

SYNTHESIS OF TRIAZINYL-ARYLSULFOHYDRAZINES

V. V. DOVLATIAN, N. Kh. KHACHATRIAN and T. A. GOMKTSIAN

The interaction of β -methylhydrazino-5-triazines with arylsulfo-glycyl- and arylsulfochlorides leads to the formation of α -methyl- β -aryl-sulfoglycyl- and α -methyl- β -arylsulfohydrazino-5-triazines correspondingly. The latter with methylchloroformate gives α -methyl- β , β -(carbomethoxy, arylsulfo)hydrazino-5-triazines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 7990117 (1979). Яп.—С. А. 1980, в. 92, 41570.
2. Пат. 4127405 (1978). США/Ford J. M.—С. А. 1979, в. 90, 104022.
3. Мельников Н. Н., Новожилов К. А., Белан С. Р., Пылова Т. Н.—Справочник по пестицидам. М., Химия, 1986, с. 118.
4. Мельников Н. Н.—Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 328.
5. Пат. 789445 (1957). Брит.—С. А. 1958, в. 52, 13790.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 357—365 (1988 г.)

УДК 541.64 : 542.944

ИССЛЕДОВАНИЕ БРОМИРОВАНИЯ БУТАДИЕННИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ. I.

В. А. ПЕТРОСЯН, С. А. ГРИГОРЯН, А. В. МУШЕГЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

ОНИЛКП МЛП Арм.ССР при ПКО им. Ст. Шаумяна, Ереван

Поступило 28 II 1987

На основе ИКС и ПМР исследований установлено, что прямое бромирование бутадиеновых звеньев нитрильных каучуков в среде диметилформамида сопровождается образованием бромиммониевых группировок, которые при нагревании выше 100° выделяют ДМФА. Продукты бромирования идентифицированы с использованием модельных соединений. Рассчитаны молярные составы модифицированных продуктов. Предложены пути целенаправленной модификации нитрильных каучуков марок СКН-26 и СКН-40 в процессе их бромирования в среде апротонного растворителя—диметилформамида.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

Известный ранее процесс галоидирования нитрильных каучуков проводился гетерогенно, в течение нескольких суток и приводил к неоднородному, а в случае бромирования—также к нерастворимому продукту [1]. Применение диметилформамида (ДМФА) в качестве растворителя позволило вести бромирование в гомогенной среде, резко сократить время проведения и расширить температурный интервал реакции; обеспечило также получение однородного и стабильного продукта с заданным содержанием галогена [2].

Экспериментальная часть

Объектами исследований служили пластифицированные на механических вальцах бутадиеннитрильные каучуки, содержащие 40,01 мол. % (марки СКН-40) и 26,7 мол. % (марки СКН-26) акрилонитрила со среднечисловой молекулярной массой (по светорассеянию) $6,04 \cdot 10^5$ и $6,31 \cdot 10^5$, соответственно. Исходная концентрация каучуков в ДМФА составила 3 масс. %.

Бромирование проводилось 25% раствором брома в ДМФА в течение 2 ч.

Диметилформамид очищался согласно [3] с последующей многократной перегонкой под вакуумом до получения значения удельной проводности не более $\rho = 6,6 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Продукты реакции осаждались абсолютным диэтиловым эфиром, промывались несколько раз осадителем до исчезновения следов брома, сушились под вакуумом при 40° до постоянной массы. Термообработка продуктов бромирования проводилась в атмосфере азота при $100\text{--}105^\circ$ в течение 2 ч. Термообработанные продукты экстрагировались хлороформом при комнатной температуре 15—20 мин, обрабатывались сухим диэтиловым эфиром и сушились под вакуумом при 40° до постоянной массы.

Абсолютирование диэтилового эфира, гептана и гексана проводилось согласно [4].

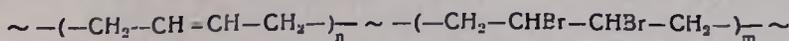
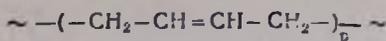
ИК спектры сняты на приборах UR-20 и «SPECORD» в виде пленки, в растворе хлористого метилена и вазелиновом масле в виде пасты.

Спектры ПМР снимались на спектрометре «TESLA BS-497» (100 МГц) в ацетоне— g^b при 27° . Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ГМДС.

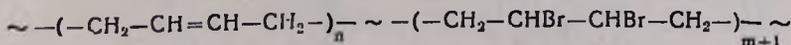
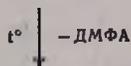
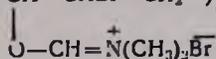
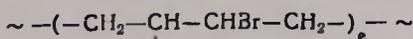
ГЖХ проводилась на хроматографе ЛХМ-8 МД, детектор—катарометр, колонка $200 \times 0,3 \text{ см}$ (сталь), носитель—ПЭГА-10% на диатомитовом кирпиче, т. колонки $140\text{--}160^\circ$, газ-носитель—Не, 60 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что прямое бромирование двойных связей бутадиеновых звеньев макромолекул нитрильных каучуков, аналогично галоидированию олефинов в среде ДМФА [5], сопровождается сопряженным присоединением брома к двойным связям с участием ДМФА. При этом в макромолекулах образуются бромиммониевые группировки, которые при нагревании полученного продукта выше 100° выделяют ДМФА. Ниже приводится схема превращений, где пропущены элементарные звенья акрилонитрила, не участвующие в реакциях.



I



II

где $P = n + m + 1 = 73,3$ (для СКН-26) или 60 (для СКН-40) и показывает количество бутадиеновых звеньев в сегменте исходного сополимера, состоящего из 100 звеньев.

Иммониевые группировки, как известно [5], очень реакционно-способны, поэтому продукт I был выделен из реакционной смеси в «нейтральный» по отношению к иммониевым группам осадитель—абсолютированный диэтиловый эфир, гептан или гексан.

Идентификация выделенного ДМФА, согласно приведенной схеме, проводилась методом ГЖХ, сравнением искусственных смесей CHCl_3 -ДМФА различных соотношений с жидкими смесями, полученными экстрагированием хлороформом продуктов I, и реакционных смесей получения продуктов II. Экстрагирование продуктов I хлороформом при комнатной температуре показывает отсутствие ДМФА, тогда как экстракты реакционных смесей получения продуктов II содержат, кроме CHCl_3 , также ДМФА, количество которого равно потерям массы продуктов I при превращении в продукт II (табл. 3 и 4).

Для идентификации модифицированных бутадиеновых звеньев нитрильных каучуков исследовались ИК спектры продуктов I, полученных бромированием СКН-40 при различных температурах, продуктов II, полученных термообработкой соответствующих продуктов I, и для сравнения—спектры СКН-40 (рис. 1) и синтезированного согласно [5] модельного соединения—N,N-диметил(2-бром-1-фенилэтокси)метилениммонийбромида (рис. 2). В ИК спектрах продуктов I, полученных в интервале $-10 \div +60^\circ$ (рис. 1 б, в, г, д), в отличие от спектра исходного каучука (рис. 1а) имеются поглощения в областях 560, 1170, 2445 и 2785 см^{-1} , которые приписываются колебаниям $\text{C}-\text{Br}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}=\overset{+}{\text{N}} <$ и $\text{HC}=\text{N}$, соответственно [6]. Аналогичные поглощения имеются также в ИК спектрах модельного соединения (рис. 2), что позволяет сделать вывод об образовании бромиммониевых группировок в макромолекулах нитрильных каучуков в процессе их бромирования в ДМФА. В ИК спектрах бромированных продуктов с повышением температуры их получения (рис. 1 б, в, г, д) наблюдается снижение относительной интенсивности поглощений в областях 930, 975, 1170,

2445 и 2785 см^{-1} . При этом усиливается интенсивность поглощений в области 560 см^{-1} . Это свидетельствует о том, что повышение температуры приводит к углублению превращения бутадиеновых звеньев, уменьшению в макромолекулах содержания звеньев с бромиммониевыми группами и соответственно увеличению общего количества бромированных бутадиеновых звеньев.

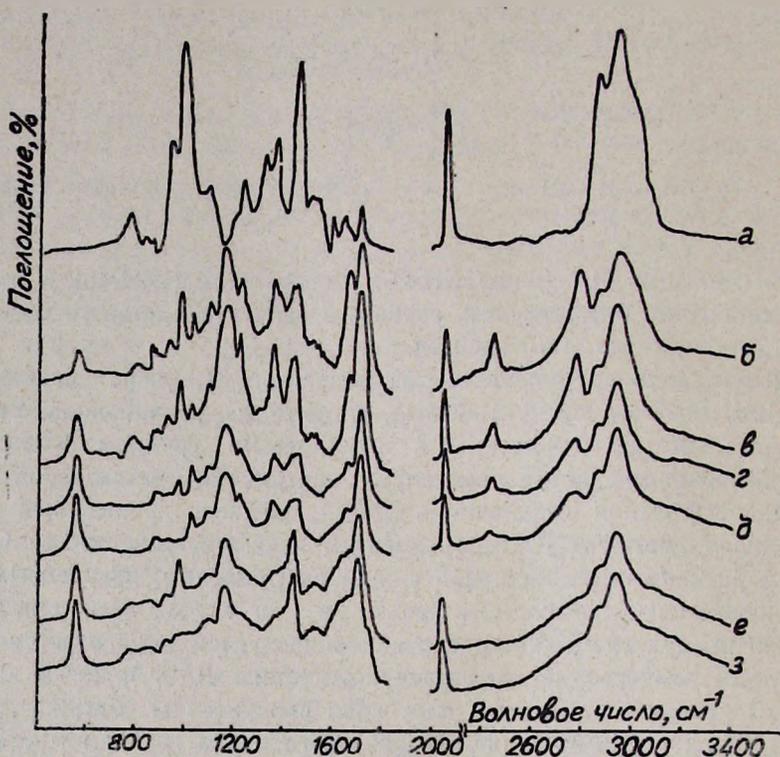
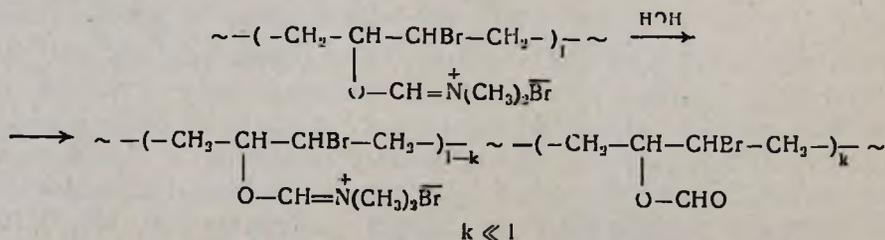


Рис. 1. Инфракрасные спектры СКН-40 (а), бромированных при -10 (б), 0 (в), 40 (г), 60° (д) СКН-4) и продуктов II, полученных термообработкой бромированных при 0 (е) и 60° (з) СКН-40.]

Как и следовало ожидать, в ИК спектрах продуктов II отсутствуют поглощения в областях 2445 и 2785 см^{-1} , характерных для иммониевых групп. Иммониевые группировки очень реакционноспособны и в присутствии воды легко превращаются в формильные [5]. Хотя бромирование проводилось в безводных условиях с использованием обезвоженных реактивов, однако полностью избежать превращения иммониевых групп в формильные не удастся.



Для образования 1 мол. % звеньев с формильными группами в условиях проведения реакции бромирования достаточно присутствия всего 0,01% H_2O . Однако известно, что даже незначительное присутствие формильных групп в макромолекулах ($k \ll 1$) обеспечивает сильные поглощения в их ИК спектрах в области $1720-1740\text{ см}^{-1}$ [6]. В ИК спектрах продуктов I и II, а также модельного соединения $-C_6H_5-CH[OCH=N(CH_3)_2Br]CH_2Br$, снятого в CH_2Cl_2 , также имеются сильные поглощения в области 1725 см^{-1} . Присутствие полосы 1725 см^{-1} в ИК спектре N,N-диметил(2-бром-1-фенилэтокси)метилениммонийбромида также объясняется его незначительным гидролизом с образованием 2-бром-1-фенилэтилформиата, в ИК спектре которого имеются аналогичные поглощения. Этим объясняется также уменьшение, но не исчезновение поглощения в ИК спектрах продуктов II в области 1170 см^{-1} , соответствующего C—O—C группам, образующимся также при гидролизе иммониевых группировок.

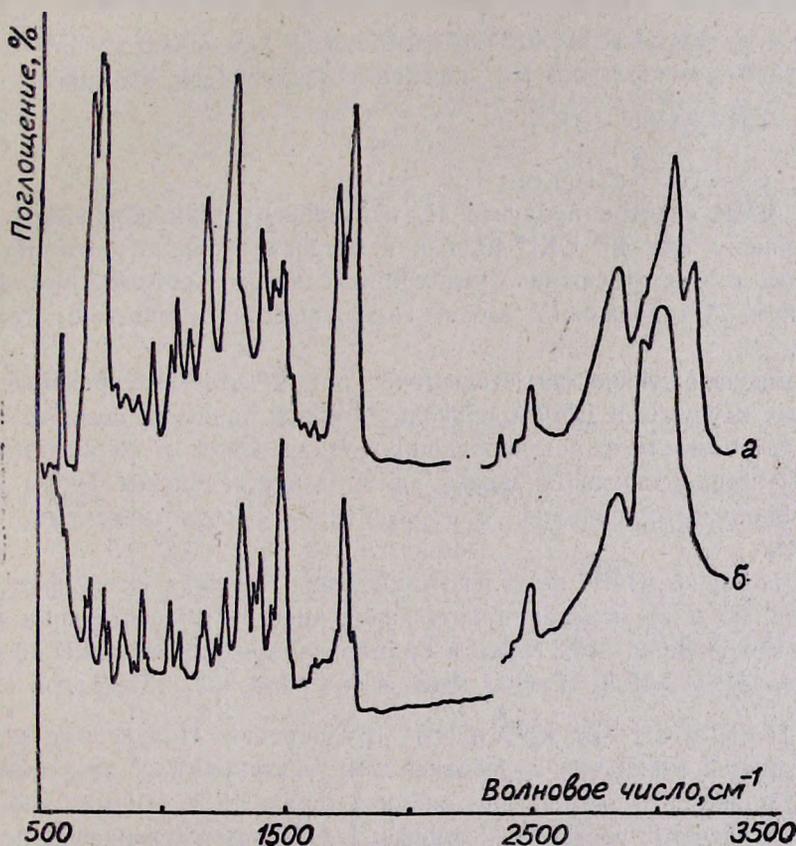


Рис. 2. Инфракрасные спектры модельного соединения N,N-диметил(2-бром-1-фенилэтокси)метилениммонийбромида в дихлорметане (а) и вазелиновом масле (б).

В ИК спектрах продуктов I, а также модельного соединения присутствует сильное поглощение в области 1667 см^{-1} , соответствующее $-CON=$ группам, которое могло появиться при частичном разложе-

нии иммониевых групп с появлением ДМФА в высушенных пленках исследуемых продуктов и в растворе модельного соединения в хлористом метиле [5]. Предположения подтвердились снятием ИК спектров образцов продуктов I после откачки под глубоким вакуумом в течение нескольких суток и модельного соединения в безводных условиях в вазелиновом масле в виде пасты. В этих спектрах поглощения, относящиеся к амидной группировке (1667 см^{-1}), полностью исчезают.

Были сняты также ПМР спектры бромированного при 40° нитрильного каучука марки СКН-40. В спектрах присутствуют, кроме сигналов при 1,96 м. д. ($\delta\text{CH}_2^{\alpha_1}$), 2,23 м. д. ($\delta\text{CH}_2^{\alpha_2}$), 2,70 м. д. ($\delta\text{CH}^{\beta_1}$) и 5,60 м. д. ($\delta\text{CH}^{\beta_2}$), относящихся к звеньям $-\text{CH}_2^{\alpha_1}-\text{CH}^{\beta_1}=\text{CH}^{\alpha_2}-\text{CH}_2^{\beta_2}-$ и $-\text{CH}_2^{\alpha_1}-\text{CH}^{\beta_1}(\text{CN})$, также сигналы при 2,03 м. д. ($\delta\text{CH}_2^{\alpha_2}$), 4,46 м. д. ($\delta\text{CH}^{\beta_2}$), звеньев $-\text{CH}_2^{\alpha_2}-\text{CH}^{\beta_2}\text{Br}-\text{CH}^{\alpha_2}-\text{CH}_2^{\beta_2}-$ и 2,00 м. д. ($\delta\text{CH}_2^{\alpha_2}$), 3,80 м. д. ($\delta\text{CH}^{\beta_2}$), 5,22 м. д. ($\delta\text{CH}^{\beta_1}$) [7], 8,03 м. д. ($\delta\text{CH}^{\beta_1}$), 2,74 м. д. ($\delta\text{CH}_2^{\gamma_1}$) и 2,90 м. д. ($\delta\text{CH}_2^{\gamma_2}$) (сравнить со значениями хим. сдвигов ДМФА при комнатной температуре) [8] звеньев сопряженного бромирования $-\text{CH}_2^{\alpha_1}-\text{CH}^{\beta_1}-\text{CH}^{\beta_1}\text{Br}-\text{CH}_2^{\alpha_2}-$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{O}-\text{CH}=\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\overline{\text{Br}} \end{array}$$

В ЯМР спектре продукта II, полученного термообработкой бромированного при 40° СКН-40, как и следовало ожидать, отсутствуют сигналы, соответствующие химическим сдвигам протонов модифицированного бутадиенового звена, содержащего иммониевые группировки.

Вышеизложенное свидетельствует о том, что бромирование нитрильных каучуков в ДМФА приводит к образованию продуктов, содержащих, кроме непрореагировавших бутадиеновых и акрилонитрильных звеньев, в основном звенья прямого присоединения брома и сопряженного бромирования с образованием бромиммониевых группировок.

С помощью ПМР не только определено наличие указанных группировок, но и на основании интегралов оценены относительные количества содержания этих групп в бромированном при 40° СКН-40 ($m=3,7$, $n=44,2$, $l=12,1$). Расчет сделан по сравнению интегралов сигналов $\text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}-\text{Br}$ и $\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$ группировок. Полученные результаты хорошо совпадают с усредненными значениями, полученными на основе привесов и элементного анализа (сравнить с данными табл. 1).

При расчетах составов продуктов I и II нами игнорировались незначительные количества звеньев, содержащих формильные группы. Игнорировались также те небольшие количества звеньев, которые могли бы образоваться путем аллильного бромирования.

Расчеты составов модифицированных продуктов проводили двумя способами: по разнице привесов (%) продуктов бромирования (I) и термообработки (II) и по содержанию углерода и брома в них. Зна-

чения *n*, *m* и *l*, полученные разными способами, удовлетворительно совпадают. В табл.1 и 2 приведены среднеарифметические значения содержания элементарных звеньев в мол.%.
 Таблица 1

Некоторые характеристики бромированных бутадиеннитрильных каучуков марки СКН-40

Наименование продуктов	Температура, °С	Привес продуктов, %	Потери массы продуктов I после обжига, %	Содержание элементов в продуктах, %				Соотношения модифицированных бутадиеновых звеньев, мол. %		
				углерод	водород	азот	бром	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>l</i>
Продукты I, полученные при температурах, °С	-10	151,92	13,06	35,12	4,56	6,19	51,09	11,36	20,78	27,86
	0	152,63	10,44	33,72	4,31	5,67	53,83	8,61	28,86	22,53
	20	153,04	7,55	32,21	3,99	5,10	56,84	5,64	37,82	16,54
	40	180,50	4,87	31,13	3,73	4,61	59,27	3,95	45,42	10,63
	60	182,63	3,57	30,24	3,54	4,29	60,90	1,99	50,05	7,96
Продукты II, полученные нагреванием продуктов I, полученных при температурах, °С	-10	145,10	—	33,03	3,69	4,28	58,85	11,66	48,34	—
	0	153,12	—	31,96	3,59	4,14	60,16	8,96	51,04	—
	20	161,67	—	30,90	3,47	4,01	61,49	6,08	53,92	—
	40	166,84	—	30,27	3,36	3,92	62,29	4,30	55,70	—
	60	172,53	—	29,62	3,30	3,80	63,16	2,33	57,67	—

Таблица 2

Некоторые характеристики бромированных бутадиеннитрильных каучуков марки СКН-26

Наименование продуктов	Температура, °С	Привес продуктов, %	Потери массы продуктов I после обжига, %	Содержание элементов в продуктах, %				Соотношения модифицированных бутадиеновых звеньев, мол. %		
				углерод	водород	азот	бром	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>l</i>
Продукты I, полученные при температурах, °С	-10	226,02	13,27	32,02	4,25	4,61	56,13	11,85	29,66	31,79
	0	226,25	10,56	30,67	3,98	4,18	58,48	8,30	38,09	26,91
	20	226,15	7,67	29,39	3,73	3,58	61,36	5,58	48,45	19,27
	40	220,57	4,72	28,31	3,48	3,08	63,60	3,70	56,81	12,79
	60	223,55	3,44	27,59	3,49	2,71	65,18	1,86	62,26	9,18
Продукты II, полученные нагреванием продуктов I, полученных при температурах, °С	-10	182,73	—	29,66	3,42	2,48	63,89	12,56	60,74	—
	0	191,81	—	28,73	3,37	2,45	65,04	9,51	63,79	—
	20	201,13	—	27,93	3,24	2,46	66,21	6,42	66,88	—
	40	205,45	—	27,41	3,25	2,29	66,67	4,87	68,43	—
	60	212,41	—	26,82	3,23	2,12	67,36	2,60	70,70	—

Проведенные расчеты показали, что состав продуктов бромирования нитрильных каучуков в среде ДМФА непосредственно зависит от температуры проведения реакции. Повышение температуры реакции от -10 до 60° , практически не влияя на привес продуктов бромирования, фактически углубляет превращение бутадиеновых звеньев от 80 до 97%. Однако с повышением температуры резко уменьшается количество звеньев, содержащих иммониевые группировки, и увеличивается количество звеньев, образовавшихся прямым бромированием кратных связей, что согласуется с вышеизложенными данными ИКС исследований.

Данные табл. 1 и 2 доказывают, что термообработка продуктов I с целью выделения ДМФА не сопровождается побочными процессами, в частности, дегидробромированием.

Таким образом, варьированием только температуры бромирования нами предлагаются пути целенаправленной модификации нитрильных каучуков марок SKN-26 и SKN-40 с целью введения в состав их макромолекул различных количеств реакционноспособных иммониевых группировок.

ԲՈՒՏԱԴԻԵՆՆԻՏՐԻԼԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ԲՐՈՄԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ. I

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ Ե Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ինֆրակարմիր և միջուկամագնիսական ռեզոնանսի սպեկտրոսկոպիական ուսումնասիրությունների հիման վրա հաստատված է, որ բուտադիենիտրիլային կաուչուկների բուտադիենային օղակների ուղղակի բրոմացումը դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում ուղեկցվում է բրոմիմոնիումային խմբերի առաջացումով, որոնք 100° բարձր տաքացնելիս անջատում են դիմեթիլֆորմամիդը:

AN INVESTIGATION OF BUTADIENE-NITRILE RUBBERS BROMINATION IN DIMETHYLFORMAMIDE. I

V. A. PETROSSIAN, S. A. GRIGORIAN, A. V. MUSHEGHIAN
and Sh. A. MARKARIAN

It has been established by IR and NMR spectral analysis that direct bromination of butadiene units of nitrile rubbers in dimethylformamide (DMF) medium is accompanied by the formation of bromonium groups eliminating DMF above 100°C .

The bromination products have been identified using model compounds. The molar compositions of the modified products have been calculated.

The route of the purposeful modification of SKN-26 and SKN-40 nitrile rubbers by bromination in aprotic solvent's medium (DMF) has been suggested.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Химические реакции полимеров/Под ред. Раговина З. А.—М., Мир, 1967, т. 1, с. 136.
2. Авт. свид. 597687 (1977), СССР/Петросян В. А., Кроян С. А., Горбулева Е. А., Аракелян С. К., Лакриц Л. М., Мовсисян Г. В.—Бюлл. изобр. № 10 1973.
3. *Ritchie C. D., Skinner G. A., Bidding V. G.*—*J. Am. Chem. Soc.*, 1967, v. 89, p. 269.
4. Лабораторная техника органической химии. М., Мир, 1966, с. 592.
5. Pat. 3714215 (1973), USA /*Roocker A. De., Radzizky P.*—*Bull. Soc. Chem. Belge*, 1971, v. 79, p. 531.
6. *Беллами Л.*—Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с. 386; Аналитическая химия полимеров. М., Мир, 1965, с. 270; Применение спектроскопии в химии. М., ИЛ, 1959, с. 448.
7. *Highresolution NMR spectra catalog.* Varian Associates, 1962, v. 1, p. 66; v. 2, p. 43.
8. *Робертс Дж., Касерио М.*—Основы органической химии. М., Мир, 1978, т. 2, с. 71.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 365—369 (1988 г.)

УДК 543.44+547.979

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗОНИТРИЛЬНЫЕ ЭКСТРАКОМПЛЕКСЫ СО-ПОРФИРИНОВ

Т. С. КУРТИКЯН и Г. А. ЖАМКОЧЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 4 IX 1986

Методом ИК спектроскопии показано образование при низких температурах изонитрильных комплексов 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирилата кобальта и 5, 10, 15, 20-тетра(4'-метоксибензил)порфирилата кобальта.

Рис. 1, библиографические ссылки 14.

Биологическое и каталитическое значения порфиринов обусловлены в первую очередь способностью центрального атома металла к дополнительной координации лигандов различной природы [1]. В последние годы особое внимание исследователей привлекли порфирины Со (II) и в связи с их способностью обратимо присоединять молекулярный кислород. Эти экстракомплексы исследованы широким набором физических методов, начиная от рентгеноструктурного анализа и кончая электронной, ЭПР и колебательной спектроскопией [2]. Сочетание метода матричной изоляции с методами ИК спектроскопии и резонансного комбинационного рассеяния [3] оказалось наиболее информативным при выяснении строения и окислительного состояния кислорода в образующемся комплексе [4]. В той же работе [4] исследовалась возможность экстраординации кобальтпорфирином таких лигандов, как СО и NO.

Ранее нами было показано [5, 6], что метод матричной изоляции может быть успешно применен не только для исследования комплексобразования с атомом металла небольших молекул типа СО, NO, N₂, O₂, но и с типичными для металлорганической химии лигандами, в