

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԱԿԱՆ
ԵՐԿՐԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ
ԳԵՂԱՐԱՆՈՒԹՅԱՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Խ Մ Բ Ա Գ Բ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Վ. Դ. Ազատյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Ա. Ա. Ալչույան, Հ. Գ. Բաբայան, Գ. Յ. Քաղնոյան (գլխ. խմբագիր), Վ. Մ. Քառայան, Ա. Մ. Հակոբյան, Հ. Ա. Հարություն, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Լ. Գ. Մելքոնյան, Հ. Հ. Զալիսիյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. ջարտող), Տ. Վ. Փրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

В. Д. Азатян (зам. глав. редактора), А. Н. Акопян, А. А. Алчуджан, А. А. Ароян, Г. Г. Бабаян, С. А. Вартамян, Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Л. Г. Мелконян, В. М. Тараян, Г. Т. Татевосян (глав. редактор), С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь), О. А. Чалтыкян

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան, Բարեկամության, 24

Адрес редакции: Ереван, Барекамутян, 24

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.28

СВЕРХТОНКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ НА ПРОТОНЕ
 ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ*

Ю. А. КРУГЛЯК

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступило 31 III 1969

На основе сходства электронной структуры фрагментов СН и ОН получена оценка для константы сверхтонкого расщепления на протоне группы ОН: $Q_{\text{ОН}}^{\text{H}}/Q_{\text{СН}}^{\text{H}} \approx 3$. Рассмотрены причины уменьшения $Q_{\text{ОН}}^{\text{H}}$ по сравнению с $Q_{\text{СН}}^{\text{H}}$.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 22.

В работах [1, 2] было показано, что в спектрах ЭПР оксипроизводных антрасемихинона проявляется расщепление на протонах гидроксильных групп, которые находятся в непосредственной близости к карбонильным атомам кислорода антрасемихинона. Дейтерирование образцов и квантовомеханические расчеты распределения спиновой плотности (СП) позволили интерпретировать полученные спектры. Расчеты, в частности, подтвердили предположение о том, что расщепляют протоны тех групп ОН, которые могут образовать прочные внутримолекулярные Н-связи с карбонильными атомами кислорода антрасемихинона. Распределение СП было вычислено с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ) по МакЛаклану [3] по программе Хюккель [4, 5]. В расчетах были использованы следующие параметры: $b_{\text{O}} = 1,4$; $b_{\text{O}} = 2$; $b_{\text{C-O}} = 1,4$; $b_{\text{C-O}} = 0,8$; $\lambda = 1,2$. Н-связи учитывались по двухцентровой модели Пюльманов [6]. Экспериментальные данные и результаты расчетов представлены в таблице 1.

В работе [1] было предложено следующее уравнение для расщепления на протоне, участвующего в образовании Н-связи $\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$:

$$a_{\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}}^{\text{H}} = |Q_{\text{O} \cdots \text{H}}^{\text{H}}| \rho_{\text{O}} + |Q_{\text{O}-\text{H}}^{\text{H}}| \rho_{\text{O}}. \quad (1)$$

Вклад в расщепление отдельных слагаемых оценить не удалось, поскольку не были известны значения констант Q . В настоящем сообщении

* Доложено на IV Всесоюзном совещании по квантовой химии (Киев) 8 октября 1966 г.

щении оценивается константа Q_{O-H}^H и обсуждается вклад в расщепление $a_{O...H-O}^H$ со стороны обоих атомов кислорода.

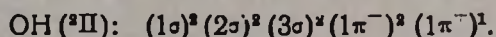
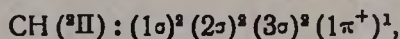
Таблица 1

Положение групп ОН в кольце антрасемихинона*	$a_{O...H-O}^H, \text{э}$	Спиновая плотность**		$ Q_{O-H}^H \rho_{\ddot{O}}, \text{э}$
		ρ_O	ρ_H	
1, 2—	0,8	0,1048 0,1226	0,0082 0,0021	0,08 0,02
1, 2, 3—	2,9	0,1006 0,1176	0,0075 0,0018	0,07 0,02
1, 4—	9,9	0,1013 0,1205	0,0091 0,0018	0,08 0,02
1, 2, 3, 4—	2,1	0,0978 0,1163	0,0118 0,0035	0,11 0,03
1, 5	0,4	0,1027 0,1216	0,0053 0,0005	0,05 0,00
1, 2, 3, 5, 6, 7—	2,8	0,0982 0,1162	0,0072 0,0018	0,07 0,02
1, 8—	0,4	0,0833 0,1135	0,0049 0,0002	0,05 0,00
1, 4, 5, 8	0,4	0,0817 0,1135	0,0085 0,0017	0,08 0,02

* Жирным выделены те группы ОН, которые находятся рядом с карбонильными атомами кислорода антрасемихинона; они могут образовывать прочные внутримолекулярные Н-связи $O...H-O$.

** Верхние цифры получены с учетом Н-связей, образованных карбонильными атомами О со всеми близлежащими группами ОН, нижние— без учета этих Н-связей.

Для вычисления Q_{O-H}^H рассмотрим радикал ОН, электронная структура которого близка к структуре радикала СН:



Молекулярная орбиталь (МО) 1σ является почти чистой атомной орбиталью (АО) $1s$ атома С (О). МО 2σ и 3σ построены, в основном, из ЛКАО $2s$ и $2p\sigma$ атома С (О) и АО $1s$ атома Н. Различие между СН и ОН состоит главным образом в наличии в ОН дополнительной неподеленной пары электронов $(1\pi^-)^2$, волновая функция которой перпендикулярна к линии связи и к направлению вектора спина неспаренного электрона, находящегося на орбитали $1\pi^+$. Сходство между структурами СН и ОН позволяет для вычисления Q_{O-H}^H воспользоваться теми же методами, которые были использованы для расчета константы Q_{C-H}^H [7, 9].

Выделим в радикале $X-H$ (X обозначает C или O) „фрагмент электронов“, дающий основной вклад в сверхтонкое взаимодействие спинов неспаренного электрона и протона (рис.).

В методе валентных схем (ВС) основное состояние этого фрагмента описывается в одноконфигурационном приближении дублетной функцией вида:

$$\Phi_1 = A \frac{1}{\sqrt{2(1+S^2)}} \pi \sigma h (a\alpha\beta - \alpha\beta\alpha),$$

где A — оператор антисимметризации и ренормировки, а S — интеграл перекрывания $S = \langle \sigma/h \rangle$. Как известно, в этом приближении СП на протоне равна нулю. Ближайшее возбужденное дублетное состояние описывается функцией

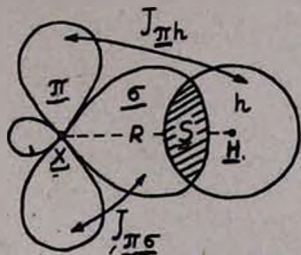


Рис.

$$\Phi_2 = A \frac{1}{\sqrt{6(1-S^2)}} \pi \sigma h (a\alpha\beta - \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha).$$

С учетом КВ основное состояние описывается функцией

$$\psi = \Phi_1 + c\Phi_2. \quad (2)$$

По теории возмущений,

$$c = -H_{21}/\Delta E_{21}, \quad \Delta E_{21} = H_{22} - H_{11},$$

$$H_{rs} = \langle \Phi_r | H | \Phi_s \rangle, \quad H_{21} = -\frac{\sqrt{3}(J_{\pi\sigma} - J_{\pi h})}{\sqrt{4(1-S^4)}},$$

$$J_{xy} = \langle x(1) y(2) | r_{12}^{-1} | y(1) x(2) \rangle,$$

где H — трехэлектронный гамильтониан, учитывающий кинетическую энергию электронов и их взаимодействие между собой и с ядрами, J — обменные интегралы.

„Параметр смещения“ c непосредственным образом связан с изотропным сверхтонким расщеплением в сильном магнитном поле. Для функции (2) получается следующее выражение [9]:

$$Q_{X-H}^H = -\frac{2c}{\sqrt{3(1-S^4)}} Q_H^H,$$

где

$$Q_H^H = 1420 \text{ Mc (507 э)}.$$

Окончательно получается следующее выражение для константы Q_{X-H}^H в приближении метода ВС:

$$[Q_{X-H}^H]_{BC} = -\frac{1}{1-S^4} \cdot \frac{J_{\pi\sigma} - J_{\pi h}}{\Delta E_{\pi}} Q_{H-H}^H. \quad (3)$$

Метод МО приводит к похожему выражению [9]:

$$[Q_{X-H}^H]_{MO} = -\frac{1}{2(1-S^2)} \cdot \frac{J_{\pi\sigma} - J_{\pi h}}{\Delta E_{\pi}} Q_{H-H}^H. \quad (4)$$

В связи с некоторым различием между выражениями (3) и (4) для оценки константы Q_{O-H}^H целесообразно пользоваться отношением Q_{O-H}^H/Q_{C-H}^H , вычисленным в одном определенном приближении, а именно:

$$\frac{Q_{O-H}^H}{Q_{C-H}^H} = \frac{(1-S^m)_C}{(1-S^m)_O} \cdot \frac{(J_{\pi\sigma} - J_{\pi h})_O}{(J_{\pi\sigma} - J_{\pi h})_C} \cdot \frac{(\Delta E_{\pi})_C}{(\Delta E_{\pi})_O} \equiv [S] \cdot [J] \cdot [E^*], \quad (5)$$

где $m = 2$ (МО) или $m = 4$ (BC).

Величина Q_{C-H}^H не является строго постоянной. Она зависит, хотя и не сильно, от электронного окружения фрагмента C—H [10]. Анализ вторых моментов спектров ЭПР анион-радикалов ряда производных стильбена, феназина [10] и других углеводородов с привлечением квантовомеханических расчетов распределения СП приводит к значению $Q_{C-H}^H = -28$ э. Это значение представляется нам оптимальным для корреляции расчетных и экспериментальных данных [1, 2, 11, 12]. Для вычисления Q_{O-H}^H остается оценить правую часть выражения (5).

Различие между константами Q_{O-H}^H и Q_{C-H}^H в рассматриваемом приближении обязано трем причинам: 1) изменению интеграла перекрывания связи X—H (фактор $[S]$); 2) изменению обменного взаимодействия (фактор $[J]$), которое состоит из обменного взаимодействия внутри атома X ($J_{\pi\sigma}$) и между атомами X и H ($J_{\pi h}$); 3) изменению электронной структуры (энергии возбуждения в ближайшее дублетное состояние) при переходе от радикала СН к радикалу ОН (фактор $[E^*]$). Целесообразно рассмотреть все три фактора порознь. Это дает нам возможность сделать ряд заключений о величине константы Q_{O-H}^H .

В таблице 2 приведены значения необходимых нам интегралов и других величин, связанных с ними. При вычислении интегралов S и J использовались слэтеровские АО. За величины ΔE_{π} приняты экспериментальные значения энергий возбуждения в низшее возбужденное дублетное состояние.

Как видно из выражения (5) и таблицы 2, изменение перекрывания вдоль связи X—H слабо влияет на величину Q_{X-H}^H ($[S] \approx 0,9-1,0$). Значительно большее влияние для рассматриваемых радикалов оказывает разница между энергиями их возбуждения в ближайшее

Таблица 2

	СН	ОН
S	0,460 ¹	0,348 ²
$1 - S^3$	0,788	0,879
$1 - S^4$	0,955	0,985
$[S] \text{ (МО)}$		0,896
$[S] \text{ (BC)}$		0,970
$J_{\pi\sigma}, \text{ эв}$	1,81 ³	1,306 ⁴
$J_{\pi\lambda}, \text{ эв}$	0,745 ³	1,774 ²
$[J]$		0,500
$\Delta E_{21}, \text{ эв}^5$	2,87 ($^2\Pi \rightarrow ^2\Delta$)	4,05 ($^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^+$)
$[E^*]$		0,709
$Q_{\text{O-H}}^{\text{H}}/Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} \text{ (МО)}$		0,317
$Q_{\text{O-H}}^{\text{H}}/Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} \text{ (BC)}$		0,343
$(Q_{\text{O-H}}^{\text{H}}/Q_{\text{C-H}}^{\text{H}})_{\text{средн.}}$		$\approx 1/3$
$Q_{\text{O-H}}^{\text{H}}, \text{ эв}$		$\approx -9,3$
$c^2 \text{ (BC)}$	0,108	0,013
$(c^2)_{\text{CH}}/(c^2)_{\text{OH}} \text{ (BC)}$		8,3
$c^2 \text{ (МО)}$	0,066	0,007
$(c^2)_{\text{CH}}/(c^2)_{\text{OH}} \text{ (МО)}$		9,4

¹ Линейная интерполяция по таблицам [13] для экспериментального значения R в радикале СН, $R=1,12 \text{ \AA}$ [14]. Используемое в [9] значение $S \approx 0,8$ следует считать завышенным.

² По данным [15], для $R=0,958 \text{ \AA}$, близкого к экспериментальному значению R в радикале ОН, $R=0,971 \text{ \AA}$ [14].

³ По данным [16, 9].

⁴ По данным [17, 15].

⁵ Экспериментальные значения [18, 19]. Используемое в [9] значение для радикала СН, $\Delta E_1 \approx 5-15 \text{ эв}$, следует считать завышенным.

⁶ При $Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} = -28 \text{ эв}$.

⁷ В методе МО параметр c смешивает с волновой функцией основного состояния ту из двух возможных ближайших возбужденных дублетных функций, которая дает нулевой вклад в сверхтонкое расщепление на протоне (подробнее см. [9]).

дублетное состояние ($[E^*] = 0,7^*$). Однако, основной вклад дает различие в величине обменного взаимодействия ($[J] = 0,5$), причем главную роль играет различие в обменном взаимодействии внутри атома Х. В таблице 2 приведен также вес c^2 возбужденного состояния в основном состоянии. При переходе от радикала СН к ОН вклад возбужденного состояния уменьшается почти в 10 раз. В результате константа Q_{O-H}^H уменьшается по сравнению с константой Q_{C-H}^H примерно в 3 раза:

$$Q_{O-H}^H \approx \frac{1}{3} Q_{C-H}^H.$$

Основная причина состоит в уменьшении обменного взаимодействия неспаренного электрона с $2p\sigma$ -электроном атома О. Как и следовало ожидать, константа Q_{O-H}^H имеет отрицательный знак (см. также [20]).

Полученное значение $Q_{O-H}^H \approx -9$ э согласуется с экспериментальными результатами и теоретическими соображениями Раболда и сотрудников [21]. В этой работе сообщается о наблюдении расщепления на протоне группы ОН, равного 0,14 э, в нейтральном радикале 1-оксинафталине. Такому расщеплению соответствует СП на атоме О $\rho_O \approx 0,016$. Вычисления по методу МакЛаклана приводят к значению $\rho_O \approx 0,018$. При этом были использованы следующие параметры: $b_O = 2$, $b_{C-O} = 1$, $\lambda = 1,2$ [21]. Несмотря на наличие относительно большого числа сообщений о наблюдении расщепления на протоне группы ОН, вычисление константы Q_{O-H}^H из экспериментальных значений a_{O-H}^H и расчетных значений ρ_O вызывает затруднения, поскольку в подавляющем большинстве случаев протон, по-видимому, связан через Н-связь с другими атомами этой же молекулы или молекулы среды.

Рассмотрим расщепление на протоне фрагмента $O \cdots H - O$. В таблице 1 приведены значения величины $Q_{O-H}^H \rho_O$, характеризующей вклад в полное расщепление со стороны группы ОН (см. урав. (1)). Константа Q_{O-H}^H принята равной $-9,3$ э (табл. 2). Если группа ОН не участвует в образовании Н-связи, то расщепление на ее протоне составляет всего несколько сотых эрстеда**. При образовании Н-связи

* Приравнивание теоретических величин ΔE_{21} к экспериментально наблюдаемым энергиям перехода в низшее возбужденное дублетное состояние не соответствует смыслу функции Φ_2 . Функция Φ_2 описывает разрыхляющее состояние фрагмента и относится к той же электронной конфигурации, что и функция Φ_1 . Принадлежность функций к одной и той же конфигурации можно удовлетворить, взяв в качестве ΔE_{21} для радикала СН значение $\Delta E_{21} = 3,22$, соответствующее переходу $^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma^-$ (18,19). В этом случае фактор $[E^*]$ изменяется незначительно ($[E^*] = 0,795$). Пока не представляется возможным получить более точную оценку величины ΔE_{21} .

** Этот вывод относится только к анион-радикалам, какими являются полиоксиксиксантрасемикиноны. В нейтральных радикалах расщепление a_{O-H}^H может быть больше.

происходит некоторая „перекачка“ СП с протоноакцепторного атома на протонодонорный. Это, по-видимому, связано с участием в сопряжении вакантной орбитали $2p\pi$ атома Н [22]. Однако, увеличение СП на протонодонорном атоме недостаточно для возникновения столь больших расщеплений на протоне. Как видно из таблицы 1, этот вклад составляет 10—20% для тех радикалов, в которых группы ОН с большой вероятностью могут быть вовлечены в образование Н-связей с карбонильными атомами О.

На основании данной выше оценки различных вкладов в величину Q_{O-H}^H можно сделать ряд заключений о величине $Q_{O...H}^H$. При этом фрагмент $O...H$ будем рассматривать просто как радикал ОН с увеличенным расстоянием между ядрами. Такое искусственное разбиение фрагмента $O...H-O$ не должно повлиять на оценку величины $Q_{O...H}^H$, для которой предполагается, что атом Н не участвует в образовании второй связи. Выбор такой модели, по-видимому, должен влиять на вид уравнения (1). Длина связи $O...H$ в 2—3 раза превышает длину связи $O-H$. Соответственно этому интеграл $S(O...H) \ll S(O-H)$ и фактор $[S]$ в уравнении (5), записанном для фрагментов $O...H$ и $O-H$, очень близок к 1. Для оценки величины ΔE_{21} необходимо знать ход потенциальных кривых радикала ОН в основном и возбужденном состоянии. Судя по данным для других двухатомных молекул [14], величина ΔE_{21} не существенно изменяется (чаще уменьшается) с ростом R . Поэтому фактор $[E^*]$, по-видимому, также близок к 1. При увеличении R в 2—3 раза обменное взаимодействие типа πh становится пренебрежимо малым ($J_{\pi\pi} \gg J_{\pi h}$). Поэтому фактор $[J] \approx 2,5$. В результате константа $Q_{O...H}^H$ оказывается примерно в 3 раза больше константы Q_{O-H}^H , т. е. $Q_{O...H}^H \approx -28$ э. Основная причина увеличения константы Q при переходе от фрагмента $O-H$ к фрагменту $O...H$ заключается в почти полном „отключении“ обменного взаимодействия с $1s$ -электроном атома Н.

Увеличение константы $|Q_{X-H}^H|$ с ростом R на первый взгляд кажется неожиданным. Однако, обратимся к уравнению (3) и вычислим значение ΔE_{21} при $R \rightarrow \infty$. Для рассматриваемого фрагмента (см. рис.), состоящего из 3-х электронов и 2 ядер, оператор H имеет следующий вид:

$$H = \sum_{i=1}^3 h(i) + \sum_{i<j} r_{ij}^{-1},$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z_X}{r_{Xi}} - \frac{1}{r_{Hi}},$$

где Z_X — заряд ядра атома Х. Тогда диагональные матричные элементы оператора H по функциям Φ_1 и Φ_2 будут при $S=0$ таковы:

$$h_x = \langle x(1) | h(1) | x(1) \rangle,$$

$$K_{xy} = \langle x(1) x(1) | r_{12}^{-1} | y(2) y(2) \rangle,$$

$$H_{11} = h_{\pi} + h_{\sigma} + h_h + K_{\pi\sigma} + K_{\pi h} + K_{\sigma h} - \frac{1}{2} (J_{\pi\sigma} + J_{\pi h}) + J_{\sigma h},$$

$$H_{22} = h_{\pi} + h_{\sigma} + h_h + K_{\pi\sigma} + K_{\pi h} + K_{\sigma h} + \frac{1}{2} (J_{\pi\sigma} + J_{\pi h}) - J_{\sigma h}.$$

Тогда

$$\Delta E_{21} = J_{\pi\sigma} + J_{\pi h} - 2J_{\sigma h}.$$

При $R \rightarrow \infty$

$$\Delta E_{21}|_{R \rightarrow \infty} = J_{\pi\sigma},$$

$$|Q_{X-H}^H|_{R \rightarrow \infty} = Q_{\text{H}}^H,$$

где $Q_{\text{H}}^H = 570$ э. Этот результат соответствует гомолитической диссоциации радикала $\text{XH} \rightarrow \text{X} + \text{H}$; из продуктов реакции расщепляет только атом Н с константой $Q_{\text{H}}^H = 507$ э. Таким образом, при увеличении расстояния $\text{X}-\text{H}$ константа $|Q_{\text{X-H}}^H|$ растет, достигая в пределе значения 507 э.

Согласно уравнению (1) с $Q_{\text{O} \dots \text{H}}^H = -28$ э и $Q_{\text{O-H}}^H = 9,3$ э, для 1, 2, 3-, 1, 2, 3, 4- и 1, 2, 3, 5, 6, 7-оксипроизводных антрасемхинона получаем $a_{\text{O} \dots \text{H-O}}^H \approx 2,8-2,9$ э, что находится в согласии с экспериментом (табл. 1). Это согласие не следует переоценивать по двум соображениям. Экспериментальные данные относятся к радикалам, находящимся в щелочной среде [2], в которой отдельные группы ОН могут быть ионизированы. Расчеты показывают, что ионизация сильно влияет на распределение СП. Так, в случае гексапроизводного, в котором ионизированы группы ОН, находящиеся в положении 2, 3, 6 и 7, СП становятся равными $\rho_{\text{O}} = 0,0170$ и $\rho_{\text{O}} = 0,0305$, что дает $a_{\text{O} \dots \text{H-O}}^H = 0,8$ э. В случае 1,2-дизамещенного ионизация группы ОН в положении 2 приводит даже к изменению знака СП ρ_{O} и ρ_{O} . Так или иначе, ионизация группы ОН приводит к уменьшению СП на атомах кислорода фрагмента $\text{O} \dots \text{H}-\text{O}$, что и требуется для качественного согласия с экспериментальными результатами (табл. 1). Физически это уменьшение обязано локализации большей части СП на ионизированных группах O^- .

Второе соображение касается вида уравнения (1). Это фактически аддитивное уравнение справедливо только в случае, если фрагмент $\text{O} \dots \text{H}-\text{O}$ рассматривать как состоящий из двух не взаимодействующих между собой фрагментов $\text{O} \dots \text{H}$ и $\text{H}-\text{O}$. Сомнительно, чтобы такая модель могла быть хорошим приближением для водородной связи $\text{O} \dots \text{H}-\text{O}$. Зависимость $a_{\text{A} \dots \text{H-B}}^H$ от ρ_{A} и ρ_{B} имеет, по-видимому, более сложный вид. Для выяснения этой зависимости нужно рассматривать полную 3-центровую модель Н-связи.

Автор выражает благодарность Г. Г. Дядюше и В. А. Куприevичу за ряд полезных замечаний по работе, а также признателен Е. А. Хмуровой за проведение расчетов на машине М-20 Института кибернетики АН УССР.

ԳԵՐՆՈՒՐՔ ԶԵՂՔՈՒՄ ՀԻԴՐՕՔՍԻԼԱՅԻՆ ԽՄԲԻ ՊՐՈՏՈՆԻ ՎՐԱ:

Ցու. Ա. ԿՐՈՒԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

CH և OH բեկորների էլեկտրոնային կառուցվածքի նմանությունը թույլ է տալիս OH-ի պրոտոնի վրա կատարվող ճեղքման համար առաջարկելու Մակ-Կոննելի առաջարկած տիպի $Q_{OH}^H = Q_{OH}^H \rho_O$ հավասարում: Q_{OH}^H հաստատունի գնահատումը կատարված է մոլեկուլային օրբիտալների և փոթորիկների տեսության առաջին կարգում վալենտական սխեմաների հիման վրա: Ցույց է տրված, որ Q_{OH}^H -ը մոտավորապես 3 անգամ փոքր է Q_{OH}^H -ից՝ $Q_{HO}^H \approx -9$ է: Մանրամասն քննարկված են Q նվազելու պատճառները՝ կապերի գրգռման էներգիայով և փոխանակային փոխներգործությամբ իրար ծածկելը: Դիտարկվում է ներատոմային փոխանակային փոխներգործության փոփոխվելը: Փորձնական տվյալների և անթրաքսիմիդինների, աքենաֆթենիլի և ալլ նյութերի օքսիտեղակայված ռադիկալների մեջ սպինային խտուրխության քվանտա-մեխանիկական հաշվարկի համեմատումը վկայում է հօգուտ Q_{OH}^H -ի հաստատունի ստացված գնահատության:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Луцкий, И. С. Ромоданов, Ю. А. Кругляк, Теор. и эксперим. химия, 2, 616 (1966).
2. А. Е. Луцкий, И. С. Ромоданов, Ю. А. Кругляк, Теор. и эксперим. химия, 2, 624 (1966).
3. A. D. McLachlan, Molecular Phys., 3, 233 (1960).
4. Ю. А. Кругляк, Теор. и эксперим. химия, 1, 418 (1965).
5. Ю. А. Кругляк, Б. Н. Пшеничный, В. С. Квякуш, Ю. И. Горлов, Ж. структ. химии, 6, 904 (1965).
6. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия. „Мир“, Москва, 1965, стр. 93.
7. Н. М. McConnell, Molecular Quantum Mechanics Conference (December 7—9, 1955), The University of Texas, Austin, Texas.
8. Н. М. McConnell, J. Chem. Phys., 24, 764 (1956).
9. Н. М. McConnell, D. B. Chesnut, J. Chem. Phys., 28, 107 (1958).
10. В. С. Куц, Ю. А. Кругляк, В сб. „Радиоспектроскопические и квантовохимические методы в структурных исследованиях“, „Наука“, Москва, 1967, стр. 80; Ж. структ. хим. 9, 411 (1968).
11. Л. С. Дегтярев, Ю. А. Кругляк, А. И. Бродский, Теор. и эксперим. химия, 1, 734 (1965).

12. Л. С. Дегтярев, Ю. А. Кругляк, Теор. и экспер. химия, 2, 184 (1966); А. И. Бродский, Л. Л. Гордиенко, Ю. А. Кругляк, Теор. и экспер. химия, 3, 98 (1967); Ю. А. Кругляк, В. С. Куц, Ж. структ. химии, 9, 33 (1968); Ю. А. Кругляк, М. К. Пулатова, Е. В. Моздор, Е. Н. Судьбина, В. Г. Пасоян, Л. П. Каюшин, Биофизика, 13, 401 (1968).
13. M. Kotani, A. Amemiya, E. Ishiguro, T. Kimura, Tables of Molecular Integrals, Maruzen Co., Tokyo, 1963.
14. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, Москва, 1949.
15. F. O. Ellison, H. Snell, A Theoretical Study of the Electronic Structure of Water, US Atomic Energy Commission, ISC-418, Washington, D. C., 1954.
16. S. L. Altman. Proc. Roy. Soc. (London), A210, 327, 343 (1951).
17. J. F. Mulligan, J. Chem. Phys., 19, 347 (1951).
18. M. W. Feast, Astrophys. J., 114, 344 (1951).
19. M. Krauss, J. Chem. Phys., 28, 1021 (1958).
20. K. Kayama, J. Chem. Phys., 39, 6, 1507 (1963).
21. G. P. Rabold, K. H. Bar-Eli, K. Welss, Chem. Commun., 3, 38 (1965).
22. L. Paoloni, J. Chem. Phys., 30, 1045 (1959).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ПРОТОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ТИОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. М. ТАРАЯН и А. Н. ПОГОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 II 1969

Определены константы протолитической диссоциации тиосалициловой кислоты. В связи с незначительной растворимостью последней в воде для определения упомянутых констант использован спектрофотометрический метод. Измерения проведены при ионной силе $\mu = 0,3$. Согласно полученным данным, обработанным методом математической статистики, величины концентрационных констант диссоциации тиосалициловой кислоты оказались равными: $pK_1 = 3,54 (\pm 0,03)$, $pK_2 = 8,60 (\pm 0,03)$.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 5.

Знание величин констант протолитической диссоциации имеет большое значение для химии комплексных соединений, аналитической химии, изучения состояния веществ в растворах.

При изучении некоторых комплексных и труднорастворимых соединений тиосалициловой кислоты возникла необходимость в теоретических расчетах с использованием констант ее диссоциации. Соответствующих данных в литературе обнаружить не удалось. Ниже-приведенное исследование посвящено спектрофотометрическому определению констант протолитической диссоциации тиосалициловой кислоты. Спектрофотометрический метод приобретает особое значение при исследовании труднорастворимых кислот, когда потенциометрический метод не применим из-за очень малых концентраций изучаемых веществ. Преимущество его перед другими методами несомненно и в случае двухосновных кислот [1, 2].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Тиосалициловая кислота трудно растворима. Поэтому готовили $5 \cdot 10^{-5}$ М растворы дважды перекристаллизованного из спирта препарата* в дистиллированной воде.

Буферные растворы готовились из солей марки „х. ч.“ после двукратной их перекристаллизации. Все исследуемые растворы имели

* Чистота полученного препарата проверялась определением точки его плавления.

одинаковую ионную силу — 0,3. Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4А с цилиндрическими пятисантиметровыми кюветами.

Тиосалициловая кислота имеет две протоногенные группы: —COOH и —SH. Сродства к протону у этих групп, несомненно, заметно отличаются друг от друга; диссоциация второй ступени наступит только после того, как диссоциация первой ступени полностью завершится, т. е. когда в равновесии практически присутствует только —SH группа. В этом случае последовательно константы диссоциации можно найти как константы растворенных совместно одноосновных кислот [1].

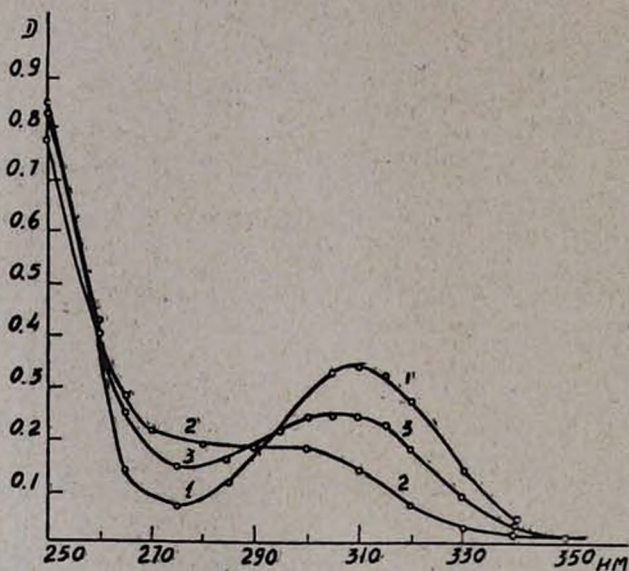


Рис. 1. Кривые светового поглощения растворов: 1 — кислоты, pH=1,0; 2 — моноаниона, pH=6,0; 3 — смеси кислоты и моноаниона, pH=3,6.

Метод определения pK_a состоит в измерении отношения концентрации иона к нейтральной молекуле исследуемого соединения, растворенного в серии растворов с точно известным значением pH. Это определение проводится при аналитической длине волны, для которой наблюдается наибольшая разность в значениях оптической плотности растворов, содержащих ион и нейтральную молекулу.

Для выбора аналитической длины волны при определении pK_x были сняты два спектра: спектр раствора, содержащего нейтральную молекулу, и спектр раствора моноаниона (см. рис. 1).

Из приведенных на рисунке 1 кривых следует, что в качестве аналитической длины волны может быть избрана длина волны 310 нм. Расчеты проводились по формуле:

$$pK_1 = \text{pH} + \lg \frac{d - d_1}{d_n - d}$$

где d_m — оптическая плотность раствора нейтральной молекулы, d_1 — моноаниона, d — смеси моноаниона и нейтральной молекулы. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1
Спектрофотометрические данные для нахождения константы ионизации карбоксильной группы ($t=18^\circ$)

pH	d	$d - d_1$	$d_m - d$	$\lg \frac{d - d_1}{d_m - d}$	pK_1
2,8	0,315	0,180	0,030	0,76	3,56
3,2	0,280	0,140	0,065	0,33	3,53
3,4	0,261	0,121	0,084	0,16	3,56
3,6	0,242	0,102	0,103	0,00	3,60
3,8	0,220	0,080	0,125	-0,19	3,61
4,0	0,198	0,058	0,147	-0,40	3,60
4,2	0,183	0,043	0,162	-0,58	3,62

Для выбора аналитической длины волны при определении pK_2 были сняты два спектра: спектр раствора моноаниона и спектр раствора дианиона (рис. 2).

В качестве аналитической длины волны избрана длина волны в 265 нм. Расчеты проводились по формуле:

$$pK_2 = \text{pH} + \lg \frac{d_1 - d}{d - d_2},$$

где d_1 — оптическая плотность раствора моноаниона, d_2 — дианиона, d — смеси моно- и дианиона. Результаты приведены в таблице 2.

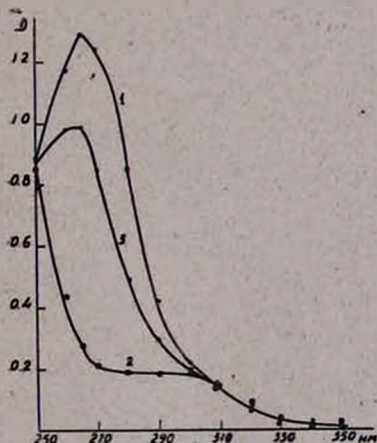


Рис. 2. Кривые светопоглощения растворов: 1 — дианиона, pH=13,0; 2 — моноаниона, pH=6,0; смеси дианиона и моноаниона, pH=9,0.

Таблица 2
Спектрофотометрические данные для нахождения константы ионизации сульфгидрильной группы ($t=18^\circ$)

pH	d	$d_1 - d$	$d - d_2$	$\lg \frac{d_1 - d}{d - d_2}$	pK_2
8,0	0,562	0,738	0,278	0,61	8,61
8,3	0,655	0,645	0,380	0,25	8,55
8,6	0,765	0,535	0,490	0,04	8,64
8,8	0,835	0,465	0,560	-0,14	8,64
9,0	0,990	0,310	0,715	-0,37	8,63
9,2	1,105	0,195	0,830	-0,62	8,58
9,4	1,175	0,125	0,900	-0,85	8,55

Данные обработаны методом математической статистики.

	Для pK_1	Для pK_2
Число определений, n	7	7
Средний результат, $\bar{x}$	3,54	8,60
Стандартное отклонение отдельного результата, S_x	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$3,95 \cdot 10^{-2}$
Общее стандартное отклонение S_1	$1,27 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$
Дисперсия S^2	$11 \cdot 10^{-4}$	$15,66 \cdot 10^{-4}$
Точность с надежностью 0,95 ω	$3,17 \cdot 10^{-2}$	$3,72 \cdot 10^{-2}$
Границы достоверности	верхняя 3,57 нижняя 3,51	верхняя 8,63 нижняя 8,57

Полученные величины констант протолитической диссоциации тиосалициловой кислоты $pK_1=3,54$ и $pK_2=8,60$ являются, несомненно, концентрационными, а не термодинамическими константами ионизации, поскольку они измерены не при нулевой ионной силе, а при $\mu = 0,3$.

Некоторый теоретический интерес представляет сопоставление значений этих констант с соответствующими значениями для салициловой кислоты. Как известно, pK_1 последней равна 2,98, а $pK_2=13,61$ [3, 4].

Таким образом, значения pK_1 для тиосалициловой и салициловой кислот почти совпадают, но заметная разница наблюдается для pK_2 (pK_2 салициловой кислоты равна 13,61, а pK_2 тиосалициловой кислоты, согласно нашим данным, — 8,60). Разницу в значениях pK_2 для салициловой и тиосалициловой кислот следует объяснить тем, что замена кислорода серой приводит к разрыхлению связи S—H и увеличивает ее способность к ионизации, что подтверждается литературными данными [5].

ԹԻՈՍԱԼԻՑԻԼԱԹԹՎԻ ՊՐՈՏՈԼԻՏԻԿ ԴԻՍՈՑՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԱՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Ա. Ն. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Ա Վ Փ Ի Ն Փ Ի Ն Ա Մ

Որոշված են թիոսալիցիլաթթվի պրոտոլիտիկ դիսոցման հաստատունները: Թիոսալիցիլաթթվի աննշան լուծելիություն պատճառով վերահիշյալ հաստատունների որոշման համար կիրառվել է սպեկտրաֆոտոմետրիկ եղանակ: Չափումները կատարվել են 0,3 իոնական ուժի պայմաններում: Մաթեմատիկական ստատիստիկայի եղանակով մշակված տվյալների համաձայն թիոսալիցիլաթթվի դիսոցման թվացող հաստատունների մեծությունները հավասար են $pK_1 = 3,54 (\pm 0,03)$, իսկ $pK_2 = 8,60 (\pm 0,03)$:

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. П. Никольский, В. В. Пальчевский, Спектрофотометрическое определение констант протолитических равновесий, Сб. „Спектроскопические методы в химии комплексных соединений“, Изд-во „Химия“, Москва—Ленинград, 1964.
2. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, Изд-во „Химия“, Ленинград—Москва, 1964.
3. L. G. Sillen, A. E. Martell, Stability constants of metall ion complexes, Section II, London, 1964, p. 533.
4. D. D. Perrin, Nature, 182, 741 (1958).
5. И. М. Гинзбург, Л. П. Логинова, ДАН СССР, 156, 1382 (1946).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II*. ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ НЕКОТОРЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Р. Л. АВОЯН и О. Л. МНДЖОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

Получены параметры элементарной ячейки и пространственные группы пяти лекарственных препаратов.

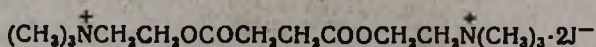
Библ. ссылок 4.

За последние годы совместными исследованиями химиков, фармакологов и клиницистов для медицинской практики были предложены препараты „Дитилин“ [1], „Субехолин“ [2], „Месфенал“ [3], „Арпенал“ [3], „Этпенал“ [4] и т. д. Были определены также некоторые физические и химические свойства этих соединений. Однако, для изучения зависимости механизма действия от реакционной способности необходимо также определить истинное геометрическое построение, т. е. реальную конформацию молекул этих веществ.

Структура и физиологические свойства ацетилхолина и подобных соединений в литературе обсуждались неоднократно. Тем не менее, не все аспекты механизма влияния ацетилхолина на живые организмы выяснены, а вышеупомянутые соединения по строению в той или иной степени аналогичны ацетилхолину, так что определение геометрии их молекул дало бы много ценного при корреляции строения и физиологического воздействия молекул.

Нами предпринято систематическое рентгеноструктурное исследование этих препаратов с целью выяснить их кристаллическую и молекулярную структуру. В настоящем сообщении приведены параметры элементарной ячейки и пространственные группы пяти препаратов, определенные рентгенографически (методы Лауэ, качания и фотографирования обратной решетки, излучение железное).

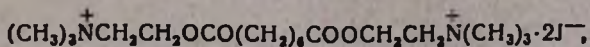
„Дитилин“ (йодметилат β-диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты) [1].



* Сообщение I см. Арм. хим. ж., 22, 208 (1969).

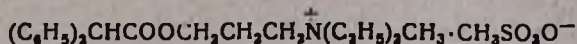
из водного раствора этилового спирта кристаллизуется в моноклинной сингонии в виде прозрачных пластинок или призм вытянутых вдоль кристаллографической оси b . Параметры элементарной ячейки следующие: $a = 12,79 \pm 0,03$ А, $b = 8,29 \pm 0,02$ А, $c = 9,62 \pm 0,03$ А, $\beta = 96^\circ 50' \pm 20'$, $V = 1011$ А³, $N = 2$, $d_{\text{выч.}} = 1,798$ г/см³, пр. гр. $P2_1$.

„Субехолин“ (дийодметилат β -диметиламиноэтилового эфира пробоковой кислоты) [2]



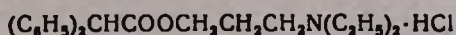
перекристаллизовываясь из воды, дает тонкие прозрачные иглы, вытянутые вдоль второй по величине оси триклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки таковы: $a = 6,35 \pm 0,02$ А, $b = 9,72 \pm 0,02$ А, $c = 14,51 \pm 0,04$ А, $\alpha = 101^\circ 57' \pm 15'$, $\beta = 78^\circ 12' \pm 15'$, $\gamma = 129^\circ 51' \pm 15'$, $V = 670$ А³, $N = 1$, $d_{\text{выч.}} = 1,497$ г/см³, пр. гр. $P\bar{1}$.

„Месфенал“ (метилсульфометилат γ -диэтиламинопропилового эфира дифенилуксусной кислоты) [3]



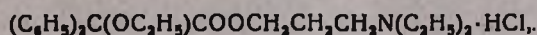
перекристаллизовали из смеси ацетона с этиловым спиртом. Кристаллики в виде хорошо образованных прозрачных пластинок, несколько вытянутых вдоль оси b , принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры ячейки таковы: $a = 8,72 \pm 0,02$ А, $b = 9,49 \pm 0,03$ А, $c = 26,85 \pm 0,06$ А, $\beta = 101^\circ 10' \pm 15'$, $V = 2180$ А³, $N = 4$, $d_{\text{выч.}} = 1,310$ г/см³, пр. гр. $P2_1/c$.

„Арпенал“ (солянокислая соль γ -диэтиламинопропилового эфира дифенилуксусной кислоты) [3]



из водного раствора этилового спирта кристаллизуется в моноклинной сингонии. Кристаллики представляют собой прозрачные чешуйки. Параметры ячейки следующие: $a = 18,72 \pm 0,05$ А, $b = 7,20 \pm 0,02$ А, $c = 16,03 \pm 0,05$ А, $\beta = 109^\circ 15' \pm 15'$, $V = 2040$ А³, $N = 4$, $d_{\text{выч.}} = 1,181$ г/см³, пр. гр. $P2_1/c$.

„Этпенал“ (солянокислая соль γ -диэтиламинопропилового эфира этоксибифенилуксусной кислоты) [4]



перекристаллизовываясь из этилового спирта, дает кристаллики в виде прозрачных пластинок. Сингония моноклинная, $a = 18,73 \pm 0,05$ А, $b = 12,17 \pm 0,03$ А, $c = 10,45 \pm 0,03$ А, $\beta = 98^\circ 00' \pm 20'$, $V = 2359$ А³, $N = 4$, $d_{\text{выч.}} = 1,058$ г/см³, пр. гр. $P2_1/c$.

Авторы признательны академику АН Арм ССР А. Л. Миджояну за интерес к работе.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱԳԻՏԱԿԱՆ ՏՎՅԱԼՆԵՐԸ

II. ՄԻ ՔԱՆԻ ԴԵՂԱՆՑՈՒԹՅՈՒՆ ՏԱՐՐԱԿԱՆ ԲՋԻՋՆԵՐԻ ՊԱՐԱՄԵՏՐՆԵՐԸ ԵՎ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԽՄԲԵՐԸ

2. 1. ԱՎՈՅԱՆ ԵՎ 2. 1. ՄԵՋՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ստացվել են բժշկական պրակտիկայում օգտագործվող հինգ պրեպարատների՝ դիտիլինի, սոբեխոլինի, մեմֆենալի, արիֆենալի և էտիֆենալի բյուրեղագիտական տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Миджоян, О. Л. Миджоян, Дитилин и опыт его клинического применения, Ереван, 1957, стр. 7—28.
2. А. Л. Миджоян, О. Л. Миджоян, О. Е. Гаспарян, ДАН АрмССР, 19, 143 (1954), авт. свид. № 144837 от 24 февраля 1962 г., Р. С. Рыболовлев, Фармакология и токсикология, 6, 661 (1963).
3. О. Л. Миджоян, Арпенал и опыт его клинического применения, Ереван, 1964, стр. 31—56.
4. О. Л. Миджоян, Э. Р. Багдасарян, Арм. хим. ж., 19, 716 (1966).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.51+546.28+546.289

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД СОВМЕСТНОГО
ИЗОТОПНОГО АНАЛИЗА МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ
КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

Р. Г. АРШАКУНИ

Институт физических исследований АН Армянской ССР

Поступило 29 III 1968

Показана возможность совместного масс-спектрометрического изотопного анализа Si и Ge, основанная на использовании различия термических свойств их легколетучих фторидов, получаемых в печном ионном источнике.

Метод может быть использован для совместного определения микроколичеств Si и Ge. Он позволяет применение изотопного разведения одновременно для обоих анализируемых элементов,

Рис. 1, библи. ссылок 4.

Методы изотопного анализа элементов в случае их высокой чувствительности могут быть успешно привлечены для определения микроколичеств (микропримесей) элементов [1].

Для обеспечения высокой точности определения обычно применяют метод изотопного разведения. Однако, современные методы масс-спектрометрического изотопного анализа обычно позволяют анализировать одновременно только один элемент, и это исключает возможность использования изотопного разведения при совместном определении нескольких элементов. Поэтому разработка методов совместного масс-спектроскопического изотопного анализа элементов дает возможность совместного определения элементов (с применением изотопного разведения [2]).

В настоящем сообщении метод совместного изотопного анализа элементов основывается на использовании идентичных физико-химических свойств некоторых элементов, образующих легколетучие фториды. Принципы метода изложены ранее [3, 4]. Здесь приводится приложение метода к совместному изотопному анализу Si и Ge двумя описанными способами: 1) методом термического разложения смеси солей $BaSiF_6$ и $BaGeF_6$ в испарителе печного ионного источника, приводящего к образованию непосредственно анализируемых летучих фторидов Si и Ge; 2) посредством фторирования фторагентом PbF_4 образцов, содержащих Si и Ge (в элементной форме или в виде двуокисей элементов).

В первом случае подготовленные образцы $BaSiF_6$ и $BaGeF_6$ (в количестве по $\approx 0,3$ мг) смешивались с порошком вольфрама

($\approx 1:2$) и исследовались масс-спектрометрическим способом. В этих условиях при термическом разложении комплексных солей образуются газообразные SiF_4 и GeF_4 (вместо GeF_3) [3]. Образование SiF_4 происходит при меньшей температуре ($\sim 230^\circ$), чем GeF_3 ($\sim 300\text{--}350^\circ$)

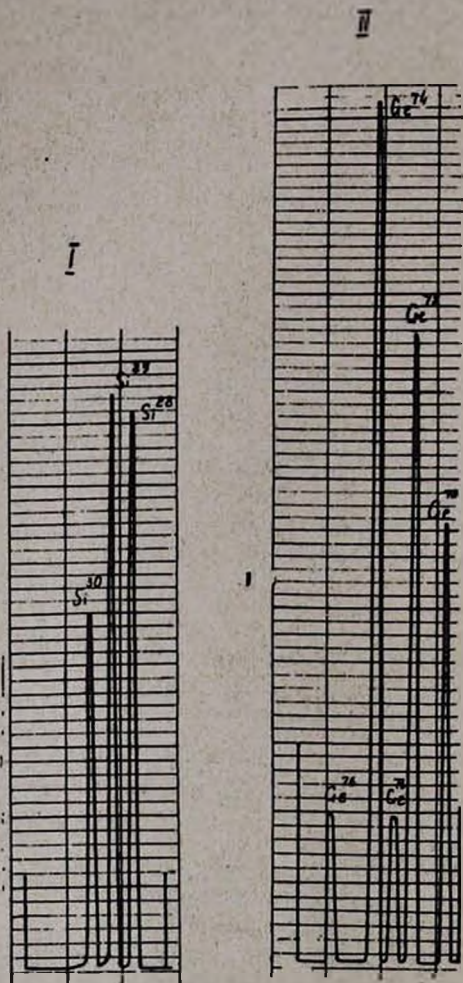


Рис. Запись спектра масс изотопов кремния (I), полученных на ионах SiF_3^+ , и изотопов германия (II), полученных на ионах GeF^+ .

в виде SiO_2 и GeO_2 также оказалось успешным. Предварительно в анализируемую смесь веществ вводили добавки порошка W в соотношении 1:2. В этих условиях происходило образование GeF_3 (вместо GeF_4) [3].

В процессе фторирования вначале происходит образование SiF_4 , что устанавливали по обнаружению ионов $\text{Si}^{28}\text{F}_3^+$; при более высоком

[3], и это позволяет проводить последовательный анализ Si и Ge путем соответствующего регулирования температуры нагрева испарителя. Величина ионного тока Ge^{74}F^+ составила $2\text{--}3 \cdot 10^{-11}$ а при хорошей стабильности в течение нескольких часов. Для Si величина ионного тока $\text{Si}^{28}\text{F}_3^+$ составила $8 \cdot 10^{-11}\text{--}10^{-10}$ а, что на порядок выше по сравнению с отдельным анализом такого же количества Si. Контрольный эксперимент (разложение BaSiF_6 с одним только порошком W) показал, что применение порошка W приводит к увеличению интенсивности ионного тока $\text{Si}^{28}\text{F}_3^+$. Вероятно, разложение BaSiF_6 протекает более интенсивно в присутствии порошка W, что приводит к увеличению ионного тока $\text{Si}^{28}\text{F}_3^+$, соответствующего SiF_4 . Этим, по-видимому, можно повысить установленную чувствительность определения кремния [1, 3] с 0,02 до 0,001 мкг.

Использование метода фторирования солью PbF_2 [3] для совместного анализа смеси Si и Ge в элементной форме и в

нагреве испарителя идентифицировались ионы GeF^+ , соответствующие образованию молекул GeF_2 . Количество анализируемых элементов (в расчете на элементную форму) составляло $\approx 0,3 \text{ мг}$. Измерения проводили при величине ионных токов $\text{Si}^{28}\text{F}_2^+$ и Ge^{74}F^+ порядка $2-5 \cdot 10^{-11} \text{ а}$ в стабильном режиме, который поддерживался в течение нескольких часов.

Полученные данные* совместного анализа образцов Si и Ge** показали хорошее соответствие с результатами отдельного анализа этих элементов [3, 4]. На рисунке приведены типичные спектры масс изотопов Si и Ge, по которым вычислялось изотопное соотношение этих элементов.

Для анализа методом термического разложения BaSiF_6 и BaGeF_6 :

Si^{28}	$= 92,27\%$	$(\sigma = 0,05);$
Si^{29}	$= 4,66\%$	$(\sigma = 0,04);$
Si^{30}	$= 3,07\%$	$(\sigma = 0,03);$
Ge^{70}	$= 20,01\%$	$(\sigma = 0,16);$
Ge^{72}	$= 27,30\%$	$(\sigma = 0,17);$
Ge^{73}	$= 7,85\%$	$(\sigma = 0,06);$
Ge^{74}	$= 36,91\%$	$(\sigma = 0,25);$
Ge^{76}	$= 7,93\%$	$(\sigma = 0,10),$

Для анализа методом фторирования Si и Ge:

Si^{28}	$= 92,23\%$	$(\sigma = 0,06);$
Si^{29}	$= 4,70\%$	$(\sigma = 0,04);$
Si^{30}	$= 3,07\%$	$(\sigma = 0,04);$
Ge^{70}	$= 20,06\%$	$(\sigma = 0,17);$
Ge^{72}	$= 27,35\%$	$(\sigma = 0,16);$
Ge^{73}	$= 7,82\%$	$(\sigma = 0,06);$
Ge^{74}	$= 36,81\%$	$(\sigma = 0,20);$
Ge^{76}	$= 7,96\%$	$(\sigma = 0,10).$

В заключение укажем на возможность совместного изотопного анализа других элементов, образующих летучие фториды [1].

Автор выражает благодарность А. М. Колчину за ценную помощь в работе.

* Работу выполняли на приборе МС-4 с однолучевой регистрацией ионного тока.

** Исследовался образец полупроводникового германия.

**ՓՈՔՐ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՍԻՆՏԵՏԻՄԻ ԵՎ ԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԻ ՀԱՄԱՏԵՂ
ԻՋՈՏՈՊԱՅԻՆ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿ ՄԵԹՈԴ**

Ռ. Գ. ԱՐՇԱԿՈՒՆԻ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված Si և Ge համատեղ մասս-սպեկտրամետրիկ իզոտոպային անալիզի հնարավորությունը, նրանց հեշտ ցնդող ֆտորիդների թերմիկ հատկությունների տարբերությունն օգտագործելու հիման վրա,

Այս մեթոդը կարող է օգտագործվել Si և Ge միկրոքանակների միատեղ որոշման համար: Այն հնարավորություն է տալիս կիրառել միաժամանակ անալիզի ենթարկվող երկու էլեմենտների իզոտոպային տարալուծումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Г. Аршакуни, ЖАХ, 23, 310 (1968).
2. Р. Г. Аршакуни, Р. Г. Геворкян, Изв. АН СССР, серия „Неорганические материалы“, 4, 640 (1968).
3. Р. Г. Аршакуни, А. М. Колчин, Г. М. Панченков, ЖФХ, 37, 677, 893 (1963).
4. Р. Г. Аршакуни, Ж. геохимии, 1, 121 (1967).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 0, 20 и 50°C

Г. Г. БАБАЯН, Э. А. САЯМЯН и Г. М. ДАРБИНЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 3 IV 1968

Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ при 0, 20 и 50°. Установлено, что изотермы 0 и 20° характеризуются наличием трех полей кристаллизации, отвечающих выделению $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ твердых растворов между $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Изотерма при 50° также имеет три поля кристаллизации: поле шестиводного метасиликата натрия, поле одноводного перхлората натрия и поле твердых растворов, образованных между кристаллогидратами силиката и перхлората натрия. Состав полученных осадков подтвержден термограммами и рентгенограммами. Проведен кристаллооптический анализ осадков.

Рис. 5, библиографические ссылки 4.

В литературе имеются работы, посвященные исследованию систем, включающих в качестве одного из компонентов перхлорат натрия [1, 2]. Хлорнокислый натрий кристаллизуется в низкотемпературной ромбической модификации, имеющей температуру плавления, равную 482° [3]. Из водных растворов хлорнокислый натрий может быть получен в виде моногидрата и безводной соли [4]. Исследование системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—NaClO}_4\text{—H}_2\text{O}$ произведено нами впервые. Изучение указанной системы велось методом установления равновесия в термостате при постоянных температурах 0, 20 и 50°. В качестве исходных продуктов были использованы метасиликат натрия марки „ч. д. а.“ и хлорнокислый натрий марки „ч“. После установления равновесия, которое достигалось в течение 5—6 дней, фильтрат отделялся от осадка и производились анализы как осадка, так и фильтрата.

Кремнезем определялся осаждением соляной кислотой, хлор-ион—титрованием азотнокислым серебром по методу Мора, ClO_4^- —весовым методом по разнице. Осадки, помимо химического анализа, подвергались также кристаллооптическому, рентгенографическому и термографическому исследованиям. Состав осадка устанавливался методом остатков Срейнемакерса.

Изотерма 0°. Изотерма растворимости (рис. 1) при 0° имеет три ветви, отвечающие кристаллизации трех твердых фаз. Первая ветвь от 3,3 до 34,2% NaClO_4 в фильтрате отвечает кристаллизации девятиводного метасиликата натрия; отрезок кривой от 37,8 до 47,8% NaClO_4 —выделению твердых растворов, образованных между кристаллогидратами девятиводного метасиликата натрия и одноводного

перхлората натрия; третья ветвь от 49,9 до 62,8% NaClO_4 — выделению одноводного перхлората натрия. Эвтоническому составу совместной кристаллизации метасиликата натрия с твердыми растворами, найденному экстраполяцией, отвечают: Na_2SiO_3 —8,5 и NaClO_4 —35,5%, а совместной кристаллизации твердого раствора с перхлоратом натрия — Na_2SiO_3 —10,5 и NaClO_4 —49,5%. Для подтверждения состава твердой фазы осадки из всех трех областей кристаллизации были подвергнуты рентгенографическому и термографическому анализам. Термограмма осадка состава Na_2SiO_3 —18,9, NaClO_4 —41,4% (рис. 2, кр. 1) из области твердых растворов имеет три эффекта, из которых первый эндозффект при 53° отвечает плавлению кристаллогидрата, второй при 112° — обезвоживанию и третий — экзотермический эффект при 535° отвечает, по-видимому, плавлению сухой соли. Для сравнения была снята термограмма осадка из области перхлората (рис. 2, кр. 2) и метасиликата натрия (рис. 2, кр. 3).

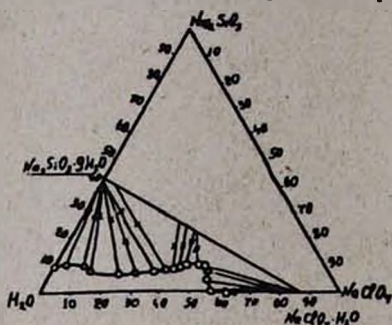


Рис. 1. Система Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O . Изотерма 0°.

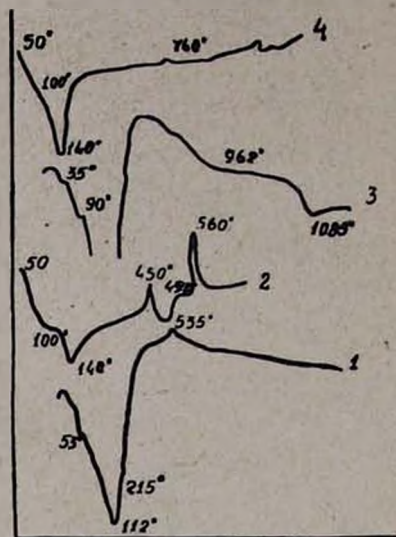


Рис. 2. Термограммы: 1 — осадка из области твердых растворов состава: Na_2SiO_3 — 18,9, NaClO_4 — 41,4%; 2 — перхлората $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 — метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 4 — осадка из области твердого раствора состава: Na_2SiO_3 — 30,45, NaClO_4 — 17,6%.

Были сняты рентгенограммы осадков из областей твердых растворов и перхлората, подтвердившие данные химического анализа. На рисунке 3а дана рентгенограмма твердого раствора, снятая на железном излучении с 10-часовой экспозицией. Для сравнения дана рентгенограмма перхлората $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3в). Показатели преломления осадка из области твердого раствора состава Na_2SiO_3 —17,66, NaClO_4 —39,76%. $N_{\text{ср.}} = 1,439$, для перхлората $N_{\text{ср.}} = 1,433$.

Изотерма 20°. Диаграмма растворимости при 20° (рис. 4) также состоит из трех полей кристаллизации. Первая ветвь от 4,76 до 47,4%

NaClO_4 в фильтрате отвечает кристаллизации девятиводного метасиликата натрия. Дальнейшее повышение концентрации перхлората приводит к выделению в осадок твердых растворов, образованных кристаллогидратами $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Начиная от 59,95

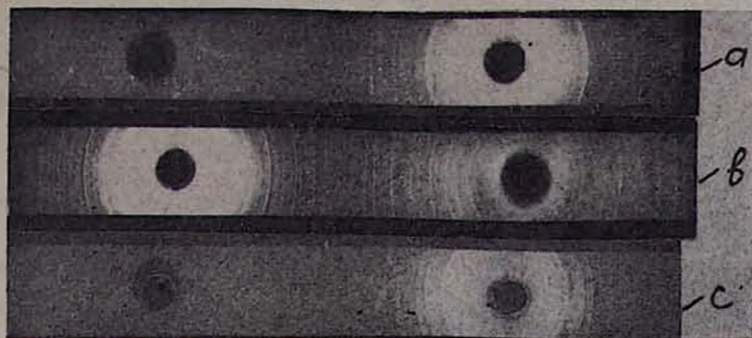


Рис. 3. Рентгенограммы: а — твердого раствора; б — перхлората $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; с — твердого раствора.

до 66% NaClO_4 , идет кристаллизация одноводного перхлората натрия. Осадки из всех областей кристаллизации, как и при 0° , были подвергнуты рентгенографическому и термографическому анализу. Ниже приведены рентгенограмма и термограмма осадка из области твердого раствора состава: Na_2SiO_3 — 30,45 и NaClO_4 — 17,6% (рис. 2, кр. 4 и 3с). Показатель преломления указанного осадка $N_{\text{ср.}} = 1,436$.

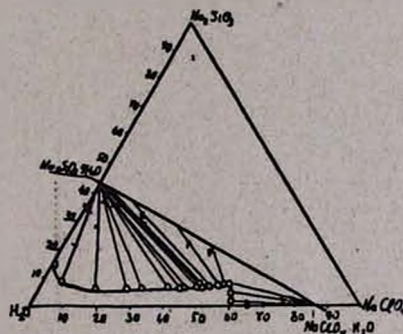


Рис. 4. Система Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O . Изотерма 20° .

Изотерма 50° . Как видно из диаграммы (рис. 5), изотерма при 50° , в отличие от изотерм при 0 и 20° , характеризуется наличием области кристаллизации шестиводного метасиликата натрия, также поля одноводного перхлората натрия и твердых растворов, образованных между кристаллогидратами силиката и перхлората натрия. Поле твердых растворов ограничивается содержанием 15,28—40,19% Na_2SiO_3 , 11,3—48,8% NaClO_4 ; поле кристаллизации одноводного перхлората натрия — содержанием 0,34—10,41% Na_2SiO_3 и 52,4—72,7% NaClO_4 . Растворимость $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 50° составляет 40,0%.

Значительную часть концентрационного треугольника занимает поле ненасыщенных растворов. Состав осадков определялся методом

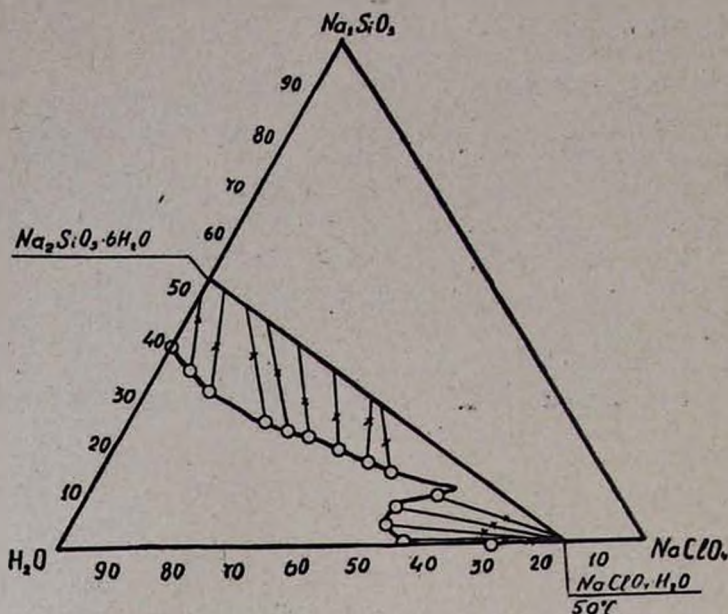


Рис. 5. Система Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O . Изотерма 50° .

остатков Срейнмакерса. Помимо этого, были сняты термограммы и кристаллооптические показатели осадков из обоих полей кристаллизации.

0, 20 и 50°C -ՈՒՄ Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O
ՍԻՍՏԵՄԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Է. Ա. ՍԱՅԱՄՅԱՆ և Հ. Մ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O սիստեմի լուծելիությունը 0, 20 և 50°C -ում: Պարզված է, որ 0 և 20° -ի իզոթերմները բնութագրվում են բյուրեղացման երեք դաշտերով, որոնք են՝ ինը ջրով նատրիումի մետասիլիկատի, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ բյուրեղացման դաշտ, պինդ լուծույթների բյուրեղացման դաշտ, հիմնված ինը ջրով նատրիումի մետասիլիկատի $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ և նատրիումի պերքլորատի $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ միջև և մեկ ջրով նատրիումի պերքլորատի բյուրեղացման դաշտ $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

50° -ի իզոթերմը նույնպես ունի բյուրեղացման 3 դաշտ՝ վեց ջրով նատրիումի սիլիկատի բյուրեղացման դաշտ, մեկ ջրով պերքլորատի բյուրեղացման դաշտ և պինդ լուծույթների բյուրեղացման դաշտ, հիմնված նատրիումի սիլիկատի բյուրեղահիդրատների և նատրիումի պերքլորատի միջև:

Ստացված նստվածքների բաղադրությունը հաստատված է թերմագրամներով և ռենտգենագրամներով:

Կատարված է նստվածքների բյուրեղափափակման անալիզը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. Шумахер, „Перхлораты, свойства, производство и применение“, Гос. хим. издат, 1963.
2. А. С. Карнаухов, Изв. сектора физ. химич. анализа АН СССР, т. XXV, 335 (1954).
3. D. Vorlander, E. Eaascht, Ber., 56, 1157 (1923).
4. E. Cornec, J. Dickey, Bul. Soc. chim. France (4) 41, 1017 (1927).

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{SrCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 20°C

Г. Г. БАБАЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, Э. Б. ОГАНЕСЯН и И. М. ЮЗБАШЯН

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 25 XII 1968

Методами физико-химического анализа измерения растворимости, удельной электропроводности, pH растворов, кажущегося объема осадков показано, что при взаимодействии метасиликата натрия с хлоридом стронция в водном растворе образуются: при $n=1$ $\text{SrSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и при $n=2$ и выше $\text{SrSi}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Синтезированные осадки исследованы кристаллооптически, рентгенографически, термографически; сняты ИК спектры.

Рис. 7. библ. ссылок 6.

Силикаты стронция находят применение в люминесцентной промышленности [1] в производстве глазурей, стекол [2, 3]. Известен синтез силикатов стронция из расплавов [4, 5]. Данных же по синтезу силикатов стронция из растворов не имеется.

Нами исследована система $\text{SrCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20° .

Экспериментальная часть

Исследование условий образования гидросиликатов стронция в водном растворе проводилось методами растворимости, определением удельной электропроводности, pH фильтратов и кажущегося объема осадков.

Исходными продуктами для исследования были $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки „ч. д. а.". Кремнезем определялся солянокислым методом, стронций — комплексометрическим титрованием трилоном-Б.

Методика эксперимента была описана ранее [6]. Изучение растворимости (рис. 1) показывает, что в зависимости от n (где $n = \text{SiO}_3^{2-} / \text{Sr}^{++}$ в исходном растворе) образуется два гидросиликата: $n=1$ выделяется $\text{SrSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее повышение этого отношения приводит к образованию нового соединения $\text{SrSi}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

Из кривой зависимости pH раствора от n (рис. 2) следует, что при $n=1$ образуется метасиликат стронция — $\text{SrSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и pH раствора равен 7; при $n=2$ образуется дисиликат стронция — $\text{SrSi}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ и $\text{pH}=12,9$, что говорит о протекании реакции с образованием едкого натра.

Кривые зависимости удельной электропроводности (рис. 3) и кажущегося объема осадка (рис. 4) соответствуют данным растворимости и pH раствора.

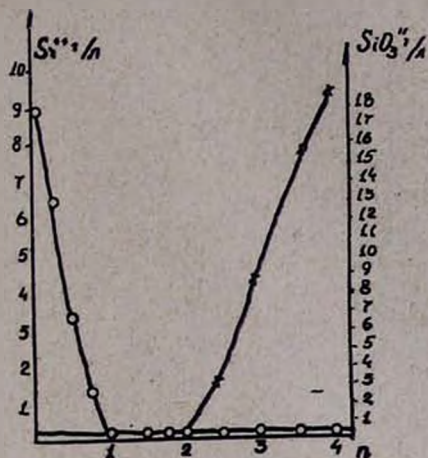


Рис. 1. Растворимость системы SrCl_2 — Na_2SiO_3 — H_2O .

Способом „остаточных концентраций“ были рассчитаны составы твердых фаз и дана кривая зависимости (рис. 5) n_1 от n (где $n_1 = \text{SiO}_2/\text{SrO}$ в осадке).

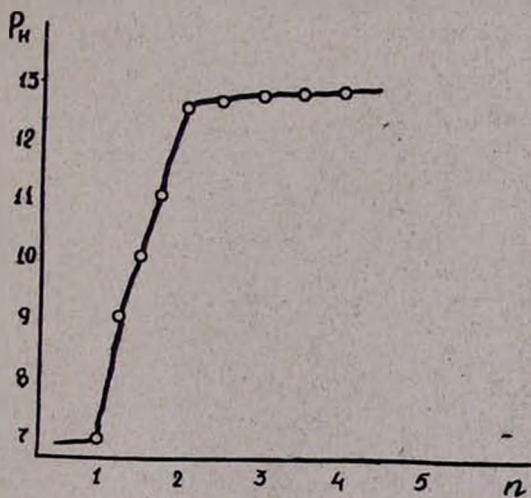


Рис. 2. Кривая зависимости pH фильтрата от n .



Рис. 3. Кривая зависимости удельной электропроводности фильтрата от n .

С целью выяснения зависимости состава осадка от мольных отношений исходного раствора были поставлены опыты при $n = 1, 2, 3, 4, 6, 8$.

Установлено, что при $n = 1$ получается метасиликат стронция, при $n = 2$ и выше получается дисиликат стронция $\text{SrSi}_2\text{O}_5 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Тем-

пература синтеза (20, 40, 60, 80°) не влияет на состав осадков. Полученные осадки подвергались рентгенографическому, термографическому, кристаллооптическому и термогравиметрическому исследованиям.

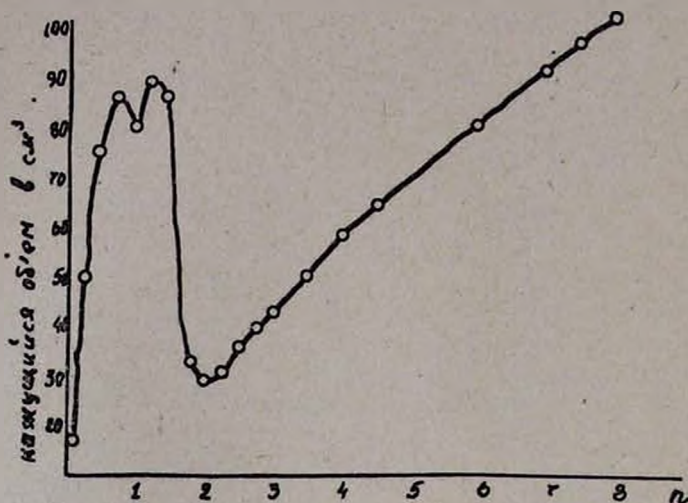


Рис. 4. Зависимость кажущегося объема осадка от n .

На основании кристаллооптических данных осадки имеют средний коэффициент преломления $N_c \text{ SrSiO}_3 = 1,487$, $N_c \text{ SrSi}_2\text{O}_6 = 1,469$.

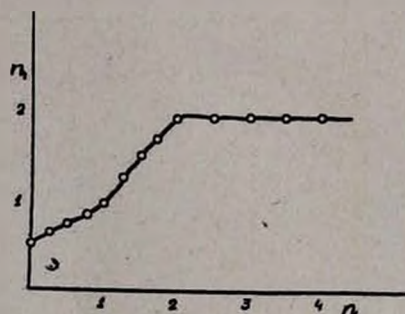


Рис. 5. Зависимость n_1 от n .

На термограмме (рис. 6) метасиликата стронция имеется два эндотермических эффекта при 80 и 750° и один экзотермический эффект при 1008°. На термограмме (рис. 7) дисиликата стронция имеются два эндотермических эффекта при 100, 515° и один слабо выраженный экзотермический эффект при 943°. Эндотермические эффекты соответствуют удалению как кристаллизационной, так и адсорбционной воды. Третий, экзотермический эффект, по-видимому, соответствует модификационному превращению.

Определены удельные веса высушенного метасиликата стронция при разных температурах:

$$d_{20}^{20} = 2,408, \quad d_{120}^{20} = 2,6, \quad d_{300}^{20} = 2,77, \quad d_{500}^{20} = 2,89.$$

Удельные веса дисиликата стронция следующие:

$$d_{20}^{20} = 2,47, \quad d_{120}^{20} = 2,68, \quad d_{350}^{20} = 2,82, \quad d_{500}^{20} = 2,97.$$

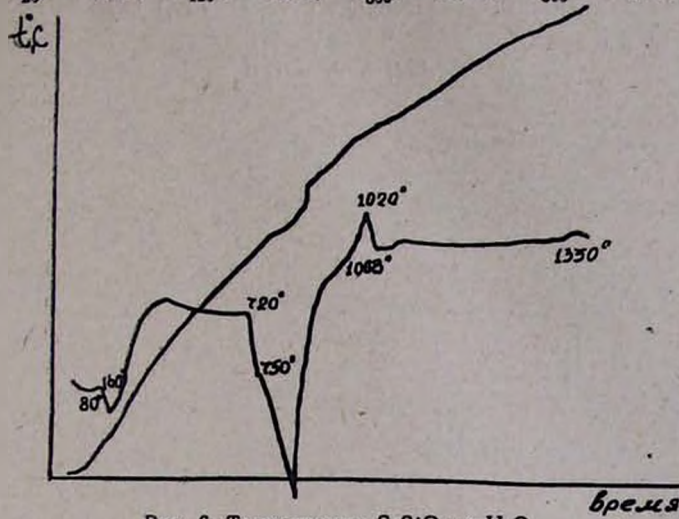


Рис. 6. Термограмма $\text{SrSiO}_3 \cdot m \text{H}_2\text{O}$.

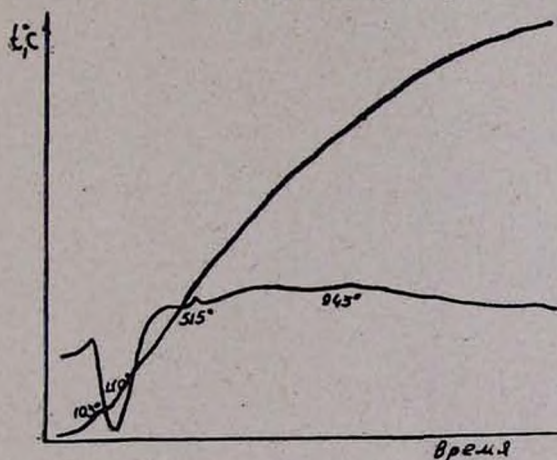


Рис. 7. Термограмма $\text{SrSi}_2\text{O}_5 \cdot m \text{H}_2\text{O}$.

Сняты ИК спектры метасиликата и дисиликата стронция, высушенных при 120, 350 и 500°. Спектры поглощения этих силикатов характеризуются присутствием широкой полосы в области 900—1100 см^{-1} , соответствующей колебанию тетраэдрической группы SiO_4 . Соотношение интенсивностей отдельных максимумов в пределах этой полосы поглощения и положение ее в целом несколько изменяется при переходе от одного силиката к другому. В спектрах силикатов стронция наблюдаются деформационные колебания группы $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ — 1564—1710 см^{-1} и валентные колебания группы $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ — 2550—4120 см^{-1} . С возрастанием температуры от 120 до 500° пики деформационных и валентных колебаний сильно уменьшаются и при 500° совсем исчезают.

20°C-ՈՒՄ $\text{SrCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՏՅԱՆ, Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ի. Մ. ՅՈՒԶԲԱՇՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ֆիզիկա-քիմիական անալիզի մեթոդներով՝ լուծելիությամբ, ֆիլտրատների pH-ը, տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը, խտությունը որոշելով և չափելով նստվածքների թվացող ծավալները պարզված է, որ $\text{SrCl}_2\text{—Na}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ սիստեմում ստացված են երկու սիլիկատներ՝ ա) ստրոնցիումի մետասիլիկատը՝ $\text{SrSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ և բ) դիսիլիկատը՝ $\text{SrSiO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ։

Ստացված սիլիկատներն ուսումնասիրված են ռենտգենադրաֆիական, բյուրեղագրիկական և թերմոգրաֆիական մեթոդներով։ Նկարահանված են 120, 350 և 500° ջերմաստիճաններում չորացված նմուշների ինֆրակարմիր սպեկտրները։ Որոշված է ստրոնցիումի մետասիլիկատի տեսակարար կշիռը, 20-ից 500°-ում, որը տատանվում է 2,408—2,89, իսկ դիսիլիկատինը՝ 2,47—2,97 միջակայքում։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Колпакова, Л. Я. Марковский, ЖПХ, 7, 1432 (1965).
2. Ю. Г. Штейнберг, К. К. Евстропьев, ЖПХ, 34, 2413 (1961).
3. Ю. Г. Штейнберг, ЖПХ, 34, 1470 (1961).
4. А. Н. Винчел, Г. В. Винчел, Оптические свойства искусственных минералов, изд. "Мир", Москва, 1967, стр. 350.
5. Н. А. Торопов, ДАН СССР, I, 37, № 4, 882 (1961).
6. Г. Г. Бабаян, С. В. Геворкян, Д. Г. Асланян, ЖНХ (в печати).

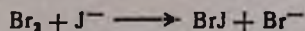
БРОМКУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИТИЛИНА И СУБЕХОЛИНА

Р. А. КРОПИВНИЦКАЯ

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 11 III 1969

Разработаны методики количественного определения лекарственных препаратов: дитилина и субехолина, методом кулонометрического титрования. Принципиальной основой разработанных методик является реакция между электрогенерируемым бромом и йодидсодержащими лекарственными препаратами: дитилином и субехолином,



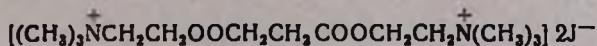
Экспериментально определены оптимальные условия генерации брома с эффективностью тока 100%.

Результаты анализа обработаны методом математической статистики.

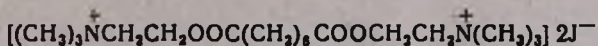
Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Дитилин и субехолин являются лечебными препаратами, синтезированными в Институте тонкой органической химии АН Армянской ССР.

Дитилин [1] представляет собой дийодметилат диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты.



Субехолин [2] — дийодметилат диметиламиноэтилового эфира пробковой кислоты.



Их количественное определение в настоящее время проводится объемным аргентометрическим методом по Фаянсу.

Целью настоящей работы является разработка метода кулонометрического титрования дитилина и субехолина электрогенерированным бромом на основании реакции между бромом и йодидом [3].



Основным условием успешного применения кулонометрического метода анализа для внедрения его в практику производственных и исследовательских лабораторий является 100%-ная эффективность тока генерации титранта.

Для нахождения оптимальных условий нами была изучена эффективность тока генерации Br_2 по кривым поляризации в фоновых

растворах (0,1, 1,0 и 3,0 н H_2SO_4) и в присутствии вспомогательного реагента KBr в различных концентрациях (0,1, 1,0 и 3,0 н). Исследования проводили в токе азота, очищенного над раствором VSO_4 . Эффективность тока [4] вычисляли по формуле.

$$\text{Эффективность тока, \%} = \frac{i - i_0}{i} \cdot 100,$$

где i — величина общего тока электролиза при данном потенциале рабочего электрода в присутствии вспомогательного реагента; i_0 — величина тока для фона при том же потенциале рабочего электрода.

Результаты этих опытов представлены на рисунках 1—3.

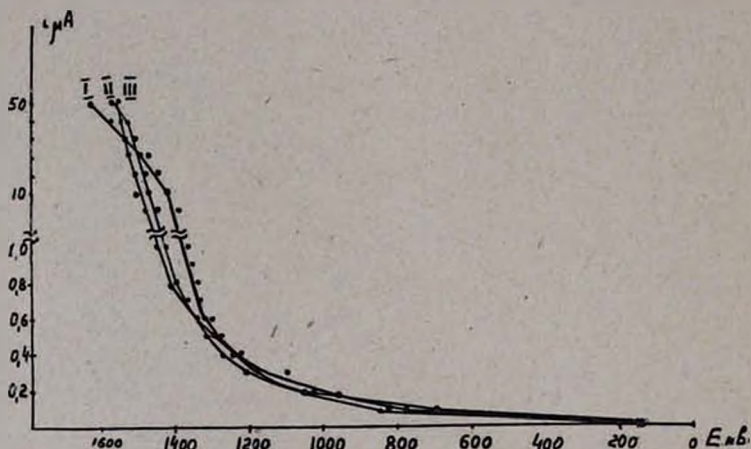


Рис. 1. Кривые сила тока—потенциал сернокислых растворов: I—0,1 н; II—1,0 н и III—3,0 н H_2SO_4 .

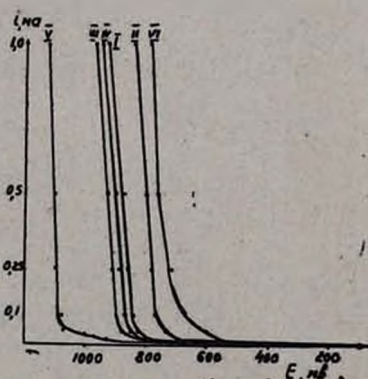


Рис. 2. Кривые сила тока—потенциал электролитов: I—0,1 н H_2SO_4 , 0,1 н KBr ; II—0,1 н H_2SO_4 , 1,0 н KBr ; III—0,1 н KBr , 1,0 н H_2SO_4 ; IV—1,0 н H_2SO_4 , 1,0 н KBr ; V—3,0 н H_2SO_4 , 1,0 н KBr ; VI—3,0 н H_2SO_4 , 3,0 н KBr .

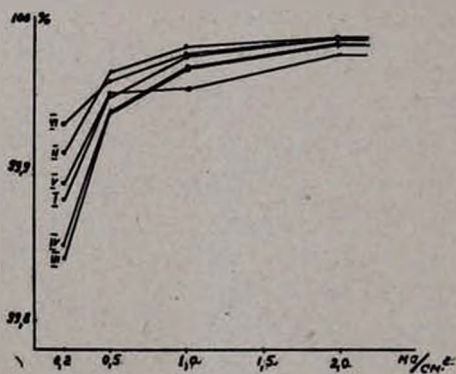


Рис. 3. Кривые зависимости эффективности тока—плотности тока: I—0,1 н H_2SO_4 , 0,1 н KBr ; II—0,1 н H_2SO_4 , 1,0 н KBr ; III—0,1 н KBr , 1,0 н H_2SO_4 ; IV—1,0 н H_2SO_4 , 1,0 н KBr ; V—3,0 н H_2SO_4 , 1,0 н KBr ; VI—3,0 н H_2SO_4 , 3,0 н KBr .

На основании этих данных мы выбрали плотность генераторного тока = 10 *ма* и электролиты состава 3,0 *н* по H_2SO_4 и 3,0 *н* по KBr .

Экспериментальная часть

Для кулонометрического титрования дитилина и субехолина электрогенерированным бромом была использована кулонометрическая установка КУ-2-1968 [5]. Для индикации конечной точки титрования (КТТ) использовали способ биамперометрии [6, 7] с автоматической записью титрования.

В анодную камеру заливали 35 *мл* электролита состава 3,0 *н* по H_2SO_4 и 3,0 *н* по KBr , а в катодную камеру — раствор 3,0 *н* H_2SO_4 .

Включали мешалку. Затем в анодную камеру вносили аликвотную часть анализируемого вещества и включали генераторную цепь.

Конечную точку титрования и время определения находим по графику автоматической записи титрования (рис. 4). Одна молекула дитилина или субехолина вступает в реакцию с четырьмя атомами брома. Расчет определяемого количества проводили по формуле:

$$m = K \cdot i \cdot \tau,$$

где m — количество дитилина, *мг*; K — электрохимический эквивалент определяемого вещества, соответствующий одному кулону; i — сила генераторного тока, *ма*, τ — время, сек.

Электрохимический эквивалент K рассчитан по формуле

$$K = \frac{M}{F \cdot n},$$

где M — молекулярный вес, *г*; F — число Фарадея = 96500 кулонов; n — количество электронов, принимающих участие в реакции с 1 молекулой определяемого вещества.

$$K_{\text{дитилина}} = \frac{544}{96500 \cdot 4} = 0,00141 \text{ г/ма} \cdot \text{сек.}$$

$$K_{\text{субехолина}} = \frac{600}{96500 \cdot 4} = 0,00155 \text{ г/ма} \cdot \text{сек.}$$

Результаты определений представлены в таблицах 1, 2 и обработаны методом математической статистики [8].

Разработанные методики количественного определения дитилина и субехолина включают в себе все преимущества кулонометрического анализа [9]. Чувствительность определения составляет 10^{-5} *мг* вещества. На каждое определение требуются 2—3 минуты.

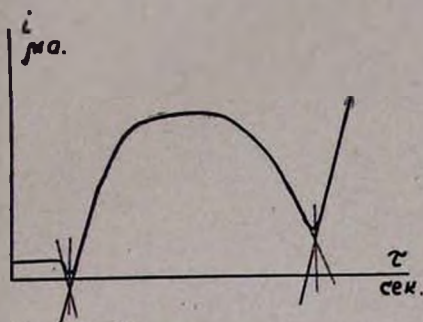


Рис. 4. Кривая кулонометрического титрования.

Таблица 1

Результаты количественного определения дитилина бромкулонометрическим титрованием, обработанные методом математической статистики

Дитилин, мг		Сек.	%	% ср.	Отклонения		Дисперсия, S^2	Доверительный интервал, $\alpha = 95\%$	Границы достоверности
взято	най-дено				среднее	стандартное, S			
0,5	0,5020	35,6	100,40	99,83	-0,02	0,405	0,1644	0,2025 · 3,2 = 0,648	99,83 ± 0,65
	0,4977	35,3	99,54						
	0,4977	35,3	99,54						
	0,4991	35,4	99,82						
1,0	0,0011	71,0	100,11	99,87	-0,02	0,239	0,0572	0,1105 · 3,2 = 0,3824	99,87 ± 0,38
	0,9983	70,8	99,83						
	0,9955	70,6	99,55						
	0,9997	70,9	99,97						
1,5	0,4988	106,3	99,92	99,69	-0,01	0,161	0,0258	0,0805 · 3,2 = 0,2576	99,69 ± 0,26
	0,4946	106,0	99,64						
	0,4932	105,9	99,55						
	0,4946	106,0	99,64						
2,0	0,9909	141,2	99,55	99,51	-0,01	0,0507	0,00257	0,0258 · 3,2 = 0,0826	99,51 ± 0,08
	0,9881	141,0	99,45						
	1,9909	141,2	99,55						
	1,9895	141,1	99,48						

Таблица 2

Результаты количественного определения субехолина бромкулонометрическим титрованием, обработанные методом математической статистики

Субехолин, мг		Сек.	%	% ср.	Отклонения		Дисперсия, S^2	Доверительный интервал, $\alpha = 95\%$	Границы достоверности
взято	най-дено				среднее	стандартное, S			
0,5	0,4960	32,0	99,20	100,05	-0,02	0,635	0,4028	3,2 · 0,317 = 1,014	100,05 ± 1,014
	0,5006	32,3	100,12						
	0,5006	32,3	100,12						
	0,5037	32,5	100,74						
1,0	0,9951	64,2	99,51	99,39	-0,02	0,231	0,0532	3,2 · 0,116 = 0,371	99,39 ± 0,371
	0,9966	64,3	99,66						
	0,9920	64,0	99,20						
	0,9920	64,0	99,20						
1,5	1,4880	96,0	99,20	99,33	0,00	0,156	0,0243	3,2 · 0,078 = 0,250	99,33 ± 0,250
	1,4911	96,2	99,41						
	1,4880	96,0	99,20						
	1,4926	96,3	99,51						
2,0	2,0041	129,3	100,20	99,78	0,00	0,303	0,0917	3,2 · 0,151 = 0,483	99,78 ± 0,483
	1,9917	128,5	99,58						
	1,9948	128,7	99,74						
	1,9917	128,5	99,58						

ԴԻՏԻԼԻՆԻ ԵՎ ՍՈՒԲԵԽՈԼԻՆԻ ԲՐՈՄԿՈԼՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ

Դ. Ա. ԿՐՈՎՆԻՑԿԱՅԱ

Ա. Մ. Փ. Ն. Փ. Ն. Մ.

Մշակված են դիտրվել և սուբստրվել ղեղանյութերը կուրնամետրիկ տիտրման մեթոդով քանակապես որոշելու մեթոդիկաները:

Մշակված մեթոդիկաների համար սկզբունքային հիմք է ծառայում էլեկտրասերվող բրոմի և լող պարունակող ղեղանյութերի (դիտիլինի և սուրեխոլինի) միջև ընթացող ռեակցիան:



Փորձնական եղանակով որոշված են բրոմի գինեղացման օպտիմալ պայմանները՝ հոսանքի 100% էֆեկտիվությամբ:

Անալիտի արդյունքները մշակված են մաթեմատիկական վիճակագրության մեթոդով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Дитилин и опыт его клинического применения, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1957.
2. А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян, О. Е. Гаспарян, Авт. свид. № 144837; Бюлл. изобр. № 4, 1962.
3. Ф. Фивек, А. Шваппах, Вег., 63, 2818 (1930).
4. Н. И. Стенина, П. К. Агасян, ЖАХ, 20, 196 (1965).
5. Р. А. Кропивницкая, К. С. Лусарарян, „Промышленность Армении“, № 1, 1969.
6. О. А. Сонгина, Амперометрическое титрование, Изд. „Химия“, Москва, 1967, стр. 95.
7. А. П. Зозуля, Кулонометрический анализ, Изд. „Химия“, Москва—Ленинград, 1965, стр. 32.
8. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Изд. физ.-мат. лит., Москва, 1960.
9. П. К. Агасян, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 167 (1964).

УДК 542.91+632.954

ЦИАНМЕТИЛ-ПОЛУАЦЕТАЛЬ ХЛОРАЛЯ И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

В. В. ДОВЛАТЯН и Д. А. КОСТАНЯН

Армянский сельскохозяйственный институт

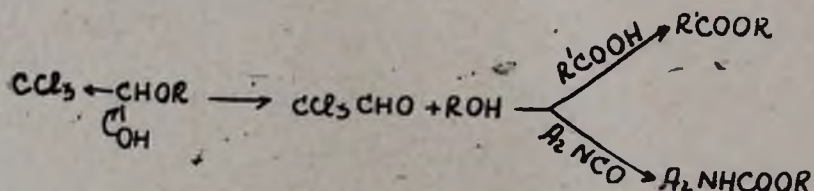
Поступило 3 VII 1968

Показано, что при действии гликонитрила на хлораль образуется цианметил-полуацеталь хлорала, который при перегонке распадается с выделением исходных продуктов. Аналогично ведут себя аддукты хлорала с ацетиленовыми диолами. Хлорированием цианметил-полуацетала хлорала смесью хлористого тионила и пиридина получен α, β, β -тетрахлорэтилгликонитрил, который под действием спиртовой серной кислоты переходит в этиловый эфир O - α, β, β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты, строение которого подтверждено встречным синтезом—хлорированием аддукта хлорала с этилгликолятом. Под действием этилата натрия указанный тетрагидрид подвергается дегидрохлорированию с образованием этилового эфира O - α, β, β -трихлорвинилгликолевой кислоты.

Библ. ссылок 6.

Известно, что полуацетали хлораля содержат весьма активную гидроксильную группу, благодаря чему они легко вступают в реакции ацеталирования [1—3]. Как было показано совсем недавно [4], ацетиленовые полуацетали хлораля за счет подвижного атома водорода подвергаются внутримолекулярному электрофильному винилированию.

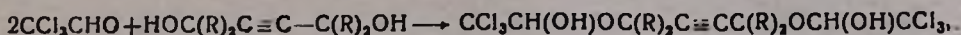
Нами ранее было показано, что в условиях азеотропной каталитической этерификации полуацетали хлорала образуют со свободными кислотами соответствующие алкиловые эфиры, а с арилизоцианатами при повышенной температуре дают N-арил-алкилкарбаматы [5, 6]. Эти аномальные превращения, по-видимому, также обусловлены протонной подвижностью полуацеталей хлорала, способствующей их расщеплению в свободные спирты, которые затем этерифицируются кислотами или присоединяются к арилизоцианатам:



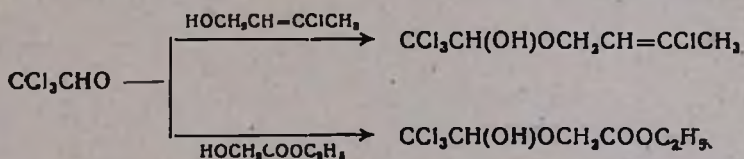
В настоящем сообщении приведены результаты исследований, проведенных по синтезу и осуществлению некоторых превращений совершенно неизученного цианметил-полуацетата хлораля.

Этот полуацеталь мог бы быть получен конденсацией хлораля с циангидрином формальдегида, Однако, как показали наши опыты, последний, в противоположность спиртам и их функциональным производным, с хлоралем не образует устойчивого полуацетала. Хотя взаимодействие гликонитрила с хлоралем протекает с выделением тепла и постепенным сгущением реакционной массы, что явно указывает на образование ожидаемого полуацетала, продукт реакции при вакуум-перегонке почти полностью распадается на исходные вещества.

Предположение, что нестойкость цианметил-полуацетала хлораля при перегонке обусловлена наличием циан-группы, которая, по-видимому, ослабляет связь между ацетальным кислородом и атомом соседнего с краткой связью углерода, подтвердилось на других примерах. Так, при конденсации хлораля с ацетиленовыми спиртами были получены кристаллические полуацетали



которые также разлагались при вакуум-перегонке. Вопреки этому, полуацетали хлораля с двойной связью оказались устойчивыми при перегонке. Например, полученные нами для этой цели карбэтоксиметил-^{*} и γ -хлоркротил-полуацетали хлораля

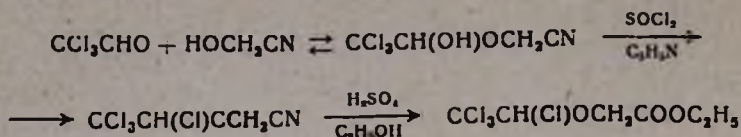


перегоняются в вакууме без разложения. По данным литературы [4], аналогично себя ведет также и пропагрил-полуацеталь хлораля.

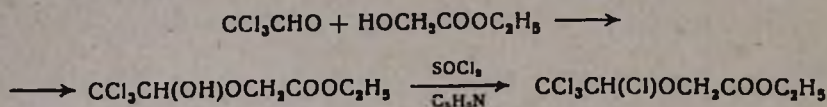
Согласно нашим предыдущим опытам, полуацетали хлораля в мягких условиях ацилирования этерифицируются с образованием α -алкокси- β,β,β -трихлорэтиловых эфиров. Между тем, цианметил-полуацеталь хлораля под действием хлористых ацетила и бензоила образует кипящие в большом температурном интервале смеси продуктов, из которых не удалось выделить индивидуальные ацетильное или бензоильное производные.

Исходя из вышеуказанного можно было полагать, что взаимодействие хлораля с гликонитрилом является обратимой реакцией. Несмотря на это, нам все же удалось заменить гидроксильную группу цианметил-полуацетала хлораля на атом хлора и получить перегоняющийся без разложения О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликонитрил, который затем под действием спиртовой серной кислоты был переведен в этиловый эфир О- α,β,β,β -тетрахлорэтилгликолевой кислоты.

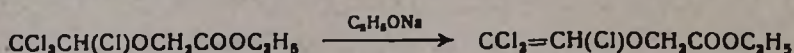
^{*} Карбэтоксиметил-полуацеталь хлораля был синтезирован К. А. Элиазян.



Строение полученного хлорида было доказано его встречным синтезом по схеме:



Полученный хлорид, по аналогии с другими α,β,β,β -тетрахлорэтилаккиловыми эфирами и ранее изученным нами β -этоксид- β,β,β -трихлорэтилхлорацетатом [5], под действием спиртового этилата натрия подвергается дегидрохлорированию с образованием этилового эфира O - α,β,β -трихлорвинилгликолевой кислоты:



Ввиду наличия гербицидной активности у некоторых представителей O -замещенных производных гликолевой кислоты, вышеуказанные хлориды в качестве возможных гербицидов могли представлять определенный интерес.

Экспериментальная часть

***O*- α -Окси- β,β,β -трихлорэтилгликонитрил.** Смесь 14,75 г хлораля (0,1 моля) и 5,7 г (0,1 моля) нитрила гликолевой кислоты с т. кип. 81—83°/мм нагревают на водяной бане в течение часа. Полученный полуацеталь оставляют при комнатной температуре в течение 2-х суток и затем без очищения применяют в следующей стадии синтеза. Неочищенный O - α -окси- β,β,β -трихлорэтилгликонитрил имеет следующие константы: n_D^{20} 1,4870, d_4^{20} 1,3817; при перегонке в вакууме разлагается на исходные продукты: получено 5 г гликонитрила с т. кип. 80—83°/5 мм.

***1,4*-бис-(α -Окси- β,β,β -трихлорэтоксид)бутин-2.** К 14,75 г (0,1 моля) хлораля при охлаждении ледяной водой маленькими порциями прибавляют 3,5 г (0,04 моля) бутиндиола-1,4. Смесь нагревают на водяной бане в течение 0,5 часа и оставляют на ночь. Продукт реакции несколько раз обрабатывают *n*-гептаном. Кристаллическую массу отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 15 г (98%); т. пл. 61—63°. Найдено %: Cl 55,58. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_6$. Вычислено %: Cl 55,9.

***1,4*-бис-(α -Окси- β,β,β -трихлорэтоксид)-1,1,4,4-тетраметилбутин-2.** Получен аналогичным образом, выход 75,5%; т. пл. 88—90° (из кипящего *n*-октана). Найдено %: Cl 48,49. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_6$. Вычислено %: Cl 48,97. Оба соединения при перегонке в вакууме разлагаются с выделением хлораля и исходных диолов.

γ-Хлоркротил-полуацеталь хлорала. Смесь 5,3 г (0,036 моля) хлорала и 3,7 г (0,035 моля) *γ*-хлоркротилового спирта нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день продукт реакции фракционируют в вакууме; т. кип. 63—64°/5 мм; выход 7 г (77,7%); n_D^{20} 1,4948, d_4^{20} 1,3265, MR_D найдено 55,76, вычислено 54,60. Найдено %: Cl 56,28. $C_6H_8O_2Cl_4$. Вычислено %: Cl 55,90.

О-α-Тетрахлорэтилгликонитрил. К смеси 15 мл сухого бензола и 24,6 г (0,12 моля) *О-α-окси-β,β,β*-трихлорэтилгликонитрила при охлаждении и перемешивании прибавляют 13,4 г (0,17 моля) пиридина и по каплям 20,2 г (0,17 моля) хлористого тионила, растворенного в 10 мл сухого бензола. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день прибавляют 50 мл воды, экстрагируют эфиром и высушивают над безводным сернокислым натрием. После удаления растворителей остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 118—119°/6 мм. Выход 15 г (56%); n_D^{20} 1,4975, d_4^{20} 1,5527. Найдено MR_D 42,06, вычислено 41,43. Найдено %: N 6,17. $C_4H_5ONCl_4$. Вычислено %: N 6,27.

Этиловый эфир О-α,β,β,β-тетрахлорэтилгликолевой кислоты. А) К смеси 11,1 г (0,05 моля) *О-α,β,β,β*-тетрахлорэтилгликонитрила и 9,2 г этилового спирта при охлаждении и перемешивании медленно, по каплям прибавляют 7 г (0,072 моля) концентрированной серной кислоты. После десятиминутного перемешивания удаляют охладитель, перемешивают еще один час, затем смесь нагревают на водяной бане в течение часа и оставляют на ночь. На следующий день прибавляют 50 мл эфира и отфильтровывают выпавший сульфат аммония. Эфирный раствор промывают водой, затем 5%-ным раствором карбоната натрия до полной нейтрализации (по конго), высушивают над безводным сернокислым натрием, удаляют растворитель и остаток перегоняют в вакууме, собирая фракцию, кипящую при 124—125°/4 мм. Выход 10 г (74,6%); n_D^{20} 1,4815, d_4^{20} 1,4573. MR_D найдено 52,77, вычислено 52,67. Найдено %: Cl 53,0. $C_6H_8O_2Cl_4$. Вычислено %: Cl 52,6.

Б) К смеси 20,1 г (0,08 моля) этилового эфира *О-α-окси-β,β,β*-трихлорэтилгликолевой кислоты с т. кип. 57—59°/4 мм, растворенного в 15 мл сухого бензола, и 7,9 г (0,1 моля) пиридина при перемешивании и охлаждении медленно, по каплям прибавляют 11,9 г (0,1 моля) хлористого тионила и 15 мл сухого бензола. Реакционную смесь нагревают на водяной бане в течение 1,5 часов. После удаления бензола остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 118—122°/3 мм; выход 10,3 г (48,6%). n_D^{20} 1,4812, d_4^{20} 1,4568.

Дегидрохлорирование этилового эфира О-α,β,β,β-тетрахлорэтилгликолевой кислоты. В 10 мл абсолютного этилового спирта при перемешивании растворяют 0,92 г (0,04 г-атома) натрия и затем при охлаждении водой прибавляют 10,8 г (0,04 моля) этилового эфира *О-α,β,β,β*-тетрахлорэтилгликолевой кислоты. Реакционную смесь на-

гревают на водяной бане в течение 1,5 часов. Содержимое колбы обрабатывают 30 мл воды, экстрагируют эфиром, высушивают над сернистым натрием, удаляют растворитель и остаток перегоняют в вакууме; т. кип. $120-122^\circ/5$ мм. Выход 5 г (53,7%), n_D^{20} 1,4788, d_4^{20} 1,4235. M_{RD} найдено 46,42, вычислено 47,34. Найдено %: Cl 46,01. $C_4H_5O_2Cl_2$. Вычислено %: Cl 45,65.

ՀԵՐԲԻՑԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

ՔԼՈՐԱԼԻ ՑԻԱՆՄԵԹԻԼ-ԿԻՍԱՍՑԵՏԱԼԸ ԵՎ ՆՐԱ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈՆԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱՏՅԱՆ ԵՎ Դ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ցուլց է տրված, որ քլորալի ու դիկլոնիտրիլի փոխազդմամբ առաջանում է քլորալի ցիանմեթիլ-կիսաացետալը, որը թորման ժամանակ քալվում է, վերածվելով համապատասխան ելանյութերի:

Իրենց նույն ձևով են պահում քլորալի և ացետիլենալին դիոլների փոխազդմամբ ստացված պրոդուկտները: Քլորալի ցիանմեթիլ-կիսաացետալը պիրիդինի ու թիոնիլի քլորիդի խառնուրդով քլորելիս ստացվում է $O-\alpha,\beta,\beta$ -տետրաքլորէթիլգլիկոնիտրիլ, որը ծծմբական թթվի սպիրտալին լուծույթի ազդմամբ վեր է ածվում $O-\alpha,\beta,\beta$ -տետրաքլորգլիկոլաթթվի էթիլ էսթերի: Վերջինիս կառուցվածքը հաստատված է հանդիպակած սինթեզով՝ քլորալի ու էթիլգլիկոլատի փոխազդեցության պրոդուկտը քլորելով:

Նաարիումի էթիլատի ազդմամբ տետրաքլորիդը ենթարկվում է դեհիդրոքլորացման, առաջացնելով $O-\alpha,\beta,\beta$ -տրիքլորգլիկոլաթթվի էթիլ էսթեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Ф. Шостаковский, А. С. Аставин, М. А. Альперт, Г. В. Ленских, Изв. СОАН СССР, серия хим., 1965, 1113.
2. М. Ф. Шостаковский, А. С. Аставин, М. А. Альперт, Г. В. Ленских, ЖОХ, 35, 198 (1965).
3. И. А. Шихиев, М. И. Алиев, Б. Г. Юсуфов, ЖОХ, 35, 1654 (1965).
4. А. С. Атавин, А. Н. Мирскова, Г. А. Калабин, ЖОХ, 10, 1779 (1967).
5. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 19, 59 (1966).
6. В. В. Довлатян, Д. А. Костанян, Арм. хим. ж., 20, 627 (1967).

ГИДРАЗИДЫ, 4-МЕТИЛТИАЗОЛИЛ-2-ГИДРАЗИДЫ, ТИОСЕМИКАРБАЗИДЫ И 4-АЛКОКСИБЕНЗАЛГИДРАЗИДЫ 2-АЛКОКСИ-5-БРОМБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

А. А. АРОЯН и Н. С. БОЛЬШАКОВА

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 3 VII 1968

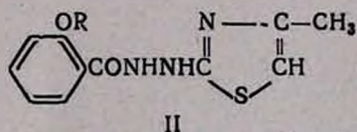
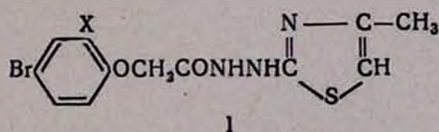
С целью испытания антибактериальных свойств синтезированы гидразиды, тиосемикарбазиды, 4-метилтиазолил-2-гидразиды и 4-алкоксибензалгидразиды 2-алкокси-5-бромбензойных кислот. Бромированием эфиров 2-алкоксибензойных кислот получены их 5-бромпроизводные, взаимодействие которых с гидратом гидразина приводит к соответствующим гидразидам. Гидрохлориды последних при нагревании с роданистым аммонием образуют тиосемикарбазиды.

4-Метилтиазолил-2-гидразиды синтезированы взаимодействием тиосемикарбазидов с хлорацетоном, а 4-алкоксибензалгидразиды — действием 4-алкоксибензальдегидов на гидразиды кислот.

Рис. 1, табл. 5, библиограф. ссылки 6.

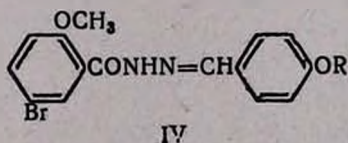
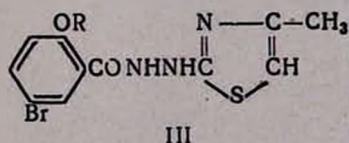
Биологические испытания тиазолилгидразидов различных ароматических и гетероциклических кислот [1] и других аналогичных соединений показали, что они проявляют антибактериальное действие [2].

Исходя из этих данных, ранее были синтезированы тиазолилгидразиды галоидзамещенных феноксиуксусных (I) и 2-алкоксибензойных кислот (II) [3].



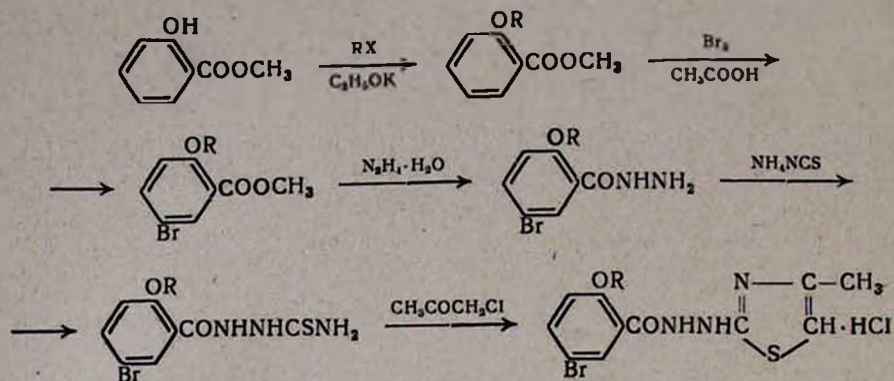
X=H, Br; R=алкил C₁—C₉.

В настоящей работе описывается синтез 4-метилтиазолил-2-гидразидов (III) и 4-алкоксибензалгидразидов (IV) 2-алкокси-5-бромбензойных кислот и ряда промежуточных гидразидов и тиосемикарбазидов,



R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *изо*-C₃H₇, C₄H₉, *изо*-C₄H₉, C₅H₁₁, *изо*-C₅H₁₁

представляющих также самостоятельный интерес для биологических испытаний. Синтез произведен по следующей схеме:



Некоторые эфиры 2-алкокси-5-бромбензойных кислот описаны в литературе [4]. Они синтезированы бромированием 2-алкоксибензойных кислот с дальнейшей эстерификацией полученных 5-бромпроизводных. Мы синтезировали их бромированием метиловых эфиров 2-алкоксибензойных кислот в среде ледяной уксусной кислоты при 10—15°. Физико-химические константы полученных эфиров 2-алкокси-5-бромбензойных кислот совпадают с литературными данными. Чистота продуктов проверялась хроматографированием в тонком слое окиси алюминия (активность II, подвижная фаза петролейный эфир: этиловый эфир 3:1, проявление йодом).

При бромировании эфира 2-изопропоксibenзойной кислоты действием выделившегося бромистого водорода происходит отщепление изопропилового радикала и получается эфир 5-бромсалициловой кислоты, идентифицированный сравнением физико-химических констант и ИК спектров (см. рис**) с продуктом, полученным бромированием эфира салициловой кислоты*.

Поэтому метиловый эфир 2-изопропокси-5-бромбензойной кислоты синтезирован бромированием эфира салициловой кислоты с последующим алкилированием полученного 5-бромпроизводного бромистым изопропилом в присутствии этилата калия.

Гидразиды 2-алкокси-5-бромбензойных кислот представляют собой белые кристаллические вещества с четкими температурами плавления. Гидразиды высших гомологов (начиная с C_3) перегоняются в вакууме без разложения. Действием эфирного раствора хлористого водорода в среде абсолютного эфира они переведены в гидрохлориды, хорошо растворимые в воде.

При действии избытка монохлорацетона в среде этанола на тио-семикарбазиды получены гидрохлориды 4-метилтиазолил-2-гидразидов.

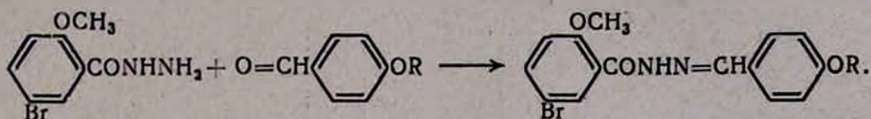
* Аналогичное явление наблюдается и при некоторых других реакциях [5].

** Аппарат UR-10. Спектр снят канд. хим. наук Л. В. Хажакяном.

2-алкокси-5-бромбензойных кислот с выходами 75—80%. Они представляют собой устойчивые кристаллические вещества с высокими температурами плавления; плохо растворяются в воде.

Попытка получения свободных тиазолилгидразидов из гидрохлоридов действием водного раствора ацетата натрия не дала удовлетворительных результатов вследствие плохой растворимости гидрохлорида в воде и неустойчивости свободного гидразида. При действии спиртового раствора едкого кали продукт осмоляется.

4-Алкоксибензалгидразиды 2-метокси-5-бромбензойных кислот синтезированы нагреванием гидразида кислоты с 4-алкоксибензальдегидами в среде метанола.



Экспериментальная часть

Метилловые эфиры 2-алкокси-5-бромбензойных кислот. К смеси 0,2 моля метилового эфира 2-алкоксибензойной кислоты, 120 мл ледяной уксусной кислоты и нескольких кристаллов йода при охлаждении ледяной водой и перемешивании прикапывают 32 г (0,2 моля) брома с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси оставалась в пределах 10—15°. Затем перемешивают при комнатной температуре 2—3 часа и содержимое колбы вливают в 250 мл ледяной воды. Выделившееся масло экстрагируют эфиром, экстракт промывают 10%-ным раствором поташа, 5%-ным раствором гипосульфита натрия, сушат над прокаленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Так получают метилловые эфиры 2-алкокси-5-бромбензойных кислот с алкоксильными радикалами от C₁ до C₅, кроме изопропильного. Первые члены этого ряда описаны в литературе [4]. Остальные приведены в таблице 1.

Метилловый эфир 5-бромсалициловой кислоты. Получен бромированием метилового эфира салициловой кислоты, как описано выше. При вливании реакционной смеси в ледяную воду продукт кристаллизуется; его отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из метанола. Выход 86%; т. пл. 59—60°. По литературным данным [6], т. пл. 61°.

Метилловый эфир 2-изопропокси-5-бромбензойной кислоты. К раствору этилата калия, приготовленному из 4,7 г (0,12 г-ат.) калия и 60 мл абсолютного этанола прибавляют 30 г (0,13 моля) метилового эфира 5-бромсалициловой кислоты, а затем—22,1 г (0,18 моля) бромистого изопропила. Смесь нагревают на водяной бане в течение 20 часов, отфильтровывают бромистый калий и отгоняют спирт. К остатку приливают 100—120 мл воды, экстрагируют эфиром, последний промывают 10%-ным раствором едкого натра, сушат над прока-

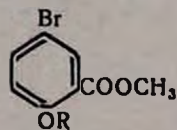
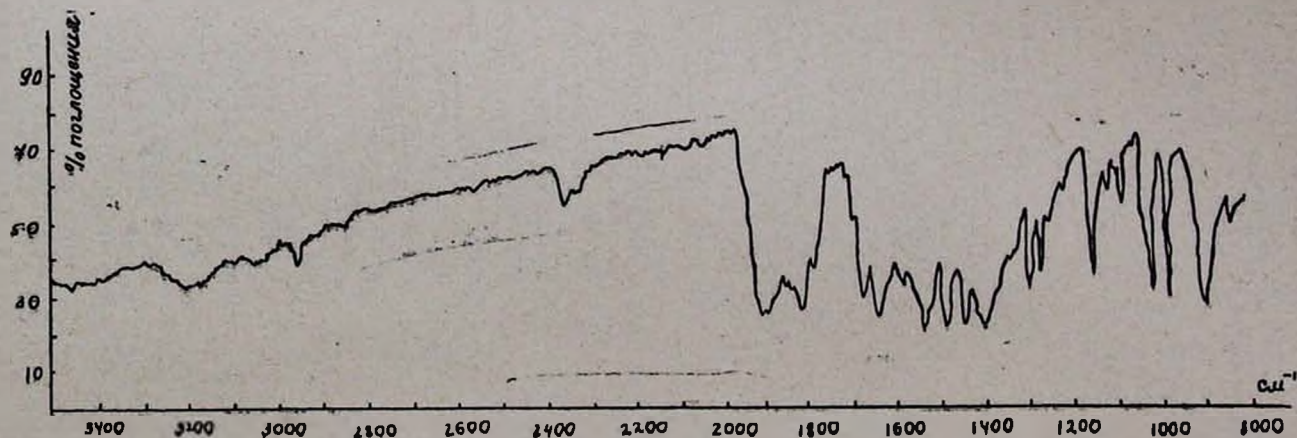


Таблица 1

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Т. пл., °С	Молекулярная формула	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Анализ, %					
							найдено	вычислено	С		Н		Br	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₈ H ₉	69,7	150—151/1	—	C ₁₃ H ₁₃ BrO ₃	1,3103	1,5332	67,04	65,08	50,47	50,19	5,11	5,26	27,54	27,82
изо-C ₈ H ₉	58,0	143—145/1	32—33	C ₁₃ H ₁₃ BrO ₃	1,3014	1,5328	66,25	65,08	50,04	50,19	5,18	5,26	27,61	27,82
C ₈ H ₁₁	75,6	168—170/2	—	C ₁₃ H ₁₇ BrO ₃	1,2927	1,5311	72,09	69,70	51,62	51,84	5,93	5,68	26,17	26,45
изо-C ₈ H ₁₁	72,7	162—164/1	—	C ₁₃ H ₁₇ BrO ₃	1,2875	1,5314	72,00	69,70	51,94	51,84	5,41	5,68	26,67	26,45

ленным сернокислым натрием и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Выход 16,8 г (48%); т. кип. 134—136°/1 мм; d_4^{20} 1,3990; n_D^{20} 1,5461. M_{R_D} найдено 61,83; вычислено 60,46. По литературным данным [4], т. кип. 303—305° (с разложением).

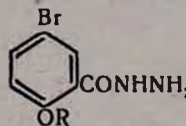
Гидразиды 2-алкокси-5-бромбензойных кислот. Смесь 0,4 моля эфира 2-алкокси-5-бромбензойной кислоты и 37,5 г 80%-ного (30 г, 0,6 моля) гидрата гидразина кипятят в течение 4—6 часов. Затем добавляют воду, экстрагируют эфиром. Последний высушивают сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Исключение составляют гидразиды 2-метокси- и 2-этокси-5-бромбензойных кислот, при охлаждении выпадающие в виде кристаллов; их отсасывают и перекристаллизовывают из метанола. Для получения гидрохлоридов их растворяют в эфире и осаждают эфирным раствором хлористого водорода. Полученные кристаллы отсасывают и промывают абсолютным эфиром.

Выходы, данные элементарного анализа и некоторые физико-химические константы гидразидов и их гидрохлоридов приведены в таблице 2.

Тиосемикарбазиды 2-алкокси-5-бромбензойных кислот. Смесь 0,1 моля гидрохлорида гидразида 2-алкокси-5-бромбензойной кислоты, 10 г (0,13 моля) роданистого аммония и 100 мл этанола нагревают на водяной бане до исчезновения розовой окраски и выделения белых кристаллов (3—4 часа). Затем осадок отсасывают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты (табл. 3).

4-Метилтиазолил-2-гидразиды-2-алкокси-5-бромбензойных кислот (гидрохлориды). Смесь 0,03 моля тиосемикарбазиды 2-алкокси-5-бромбензойной кислоты, 3,7 г (0,04 моля) монохлорацетона и 50 мл этанола нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. Отгоняют этанол и избыток хлорацетона, продукт осаждают абсолютным эфиром, отсасывают и перекристаллизовывают из смеси эфира и хлороформа или эфира и этанола (табл. 4).

4-Алкоксибензалгидразиды 2-метокси-5-бромбензойной кислоты. Смесь 2,45 г (0,01 моля) гидразида 2-метокси-5-бромбензойной кислоты, 0,011 моля 4-алкоксибензальдегида и 50 мл абсолютного метанола нагревают на водяной бане в течение трех часов. Затем отгоняют метанол, приливают 20—30 мл эфира, полученный гидразидо-гидразон отсасывают и перекристаллизовывают из метанола (табл. 5).

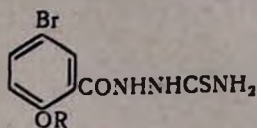


R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	найденно
					с
CH ₃	86,6	—	189—190	C ₈ H ₇ BrN ₂ O ₂	39,47
C ₂ H ₅	85,0	—	112—113	C ₉ H ₁₁ BrN ₂ O ₂	41,48
C ₃ H ₇	71,6	198—200/1	76—77	C ₁₀ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	43,70
<i>изо</i> -C ₃ H ₇	84,6	194—196/1	71—72	C ₁₀ H ₁₃ BrN ₂ O ₂	44,21
C ₄ H ₉	74,0	205—207/1	75—76	C ₁₁ H ₁₅ BrN ₂ O ₂	46,25
<i>изо</i> -C ₄ H ₉	60,0	203—205/1	64—65	C ₁₁ H ₁₅ BrN ₂ O ₂	46,21
C ₈ H ₁₁	70,1	210—212/1	43—44	C ₁₃ H ₁₇ BrN ₂ O ₂	47,64
<i>изо</i> -C ₈ H ₁₁	80,0	207—209/1	49—50	C ₁₃ H ₁₇ BrN ₂ O ₂	47,72

Таблица 2

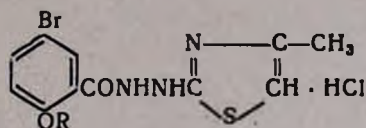
А н а л и з, %					Т. пл. гидро- хлорида, °С
С		Н		N	
вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	
39,20	3,96	3,70	11,62	11,42	228—229
41,72	4,21	4,27	11,11	10,91	202—203
43,97	4,91	4,79	10,49	10,25	193—194
43,97	4,67	4,79	10,03	10,25	199—200
46,00	5,11	5,26	9,76	9,75	189—190
46,00	5,34	5,26	10,03	9,75	197—198
47,85	5,81	5,68	9,52	9,30	169—170
47,85	5,52	5,68	9,07	9,30	179—180

Таблица 3

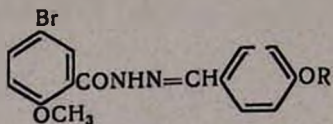


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				C		H		N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	86,5	229—230	C ₉ H ₁₀ BrN ₃ O ₂ S	35,62	35,53	3,18	3,31	13,62	13,81	10,23	10,54
C ₂ H ₅	81,7	231—232	C ₁₀ H ₁₂ BrN ₃ O ₂ S	37,50	37,74	3,61	3,80	13,04	13,20	10,20	10,39
C ₃ H ₇	60,1	213—214	C ₁₁ H ₁₄ BrN ₃ O ₂ S	39,51	39,76	4,31	4,24	12,42	12,64	9,98	9,65
изо-C ₃ H ₇	90,3	195—196	C ₁₁ H ₁₄ BrN ₃ O ₂ S	39,83	39,76	4,18	4,24	12,85	12,64	9,37	9,65
C ₄ H ₉	73,5	187—188	C ₁₂ H ₁₆ BrN ₃ O ₂ S	41,74	41,62	4,53	4,65	12,26	12,13	9,51	9,26
изо-C ₄ H ₉	68,0	201—202	C ₁₂ H ₁₆ BrN ₃ O ₂ S	41,49	41,62	4,81	4,65	12,09	12,13	9,59	9,26
C ₆ H ₁₁	83,3	164—165	C ₁₃ H ₁₈ BrN ₃ O ₂ S	43,53	43,34	5,22	5,03	11,70	11,66	8,61	8,90
изо-C ₆ H ₁₁	80,2	170—171	C ₁₃ H ₁₈ BrN ₃ O ₂ S	43,50	43,34	4,97	5,03	11,55	11,66	8,57	8,90

Таблица 4.



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				C		H		N		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	91,7	214—215	C ₁₂ H ₁₃ BrClN ₃ O ₂ S	37,97	38,06	3,32	3,45	10,94	11,09	8,71	8,46
C ₂ H ₅	90,8	203—204	C ₁₃ H ₁₅ BrClN ₃ O ₂ S	39,52	39,75	3,91	3,84	10,37	10,70	7,98	8,16
C ₃ H ₇	86,0	200—201	C ₁₄ H ₁₇ BrClN ₃ O ₂ S	41,19	41,34	4,28	4,21	10,20	10,33	7,70	7,88
изо-C ₃ H ₇	88,8	134—135	C ₁₄ H ₁₇ BrClN ₃ O ₂ S	41,48	41,34	4,11	4,21	10,07	10,33	7,96	7,88
C ₄ H ₉	89,1	194—195	C ₁₅ H ₁₉ BrClN ₃ O ₂ S	42,66	42,81	4,71	4,55	9,87	9,98	7,46	7,62
изо-C ₄ H ₉	83,3	205—206	C ₁₅ H ₁₉ BrClN ₃ O ₂ S	42,59	42,81	4,42	4,55	9,92	9,98	7,87	7,62
C ₆ H ₁₁	79,2	167—168	C ₁₈ H ₂₁ BrClN ₃ O ₂ S	44,26	44,19	4,96	4,86	9,54	9,66	7,38	7,37
изо-C ₆ H ₁₁	88,9	164—165	C ₁₈ H ₂₁ BrClN ₃ O ₂ S	44,31	44,19	4,72	4,86	9,50	9,66	7,69	7,37



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
				C		H		Cl	
				найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
CH ₃	95,4	156—157	C ₁₆ H ₁₅ BrN ₂ O ₃	53,11	52,90	3,91	4,16	7,58	7,71
C ₂ H ₅	95,3	146—147	C ₁₇ H ₁₇ BrN ₂ O ₃	54,32	54,12	4,67	4,54	7,14	7,42
C ₃ H ₇	70,0	154—155	C ₁₈ H ₁₉ BrN ₂ O ₃	55,51	55,25	4,86	4,89	7,11	7,16
изо-C ₃ H ₇	54,5	160—161	C ₁₈ H ₁₉ BrN ₂ O ₃	55,07	55,25	4,60	4,89	7,24	7,16
C ₄ H ₉	60,0	143—144	C ₁₉ H ₂₁ BrN ₂ O ₃	56,36	56,30	5,43	5,22	6,64	6,91
изо-C ₄ H ₉	83,3	148—149	C ₁₉ H ₂₁ BrN ₂ O ₃	56,57	56,30	5,52	5,22	6,89	6,91
C ₈ H ₁₁	76,1	133—134	C ₂₀ H ₂₃ BrN ₂ O ₃	57,43	57,28	5,71	5,52	6,92	6,68
изо-C ₈ H ₁₁	52,0	155—156	C ₂₀ H ₂₃ BrN ₂ O ₃	57,01	57,28	5,70	5,52	6,52	6,68

2-ԱԼԿՈՔՍԻ-5-ԲՐՈՄԲԵՆՉՈՅԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՀԻԴՐԱԶԻՆԵՐ,
4-ՄԵԹԻԼԹԻԱԶՈՒԼ-2-ՀԻԴՐԱԶԻՆԵՐ, ԹԻՈՍԵՄԻԿԱՐԱԶԻՆԵՐ
եվ 4-ԱԼԿՈՔՍԻԲԵՆՉԱԼՀԻԴՐԱԶԻՆԵՐ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ և Ն. Ս. ԲՈՒՇԱԿՈՎԱ

Ա մ փ ն փ ն լ մ

Հակաբակտերիալ հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով սինթեզված են 2-ալկոքսի-5-բրոմբենզոլաթթուների հիդրազիդներ, թիոսեմիկարազիդներ, 4-մեթիլթիազոլիլ-2-հիդրազիդներ և 4-ալկոքսիբենզիլհիդրազիդներ: 2-Ալկոքսիբենզոլաթթուների էսթերների բրոմումով ստացված են նրանց 5-բրոմածանցյալները, որոնց փոխազդումը հիդրազին հիդրատի հետ հանգեցնում է համապատասխան հիդրազիդների: Վերջիններիս հիդրոքլորիդներն ամոնիումի ոտղանիդի հետ տաքացնելիս առաջացնում են թիոսեմիկարազիդներ:

4-Մեթիլթիազոլիլ-2-հիդրազիդները սինթեզված են թիոսեմիկարազիդների և քլորացետոնի, իսկ 4-ալկոքսիբենզալհիդրազիդները՝ 4-ալկոքսիբենզալդեհիդի և թթուների հիդրազիդների փոխազդմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. L. Tamayo, G. Alonso, R. Madranero, Bull. Soc. Chim. France, 1020 (1962); 1024 (1962); G. Alonso, Rev. Real. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat. (Madrid), 57, 293 (1963); [C. A., 60, 9259d (1964)].

2. *E. Bulka, H. D. Dinse, Z. Chem.*, 5 (10), 376 (1965) [C. A., 64, 3514g (1966)]; *P. M. Parikh, C. V. Dellivoll, Indian J. Chem.*, 3 (1), 45 (1965); [C. A., 62, 14651b (1965)]; *H. Taniyama, Y. Tanaka, H. Uchida, J. Pharm. Soc. Japan*, 75, 382 (1955); [C. A., 50, 2549d (1956)]; Испанский пат., 277.155 (1962); [C. A., 60, 1761d (1964)].
3. *A. А. Ароян, Л. А. Восканян, В. В. Дарбинян, Арм. хим. ж.*, 20, 114 (1967). *А. А. Ароян, М. А. Ирадян, Н. С. Большакова, А. В. Арутюнян, там же*, 21, 328 (1968).
4. *Peratoner, Gazz. chim. Ital.*, 16, 403, 407, 414, 415 (1886); [Bl., 10, 109].
5. *А. А. Ароян, Л. В. Хажакян, А. В. Арутюнян, Г. Л. Григорян, Изв. АН АрмССР, ХН*, 17, 176 (1964).
6. *Peratoner, Gazz. chim. Ital.*, 16, 405 (1886); [Bl., 10, 108].

ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ О-ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРОКСИЛАМИНОВ

А. А. АРОЯН

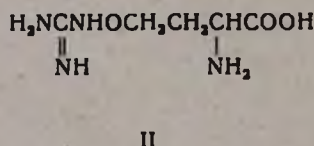
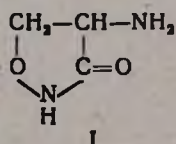
Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 22 III 1968

Взаимодействием N-оксифталимида с замещенными бензилхлоридами в присутствии триэтиламина и поташа синтезированы N-бензилоксифталимиды, гидразинолиз которых приводит к соответствующим О-замещенным гидроксиламинам. Последние применены в синтезах уретанов, амидов и производных гуанидина.

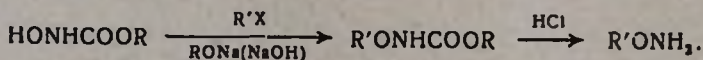
Табл. 3, библи. ссылок 11.

Антибактериальные свойства циклосерина (I) и канавамина (II), которые можно рассматривать как производные гидроксиламина, стимулировали исследования аналогичных соединений [1, 2].



В настоящее время синтезированы не только гидроксиламинопроизводные аминокислот, но и многие другие соединения, содержащие оксиаминную группировку. Биологические испытания показали перспективность последних. В литературе есть сообщения об антибактериальной, диуретической, антиревматической, гипогликемической, противосудорожной, канцеролитической активности производных гидроксиламина [3]. Ряд работ посвящен способности последних снижать количество холестерина в крови [4].

Общепринятым методом получения О-замещенных гидроксиламинов является взаимодействие галондопроизводных органических соединений с эфирами оксикарбаминной кислоты в присутствии щелочи или алкоголятов с дальнейшим гидролизом полученных О-замещенных оксиуретанов соляной кислотой:

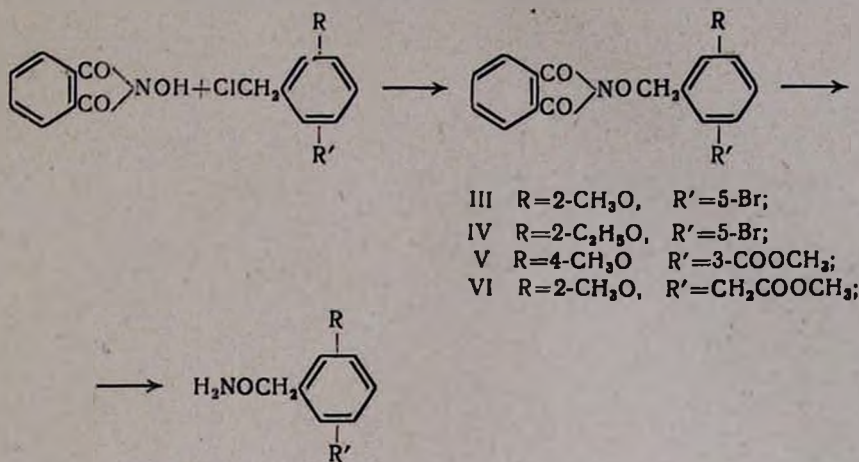


Однако, как показали наши опыты, а также опыты других исследователей [5, 6], „уретановый метод“ не дает удовлетворительных результатов при получении О-алкоксибензилзамещенных и других аналогичных производных гидроксиламина. Это нужно объяснить тем, что исходные алкоксибензилхлориды в спиртовой среде в присутствии щелочи или алкоголятов легко образуют алкоксибензилэтиловые эфиры. С другой стороны, в результате большой реакционной способности алкоксибензилхлоридов происходит одновременное замещение на алкоксибензильную группу водородных атомов и у кислорода, и у азота оксиуретанов.

Ранее нами был разработан способ синтеза О-(4-алкоксибензил)гидроксил аминов, обеспечивающий высокие выходы и исключающий образование О,N-замещенных производных, часто побочно получающихся при уретановом методе [7].

В настоящем сообщении описывается синтез ряда О-замещенных бензилгидроксил аминов, содержащих в ароматическом ядре различные радикалы.

Синтез этих соединений проведен согласно следующей схеме:



III R=2-CH₃O, R'=5-Br;

IV R=2-C₂H₅O, R'=5-Br;

V R=4-CH₃O, R'=3-COOCH₃;

VI R=2-CH₃O, R'=CH₂COOCH₃;

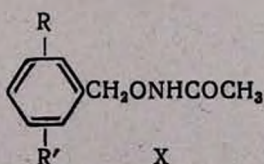
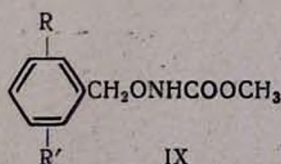
VII R=2-CH₃O, R'=5-Br;

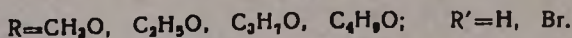
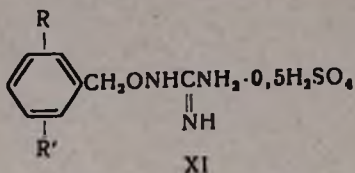
VIII R=2-C₂H₅O, R'=5-Br.

О-Замещенные N-оксифталиимиды получены взаимодействием оксифталиимида с замещенными бензилхлоридами в среде диметилформамида в присутствии триэтиламина. Вместо последнего можно использовать поташ, однако, при этом выход продукта снижается на 5—7%.

Вторая стадия синтеза проведена в смеси метанола и диметилформамида действием гидрата гидразина. При этом сначала получается замещенный фталилгидразид, который в дальнейшем разлагают нагреванием с соляной кислотой. Выход О-алкоксибромбензилгидроксил аминов (VII, VIII) составляет 55—60%. Однако, при гидрогенолизе V и VI получают только следы соответствующих О-замещенных гидроксил аминов. Это, по-видимому, нужно объяснить тем, что в присутствии соляной кислоты одновременно с гидразинолизом происходит также гидролиз эфирной группы.

Полученные О-(4-алкоксибензил)- и О-(2-алкокси-5-бромбензил)-гидроксил амины использованы в синтезе уретанов (IX), ацетилпроизводных (X) и замещенных гуанидинов (XI), представляющих интерес для биологических испытаний.





Первые из них синтезированы взаимодействием соответствующих О-замещенных гидроксиламинов или их хлоргидратов с метиловым эфиром хлоругольной кислоты в присутствии едкого натра в среде эфира.

Ацетилпроизводные получены 4-часовым нагреванием О-замещенных гидроксиламинов с избытком уксусного ангидрида. Как уретаны, так и ацилпроизводные получают с высокими выходами и представляют собой устойчивые, белые кристаллические вещества со сравнительно низкой температурой плавления; хорошо растворяются в спирте, ацетоне, эфире. Их можно перекристаллизовывать из 50%-ного этанола или метанола.

Замещенные гуанидины синтезированы взаимодействием производных гидроксиламина с сульфатом S-метилизотиомочевины в водно-спиртовой среде. Иногда они получаются в виде масел, которые при стоянии кристаллизуются.

Нам не удалось метилировать О-(4-алкоксибензил)гидроксиламины действием формалина и муравьиной кислоты или действием йодистого метила в присутствии бикарбоната натрия, как это описано для получения β-(диметиламиноокси)этанола [8, 9]. Не удалось также цианэтилировать замещенные гидроксиламины акрилонитрилом в условиях, описанных для аминов или в присутствии триэтиламина.

Экспериментальная часть

N-(2-Метокси-5-бромбензилокси)фталимид (III). К раствору 16,3 г (0,1 моля) *N*-оксифталимида в 75 мл свежеперегнанного диметилформамида приливают 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина, а затем 28,2 г (0,12 моля) 2-метокси-5-бромбензилхлорида [10]. Смесь при перемешивании нагревают на водяной бане в течение 4—5 часов. В конце указанного времени реакционная смесь обесцвечивается и образуется осадок гидрохлорида триэтиламина. Еще горячую реакционную массу переливают в стакан, содержащий 300—400 мл воды, оставляют 2—3 часа для завершения кристаллизации, отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Выход 32,5 г (89,4%); т. пл. 155—156°. Найдено %: С 50,45; Н 3,70; N 4,16. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{BrNO}_4$. Вычислено %: С 50,29; Н 3,61; N 3,87. Вместо триэтиламина можно использовать 13,8 г (0,1 моля) хорошо высушенного и тщательно измельченного карбоната калия. При этом сначала обра-

зуется красный осадок калиевого производного оксифталимида. Выход 80—85%.

N-(2-Этокси-5-бромбензилокси)фталимид (IV) получен из 16,3 г (0,1 моля) *N*-оксифталимида, 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина и 29,9 г (0,12 моля) 2-этокси-5-бромбензилхлорида в среде 75 мл диметилформамида. Выход 22,7 г (87,0%); т. пл. 141—142°. Найдено %: С 54,65; Н 3,79; N 4,09, $C_{17}H_{14}BrNO_4$. Вычислено %: С 54,28; Н 3,75; N 3,72.

N-(3-Карбметокси-4-метоксибензилокси)фталимид (V) получен из 8,15 г (0,05 моля) *N*-оксифталимида, 5,05 г (0,05 моля) триэтиламина и 11,7 г (0,055 моля) метилового эфира 2-метокси-5-хлорметилбензойной кислоты (II) в среде 35 мл диметилформамида. Выход 12,5 г (73,3%); т. пл. 169—170° (из смеси диметилформамид—этанол 1:3). Найдено %: С 63,25; Н 4,56; N 4,32. $C_{18}H_{15}NO_6$. Вычислено %: С 63,34; Н 4,43; N 4,10.

N-(2-Метокси-5-карбметоксиметилбензилокси)фталимид (VI) получен из 8,15 г (0,05 моля) *N*-оксифталимида, 5,05 г (0,05 моля) триэтиламина и 12,6 г (0,055 моля) метилового эфира 4-метокси-3-хлорметилфенилуксусной кислоты в среде 35 мл диметилформамида. Выход 10,7 г (54,2%); т. пл. 103—105° (из абсолютного этанола). Найдено %: С 64,55; Н 5,03; N 4,12. $C_{19}H_{17}NO_6$. Вычислено %: С 64,22; Н 4,82; N 3,96.

О-(2-Метокси-5-бромбензил)гидроксилламин (VII). 18,1 г (0,05 моля) *N*-(2-метокси-5-бромбензилокси)фталимида при перемешивании и нагревании на водяной бане растворяют в смеси 30 мл диметилформамида и 80 мл метанола. Затем удаляют водяную баню и осторожно приливают 6,25 г (0,1 моля) 80%-ного гидрата гидразина. Перемешивание и нагревание на водяной бане продолжают еще 10 минут и оставляют на ночь. К полученному обильному осадку приливают около 18 мл концентрированной соляной кислоты (рН 1—2) и при перемешивании кипятят на водяной бане в течение 30 минут. Кипящую реакционную смесь отсасывают, из фильтрата отгоняют метанол в вакууме водоструйного насоса и остаток экстрагируют эфиром. К водному слою приливают 35—40 мл 25%-ного раствора едкого натра и тщательно экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт высушивают сульфатом натрия и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Т. кип. 125—137°/1 мм; т. пл. 40—42°. Выход 6,9 г (60%). d_4^{20} 1,4643; n_D^{20} 1,5750. M_{RD} найдено 52,37; вычислено 51,62. Найдено %: С 41,27; Н 4,12; N 6,25. $C_8H_{10}BrNO_2$. Вычислено %: С 41,4; Н 4,34; N 6,03.

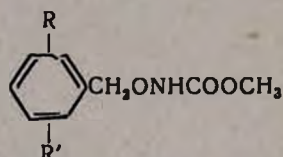
Гидрохлорид, полученный в растворе абсолютного эфира действием эфирного раствора хлористого водорода, плавится при 184—186°.

О-(2-Этокси-5-бромбензил)гидроксилламин (VIII) получен из 18,8 г (0,05 моля) *N*-(2-этокси-5-бромбензилокси)фталимида, 6,25 г (0,1 моля) 80%-ного раствора гидрата гидразина в среде смеси 30 мл

диметилформамида и 80 мл метанола. Выход 6,9 г (56,1%); т. кип. 141—143°/1 мм. d_4^{20} 1,4420; n_D^{20} 1,5718. M_{RD} найдено 56,14; вычислено 56,24. Найдено %: С 44,25; Н 5,12; N 5,83. $C_9H_{12}BrNO_2$. Вычислено %: С 43,92; Н 4,91; N 5,68. Хлоргидрат плавится при 196—197°.

О-(4-Аллоксибензил)- и О-(2-аллокси-5-бромбензил)-N-карб-метоксигидроксиламины (IX). К раствору 0,02 моля замещенного бензилоксиамина в 75 мл эфира при перемешивании и охлаждении водой приливают 0,025 моля метилового эфира хлоругольной кислоты, а затем 15 мл 20%-ного раствора едкого кали. Смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3—4 часов, отделяют водный слой, а эфирный высушивают сульфатом натрия. После отгонки растворителя замещенный карбамат получается в виде масла, которое кристаллизуется при растирании стеклянной палочкой. Выходы и данные элементарного анализа синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	R'	Т. пл., °С	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					С		Н		N	
					най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено
4-CH ₃ O	H	67—69	88,4	C ₁₀ H ₁₃ NO ₄	57,11	56,86	6,35	6,20	6,82	6,63
4-C ₂ H ₅ O	H	40—42	87,5	C ₁₁ H ₁₅ NO ₄	58,92	58,65	7,02	6,71	6,45	6,21
4-C ₃ H ₇ O	H	64—65	83,6	C ₁₂ H ₁₇ NO ₄	59,86	60,23	7,08	7,16	5,54	5,85
4-C ₄ H ₉ O*	H	29—31	80,5	C ₁₃ H ₁₉ NO ₄	61,53	61,64	7,38	7,56	5,32	5,53
2-CH ₃ O	5-Br	77—79	84,3	C ₁₀ H ₁₂ BrNO ₄	41,20	41,40	4,29	4,17	4,95	4,83
2-C ₂ H ₅ O	5-Br	64—66	81,5	C ₁₁ H ₁₄ BrNO ₄	43,65	43,44	4,85	4,64	4,72	4,60

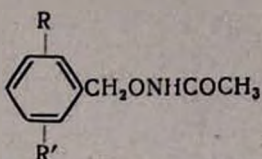
* Т. кип. 175—177°/1 мм.

О-(4-Аллоксибензил)- и О-(2-аллокси-5-бромбензил)-N-ацетил-гидроксиламины (X). Смесь 0,02 моля замещенного бензилоксиамина и 10 мл уксусного ангидрида нагревают на водяной бане в течение 3—4 часов. Затем реакционную смесь вливают в стакан, содержащий 40—50 мл воды. Полученные кристаллы отсасывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 50% этанола (табл. 2).

4-Аллоксибензил- и 2-аллокси-5-бромбензилоксигуанидины (XI). Смесь 0,01 моля О-замещенного гидроксиламина, 0,01 моля сульфата S-метилизотиомочевина и 25 мл 50%-ного этанола нагревают на водяной бане в течение 8—10 часов. Затем отгоняют этанол, отсасы-

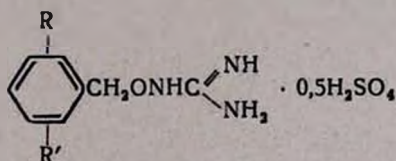
вают полученный осадок и перекристаллизовывают из 50%-ного этанола. Иногда замещенные гуанидины получаются в виде масел, которые при стоянии кристаллизуются (табл. 3).

Таблица 2



R	R'	Т. пл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %					
					C		H		N	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
4-CH ₃ O	H	88—89	93,4	C ₁₀ H ₁₃ NO ₃	61,63	61,53	6,44	6,71	7,55	7,17
4-C ₂ H ₅ O	H	84—85	92,5	C ₁₁ H ₁₅ NO ₃	62,89	63,15	7,13	7,23	6,86	6,69
4-C ₃ H ₇ O	H	64—65	94,2	C ₁₂ H ₁₇ NO ₃	64,56	64,55	7,40	7,68	6,46	6,27
4-C ₄ H ₉ O	H	75—76	90,6	C ₁₃ H ₁₉ NO ₃	66,15	65,79	8,27	8,07	5,72	5,90
2-CH ₃ O	5-Br	98—99	91,5	C ₁₀ H ₁₃ BrNO ₃	44,05	43,82	4,62	4,41	5,32	5,11
2-C ₂ H ₅ O	5-Br	99—101	90,2	C ₁₁ H ₁₄ BrNO ₃	46,12	45,85	5,15	4,89	5,10	4,86

Таблица 3



R	R'	Т. пл., °C	Выход, %	Молекулярная формула	А н а л и з, %			
					N		S	
					найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
4-CH ₃ O	H	141—143	65,0	C ₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	17,48	17,20	6,72	6,56
4-C ₂ H ₅ O	H	174—175	50,4	C ₁₀ H ₁₅ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	16,52	16,27	6,54	6,21
4-C ₃ H ₇ O	H	140—141	44,0	C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	15,72	15,43	6,11	5,88
4-C ₄ H ₉ O	H	108—109	50,0	C ₁₂ H ₁₉ N ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	15,02	14,68	5,81	5,59
2-CH ₃ O	5-Br	219—220	75,0	C ₉ H ₁₂ BrN ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	13,22	13,00	5,22	4,96
2-C ₂ H ₅ O	5-Br	195—196	71,1	C ₁₀ H ₁₄ BrN ₃ O ₂ ·0,5H ₂ SO ₄	12,25	12,46	5,10	4,75

Օ-ՏԵՂԱԿԱԿԱՆ ՀԻԴՐՈՔՍԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՄԻ ՔԱՆԻ
ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Տրիէթիլամինի կամ պոտաշի ներկալութեամբ N-օքսիֆթալիմիդի և տեղակալված բենզիլքլորիդների փոխազդեցութեամբ միջոցով սինթեզված են N-բենզիլօքսիֆթալիմիդներ, որոնց հիդրազինոլիզը հանգեցնում է համապատասխան Օ-տեղակալված հիդրօքսիլամինների: Վերջիններս օգտագործված են ուրեթանների, ացետիլալին ածանցյալների և տեղակալված գուանիդինների սինթեզի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. P. Buks, I. Putter, J. Am. Chem. Soc., 77, 2344 (1955).
2. D. D. Nyberg, B. E. Christensen, J. Am. Chem. Soc., 79, 1222 (1957).
3. A. F. McKey, D. L. Garmalse, G. Y. Paris, S. Gelblum, Can. J. Chem., 38, 343 (1960); P. Mamalis, J. Green, D. McHale, J. Chem. Soc. 229 (1960); E. Testa, B. J. R. Nicolaus, L. Marioni, G. Pagani, Helv. Chim. Acta, 46, 766 (1963); B. J. R. Nicolaus, G. Pagan, E. Testa, там же, 45, 1381 (1962); G. Piffert, E. Testa, Tetrahedron, 22, 2107 (1966); Пат. США, 3.262.978 [C. A., 66, 2325d (1967)]; P. Mamalis, L. Jeffries, S. A. Rice, M. J. Rix, D. J. Outred, J. Med. Chem., 8, 684 (1965).
4. B. J. Ludwig, F. Dürsch, M. Auerbach, K. Tomaczek, F. M. Berger, J. Med. Chem., 10, 556 (1967).
5. Бельгийск. пат. 612.879 (1962) [C. A., 57, 16494d ((1962))].
6. Ю. В. Маркова, Н. Г. Остроумова, Л. Н. Зенкова, М. Н. Шукина, ЖОрХ, 2, 239 (1966).
7. А. А. Ароян, Авт. свид. 1131845/33—4 14.II.1967 г.
8. B. J. R. Nicolaus, L. Mariani, G. Pagani, G. Maffit, E. Testa, Ann. Chim. (Rome), 53 (3), 281 (1963) [C. A., 59, 9851f (1963)].
9. B. J. R. Nicolaus, G. Pagani, E. Testa, Helv. Chim. Acta, 45, 858 (1962).
10. А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 19, 226 (1966).
11. А. А. Ароян, Изв. АН АрмССР, ХН, 16, 373 (1963).

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

Х. СИНТЕЗ АМИНО- И ГИДРАЗИНОПРОИЗВОДНЫХ 2-МЕТИЛМЕРКАПТО-5-(*п*-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-6-МЕТИЛПИРИМИДИНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТИ

А. А. АРОЯН, М. С. КРАМЕР, Б. Т. ГАРИБДЖАНЫН и Г. М. СТЕПАНЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

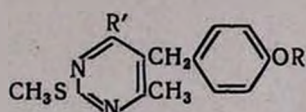
Поступило 25 VII 1968

Взаимодействием 2-метилмеркапто-4-хлор-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метилпириимидинов со вторичными аминами и гидразингидратом получены, соответственно, 4-амино- и 4-гидразинопроизводные пириимидинов.

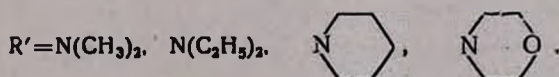
Изучена противоопухолевая активность гидрохлоридов 2-метилмеркапто-4-амино-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метилпириимидинов.

Табл. 3, библи. ссылок 4.

В предыдущем сообщении [1] нами описан синтез 2-амино-, 2-меркапто-, 2-алкилмеркапто-4-окси-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метилпириимидинов и их производных. Продолжая исследования в области синтеза производных пириимидина, для исследования их противоопухолевой активности мы задались целью синтезировать соединения с общей формулой



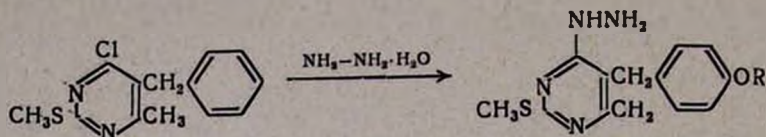
$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{изо-C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_4\text{H}_9.$



Кроме этого, было интересно исследовать взаимодействие 4-хлорпириимидинов с гидразингидратом, так как в литературе описан [2] пример непосредственного замещения меркапто-группы на гидразино-группу в 2-метилмеркапто-4-окси-6-амиопириимидине. Действием 82%-ного гидрата гидразина на 2-метилмеркапто-4-хлор-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метилпириимидины получены вещества с четкой температурой плавления. Получить гидрохлориды этих соединений не удалось.

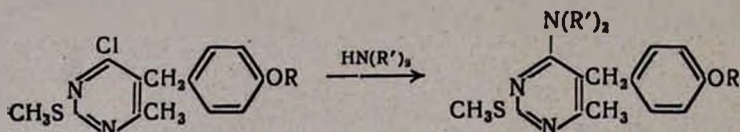
Данные элементарного анализа, а также чистота этих соединений, проверенная хроматографией в тонком слое окиси алюминия в системе

эфир—петролейный эфир (1:3), свидетельствуют о том, что в этих условиях гидразин замещает только хлор в четвертом положении, а метилмеркапто-группа остается неизменной.



Аналогичные данные на другом примере наблюдали Хирао, Фиджимото, Кото [3].

Синтез 2-метилмеркапто-4-амино-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов осуществлен взаимодействием 2-метилмеркапто-4-хлор-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов со вторичными аминами в среде этанола.



Нагревание исходных продуктов в автоклаве 5—6 часов при 165—170° дало возможность осуществить синтез аминопроизводных с 60—70% выходами.

Полученные вещества — густые жидкости с высокими температурами кипения; некоторые из них при стоянии кристаллизуются. Действием эфирного раствора хлористого водорода на 4-аминопиримидины были получены кристаллические гидрохлориды.

Изучение противоопухолевой активности гидрохлоридов 4-аминопиримидинов проводили в терапевтических опытах на крысах и мышах с перевивными опухолями (Саркомы 45, М-1, 180 Крокера).

Через 5—7 дней после перевивки опухоли животных взвешивали и разбивали на опытную и контрольные группы. Подопытные животные получали препараты внутривенно 1 раз в день в течение 8—12 дней: мыши в дозе 150 мг/кг (5—6 раз), крысы—100 мг/кг (8—10 раз). На 13—17 день после перевивки опухоли животных забивали и определяли вес тела и вес опухоли. О влиянии препарата на рост опухоли судили по проценту торможения — K_t ; оценку общего действия на организм производили по изменению веса подопытных животных по сравнению с контролем — K_p [4]. Всего проведено 96 опытов на 750 животных.

Из представленной таблицы 1 видно, что в ряду 2-метилмеркапто-4-диметиламино-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов все соединения, за исключением второго и четвертого, проявляют противоопухолевую активность в отношении саркомы 45, которая выражается в ингибировании роста этой опухоли на 30—59%. Замена диметиламино-группы в четвертом положении пиримидинового кольца диэтиламино-, пиперидил-, морфолил-группами почти не изменяет активности полученных соединений.

Из испытанных 24 препаратов 20 в отношении саркомы 45 проявляли угнетающее действие, а активность 2-метилмеркапто-4-диметиламино- и 4-пиперидил-5-(*п*-метоксибензил)-6-метилпиримидинов была более 60%.

Анализируя результаты, полученные при лечении саркомы М-1, следует отметить, что ни один из указанных препаратов не проявлял противоопухолевого эф-

фекта, а препараты 4, 13—19 существенно стимулировали рост опухоли. Исследованные соединения обнаружили также некоторую противоопухолевую активность в отношении саркомы 180-Крокера. Эта опухоль оказалась чувствительной к соединениям 1, 2, 4, 6 (производные 2-метилмеркапто-4-диметиламино-5-(*п*-алкоксибензил)-6-метил-пиридинов) и 13—17 (производные 4-пиперидил-пиридинов).

Остальные соединения в отношении опухоли Крокера противоопухолевых свойств не проявляли.

Таблица 1

Сводные данные о противоопухолевой активности 2-метил-меркапто-4-диметиламино-, 4-диэтиламино-, 4-пиперидил- и 4-морфолил-5-(*п*-алкоксибензил)-пиридинов

№ соединения	Противоопухолевая активность								
	саркома 45			саркома М-1			саркома 180		
	доза, мг/кг	K_a	K_p	доза, мг/кг	K_a	K_p	доза, мг/кг	K_a	K_p
1	100	++	+7	100	0	+9	150	+	+3
2	100	0	+17	100	0	-9	150	+	+10
3	100	+	+7	100	0	-10	150	0	-12
4	100	0	+14	100	---	-10	150	+	+3
5	100	+	+13	100	0	-5	150	0	0
6	100	+	-1	100	0	-6	150	+	+2
7	100	+	-5	100	0	-10	150	0	-12
8	100	0	-11	100	0	0	150	0	-10
9	100	0	-10	100	0	-9	150	0	-2
10	100	+	-13	100	0	-9	150	0	-2
11	100	+	-18	100	0	-4	150	0	-9
12	100	+	-14	100	0	+2	150	0	-6
13	100	++	-4	100	-	0	150	+	+3
14	100	+	-3	100	---	-1	150	+	+13
15	100	+	-2	100	-----	-4	150	+	0
16	100	+	-6	100	-	-9	150	+	+6
17	100	+	-10	100	---	-10	150	+	-2
18	100	+	-7	100	---	-10	150	0	-4
19	100	+	-2	100	-	-9	150	0	-10
20	100	+	-7	100	0	+5	150	0	0
21	100	+	+2	100	0	-2	150	0	-9
22	100	+	-4	100	0	-9	150	0	-18
23	100	+	-5	100	0	-3	150	0	-10
24	100	+	+2	100	0	-4	150	0	-18

Условные обозначения: K_a — коэффициент активности, со знаком + означает торможение роста опухоли; K_p — коэффициент прироста, со знаком + указывает на большую прибавку в весе или на меньшее похудание, со знаком — на меньшую прибавку в весе животных подопытной группы или на большее их похудание за время опыта, по сравнению с контролем.

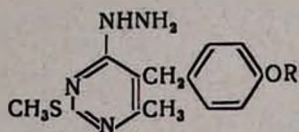
0 — отсутствие эффекта; +(-) — торможение (стимуляция) роста опухоли на 30—59%; ++(--) — то же на 60—79%; +++(---) — то же на 80—95%; ++++(----) — то же более чем на 95%.

Таким образом, из использованных штаммов к химиотерапевтическому воздействию указанных пиримидиновых производных относительно чувствительными оказались саркомы 45 и 180 Крокера. В основном, активность соединений не превышает 30—50%.

Экспериментальная часть

2-Метилмеркапто-4-гидразино-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. Смесь 0,01 моля 2-метилмеркапто-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-9-метилпиримидина и 1,5 мл 82%-ного гидрата гидразина в 50 мл этилового спирта нагревают с обратным холодильником 2—3 часа на водяной бане, после чего оставляют на ночь. Выпавший осадок гидрохлорида гидразина отфильтровывают, а из фильтрата отгоняют растворитель. Маслянистый остаток закристаллизовывается после прибавления абсолютного эфира. Кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (табл. 2).

Таблица 2

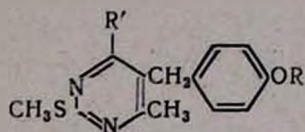


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %				R _f
				N		S		
				най- дено	вычис- лено	най- дено	вычис- лено	
CH ₃	65,5	129—130	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ OS	19,42	19,29	10,88	11,04	0,51
C ₂ H ₅	70,5	156—157	C ₁₅ H ₂₀ N ₄ OS	18,58	18,40	10,19	10,53	0,53
C ₃ H ₇	67,5	101—102	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ OS	18,00	17,59	10,26	10,06	0,60
изо-C ₃ H ₇	62,8	140—141	C ₁₆ H ₂₂ N ₄ OS	17,91	17,59	9,50	10,06	0,46
C ₄ H ₉	50,0	118—119	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ OS	17,14	16,85	8,87	9,64	0,62
изо-C ₄ H ₉	58,6	104—105	C ₁₇ H ₂₄ N ₄ OS	16,50	16,85	9,47	9,64	0,58

2-Метилмеркапто-4-амино-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидины. Смесь 0,01 моля 2-метилмеркапто-4-хлор-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидина и 0,03 моля вторичного амина в 50 мл этилового спирта нагревают в автоклаве 5—6 часов при 165—170°. После удаления растворителя к остатку прибавляют 40 мл воды и экстрагируют эфиром. Соединенные эфирные экстракты промывают 5%-ным раствором едкого натра, водой и высушивают над безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира полученный продукт перегоняют в вакууме.

Гидрохлориды получают взаимодействием 2-метилмеркапто-4-амино-5-(*n*-алкоксибензил)-6-метилпиримидинов с эфирным раствором хлористого водорода в среде абсолютного эфира (табл. 3).

Таблица 3



№	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	А н а л и з, %				Т. пл., °C гидрохлорида
						N		S		
						вычислено	найденно	вычислено	найденно	
1	CH ₃	N(CH ₃) ₂	73,7	207—210/1	C ₁₆ H ₂₁ N ₃ OS	13,84	14,13	10,56	10,29	152—153
2	C ₂ H ₅	.	89,1	210—215/1	C ₁₇ H ₂₃ N ₃ OS	13,23	13,50	10,10	10,28	165—166
3	C ₃ H ₇	.	75,6	217—220/1	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ OS	12,67	12,30	9,67	9,57	172—173
4	изо-C ₃ H ₇	.	90,3	214—215/1	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ OS	12,67	12,35	9,67	9,53	176—177
5	C ₄ H ₉	.	82,3	230—235/1	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ OS	12,16	12,27	9,28	9,50	169—170
6	изо-C ₄ H ₉	.	60,7	220—225/1	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ OS	12,16	11,98	9,28	9,35	164—165
7	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂	60,0	204—206/1	C ₁₈ H ₂₅ N ₃ OS	12,67	12,34	9,67	9,95	142—143
8	C ₂ H ₅	.	63,6	215—216/1	C ₁₉ H ₂₇ N ₃ OS	12,16	12,26	9,28	9,23	153—155
9	C ₃ H ₇	.	72,5	225—227/1	C ₂₀ H ₂₉ N ₃ OS	12,68	11,44	8,91	8,62	162—163
10	изо-C ₃ H ₇	.	66,7	230—232/1	C ₂₀ H ₂₉ N ₃ OS	11,68	11,93	8,91	8,45	132—134
11	C ₄ H ₉	.	61,0	240—242/1	C ₂₁ H ₃₁ N ₃ OS	11,25	11,40	8,58	8,85	136—137
12	изо-C ₄ H ₉	.	80,0	235—238/1	C ₂₁ H ₃₁ N ₃ OS	11,25	11,38	8,58	8,87	153—155
13	CH ₃		59,4	215—217/1	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ OS	12,23	12,31	9,33	9,34	85—86
14	C ₂ H ₅	.	67,6	225—228/1	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ OS	11,75	12,11	8,96	9,31	138—139
15	C ₃ H ₇	.	55,5	235—240/1	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ OS	11,31	11,71	8,63	8,30	110—112
16	изо-C ₃ H ₇	.	50,0	233—235/1	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ OS	11,31	11,42	8,63	9,00	145—146
17	C ₄ H ₉	.	69,0	238—242/1	C ₂₂ H ₃₁ N ₃ OS	10,89	10,58	8,31	8,66	162—163
18	изо-C ₄ H ₉	.	75,0	240—244/1	C ₂₂ H ₃₁ N ₃ OS	10,89	11,15	8,31	8,65	155—156
19	CH ₃		65,2	225—227/1	C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₂ S	12,13	11,76	9,27	8,96	160—161
20	C ₂ H ₅	.	70,5	230—235/1	C ₁₉ H ₂₅ N ₃ O ₂ S	11,68	11,69	8,97	8,57	185—186
21	C ₃ H ₇	.	64,2	240—242/1	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₂ S	11,25	11,17	8,58	8,69	108—110
22	изо-C ₃ H ₇	.	61,7	235—238/1	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₂ S	11,25	11,58	8,58	8,78	123—124
23	C ₄ H ₉	.	53,5	250—255/1	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₂ S	10,84	10,54	8,27	8,38	105—106
24	изо-C ₄ H ₉	.	62,5	245—247/1	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₂ S	10,84	11,53	8,27	8,58	149—150

2-ՄԵԹԻԼՄԵՐԿԱՊՏՈՆ-5- (պ-ԱԼԿՈՔՍԻԲԵՆԶԻԼ)-6- ՄԵԹԻԼ-ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ ԱՄԻՆԱ-ԵՎ ՀԻԴՐԱԶԻՆԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱԿԱՌԻՌՈՒՑԹԱՅԻՆ ԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Հ. Ա. ՀԱՐՈՑԱՆ, Մ. Ս. ԿՐԱՄԵՐ, Բ. Տ. ՂԱՐԻՋԱՆՅԱՆ ԵՎ Գ. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Աշխատանքը նվիրված է ամինների և հիդրազինհիդրատի հետ 4-քլոր-պիրիմիդինների փոխազդման ուսումնասիրությանը: 3-Մեթիլմերկապտոն-4-քլոր-5- (պ-ալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդինների վրա 82 տոկոսանոց հիդրազինհիդրատով ազդելով ստացել ենք որոշակի հալման կետերով նյութեր, որոնց էլեմենտար անալիզի տվյալները և քրոմատոգրաֆիական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ փորձի պայմաններում քլորի ատոմը տեղակալվում է հիդրազինախմբով, իսկ մեթիլմերկապտոն խումբը մնում է անփոփոխ:

2-Մեթիլմերկապտոն-4-քլոր-5- (պ-ալկոքսիբենզիլ)-6-մեթիլպիրիմիդինները երկրորդային ամինների հետ ավտոկլավում էթանոլի միջավայրում 165—170° տաքացնելով սինթեզել ենք համապատասխան 4-ամինաածանցյալներ: Նրանցից ստացել ենք բյուրեղային հիդրոքլորիդներ:

Ուսումնասիրված են վերջիններիս հակառուտացբային հատկությունները պատվաստած ուռուցքներ ունեցող մկների և առնետների վրա (սարկոմա 45, M-1 և 180), ծուլց է տրված. որ նրանք 30—50 տոկոսով ճնշում են ուռուցքների աճը (սարկոմա 45, 180), նրանցից մեծ մասը M-1 սարկոմայի վրա ճնշող ազդեցություն չի ցուցաբերում, իսկ մնացածները նույնիսկ արագացնում են այդ ուռուցքի աճը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Ароян, М. С. Крамер, Арм. хим. ж., 20, 218 (1967).
2. E. Tenor, F. Kröger, Chem. Ber., 97, 1373 (1964).
3. J. Hirao, T. Fujimoto, V. Koto, Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 1682-5 (1963); [C. A., 60, 12008 (1964)].
4. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии, Медгиз, Москва, 1959, стр. 294.

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

ХИ. ДИЭТИЛЕНИМИДЫ 2-(4'-АЛКОКСИБЕНЗИЛ)-6-ХЛОРПИРИМИДИЛ-4-АМИДОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЫАН и А. А. АРОЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

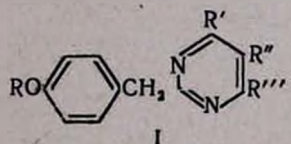
С целью испытания антибластических свойств синтезирован ряд диэтиленимидов 2-(4'-алкоксибензил)-6-хлорпиримидил-4-амидофосфорных кислот.

Табл. 2, библи. ссылок 5.

За последние 10—15 лет внимание исследователей направлено к поискам веществ, являющихся одновременно и антагонистами в нуклеиновом обмене, и алкилирующими агентами. Среди этих веществ, нашедших применение в химиотерапии злокачественных новообразований, определенное место занимают производные пиримидина с цитотоксическими группировками.

Так, 5-бис-(β-хлорэтил)амино-2,4-диокси-6-метилпиримидин (допан) [1], в котором носителем алкилирующей бис-(β-хлорэтил)аминной группы является метилурацил, вызывает рассасывание некоторых злокачественных опухолей. Биологическое изучение диэтиленимидов пиримидил-2, пиримидил-4- и пиримидил-5-амидофосфорных кислот показало, что некоторые из них обладают высокой противоопухолевой активностью [2, 3].

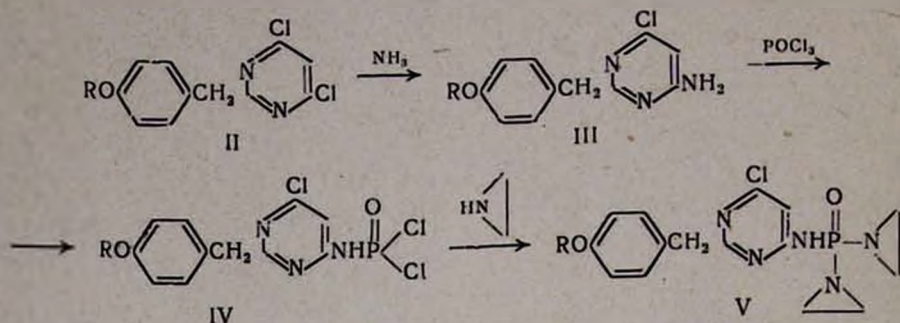
Ранее нами описаны [4] производные пиримидина без цитотоксических группировок со следующей общей формулой:



$R = CH_3, \dots$ *изо*- C_4H_9 , R' , R'' , R''' различные вариации окси-, хлор-, amino- и азофенильных групп.

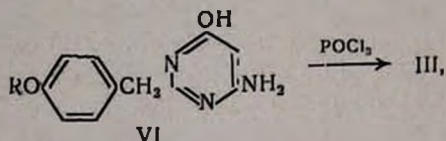
Из вышеуказанных данных, а также из возможности введения алкилирующих групп в некоторые соединения I следует целесообразность синтеза и биологических испытаний диэтиленимидов 2-(4'-алкоксибензил)-6-хлорпиримидил-4-амидофосфорных кислот V.

Синтез осуществлен по схеме:



Необходимые для синтеза диэтиленимидов V 2-(4'-алкоксибензил)-6-хлор-4-аминопиримидины получены с 50—55%-ными выходами нагреванием соответствующих дихлорпиримидинов II с избытком этанольного раствора аммиака. Варьирование количества аммиака и продолжительности реакции с целью повышения выхода не привело к удовлетворительным результатам.

Синтез соединений III проводили и по следующей схеме:



однако выходы продуктов III при этом не превышали 10—15%.

2-(4'-Алкоксибензил)-6-хлор-4-аминопиримидины—белые кристаллические вещества с четкой температурой плавления, не растворимые в большинстве органических растворителей. Нагреванием с избытком хлорокиси фосфора при 120° синтезированы соединения IV.

Хотя некоторые промежуточные соединения, аналогичные дихлорангидридам IV, выделены и охарактеризованы [5], на наших примерах этого достичь не удалось, так как они оказались густыми, маслообразными веществами, разлагающимися при попытке перегнать в вакууме (0,1 мм). После тщательной промывки сухим эфиром их сразу же вводили в реакцию с этиленимином в среде сухого бензола и в присутствии триэтиламина.

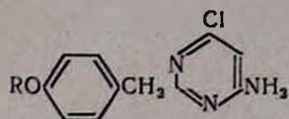
Полученные диэтиленимиды V представляют собой белые кристаллические вещества с четкой температурой плавления; хорошо растворимы в спиртах, ацетоне, эфире, не растворимы в петролейном эфире и в воде.

Экспериментальная часть

2-(4'-Алкоксибензил)-6-хлор-4-аминопиримидины (III). А. Смесь 0,04 моля 2-(4-алкоксибензил)-4,6-дихлорпиримидина (II) и 50 мл этанольного раствора аммиака (содержащего 0,4 моля аммиака) нагревают в стеклянной ампуле при 150° около 8 часов. По мере нагревания дихлорпиримидин II полностью переходит в раствор и при 150°

начинает выпадать осадок III. Последний фильтруют, дважды промывают водой (по 25 мл) а затем—30 мл ацетона (табл. 1).

Таблица 1

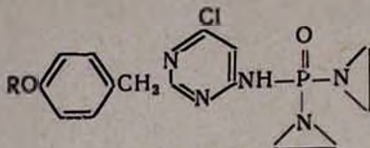


R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				C		H		N		Cl	
				найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено	найде-но	вычис-лено
CH ₃	56,1	198—199	C ₁₂ H ₁₂ ClN ₂ O	58,03	57,72	5,10	4,84	17,10	16,83	13,85	14,19
C ₂ H ₅	57,3	200—201	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₂ O	59,06	59,20	5,70	5,35	15,70	15,93	13,80	13,44
C ₃ H ₇	55,4	175—176	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₂ O	60,35	60,54	6,03	5,81	15,50	15,13	12,68	12,76
н-изо-C ₃ H ₇	56,5	176—177	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₂ O	60,40	60,54	5,76	5,81	15,54	15,13	12,76	12,76
C ₄ H ₉	57,2	161—162	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₂ O	61,55	61,74	6,30	6,22	14,73	14,40	12,03	12,15
н-изо-C ₄ H ₉	55,0	174—175	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₂ O	61,80	61,74	6,44	6,22	14,31	14,40	12,09	12,15

Б. Смесь 0,02 моля 2-(4'-алкоксибензил)-6-окси-4-аминопиримидина (VI), 15,2 г (0,06 моля) свежеперегнанной хлорокиси фосфора и 5 мл диметиланилина нагревают при 90° до растворения VI (около одного часа), отгоняют избыток хлорокиси фосфора, добавляют ледяную воду и экстрагируют хлороформом. Хлороформный слой взбалтывают с 30 мл 10%-ного едкого натра; выпадают кристаллы III. Осадок отсасывают, промывают водой и сушат. Физико-химические константы полученных продуктов совпадают с данными, приведенными в таблице 1. Выходы составляют 10—15%.

Диэтиленимиды 2-(4'-алкоксибензил)-6-хлорпиримидил-4-амидофосфорных кислот (V). Смесь 0,01 моля 2-(4'-алкоксибензил)-6-хлор-4-аминопиримидина (III) и 20 мл свежеперегнанной хлорокиси фосфора кипятят в течение двух часов при температуре 110—115°, затем в вакууме водоструйного насоса отгоняют избыток хлорокиси фосфора. Содержимое колбы представляет собой дихлорангидрид IV, который промывают дважды (по 25 мл) абсолютным эфиром, к остатку добавляют 50 мл сухого бензола и 5 г свежеперегнанного триэтиламина; при этом дихлорангидрид полностью переходит в раствор. К охлажденному до 15° раствору при энергичном перемешивании добавляют в течение 10 минут 1,29 г (1,83 мл, 0,03 моля) этиленимина в 30 мл сухого бензола. Перемешивание продолжают при этой температуре еще два часа и оставляют на ночь. Затем фильтруют выпавший гидрохлорида триэтиламина. После отгонки растворителя густой осадок кристаллизуют растиранием с петролевым эфиром. Кристаллы отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе (табл. 2).

Таблица 2



R	Выход, %	Т. пл., °C	Молекулярная формула	А н а л и з, %							
				C		H		N		Cl	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	62,5	117—118	C ₁₈ H ₁₆ ClN ₅ O ₂ P	52,47	52,51	4,93	5,23	15,52	15,26	9,77	9,68
C ₂ H ₅	66,2	56—57	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₅ O ₂ P	53,56	53,78	5,30	5,57	14,56	14,71	9,50	9,33
C ₃ H ₇	61,4	102—103	C ₁₈ H ₂₃ ClN ₅ O ₂ P	55,01	54,90	5,44	5,88	14,07	14,18	9,01	9,00
изо-C ₃ H ₇	64,5	67—68	C ₁₈ C ₃₃ ClN ₅ O ₂ P	55,04	54,90	5,71	5,88	13,97	14,18	9,07	9,00
C ₄ H ₉	64,3	115—116	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₅ O ₂ P	56,08	55,97	6,14	6,18	13,81	13,69	8,40	8,69
изо-C ₄ H ₉	65,4	94—95	C ₁₉ H ₂₅ ClN ₅ O ₂ P	55,71	55,97	5,83	6,18	13,76	13,69	8,53	8,69

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԱՄԱՆՑՑԱԼՆԵՐ

XI. 2-(4-ԱԿՕՔՍԻՐԵՆՉԻԼ)-Յ-ՔԼՈՐՊԻՐԻԴԻԼ-4-ԱՄԻԴԱՑՈՍՑՈՐԱՅԻՆ ԹԹՎԻ ԴԻԷԹԻԼՆԵՒԻԴՆԵՐ

Ռ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԶԱՆՋԱՆՅԱՆ Լ. Հ. Ա. ՀԱՐՈՅԱՆ

Ա մ փ ն փ ու մ

Մինթեզված են մի շարք 2-(4'-ալկոքսիբենզիլ)-5-քլոր-4-ամինապիրիմիդիններ (III) և 2-(4'-ալկոքսիբենզիլ)-5-քլորպիրիմիդիլ-4-ամիդաֆոսֆորական թթվի դիէթիլենիմիդներ (V)՝ նրանց հակառուցքային հատկություններն ուսումնասիրելու նպատակով:

III միացություններն ստացված են 2-(4'-ալկոքսիբենզիլ)-4,6-դիքլորպիրիմիդիններից (II), քլորի մասնակի փոխարինումով, ինչպես նաև 2-(4'-ալկոքսիբենզիլ)-4-ամինա-5-օքսիպիրիմիդիններից (VI)՝ ֆոսֆորի օքսիքլորիդի ազդամբ: V միացությունները ստացվել են III-ից նրանց վրա ներգործելով նախ ֆոսֆորի օքսիքլորիդով, ապա՝ էթիլենիմիդով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тезисы научных докладов 10-ой сессии общего собрания АМН СССР, 1956, стр. 59.
2. С. W. Nocll, С. С. Cheng, J. Med. Chem., 11, 63 (1968).
3. Н. В. Сазонов, И. Е. Мамаева, И. Б. Кузнецова, А. А. Кропачева, Т. С. Сафонова, Диэтиленимиды замещенных амидофосфорных кислот. Современное состояние химиотерапии злокачественных опухолей. Тр. I Всесоюзной конференции по химиотерапии злокачественных опухолей, Рига, 1968, стр. 171.
4. А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Арм. хим. ж., 20, 314 (1967); 22, 57 (1969); 22, 245 (1969); А. А. Ароян, Р. Г. Мелик-Оганджян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, там же, 21, 868 (1968).
5. А. А. Кропачева, Н. В. Сазонов, ЖОХ, 31, 360 (1961).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.095.26+678.744.422

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

II. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИАЦЕТАТА
В ВОДНО-УКСУСНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

А. Е. АКОПЯН, М. Б. ОРДЯН, Л. А. САРКИСЯН, Дж. Х. САРКИСЯН
и Р. Г. ГЕВОРКЯН

Научно-исследовательский институт полимеризационных пластиков

Поступило 12 IX 1967

Изучалось влияние концентрации инициатора, уксусной кислоты, винилацетата и ацетальдегида, а также температуры на скорость полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде и на молекулярный вес полученного поливинилацетата. Показано, что ацетальдегид является эффективным регулятором полимеризации винилацетата в гомогенной среде, он уменьшает средний молекулярный вес поливинилацетата и значительно снижает его полидисперсность.

Рис. 2, табл. 5, библиограф. ссылки 2.

В предыдущем сообщении было указано, что при проведении полимеризации винилацетата в водных растворах уксусной кислоты в присутствии регуляторов полимеризации удается получить растворимый в доступных растворителях поливинилформаль.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования влияния ряда параметров на процесс полимеризации винилацетата в водно-уксуснокислой среде с целью определения оптимальных условий полимеризации, обеспечивающих получение поливинилацетата заданного молекулярного веса и полидисперсности. В качестве инициатора полимеризации использовался персульфат аммония, а в качестве регулятора полимеризации — ацетальдегид. Выбор водного раствора уксусной кислоты был обусловлен тем, что последующий процесс — ацеталирование поливинилацетата формальдегидом проводилось в той же среде.

Методика проведения опытов аналогична описанной ранее [1].

Экспериментальная часть

Проведено несколько серий опытов с целью определения влияния концентрации уксусной кислоты, мономера, регулятора и инициатора на скорость полимеризации винилацетата и свойства полученных

полимеров. Была определена также зависимость процесса полимеризации от температуры.

Полученные результаты приведены в таблицах 1—4.

Таблица 1

Влияние концентрации винилацетата

Концентрация винилацетата в системе, %	Продолжи- тельность про- цесса полиме- ризации, часы	Содержание остаточного мономера, %	Вязкость 10%-ного ра- створа ПВА в бензоле, сп.
30	8—9	0,9	7,78
35	8—9	0,8	7,75
40	8—9	0,97	7,52
45	8—9	0,7	7,65
50	9—10	1,1	7,63
60	12—14	1,27	6,97
70	12—14	1,46	6,88

Таблица 2

Влияние концентрации инициатора

Концентрация инициатора, %	Продолжи- тельность про- цесса, часы	Содержание остаточного мономера, %	Вязкость 10%-ного ра- створа ПВА в бензоле, сп.
0,05	14—15	1,1	6,2
0,15	8—10	0,9	5,71
0,25	6—7	0,7	5,49
0,35	4—5	0,6	5,32
0,45	4—5	0,7	5,71
0,55	4—5	0,4	5,1
0,75	4—5	0,39	5,09
		0,35	4,88

Таблица 3

Влияние концентрации среды
на процесс полимеризации

Концентрация среды (уксус- ной кислоты), %	Продолжи- тельность про- цесса, часы	Содержание остаточного мономера, %	Вязкость 10%-ного ра- створа ПВА в бензоле
40	реакция не шла		
45	реакция не шла		
50	13—14	1,12	6,88
60	6—7	0,98	6,59
65	5—6	0,91	5,73
70	4,5—5	0,97	4,55

Таблица 4

Влияние температуры

Температура процесса, °C	Продолжи- тельность про- цесса, часы	Содержание остаточного мономера, %	Вязкость 10%-ного ра- створа ПВА в бензоле, сп.
55	58	1,10	3,30
60	10	0,97	5,50
65	8	0,92	6,62
70	4	0,92	6,91

На основании приведенных данных можно сделать следующие заключения.

Увеличение концентрации мономера в системе от 30 до 50% заметного влияния на скорость полимеризации винилацетата не оказывает, в то время как увеличение ее от 50 до 70% приводит к значительному увеличению продолжительности процесса. В этом аномальном явлении, безусловно, нельзя видеть противоречия в наших представлениях о кинетике радикальной полимеризации мономера, а лишь специфичность поведения сульфатных радикалов в водно-уксуснокислой среде.

Следующая серия опытов посвящалась изучению влияния концентрации ацетальдегида (регулятора) на скорость полимеризации винилацетата, молекулярный вес и полидисперсность полученного поливинилацетата. Результаты этих опытов приведены в таблице 5 и на графиках (рис. 1 и 2).

Таблица 5

Влияние концентрации регулятора на процесс полимеризации винилацетата при продолжительности процесса 6 час

Концентрация регулятора, % (от веса винилацетата)	Молекулярный вес полимера	Вязкость раствора ПВА в бензоле, сп.
—	56880	18,5
0,25	35630	17,3
0,50	27690	15,9
0,75	22500	14,6
1,00	19500	12,9
1,50	13900	11,2

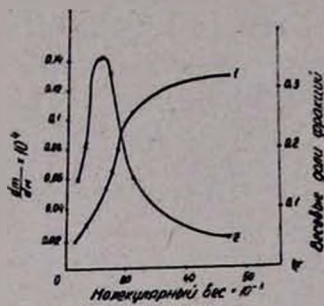


Рис. 1.

Полученные результаты (табл. 5) показывают, что ацетальдегид, являясь переносчиком цепи с константой переноса $660 \cdot 10^{-4}$ (при 60°) обрывает растущую полимерную цепь, образуя новый радикал, способный инициировать полимеризацию. Прямым доказательством этого положения являются результаты, полученные при определении полидисперсности образцов поливинилацетата, полученных полимеризацией винилацетата в присутствии и без ацетальдегида.

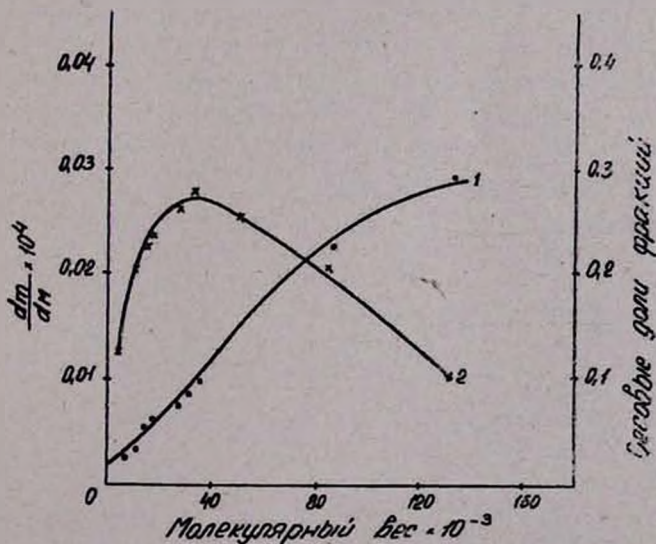


Рис. 2.

Фракционирование образцов поливинилацетата проводилось при 20° методом дробного осаждения. В качестве растворителя использовался метанол, а в качестве осадителя—вода. Осажденная фракция из раствора поливинилацетата с первоначальной концентрацией 5% отделялась декантацией, промывалась смесью растворителя и осадителя, взятой в том соотношении, в каком началось осаждение данной фракции, и сушилась в вакууме при 30—35°.

Результаты, полученные при определении фракционного состава двух образцов полимера и молекулярного веса отдельных фракций, изображены в виде дифференциальных и интегральных кривых (см. рис. 1 и 2). Из этих данных видно, что ацетальдегид является достаточно эффективным регулятором степени полимеризации поливинилацетата. Наличие одного процента ацетальдегида в системе резко снижает полидисперсность получаемого поливинилацетата. Молекулярно-весовое распределение полимера без регулятора характеризуется значением молекулярных весов от 500 до 131000, а в присутствии 1% регулятора — значением молекулярных весов от 3000 до 53000.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՅԱԿԵՏԱԿԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ:

II. ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՑԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՔԱՅԱԽԱԹՔՎԻ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅԹՈՒՄ

Հ. Ե. ՀԱՊՈՐՅԱՆ, Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ, Լ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ Զ. Խ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ ԵՎ
Ռ. Հ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտվել է վինիլացետատի պոլիմերացումը քացախաթթվի ջրային լուծույթում, Ուսումնասիրվել են վինիլացետատի պոլիմերացման արագութիւնը և ստացված պոլիմերի հատկութիւնները՝ կախված քացախաթթվի, մոնոմերի, կարգավորիչի և հարուցիչի կոնցենտրացիաներից, ինչպես նաև պրոցեսի ջերմաստիճանից: Որոշված են ռեակցիայի այն պայմանները, որոնք ապահովում են ցանկացած մոլեկուլային կշռով և պոլիդիսպերսականությամբ պոլիվինիլացետատի ստացումը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян, Арм. хим. ж. (в печати).
2. И. Сакурада, Химия и технология полимеров, № 10, 82 (1964).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И КРОТОНОВОГО АЛЬДЕГИДА ПРИ СОВМЕСТНОМ ИХ ПРИСУТСТВИИ В ТОВАРНОМ ВИНЛАЦЕТАТЕ

Г. Г. КОСТЯНЯН и Г. Е. САФАРЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев

Поступило 26 VI 1967

Предложен полярографический метод определения ацетальдегида и кротонового альдегида при совместном их присутствии в винилацетате-ректификате. Катодом служит ртутный капельный микроэлектрод с периодом каплеобразования 3 сек., анодом — насыщенный каломельный элемент. В качестве фона применяется 0,05 н водный раствор йодистого тетрабутиламмония. Расчет содержания кротонового альдегида ведется по высоте первой волны ($E_{1/2} = -1,5$ в), а ацетальдегида — по высоте совместной волны ацетальдегида и второй волны кротонового альдегида с потенциалом полуволны $-1,88$ в с учетом высоты второй волны кротонового альдегида. Чувствительность метода по кротоновому альдегиду $2 \cdot 10^{-5}$ ‰. Относительная ошибка не более 4‰.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылки 6.

В процессе полимеризации винилацетата чистота мономера имеет исключительно важное значение. Наличие незначительного количества примесей может оказать сильное влияние как на процесс полимеризации, так и на механические и физико-химические свойства полученного полимера [1].

Техническими условиями ТУ-М40-55 на товарный винилацетат предусматривается отсутствие в нем альдегидов. Применением хроматографического метода разделения нами [2] и рядом авторов [3] было установлено, что товарный винилацетат всегда содержит примеси ацетальдегида, ацетона, кротонового альдегида и уксусной кислоты. Однако, ввиду их незначительного содержания, при количественной расшифровке хроматограмм получаются большие расхождения, что затрудняет определение истинного содержания этих примесей в винилацетате-ректификате.

В настоящей статье описывается применение полярографического метода для определения содержания ацетальдегида и кротонового альдегида в товарном винилацетате.

Известно [4], что как кротоновый, так и ацетальдегид на фонах гидроксили лития, галоидных солей тетраалкиламмония и т. д. хорошо восстанавливаются на ртутном капельном микроэлектроде, причем кротоновый альдегид всегда образует две волны с потенциалом полуволны $-1,5$ и $1,8$ в, соответственно. Потенциал полуволны ацетальдегида при прочих равных условиях находится в пределах $-1,75$ — $-1,90$ в (рис. 1), что очень близко к потенциалу полуволны второй

волны кротонового альдегида. Поэтому при совместном их присутствии вторая волна кротонового альдегида ($E_{1/2} = -1,86$ в) сливается с волной ацетальдегида (рис. 2). Это затрудняет непосредственное определение ацетальдегида в присутствии кротонового альдегида полярографическим методом. Кроме того, как показали результаты наших исследований, винилацетат даже в слабощелочной среде частично гидролизуетсся с образованием ацетальдегида, что сильно искажает результаты анализа.

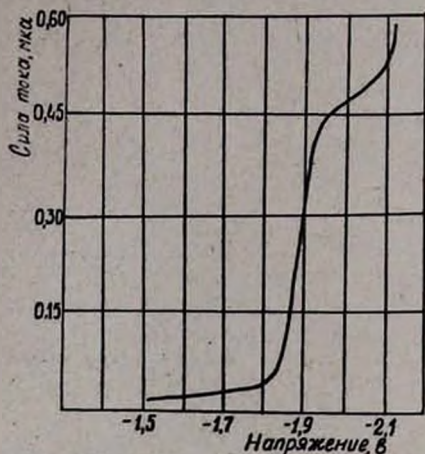


Рис. 1. Полярограмма ацетальдегида на фоне 0,05 н раствора йодистого тетрабутиламмония.

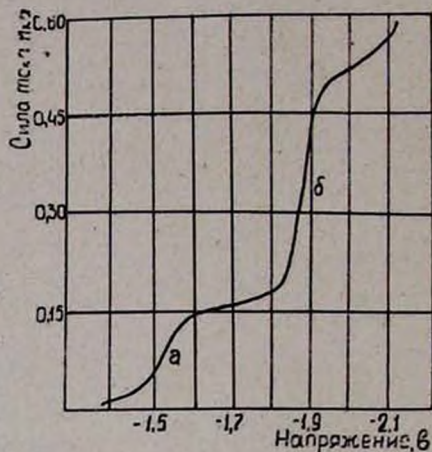


Рис. 2. Полярограммы: а — кротонового альдегида; б — совместная волна кротонового альдегида и ацетальдегида на фоне 0,05 н раствора йодистого тетрабутиламмония.

Найдено, что как кротоновый, так и ацетальдегид хорошо восстанавливаются на фоне 0,05 н водного раствора йодистого тетрабутиламмония; при этом не наблюдается заметного гидролиза винилацетата.

Между концентрацией ацетальдегида и кротонового альдегида в пределах возможного их содержания в винилацетате (до 0,1%) и предельным током (высотой волн) наблюдается прямая зависимость. Однако, волна ацетальдегида все же сливается со второй волной кротонового альдегида (рис. 2).

Установлено, что высота первой волны кротонового альдегида ($E_{1/2} = -1,54$ в) всегда меньше высоты второй волны ($E_{1/2} = -1,80$ в), но между ними наблюдается прямая зависимость, что дает возможность определить часть высоты второй волны, обусловленную восстановлением только ацетальдегида.

Изучение зависимости величины диффузионного тока от температуры среды (рис. 3) и давления на ртуть в капилляре (табл. 1) показало, что процесс восстановления ацетальдегида и кротонового альдегида на ртутном капельном микроэлектроде является диффузионным.

Таблица 1

Зависимость величины диффузионного тока (J_d) от давления на ртуть в капилляре или от высоты ртутного резервуара (H).
 Концентрация ацетальдегида 0,002%, кротонового альдегида—0,007%.
 Фон—0,05 н раствор йодистого тетрабутиламмония

J_d , мкА $\times 10^2$	H , см	$J_d \cdot H^{1/2}$	J_d , мкА $\times 10^2$	H , см	$J_d \cdot H^{1/2}$
56	20	3,96	53	20	3,75
64	25	4,05	60	25	3,79
72	30	4,15	66	30	3,86
79	35	4,22	72	35	3,90
86	40	4,30	79	40	3,95
93	45	4,38	85	45	4,00
100	50	4,47	91	50	4,07

Работа проводилась при комнатной температуре на полярографе марки ЛП-60 (Чехословакия). Катодом служил ртутный капельный электрод с периодом каплеобразования 3 сек., анодом — насыщенный капиллярный элемент (н. к. э.).

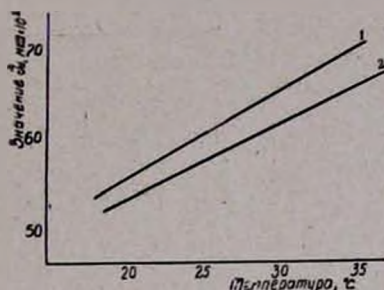


Рис. 3. Зависимость величины диффузионного тока (J_d) от температуры: 1 — ацетальдегида ($C=0,002\%$); 2 — кротонового альдегида ($C=0,007\%$).

Для опытов использовались искусственные смеси с определенным содержанием ацетальдегида, кротонового альдегида, ацетона и уксусной кислоты. Ацетон, уксусная кислота и винилацетат-ректификат заранее очищались от возможно присутствующих альдегидов многократной ректификацией. Содержание альдегидов в отгонах контролировалось качественно фуксиносернистой кислотой и полярографически.

Количественный расчет содержания кротонового альдегида проводился методом добавки [5] по высоте первой волны ($E_{1/2} = -1,54$ в), ацетальдегида—по высоте второй волны ($E_{1/2} = -1,88$ в) с учетом высоты второй волны кротонового альдегида.

Определению не мешают ацетон и уксусная кислота, присутствующие в винилацетате-ректификате.

В таблице 2 приводятся результаты анализов искусственной смеси. Статистическая обработка [6] полученных данных показала, что относительная ошибка определения не превышает 4%.

Ход анализа. В мерную колбу емкостью 50 мл наливают около 10 мл фона—0,05 н раствора йодистого тетрабутиламмония, добавляют 1 мл анализируемой пробы и 0,2 мл 0,5%-ного раствора желатина. Объем раствора доводят до метки фоном и хорошо перемешивают.

вают. Затем 30 мл полученного раствора наливают в электролизер и снимают полярограмму в интервале потенциалов от $-1,3$ до $2,1$ в при чувствительности прибора 1:20. При этом на полярограмме получаются две четко выраженные волны. Первая волна с потенциалом полуволны $-1,54$ в принадлежит только кротоновому альдегиду, а вторая—с потенциалом полуволны $-1,88$ в—смеси кротонового альдегида и ацетальдегида. Измеряют высоты первой (H_1) и второй (H_2) волн. По значению H_1 по заранее определяемой зависимости, полученной при анализе искусственных смесей с известным содержанием кротонового альдегида (при отсутствии ацетальдегида), определяют высоту второй волны кротонового альдегида (H_3), значение которой всегда больше высоты первой волны. По разнице $H_2 - H_3$ рассчитывают часть высоты второй волны, обусловленной восстановлением только ацетальдегида (H_4).

Таблица 2

Введено, мг/мл		Получено, мг/мл		Относительная ошибка, %	
кротоновый альдегид	ацетальдегид	кротоновый альдегид	ацетальдегид	по кротоновому альдегиду	по ацетальдегиду
$17,7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$18,1 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	+2,3	+2,4
$35,3 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-3}$	$34,6 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	-1,7	+3,6
$53,0 \cdot 10^{-3}$	$12,3 \cdot 10^{-3}$	$53,7 \cdot 10^{-3}$	$11,9 \cdot 10^{-3}$	+1,3	-3,2
$70,7 \cdot 10^{-3}$	$16,4 \cdot 10^{-3}$	$70,0 \cdot 10^{-3}$	$17,0 \cdot 10^{-3}$	-0,8	+3,6
$88,3 \cdot 10^{-3}$	$20,5 \cdot 10^{-3}$	$89,5 \cdot 10^{-3}$	$19,8 \cdot 10^{-3}$	-0,9	-3,4
$106,0 \cdot 10^{-3}$	$24,6 \cdot 10^{-3}$	$105,0 \cdot 10^{-3}$	$25,0 \cdot 10^{-3}$	-0,9	+1,7

Расчет содержания кротонового альдегида и ацетальдегида производится методом построения градуировочного графика или методом добавки [5].

Время анализа 15—20 минут. Относительная ошибка не более 4%.

ԱՊՐԱՆՔԱՅԻՆ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄԵՋ ՔԱՅԱԽԱԼԻԵԶԻԴԻ ԵՎ ԿՐՈՏՈՆԱԼԴԵ-
ՀԻԴԻ ՀԱՄԱՏՆԵՂ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ ՆՐԱՆՑ ՈՐՈՇՄԱՆ ՊՈԼՅԱՐՈ-
ԳՐԱՖԻԿ ԵՂԱՆԱԿ

2. Հ. ԿՈՍՏՆՆՈՎ ԵՎ Գ. Ե. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկվում է քաղախալղեհիդի և կրոտոնալղեհիդի որոշման պոլարոգրաֆիկ եղանակ ռեկտիֆիկացված վինիլացետատի մեջ, նրանց համատեղ ներկալուծյան դեպքում: Որպես ֆոն օգտագործվում է տետրաբուտիլամոնիումի լողիդի 0,05 նորմալանոց ջրալին լուծույթը: Կրոտոնալղեհիդի քանակական որոշումը կատարվում է, ելնելով նրա վերականգնման ալիքի

բարձրությունից, որի կիսաալիքային լարվածությունը հավասար է—1,54 մ., իսկ քաջախաղճիչի որոշումը՝ նրանց վերականգնման համատեղ ալիքի բարձրությունից, որի կիսաալիքային լարվածությունը հավասար է—1,88 մ., ավելացման կամ աստիճանավորված գրաֆիկի եղանակների միջոցով. հաշվի առնելով կրոտոնալիքիչի վերականգնման երկրորդ ալիքի բարձրությունը:

Նդանակի զգայնությունը ըստ կրոտոնալիքիչի հավասար է $2 \cdot 10^{-5}$ մոկոս, իսկ հարաբերական սխալը 4 տոկոսից ավելի չէ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, том I, Изд. АН СССР, Москва, стр. 52, 195 (1960), А. Е. Аюлян, М. Б. Ордян, Г. М. Беляева, М. Маркосян, Арм. хим. ж., 19, 378 (1966).
2. В. П. Залинян, Г. Г. Костянян, М. В. Киракосян, Промышленность Армении, № 11, 31 (1964).
3. В. А. Баландина, М. С. Клещева, Газовая хроматография, НИИТЭХИМ, вып. II, Москва, 62 (1964).
4. Реакция и методы исследования органических соединений, кн. 5, Госхимиздат, Москва, стр. 99—114 (1957), Т. А. Крюкова, С. И. Синякова, Т. В. Арефьева, Полярографический анализ, Госхимиздат, Москва, стр. 435—436, 729—737 (1959), Я. Гейровский, Я. Кута, Основы полярографии, изд. „Мир“, Москва, стр. 522 (1965), Г. Г. Костянян, А. Н. Мясничева, Г. Е. Сафарян, Зав. лаб., 32, 7, 798 (1966).
5. Д. В. Виноградова, З. А. Галлай, З. М. Финогенова, Методы полярографического и амперометрического анализа, МГУ, Москва, стр. 81 (1963).
6. В. В. Налимов, Применение математической статистики при анализе, Физматгиз, Москва (1960).

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВИНИЛПРОПИОНАТА И ВИНИЛБУТИРАТА-СЫРЦА

Г. Г. КОСТАНЫАН, Л. В. МКРТЧЯН и А. А. МОВСИСЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев

Поступило 26 VI 1967

Предложен газо-жидкостной хроматографический метод разделения и количественного определения состава винилпропионата и винилбутирата-сырца. Разделение осуществляется при температуре 118—120° на трехметровой колонке диаметром 6 мм, заполненной изоляционным диатомитовым кирпичом, пропитанным 18—21%-ной смесью диоктилсебацината (16—20%) и себациновой кислоты (2—3% от веса твердого носителя).

В качестве газа-носителя применяется водород со скоростью 3,0—3,5 л/час.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 4.

Процесс синтеза сложных виниловых эфиров жирных кислот (винилформиат, винилацетат, винилпропионат, винилбутират) сопровождается образованием ряда побочных продуктов.

Для изучения химизма и кинетики образования продуктов синтеза, а также для разработки метода выделения чистых мономеров идентификация и количественное определение отдельных индивидуальных веществ является весьма важной практической задачей. Если для анализа продуктов, полученных при синтезе винилацетата, разработаны и успешно применяются в контроле производства различные методы [1, 2], то материалов по анализам продуктов процесса синтеза других сложных виниловых эфиров в литературе очень мало, а в отдельных случаях они вообще отсутствуют (винилформиат, винилпропионат и т. д.). Описанная в литературе [2] методика не позволяет разделить и количественно определить все остальные компоненты винилбутирата-сырца.

В настоящей статье описывается применение газо-жидкостного хроматографического метода для определения полного состава продуктов, полученных при синтезе винилпропионата и винилбутирата.

Для разделения и количественного определения индивидуального состава винилпропионата (ВП) и винилбутирата (ВБ)-сырца в качестве жидкой фазы испытаны диоктилфталат, динонилфталат, диоктилсебацинат, силиконовые масла № 4 и № 5 в смеси с себациновой и стеариновой кислотами, нанесенные на изоляционный диатомитовый кирпич, фракции 0,25—0,50 мм в количестве от 8 до 30%. Содержание свободной кислоты (себациновой или стеариновой) во всех случаях составило 2—3% от веса твердого носителя.

Сравнительно хорошее разделение наблюдалось на жидкой фазе — смесь диоктилсебацината и себациновой или стеариновой кислоты.

Работа проводилась на хроматографе ХЛ-4 с детектором по теплопроводности. Пробы вводились с помощью медицинского шприца. В качестве газа-носителя применялся водород. Для нахождения оптимальных условий, обеспечивающих высокую разрешающую способность разделительной колонки, и разделения всех составных компонентов смеси в приемлемое для анализа время опыты проводились в интервалах температуры 105–140°, при скорости газа-носителя 1,5–6,0 л/час длине колонки 1–5 м и при содержании жидкой фазы от 8 до 30%.

Обработка твердого носителя жидкой фазой проводилась методом, описанным в литературе [3]. Результаты показали, что с точки зрения хроматографического разделения трудно разделяемой парой в винилпропионате-сырце является пара винилпропионат—кротоновый альдегид (КрА). Несмотря на большую разницу в температурах кипения (ВП=95°, КрА=102,1°), очень часто при разделении пик КрА маскируется пиком ВП, видимо,

из-за большого содержания последнего в смеси. Для получения четко выраженного пика масляной кислоты, находящейся в ВБ-сырце в довольно большом количестве, а также для уменьшения времени анализа необходимо разделение проводить при температуре 130–140° и скорости газа-носителя 4–6 л/час. Однако, в указанных условиях сильно падает разрешающая способность колонки (рис. 1), в результате чего такие сравнительно низкокипящие пары как винилацетат (т. кип. 72°) — метилэтилкетон (т. кип. 79,6°) и метилпропилкетон (т. кип. 101,7°) — кротоновый альдегид (т. кип. 102,1°) не разделяются и выходят из колонки под одним пиком. Хроматографическое разделение остальных составных компонентов ВП и ВБ-сырца не представляло трудности и осуществлялось довольно легко.

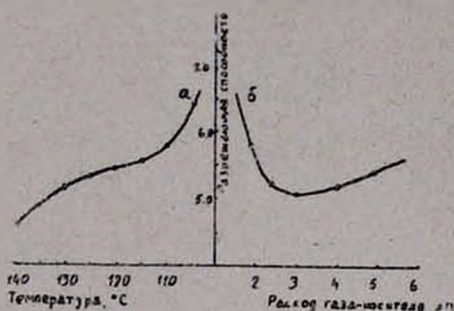


Рис. 1. Влияние температуры и расхода газа-носителя на разрешающую способность колонки.

в результате чего такие сравнительно низкокипящие пары как винилацетат (т. кип. 72°) — метилэтилкетон (т. кип. 79,6°) и метилпропилкетон (т. кип. 101,7°) — кротоновый альдегид (т. кип. 102,1°) не разделяются и выходят из колонки под одним пиком. Хроматографическое разделение остальных составных компонентов ВП и ВБ-сырца не представляло трудности и осуществлялось довольно легко.

Было установлено, что и ВП и ВБ-сырец, полученные на опытной установке, всегда содержат одновременно как свободные уксусную, пропионовую, изомасляную и *n*-масляную кислоты, так и продукты их реакции, что можно объяснить загрязненностью исходных кислот и частичным разрушением катализатора. Поэтому для определения полного состава ВП и ВБ-сырца необходимо было найти оптимальные условия, обеспечивающие полное и четкое разделение всех составных компонентов их смеси при минимально необходимом для разделения времени. Оптимальными условиями разделения ВП и ВБ-сырца (газ-носитель—водород) оказались: колонка 3 м × 6 мм, температура колонки 118–120°, количество неподвижной фазы к твердому

носителю 18—21%, расход газа-носителя 3,0—3,5 л/час, количество пробы 0,03—0,04 мл, ток детектора 140—160 мА, неподвижная жидкая фаза—смесь диоктилсебацата и себаценовой кислоты (2—3%).

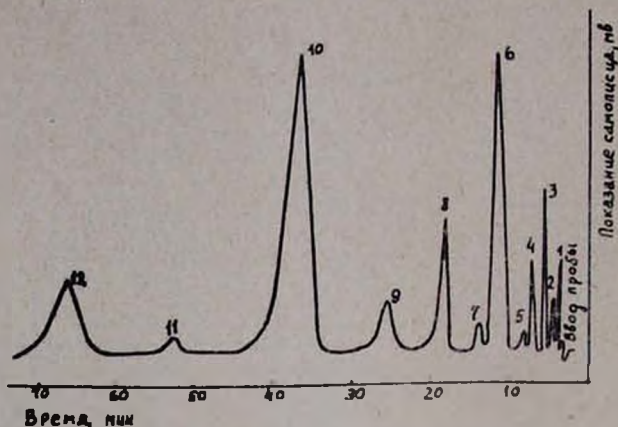


Рис. 2. Хроматограмма разделения винилпропионата-сырца: 1 — воздух; 2 — ацетилен; 3 — ацетальдегид; 4 — ацетон; 5 — винилацетат; 6 — винилпропионат; 7 — кротоновый альдегид; 8 — винилбутират; 9 — уксусная кислота; 10 — пропионовая кислота; 11 — изомасляная кислота; 12 — *n*-масляная кислота.

Хроматограммы, полученные при разделении ВП и ВБ-сырца в вышеуказанных условиях, приводятся на рисунках 2 и 3. Идентификация отдельных компонентов проводилась методом предварительного введения вещества, наличие которого было установлено или предполагалось.

В таблице приводятся значения относительных удерживаемых объемов ($V_R^{отн}$) и поправочных коэффициентов (K) составных компонентов ВП и ВБ-сырца.

Таблица

Компоненты	$V_R^{отн}$ толуола = 1,0	K
Ацетилен	—	—
Ацетальдегид	0,07	1,44
Метилацетат	0,10	1,15
Ацетон	0,14	0,80
Винилацетат	0,22	0,91
Метилэтилкетон	0,28	0,81
Масляный альдегид	0,32	1,22
Винилпропионат	0,44	0,93
Метилпропилкетон	0,48	1,05
Кротоновый альдегид	0,50	1,00
Диэтилкетон	0,55	1,25
Винилбутират	0,86	0,94
Уксусная кислота	1,25	1,04
Пропионовая кислота	2,70	1,01
Изомасляная кислота	4,41	1,24
<i>n</i> -Масляная кислота	6,00	1,07

Качественный расчет хроматограмм проводили методом измерения площадей пиков с учетом поправочных коэффициентов (K) каждого компонента [4].

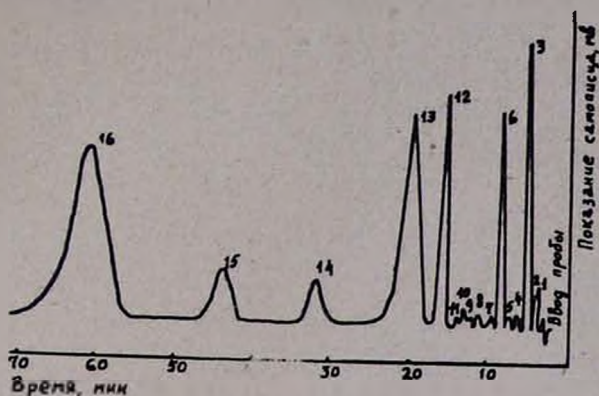


Рис. 3. Хроматограмма разделения винилбутирата-сырца: 1 — воздух; 2 — ацетилен; 3 — ацетальдегид; 4 — метил-ацетат; 5 — ацетон; 6 — винилацетат; 7 — масляный альдегид; 8 — винилпропионат; 9 — метилпропилкетон; 10 — кротоновый альдегид; 11 — диэтилкетон; 12 — винилбутират; 13 — уксусная кислота; 14 — пропионовая кислота; 15 — изомасляная кислота; 16 — n -масляная кислота.

ԶԶՏՎԱԾ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱՏԻ ԵՎ ՎԻՆԻԼԲՈՒՏԻՐԱՏԻ ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

2. 2. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Լ. Վ. ՄԿՐՅԱՑՅԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Առաջարկված է չգտած վինիլպրոպիոնատի և վինիլբուտիրատի բաղա-
դրություն մեջ գտնվող նյութերի բաժանման և քանակական որոշման քրո-
մատոգրաֆիական եղանակ, Բաժանումը կատարվում է $118-120^{\circ}$ ջերմաս-
տիճանում, 3 մ ևրկարություն և 6 մմ տրամագիծ ունեցող սյունակաթաղյուղ,
որի մեջ լցված է $18-21$ տոկոս (պինդ կրողի կշռի համեմատությամբ) դի-
օկտիլսեբացինատի ($16-20\%$) և սեբացինաթթվի ($2-3\%$) խառնուրդով
տոգորված դիատոմիտային աղյուղ: Որպես կրող-գազ օգտագործվում է
 $3,0-3,5$ լ/ժամ արագություն ունեցող ջրածնի հոսանք:

Բաղադրիչների պարունակության քանակական հաշվարկումը կատար-
վում է ստացված պիկերի մակերեսների չափման մեթոդով, հաշվի առնելով
լուրաքանչյուր բաղադրիչի ուղղման գործակիցը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. П. Залинян, Г. Г. Костанян, М. В. Киракосян, Промышленность Армении, № 11, стр. 31 (1964), Г. Г. Костанян, А. Н. Мясищева, Г. Е. Сафарян, Зав. лаб., 32, 7, 798 (1966).
2. В. А. Баландина, М. С. Клешева, Газовая хроматография (сборник статей), вып. II, НИИТЭХИМ, Москва, стр. 61, 1964 г.
3. Э. Байер, Хроматография газов, ИЛ, Москва, стр. 36, 1961 г.
4. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостоптехиздат Москва, 1962 г.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОРАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ХЛОРОПРЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

Р. Г. АРШАКУНИ, Р. А. МКРТЧЯН, Г. А. ГАБРИЕЛЯН и В. А. ГОЛЬДИН

Институт физических исследований АН Армянской ССР

Ереванский химкомбинат им. С. М. Кирова

Поступило 29 III 1968

Показано, что при терморздиационном воздействии в атмосфере воздуха на полихлоропреновые каучуки СТС, КР, НТ, СТМ серной и меркаптановой модификации (в присутствии стабилизатора неозона „Д“) наблюдается резкое повышение растворимости при дозах от 0,9 до 1,8 *Мрад*, температуре 65—70°, вследствие де-струкции макромолекул полихлоропреновых каучуков по серным и углерод—угле-родным связям.

Установлено, что степень де-струкции, зависящая от разветвленности иссле-дуемых хлоропреновых каучуков, наименьшая для низкотемпературного наирита НТ.

Рис. 1, библи. ссылок 5.

Известно, что путем облучения можно добиться изменения свойств полимеров, модифицировать их [1]. В ряде случаев такая модификация используется в технологии.

В настоящей работе исследовалось влияние терморздиационного воздействия на изменение некоторых свойств хлоропреновых (ХП) каучуков марок НТ, СТМ, СТС, КР.

Наириты СТС, КР и НТ — каучуки серной модификации; кроме того, КР со-держит небольшое количество меркаптана в качестве регулятора. Наирит СТМ мо-дифицирован только меркаптаном. Все типы наиритов стабилизированы 2% неозена „Д“.

В настоящей работе приводятся данные, относящиеся к термо-радиационному воздействию на хлоропреновые каучуки в атмосфере воздуха.

Облучение образцов проводилось на установке для радиационно-химических исследований К-120.000 [2] с источником гамма-излуче-ния Co^{60} . Испытывались образцы технической полихлоропреновой ленты.

Как известно, при нагревании происходит расплавление кристал-лических областей полимера, увеличивается его аморфизация [3]. Гамма-облучением предполагалось зафиксировать это состояние после охлаждения полимера. Кроме того, при терморздиационной обработке требуется меньшее количество дозы облучения по сравнению с чисто радиационным облучением [1].

В ходе эксперимента образцы вначале нагревали до $65-70^{\circ}$, затем производили гамма-облучение при этой температуре, которая в процессе облучения поддерживалась постоянной.

Для одной серии образцов интегральная доза составила $=1,8 \text{ Мрад}$, время облучения 90 мин. Для второй серии $D=0,9 \text{ Мрад}$, время облучения—45 мин. Мощность дозы в обоих случаях $MD=1,2 \text{ Мрад/час}$.

Методом химической дозиметрии было установлено, что неравномерность облучения по диаметру образцов не превышала 1% (размеры образцов $11 \times 0,4 \text{ см}$).

Образцы после терморадикационной обработки исследовались на растворимость в хлороформе. На рисунке приводятся предварительные сравнительные данные по растворимости для необлученных и облученных образцов.

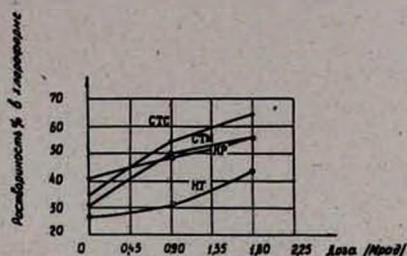


Рис. Зависимость растворимости наиритовых каучуков от дозы гамма-облучения.

Из приведенных данных следует, что растворимость всех образцов каучуков значительно повысилась после терморадикационной обработки. Увеличение растворимости свидетельствует об имевшей место деструкции макромолекул хлоропrenoвых каучуков.

Деструкция может идти по серным связям в каучуках серной модификации, а также по углерод—углеродным связям для каучуков меркаптановой модификации марки СТСМ.

Из рисунка также следует, что характер кривой изменения растворимости в зависимости от дозы для наирита КР, содержащего некоторое количество меркаптана (наряду с серой), соответствует кривой растворимости наирита СТСМ меркаптановой модификации при дозах от 0,9 до 1,8 Мрад , несмотря на значительное различие в растворимости этих образцов в отсутствии облучения.

Известно, что при облучении полимеров наблюдается зависимость степени деструкции от разветвленности полимеров, поскольку боковые цепи особенно чувствительны к облучению [3]. Действительно, из кривых растворимости видно, что из каучуков серной модификации СТС и НТ наибольшей деструкции подвергся наирит СТС, получаемый при более высокой температуре (и, следовательно, более разветвленный) по сравнению с низкотемпературным высококристаллическим наиритом НТ. (По данным ЦЗЛ Ереванского хим. комбината, СК хлоропrenoвые каучуки по степени уменьшения кристалличности располагаются в ряду $НТ > СТСМ > СТС > КР$). Из этого следует, что для увеличения растворимости высококристаллических хлоропrenoвых каучуков требуется большая доза гамма-облучения, чем для низкокристиаллических (разветвленных). Очевидно, это даст возможность сближения растворимости различных типов ХП каучуков,

что может иметь технологическое значение при изготовлении резин.

Обычно, винильные полимеры, которые содержат одну боковую цепочку (например, $-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{H}-$, где $-\text{R}_1$ атом Cl, F рассматривается как боковая цепь), согласно правилу Миллера [4], сшиваются при облучении. Однако, созданием соответствующих физико-химических условий (температуры, добавок, дозы и пр.) можно повлиять на протекание радиационно-химических процессов в полимерах [3], превращая обычно сшиваемый полимер в деструктируемый. Экспериментально доказано, что полихлоропрен сшивается при облучении как в отсутствии кислорода [4], так и в атмосфере воздуха [5] (при $+20^\circ$, дозах $D=3$ Мрад в присутствии стабилизатора неозона „Д“).

Интересно, что в нашем случае вследствие регулирующего влияния добавок, содержащихся в хлоропреновых каучуках серной и меркаптановой модификации, и одновременного терморadiационного воздействия в атмосфере воздуха поведение ПХП было изменено от сшиваемого полимера до деструктируемого.

В процессе облучения имеет место также некоторая аморфизация кристаллических областей полимера [3], которая, вероятно, наряду с деструкцией будет способствовать увеличению растворимости ПХП каучуков.

ՋԵՐՄԱՃԱՌԱԳԱՅԹԱՅԻՆ ՆԵՐԳՈՐԾՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔՆՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՌԻՉՈՒԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՎԵԼՈՒ ՎՐԱ

Ռ. Գ. ԱՐՇԱԿՈՒՆԻ, Ռ. Ա. ՄԿՐՏՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԱՐՐԻԵԼՅԱՆ և Վ. Ա. ԳՈԼԻԻՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ցույց է տրված, որ օդի մթնոլորտում գտնվող ծծմբալին և մերկապտանալին СТС, КТ, НТ, СТМ պոլիբրոպրենալին կաուչոկների (նեոզոն „Д“ ստաբիլիզատորի ներկալութլամբ) 0,9 մինչև 1,8 դոզաներով 65—70°-ում ջերմաճառագայթալին ներգործման ազդեցութլան տակ տեղի ունի լուծելիութլան ուժեղ մեծացում: Այդ հետևանք է կաուչոկների մակրոմոլեկուլների դաստրոկցիալի ծծմբալին և ածխածին—ածխածնալին կապերով:

Հաստատված է, որ դաստրոկցիալի աստիճանը կախված է հետազոտվող բրոպրենալին կաուչոկների ճյուղավորվածութլունից: Այն նվազագույն է ցածր ջարմաստիճանալին НТ-նաիրիտի համար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Радиационная химия полимеров, Сб. Изд. „Наука“, Москва, 1966.
2. А. Х. Брегер, В. Б. Осипов, В. А. Гольдин, Атомная энергия, 8, 441 (1960).
3. А. Чарлсби, Ядерные излучения и полимеры, Изд. ИЛ, Москва, 1962.
4. А. А. Miller, E. J. Lanton, J. S. Balwit, J. Polymer. Sci., 14, 503 (1954).
5. В. С. Иванов, Вестник Ленинградского университета, Серия физики и химии, № 22, вып. 4, 1965 (1965).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Глубокоуважаемый товарищ редактор!

В 11-ом номере „Армянского химического журнала“ за 1968 г. была опубликована статья Н. А. Николаевой, П. И. Долгопольской и Р. Я. Резлера: „Микроопределение кислорода в органических соединениях с применением детектора по теплопроводности (стр. 941—945). Считаю необходимым привести следующую справку:

Микроопределение кислорода в органических соединениях было внедрено в Институте высокомолекулярных соединений АН СССР (Ленинград) по моей инициативе. Эта тема в широком диапазоне разрабатывалась в лаборатории № 14 ИВС в течение ряда лет при моем непосредственном участии и руководстве, причем с несомненностью было доказано, что в некоторых случаях прямое определение кислорода применимо и для определения строения полимерных соединений.

Автоматизация определения кислорода в мономерах и полимерах с применением термокондуктометрического окончания была предложена также мною. Работа проводилась нами совместно с радиоэлектротехнической лабораторией ИВС (зав. лабораторией Р. Я. Резлер).

Все вышеизложенное подтверждается опубликованными по этому вопросу работами и отчетами лаборатории № 14 ИВС (1961—1965 годы, включительно).

На основе проведенного исследования совместно с лабораторией Р. Я. Резлера была сконструирована „Установка для микроопределения кислорода в мономерах и полимерах с безвесовым окончанием“.

Установка (анализатор-автомат) получила одобрение со стороны широких кругов химиков и в 1965 г. была удостоена диплома I-й степени ВДНХ. Мне за эту установку была присуждена золотая медаль ВДНХ (Удостоверение № 957, постановление Комитета Совета ВДНХ № 217-4 от 25 ноября 1965 г.).

В последующие три года (1966—1968, включительно) авторы упомянутой в начале письма статьи уже без моего участия внесли в метод автоматического определения кислорода некоторые принципиальные изменения и применили этот метод также для определения кислорода в азотсодержащих соединениях.

Прошу довести все вышеизложенное до сведения многочисленных читателей Вашего журнала.

Доктор химических наук А. И. ЛЕБЕДЕВА

Ленинград, 15 мая 1969 г.

Ընդհանուր և փոքրիկական բիմիա

Յու. Ա. Կրուկյայն — Գերմաներ և իտալացիների խմբի պրոպագանդային շարժումները . . .	559
Վ. Մ. Թառայան. Ա. Ն. Պոդոպյան — Թիոսալիցիայի թվային պրոպագանդային գործունեությունը . . .	569
Հ. Լ. Արդյան. Հ. Լ. Մեջոյան — Օրդանական միացությունների բյուրոկրատական աշխատանքը. II. Մի քանի գեղանյութերի տարածմանը և ընդհանրացմանը . . .	574

Անօրգանական և ամալիոսիկ բիմիա

Ռ. Դ. Արշակունի — Փոքր բանականությունների միջինների և դերմաներում համատեղ իդոնոպային անալիզի մասն-սպեկտրալական մեթոդ . . .	577
Հ. Դ. Բարայան, Է. Ա. Սայամյան, Հ. Մ. Գարբիյան — O , 20 և $80^{\circ}C$ -ում $Na_2SiO_3-NaClO_4-H_2O$ սխառնի ուսումնասիրություն . . .	581
Հ. Դ. Բարայան, Վ. Դ. Գալստյան, Է. Ռ. Հովհաննիսյան, Ի. Մ. Յուզբաշյան — 20° -ում $SrCl_2-Na_2SiO_3-H_2O$ սխառնի հետազոտություն . . .	586
Ռ. Ա. Կրոյալովնիցայան — Դիտերիների և սուլֆիդների բրոմիդներում միացման ընդհանրացումները . . .	591

Օրգանական բիմիա

Վ. Վ. Դովլարյան, Դ. Ա. Կոստանյան — Հերբերիզմների սինթեզ, Քլորալի ցիանմեթիլիդիտացնող և նրա մի քանի փոխարկումները . . .	596
Հ. Ա. Հարոյան, Ն. Ս. Բովշակով — 2-Ալկոքսի-5-բրոմիդները իտալական հիդրացիզմի, 4-մեթիլթիոպրիլ-2-հիդրոգենների, թիոսեմիկալիդների և 4-ալկոքսիդների հիդրոգենների . . .	601
Հ. Ա. Հարոյան — Օ-Տեղակալված հիդրոքսիդների ստացում և նրանց մի քանի կիրառությունները . . .	610
Հ. Ա. Հարոյան, Մ. Ս. Կրամեր, Բ. Տ. Ղարիբջանյան, Դ. Մ. Ստեփանյան — 2-Մեթիլ-մեթիլապոտ-5-(պ-ալկոքսիդներ)-6-մեթիլպիրիդինների ամրան և հիդրացիզմի մեթոդների սինթեզ և նրանց հակառակացության ախտիվություն . . .	617
Ռ. Դ. Մելիք-Օհանջանյան, Հ. Ա. Հարոյան — Գերմիդիների ածանցյալներ, IX, 2-(4'-Ալկոքսիդներ)-6-բրոմպիրիդին-4-մեթիլպիրիդինի թվային գերթիվներ . . .	623

Քիմիական սեյմոնոգիա

Հ. Ե. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Լ. Հ. Սարգսյան, Ջ. Խ. Սարգսյան, Ռ. Հ. Գեորգյան — Գերմիդիների ստացում. II. Վերականգնողական պրոպագանդային շարժում . . .	627
Հ. Հ. Կոստանյան, Դ. Ե. Սաֆարյան — Ալդանցիային վերականգնողական մեթոդային ալկոքսիդի և կրոնոսիդների համատեղ ներկայությունը զեդում նրանց ընդհանրացման պրոպագանդային եղանակ . . .	631
Հ. Հ. Կոստանյան, Լ. Վ. Մկրտչյան, Ա. Ա. Մովսիսյան — Ջրածու վերականգնողական և վերականգնողական բաղադրությունները ընդհանրացման ընդհանրացման ընդհանրացման եղանակ . . .	636
Ռ. Դ. Արշակունի, Ռ. Ա. Մկրտչյան, Դ. Ա. Գաբրիելյան, Վ. Ա. Գուրգեն — Ջրածու-հալոգենային ներգործման ալկոքսիդները ընդհանրացման կառուցվածքների ընդհանրացումները . . .	641

Նամակներ խմբագրությանը

Ա. Ի. Լեբեդևա — Նամակ առաջինության մասին . . .	644
--	-----

Общая и физическая химия

Ю. А. Кругляк — Сверхтонкое расщепление на протоне гидроксильной группы	559
В. М. Тараян, А. Н. Погосян — Спектрофотометрическое определение кон- стант протолитической диссоциации тиосалициловой кислоты	569
Р. Л. Авоян, О. Л. Мнджоян — Кристаллографические данные органических соединений. II. Параметры элементарной ячейки и пространственные группы некоторых лекарственных препаратов	574

Неорганическая и аналитическая химия

Р. Г. Аршакуни — Масс-спектрометрический метод совместного изотопного анализа малых количеств кремния и германия	577
Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян — Исследование системы Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O при 0, 20 и 50°C	581
Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Э. Б. Оганесян, И. М. Юзбашян — Исследование системы SrCl_2 — Na_2SiO_3 — H_2O при 20°C	586
Р. А. Кропивницкая — Бромкулонометрическое определение дитилина и субе- холина	591

Органическая химия

В. В. Довлатян, Д. А. Костянян — Синтез гербицидов. Цианметил-полуаце- таль хлоралей и его некоторые превращения	596
А. А. Ароян, Н. С. Большакова — Гидразиды, 4-метилтиазолил-2-гидразиды, тио- семикарбазиды и 4-алкоксибензалгидразиды 2-алкокси-5-бромбензойных кислот	601
А. А. Ароян — Получение и некоторые применения О-замещенных гидроксил- аминов	610
А. А. Ароян, М. С. Крамер, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян — Произ- водные пиримидина. Синтез amino- и гидразинопроизводных 2-метилмер- капто-5-(<i>n</i> -алкоксибензил)-6-метилпиримидинов и исследование их проти- воопухолевой активности	617
Р. Г. Мелик-Оганджаниян, А. А. Ароян — Производные пиримидина. IX. Диэти- ленимиды 2-(4'-алкоксибензил)-6-хлорпиримидил-4-амидофосфорных кислот	623

Химическая технология

А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, Л. А. Саркисян, Дж. Х. Саркисян, Р. Г. Геворкян — Получение поливинилформала. II. Полимеризация винилацетата в водно- уксуснокислой среде	627
Г. Г. Костянян, Г. Е. Сафарян — Полярнографическое определение ацетальде- гида и кротонового альдегида при совместном их присутствии в товар- ном винилацетате	631
Г. Г. Костянян, Л. В. Мкртчян, А. А. Мовсисян — Хроматографический ме- тод определения состава винилпропионата и винилбутирата-сырца . . .	636
Р. Г. Аршакуни, Р. А. Мкртчян, Г. А. Габриелян, В. А. Гольдин — Влияние терморadiационного воздействия на изменение некоторых свойств хло- ропреновых каучуков	641

Письма в редакцию

А. И. Лебедева — Письмо о приоритете	644
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Yu. A. Kruglyak</i> — Superfine Splitting on Hydroxyl Proton	559
<i>V. M. Tarayan, A. N. Pogosyan</i> — Spectrophotometric Determination of Protolytic Dissociation Constants of Thiosalicylic Acid	569
<i>R. L. Avoyan, O. L. Mndzhoyan</i> — Crystallographic Data of Organic Compounds. II. Elementary Cell and Group Parameters of some Drugs	574

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>R. G. Arshakuni</i> — Mass Spectrometric Joint Isotopic Analysis of Silicon and Germanium in Small Quantities	577
<i>G. G. Babayan, E. A. Sayamyan, G. M. Darbinyan</i> — Studies on Na_2SiO_3 — NaClO_4 — H_2O System at 0, 20 and 50°C	581
<i>G. G. Babayan, V. D. Gulstyan, E. B. Oganesyanyan, I. M. Yuzbashyan</i> — Studies on SrCl_2 — Na_2SiO_3 — H_2O System at 20°C	586
<i>R. A. Kroplunitskaya</i> — Bromocoulometric Determination of Diulin and Subecholine	591

Organic Chemistry

<i>V. V. Dovlatyan, D. A. Kostanyan</i> — Synthesis of Herbicides. Cyanmethyl Half-Acetal of Chloral and Its Transformations	596
<i>A. A. Aroyan, N. S. Bolshakova</i> — Hydrazides, 4-Methylthiazolyl-2-hydrazides, Thiosemicarbazides, and 4-Alkoxybenzalhydrazides of 2-Alkoxy-5-bromobenzoic Acids	601
<i>A. A. Aroyan</i> — Preparation and some Applications of O-Substituted Hydroxylamines	610
<i>A. A. Aroyan, M. S. Kramer, B. T. Garibdzhanyan, G. M. Stepanyan</i> — Pyrimidine Derivatives. Amino and Hydrazino Derivatives of 2-Methylmercapto-5-(p-alkoxybenzyl)-6-methylpyrimidines and their Antitumour Activity	617
<i>R. G. Melik-Ogandzhanyan, A. A. Aroyan</i> — Pyrimidine Derivatives. IX. Diethylenimides of 2-(4'-alkoxybenzyl)-6-chloropyrimidyl-4-amidophosphoric Acids	623

Chemical Technology

<i>A. E. Akopyan, M. B. Ordyan, L. A. Sarkisyan, D. Kh. Sarkisyan, R. G. Gevorgyan</i> — Polyvinyl Formal Production. II. Polymerization of Vinyl Acetate in Water-Acetic Acid Medium	627
<i>G. G. Kostanyan, G. E. Safaryan</i> — Polarographic Determination of Acetaldehyde and Crotonaldehyde in Commercial Vinyl Acetate	631
<i>G. G. Kostanyan, L. V. Mkrtchyan, A. A. Movsisyan</i> — Chromatographic Determination of the Composition of Technical Vinyl Propionate and Vinyl Butyrate	636
<i>R. G. Arshakuni, R. A. Mkrtchyan, G. A. Gabrielyan, V. A. Goldin</i> — Effect of Thermal Irradiation on some Properties of Chloroprene Rubber	641

Letters to the Editor

<i>A. I. Lebedeva</i> — Claim to Priority	644
---	-----