообразное состояние, следует основной вывод, что структурный элемент $\text{>NCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ является ответственным за склонность эфиров оксиэтилморфолина к стеклованию при глубоком охлаждении их.

Определение температур замерзания производилось в криостате, изготовленном из сосуда Дьюара (рис. 3). Охлаждение достигалось путем периодической подачи жидкого азота. Перемешивание производилось при помощи магнитной мешалки вертикального типа.

В случае кристаллизующихся веществ после переохлаждения наступал на короткое время подъем температуры, а затем температура некоторое время удерживалась на одном уровне, образуя площадку на кривой, после чего начиналось постепенное понижение ее (рис. 1). Площадка на кривой и соответствует температуре кристаллизации. У веществ, переходивших в стеклообразное состояние, в аналогичных условиях происходил плавный спад температуры, и никакой площадки на кривой обнаружить не удастся (рис. 2). Прямая линия на рис. 2 характеризует охлаждаемость прибора во времени, и наклон ее зависит от переохлаждения, дости-

гаемого подачей жидкого азота. Все остальные стеклующиеся вещества дают при охлаждении аналогичные прямые линии.

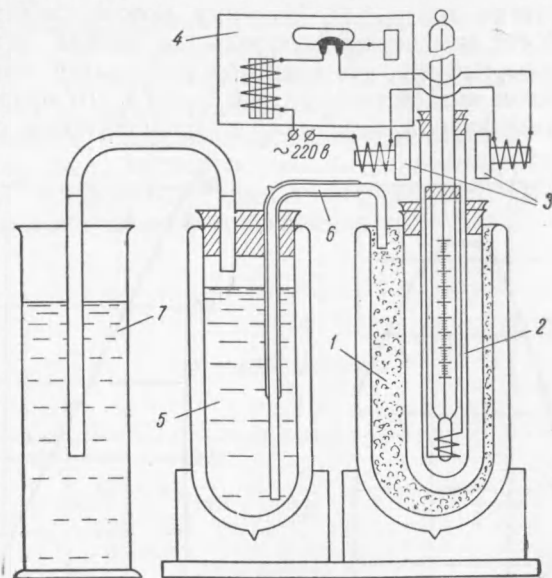


Рис. 3. Схема прибора для определения температур замерзания. 1 — криостат с металлическими стружками; 2 — пробирка с исследуемым веществом, термометром и магнитной мешалкой; 3 — электромагнит магнитной мешалки; 4 — реле-прерыватель; 5 — сосуд Дьюара с жидким азотом; 6 — сифон с вакуумной рубашкой; 7 — маностат

Все исследованные соединения синтезировались нами по известным методикам. О чистоте веществ судили по константам и по величинам найденных молекулярных рефракций и парачоров. Для всех описанных соединений были определены хорошо согласующиеся с литературными данными константы (¹³).

Поступило
19 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров, Химия моторных топлив, Изв. АН СССР, М., 1953, стр. 257—261.
- ² A. F. Forziati, A. R. Glasgow et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 129 (1946).
- ³ F. C. Whitmore, H. A. Southgate, J. Am. Chem. Soc., 60, 2571 (1938).
- ⁴ A. L. Henne, H. Chanan, A. Turk, J. Am. Chem. Soc., 66, 393 (1944).
- ⁵ A. W. Francis, Ind. and Eng. Chem., Ind. Ed., 33, 554 (1941).
- ⁶ G. Crane, C. E. Boord, A. L. Henne, J. Am. Chem. Soc., 67, 1237 (1945).
- ⁷ S. F. Birch, R. Dean et al., J. Am. Chem. Soc., 71, 1361 (1949).
- ⁸ C. E. Boord, A. L. Henne et al., Ind. and Eng. Chem., Ind. Ed., 41, 609 (1949).
- ⁹ Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М.—Л., 1953.
- ¹⁰ Ю. А. Бедов, С. Р. Сергиенко, ДАН, 98, № 2, 219 (1954).