

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

Կ Մ Ր Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Չ Ի Ա

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսնիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մաանիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (պատ. քարտուղար)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадамян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартанян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матхишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)

Խմբագրանքյան հասցեն՝ Երևան-10, Բարեկամության, №19, հեռ. 50-08-31

Адрес редакции: Ереван-10, Барикамунян, 29а, тел. 56-08-31

Հնգեանուր և ֆիզիկական բիմբա

Գրիգորյան Ռ. Ռ., Ղարիբյան Թ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Մեթանոլի խորը օքսիդացման կինետիկան արծաթի վրա 833

Զալաիկյան Մ. Տ., Սամվելյան Ս. Խ. — Զրածնի զերօքսիդի ազոտրոցիայի ուսումնասիրությունը ակրոսիլի վրա 840

Մխիթարյան Ս. Լ., Սիմոնյան Լ. Խ., Կազյան Ա. Ռ., Բելլերյան Ն. Մ. — Վինիլացետատի և ակրիլոնիտրիլի սոպոլիմերների մոլեկուլյար անհամասեռության պարամետրերի վրա ամինասպիրտների ազդեցության ուսումնասիրությունը 845

Աբաղյան Հ. Ո., Ապրեսյան Ա. Ս. — Պոլիսախարիդների հեա շրածնի ատոմների փոխազդեցության ժամանակ առաջացող ազատ ակտիվայների հետազոտությունը էՊՌ մեթոդով 850

Սնօրգանական և ամալիսիկ բիմբա

Գյուլնաշյան Ա. Պ. — 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_2\text{O}_5^{5-} + \text{H}_2\text{O}$ բառատար փոխազարձ համակարգում բաղադրամասերի լուծելիության ուսումնասիրությունը 0 և 20°-ում 860

Գյուլնաշյան Ա. Պ. — $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ համակարգի լուծելիության իզոթերմը 0 և 20°-ում 868

Օրգանական բիմբա

Միրզոյան Ռ. Գ., Սահակյան Ս. Մ., Դեմիրյան Մ. Պ., Դովարյան Ա. Վ., Դովարյան Վ. Վ. — Կենսաբանական ախտի նյութերի մասս-սպեկտրոմետրիայով I. O- և N-(β-բլորէթիլ)սեզակալված մի բանի սիմ-արիադինների մասս-սպեկտրոմետրիկ հետազոտումը 874

Բաբայան Ա. Թ., Զուխաշյան Է. Հ., Զուխաշյան Էլ. Հ., Գաբրիելյան Գ. Լ., Անդրիանով Վ. Գ., Կարապետյան Ա. Ա., Ստրուչկով Յու. Տ. — Հետազոտություններ ամինների և ամինամիացությունների բնագավառում: CL. պ-Ֆենիլեն-4,4' - բիս (2,2 - գիայկիլբենզ [I] իզոինդոլինիումային) ազերի ստացումը հիմքով կատալիզիզող ներմոլեկուլային ցիկլամար 881

Հակոբյան Ս. Վ., Կոտիկյան Յու. Ա., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Բուտադիենի քլորացումը լուծիչներում կատալիզատորների առկայությամբ Մոսկյան Ն. Մ., Աբաղյան Է. Լ., Միրզոյան Ռ. Գ., Բաղանյան Շ. Հ. — Զհագեցած միացությունների ռեակցիաներ: LXIV. Երկարժեք ծծմբի քլորիդի ռեակցիան N,N-դիալիլամինների և դիվինիլացետալների հետ 896

Հայրապետյան Ա. Ն., Սալյան Հ. Տ., Իսայան Գ. Ա., Անտոնյան Վ. Ն. — Խառն ալիլային իզոցիանուրառանների սինթեզը և փոխարկումները 901

Գրիգորյան Ս. Գ., Արզումանյան Ա. Մ., Բելլի Ա. Ա., Հակոբյան Լ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — Եռակի կապերով ռեակցիոնունակ օլիգոմերներ: I. Օլիգոէսթերպրոպիլատների սինթեզը և ուսումնասիրությունը 906

Գրիգորյան Ս. Գ., Արզումանյան Ա. Մ., Բելլի Ա. Ա., Հակոբյան Լ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — Եռակի կապերով ռեակցիոնունակ օլիգոմերներ: II. Օլիգոէսթերպրոպիլ էսթերների սինթեզը և ուսումնասիրությունը 911

Կարճ հաղորդումներ

Մելիք-Յհանջանյան Ռ. Գ., Խաչատրյան Վ. Է., Միրզոյան Վ. Ս. — Պերմիդիդի ռեակցիաներ: Մի բանի N-տեզակալված-5-ֆտորուրացիլներ սինթեզը և կենսաբանական հատկությունները 915

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Общая и физическая химия

<i>Григорян Р. Р., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.</i> — Кинетика глубокого окисления метанола на серебре	835
<i>Чадтыкян М. Т., Самвелян С. Х.</i> — ИК спектроскопическое исследование адсорбции перекиси водорода на аэросиле	840
<i>Мхитарян С. Л., Симонян Л. Х., Казян А. Р., Бейлерян Н. М.</i> — Исследование влияния аминспиртов на параметры молекулярной неоднородности при полимеризации винилацетата с акрилонитрилом	845
<i>Абагян Г. В., Апресян А. С.</i> — Исследование свободных радикалов, возникающих при взаимодействии атомов водорода с полисахаридами, методом ЭПР	850

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Гюнашян А. П.</i> — Изучение растворимости компонентов в четверной взаимной системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_2\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C	860
<i>Гюнашян А. П.</i> — Изотермы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 - \text{Na}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C	868

Органическая химия

<i>Мирзоян Р. Г., Саакян С. М., Делирчян М. П., Довлатян А. В., Довлатян В. В.</i> — Масс-спектрометрия биологически активных веществ. I. Масс-спектрометрическое исследование некоторых О- и N-(β-хлорэтил)замещенных сим-триазинов	874
<i>Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Эл. О., Габриелян Г. Л., Андрианов В. Г., Карлпетян А. А., Стручков Ю. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СЛ. Катализируемая основанием внутримолекулярная циклизация с образованием солей п-фенилен-4,4'-бис(2,2-диалкилбенз[1]-изоиндолония)	881
<i>Акопян С. К., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Хлорирование бутадиена в среде растворителей в присутствии катализаторов	890
<i>Морлян Н. М., Абагян Э. Л., Мирзоян Р. Г., Бадаян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LXIV. Реакция двухлористой среды с N,N-диаллилламинами и дивинилацетальми)	896
<i>Айрапетян А. Н., Есаян Г. Т., Исаян Г. А., Антонян В. Н.</i> — Синтез и превращения смешанных аллилизотиоциануратов	901
<i>Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Берлин А. А., Акопян Л. А., Маджон С. Г.</i> — Реакционноспособные олигомеры с тройными связями. I. Синтез и изучение свойств олигоэфирпропиолатов	906
<i>Григорян С. Г., Арзуманян А. М., Берлин А. А., Акопян Л. А., Маджон С. Г.</i> — Реакционноспособные олигомеры с тройными связями. II. Синтез и изучение свойств олигоэфирпропаргиловых эфиров	911

Краткие сообщения

<i>Мелик-Оганджян Р. Г., Хачатрян В. Э., Мирзоян В. С.</i> — Производные пиримидина. Синтез и биологические свойства некоторых N-замещенных 5-фторурацилов	915
--	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Grigorian T. R., Gharibyan T. A., Nalbandian A. B.</i> — Kinetics of the Deep Oxidation of Methanol on Metallic Silver:	835
<i>Chaltikian M. T., Samvelian S. Kh.</i> — An IR Study of Hydrogen Peroxide Adsorption on Aerosil	840
<i>Mkhitarian S. L., Simontan L. Kh., Kazian A. R., Beylerian N. M.</i> — Investigation of the Action of Aminoalcohols on the Molecular Heterogeneity Parameters in the Copolymerization of Vinyl Acetate with Acrylonitrile	845
<i>Abughian H. V., Apresian A. S.</i> — An ESR Study of Free Radicals Resulting from the Interaction of Hydrogen Atoms with Polysaccharides	850

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Gyunashyan A. P.</i> — Solubility Investigation of the Components in the Quaternary Mutual System 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_2\text{O}_{10}^{6-} + \text{H}_2\text{O}$	860
<i>Gyunashyan A. P.</i> — Solubility Isotherms of the System Na_2SiO_3 — Na_2PO_4 — Na_2CO_3 — H_2O at 0 and 20°C	868

Organic Chemistry

<i>Mirzoyan R. G., Sahakyan S. M., Demirehyan M. P., Doulatian A. V., Doulatian V. V.</i> — Mass-Spectrometry of Biologically Active Substances. I. The Investigation of Mass Spectra of Some O- and N-(β -Chloroethyl)substituted <i>symm</i> -Triazines	874
<i>Babayan A. T., Chukhajlan E. H., Chukhajlan El. H., Gabriellian G. L., Andrianov V. G., Karapetian A. A., Struchkov Yu. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CL. Preparation of <i>p</i> -Phenylene-4,4'-bis(2,2-dialkylbenzo[f]isoindolinium)Salts by Means of Intermolecular Cyclization Reaction Catalyzed with Bases	881
<i>Hakopian S. K., Kotikian Yu. A., Mirakyan S. M., Martirosian G. T.</i> — Butadien Chlorination in the Solvents Medium in the Presence of Catalysts	890
<i>Morlian N. M., Abaghan E. L., Mirzoyan R. G., Badanian Sh. H.</i> — Reactions of Unsaturated Compounds. LXIV. The Reaction of Sulphur Dichloride with N,N-Diallylamines and Divinylacetals	896
<i>Hayrapetian A. N., Yessayan H. T., Issayan G. A., Antonian V. N.</i> — Synthesis and Transformations of Allylisocyanurates Containing Different Groups	901
<i>Grigorian S. G., Arzumantian A. M., Berlin A. A., Hakopian L. A., Matsoyan S. G.</i> — Reactive Oligomers with Triple Bonds. I. Synthesis and Investigation of Some Oligopropiolates	906
<i>Grigorian S. G., Arzumantian A. M., Berlin A. A., Hakopian L. A., Matsoyan S. G.</i> — Reactive Oligomers with Triple Bonds. II. Synthesis and Investigation of Some Properties of Oligoesterpropargylic Esters	911

Short Communications

<i>Melik-Ohanjanian R. G., Khachatryan V. E., Mirzoyan V. S.</i> — Pyrimidine Derivatives. Synthesis and Biological Properties of Some N-Substituted-5-Fluorouracils	915
--	-----

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13

КИНЕТИКА ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ
МЕТАНОЛА НА СЕРЕБРЕ

Р. Р. ГРИГОРЯН, Т. А. ГАРИБЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1979

Изучена кинетика глубокого окисления метанола на серебре при атмосферном давлении в проточных условиях в области 500—630°. Получены кинетические закономерности расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов, в том числе свободных радикалов.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

В работе [1] при изучении реакции окисления метанола воздухом на серебре, нанесенном на пемзу, а также на чистом металлическом серебре, помещенном в реактор в виде пластинки с отверстиями, впервые непосредственно над зоной катализатора были обнаружены и записаны спектры ЭПР суммы CH_3O , CH_3O_2 и HO_2 радикалов.

Хроматографический анализ продуктов в этой работе носил качественный характер.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических закономерностей расходования исходных и накопления промежуточных и конечных продуктов, а также свободных радикалов, вымороженных из зоны реакции, в условиях глубокого окисления метилового спирта на металлическом серебре.

Экспериментальная часть

Исследования проводились при атмосферном давлении в проточных условиях в области 500—630° в вертикально установленном кварцевом реакторе ($d=10$ мм, $l=97$ мм) с серебряной пластинкой толщиной 0,64 мм, $d=8$ мм с двадцатью отверстиями ($d=0,5$ мм), помещенной перпендикулярно потоку. Температура пластинки измерялась термопарой, спай которой соприкасался с ней. До поступления в реактор газовая смесь постоянного состава—6,5% CH_3OH +воздух—проходила через систему преднагрева $\sim 100^\circ$.

Продукты реакции во всех экспериментах направлялись по двум путям. Основной поток их поступал на хроматографический анализ. Для обнаружения радикалов и изучения кинетики их накопления небольшая часть потока отбиралась при давлении 0,3 тор через капилляр, расположенный прямо над катализатором, и направлялась на охлаждаемый жидким азотом палец сосуда Дьюара, помещенный в резонатор ЭПР спектрометра [2]. Концентрация CH_3OH в исходной смеси регулировалась изменением температуры в испарителе с CH_3OH . Содержание метанола на входе и выходе из реактора, а также концентрации продуктов реакции определялись методом газо-адсорбционной хроматографии. Для анализа CH_3OH , CH_2O , CO_2 и H_2O применялась 3-метровая колонка диаметром 3 мм, наполненная поропаксом N, газ-носитель—гелий, скорость 60 мл/мин, ток на нити катарометра 150 мА. H_2 , CO , O_2 и N_2 определялись на 5-метровой колонке ($d=3$ мм) с молекулярным ситом 13X, газ-носитель—аргон, скорость 40 мл/мин, ток на нити катарометра 80 мА.

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что основными продуктами окисления CH_3OH являются CO_2 и H_2O . В продуктах обнаружены также небольшие количества CH_2O , CO , H_2 и следы муравьиной кислоты. Использование кинетического метода накопления свободных радикалов [2] позволило обнаружить и записать спектры ЭПР радикалов и изучить кинетику их

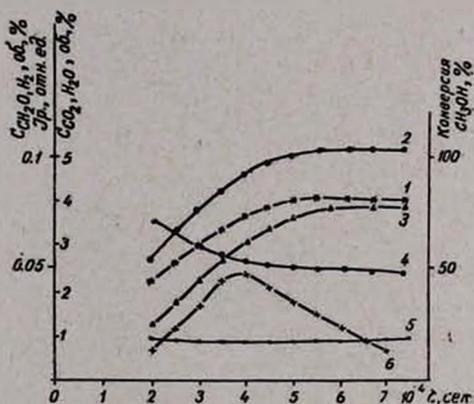


Рис. 1. Кинетика окисления метанола на серебре при 500°: 1 — конверсия CH_3OH , 2—6 — накопление CO_2 , H_2O , CH_2O , H_2 и свободных радикалов, соответственно.

накопления. Предварительными опытами было установлено, что в условиях наших опытов в отсутствие катализатора термическая реакция не протекает и радикалы не фиксируются.

Кинетические закономерности расходования метилового спирта на серебряном катализаторе и накопления продуктов реакции и свободных радикалов, полученные при 500, 560 и 630°С, соответственно, приведены на рис. 1, 2, 3. Как видно из рис. 1, концентрации продуктов глубокого

окисления— CO_2 (кр. 2) и H_2O (кр. 3), растут с увеличением времени контакта до $\sim 5,5 \cdot 10^{-4}$ сек. При $\tau_x \simeq 5,5 \cdot 10^{-4}$ сек. вместе с прекращением расходования метанола (кр. 1), составляющего около 80%, прекращается и рост концентрации конечных продуктов. Были обнаружены небольшие количества CH_2O и H_2 . Концентрация CH_2O (кр. 4) уменьшается с ростом времени контакта, достигая постоянного зна-

чения при $\tau_k \approx 4 \cdot 10^{-4}$ сек., а концентрация H_2 (кр. 5) в изученном интервале остается неизменной. Во всех опытах были обнаружены свободные радикалы (кр. 6), концентрация которых проходит через максимум. Важно отметить, что концентрация радикалов достигает максимального значения (при $\tau_k \approx 4 \cdot 10^{-4}$ сек), а затем быстро падает до того, как прекращается расходование метанола.

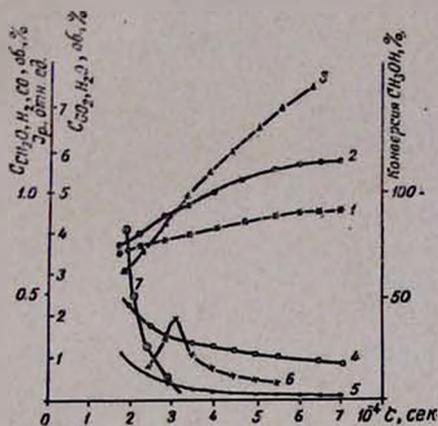


Рис. 2. Кинетика окисления метанола на серебре при 560° : 1 — конверсия CH_3OH ; 2–6 — накопление CO_2 , H_2O , CH_2O , H_2 и свободных радикалов, соответственно; 7 — накопление CO .

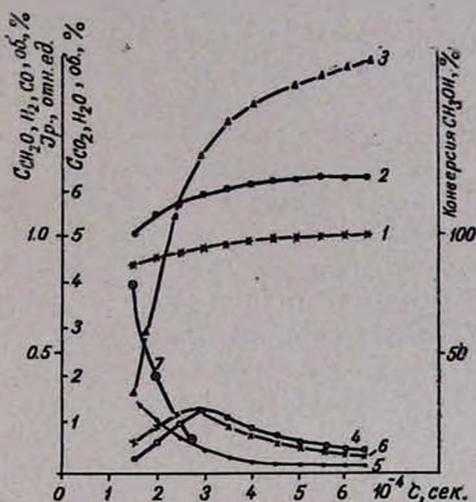


Рис. 3. Кинетика окисления метанола на серебре при 630° : 1 — конверсия CH_3OH ; 2–6 — накопление CO_2 , H_2O , CH_2O , H_2 и свободных радикалов, соответственно; 7 — накопление CO .

С повышением температуры до 560° , как видно из рис. 2, наряду с ростом конверсии метанола (кр. 1) наблюдается и рост основных продуктов реакции— CO_2 (кр. 2) и H_2O (кр. 3). Максимальная конверсия метанола при этих условиях достигает 90% при $\tau_k = 6 \cdot 10^{-4}$ сек. Концентрации CH_2O (кр. 4) и H_2 (кр. 5) с ростом времени контакта падают. Их абсолютные количества намного больше, чем при 500° . С ростом температуры наблюдается увеличение концентрации свободных радикалов (кр. 6). Кривая 6 при $\tau_k = 3 \cdot 10^{-4}$ сек. проходит через максимум. В продуктах реакции при малых временах контакта обнаруживается окись углерода (кр. 7), концентрация которой резко падает с увеличением времени контакта. Уменьшение концентрации CO и H_2 , по-видимому, связано с дальнейшим их окислением до CO_2 и H_2O , соответственно. При повышении температуры до 630° , как видно из рис. 3, конверсия метанола (кр. 1) достигает 97% при $\tau_k = 6 \cdot 10^{-4}$ сек. Концентрация CH_2O (кр. 4) с ростом времени контакта проходит через максимум при $\tau_k = 3,3 \cdot 10^{-4}$ сек. и затем постепенно падает. Концентрация свободных радикалов (кр. 6) достигает максимального значения несколько раньше ($\tau_k = 2,7 \cdot 10^{-4}$ сек), чем концентрация формальдегида. Законо-

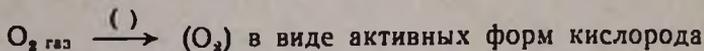
мерности накопления CO_2 (кр. 2), H_2O (кр. 3), CO (кр. 7) и H_2 (кр. 5) такие же как и при 560° .

При всех изученных температурах баланс по углероду соблюдается вполне удовлетворительно.

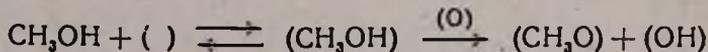
ЭПР спектр радикалов, полученных при 500 и 560° , идентифицированы нами как спектр суммы радикалов HO_2 и RO_2 . При 630° изменение времени контакта приводит к изменению вида спектра ЭПР вымороженных радикалов. При малых временах контакта он представляет собой спектр суммы радикалов RO , RO_2 и HO_2 , при больших — суммы $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ радикалов, подобно полученным в [1] при окислении CH_3OH воздухом на серебряном катализаторе. Максимальная концентрация радикалов в реакционной зоне достигает 10^{12} част/см³.

Максимальная степень превращения метанола в CH_2O в условиях глубокого окисления очень низка и составляет 1, 6,9 и 2% при 500 , 560 и 630° , соответственно.

Сумма литературных [3] и полученных в настоящей работе экспериментальных данных позволяет предположить некоторые стадии реакции глубокого окисления CH_3OH на серебряном катализаторе, приводящие к образованию зафиксированных нами радикалов:

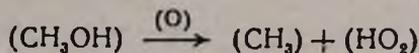


Взаимодействие спирта с поверхностным кислородом может включать также разрыв связи $\text{O}-\text{H}$ с образованием поверхностного алкоголята [3] по реакции



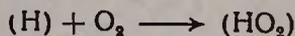
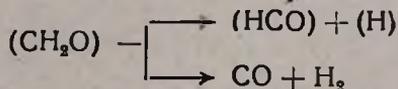
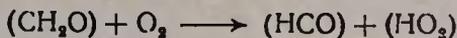
т. е. имеет место образование типа $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{Ag}$.

Одновременно может происходить инициированное кислородом окисление адсорбированного CH_3OH по реакции



с последующей реакцией радикалов CH_3 с O_2 с образованием радикала $\cdot\text{CH}_3\text{O}_2$. Полученные радикалы частично переходят в объем.

Одновременно радикалы могут быть получены в результате быстрого окисления и распада образующегося в ходе окисления CH_3OH формальдегида по реакциям



Ուսումնասիրված է մեթանոլի խորը օքսիդացման կինետիկան մետաղական արծաթի վրա մթնոլորտային ճնշման տակ, ճսքային պայմաններում, 500—630 ջերմաստիճանային միջակայքում: Ստացված են ելանյութի ծախսի և միջանկյալ ու վերջանյութերի, ինչպես նաև աղատ բաղիկայինների կուտակման կինետիկական օրինաչափությունները:

KINETICS OF THE DEEP OXIDATION OF METHANOL ON METALLIC SILVER

R. R. GRIGORIAN, T. A. GHARIBIAN and A. B. NALBANDIAN

The kinetics of the deep oxidation of methanol on metallic silver under a pressure of one atmosphere and in a temperature range of 500—630°C has been studied. Kinetic regularities of the consumption of initial products and of the accumulation of intermediate and final products and radicals have been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. А. Гарибян, Р. Р. Григорян, Л. Я. Марголис А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 234, 90 (1977).
2. А. Б. Налбандян, А. А. Мантян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Изд. АН Арм.ССР, Ереван, 1975.
3. Г. И. Голодец, Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, Киев, Изд. «Наукова думка», 1977.

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АДСОРБЦИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА АЭРОСИЛЕ

М. Т. ЧАЛТЫКЯН и С. Х. САМВЕЛЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 III 1979

Методом ИК спектроскопии изучен процесс адсорбции перекиси водорода на аэросиле. Показано, что при малых заполнениях поверхности адсорбция H_2O_2 приводит практически лишь к увеличению гидроксильного покрова кремнезема. Адсорбция малых количеств воды при более высоком давлении паров приводит к аналогичному результату.

Рис. 2, библиографических ссылок 12.

Как известно, перекись водорода является одним из основных промежуточных продуктов в окислительных процессах. В ряде случаев продукты ее низкотемпературного гетерогенного распада—радикалы $OH_{адс}$, могут выполнять роль разветвляющего или инициирующего агента в гомогенных и гетерогенных реакциях [1—2]. Особый интерес в этой связи представляет исследование закономерностей процесса адсорбции H_2O_2 на поверхности кварцевого реакционного сосуда.

В настоящей работе с помощью ИК спектроскопии при малых заполнениях изучен процесс адсорбции H_2O_2 на поверхности аэросила, моделирующего стенки кварцевого реакционного сосуда. Наблюдение начальных актов адсорбции является особенно интересным, т. к. позволяет выявить характер взаимодействия молекул с активными центрами катализаторов.

Экспериментальная часть

В качестве образцов использовались пластинки весом 9 мг/см^2 и размером $8 \times 26 \text{ мм}^2$, изготовленные из аэросила Дегусса с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$ прессовкой под давлением $1,5 \text{ кг/мм}^2$. Образец помещался в вакуумную кварцевую кювету с окнами из $NaCl$ (рис. 1). С целью удаления загрязнений органического происхождения он прогревался на воздухе при 500° не менее 3 час. Затем кювета откачивалась до давления $\sim 10^{-5} \text{ тор}$. Для освобождения поверхности аэросила от воды и частичного дегидроксилирования пластинка подвергалась тепловой обработке при 630° в течение одного часа.

Ампула с перекисью водорода соединялась с кюветой двумя путями, перекрываемыми бесшумными тефлоновыми кранами. Через один путь ампула откачивалась до начала термической обработки образца. Другой путь был предназначен для подачи перекиси водорода на пластинку. Для повышения эффективности процесса адсорбции последний канал раздвигался у самой кюветы таким образом, чтобы пары H_2O_2 поступали непосредственно на обе стороны пластинки. Такой способ подачи, кроме прочего, снижал вероятность попадания на образец продуктов распада H_2O_2 .

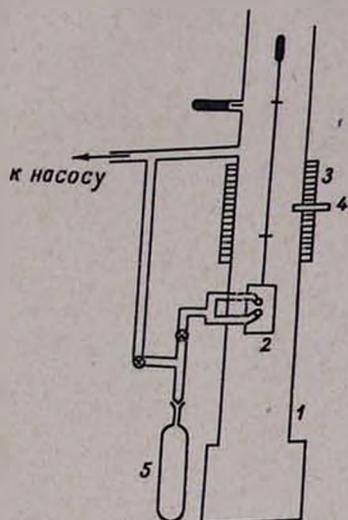


Рис. 1. 1 — кварцевая кювета, 2 — образец, 3 — печь, 4 — ввод для термопары; 5 — ампула с исследуемой жидкостью.

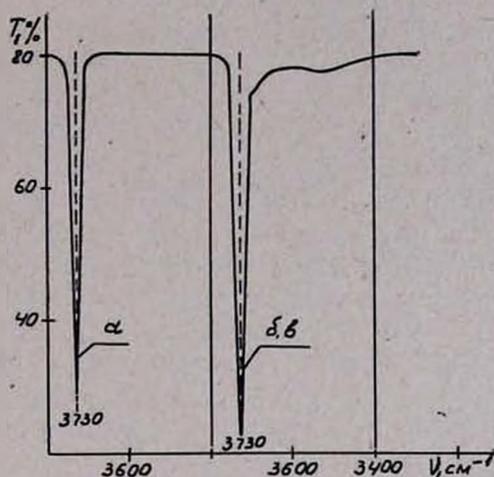


Рис. 2. ИК спектры: а — исходного образца, вакуумированного при $t=630^\circ C$ в течение одного часа; б — образца после адсорбции H_2O_2 при $P=0,1 \text{ тор}$; в — образца после адсорбции H_2O при $P=1 \text{ тор}$.

Температура печи и поверхности образца контролировалась с помощью хромель-алюмелевых термопар. Пластинка при напуске на нее паров H_2O_2 имела температуру 20° , которая постепенно повышалась до 50° при записи спектров вследствие нагревания образца ИК радиацией. Отдельными экспериментами было установлено, что указанное возрастание температуры образца за время регистрации спектров не меняло интенсивности ИК полос поглощения. Спектры записывались на ИК спектрофотометре модели Хитачи-225 в интервале частот $3800-1500 \text{ см}^{-1}$.

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлен спектр исходной поверхности пластинки (кр. а), свидетельствующий о том, что после предварительной термической обработки в вакууме на поверхности аэросила остаются лишь свободные гидроксильные группы [3—11]. Кривая б представляет собой ИК спектр

образца после адсорбции 98% перекиси водорода при давлении насыщенных паров в ампуле 0,1 тор ($-0,4^\circ$). Как видно из рис. 2, в спектре *б* появляются две новые полосы при 3680 и 3530 см^{-1} , а интенсивность полосы 3730 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям свободных ОН-групп кремнезема, возрастает.

Исходя из наличия общих функциональных групп в молекулах H_2O_2 и H_2O можно предположить, что процесс адсорбции H_2O_2 во многом должен быть сходен с процессом адсорбции H_2O . В пользу данного предположения говорит также и большое сходство спектра *б* с полученным нами спектром *в* поверхности аэросила, после напуска на нее воды при давлении насыщенных паров в ампуле 1 тор ($-17,4^\circ$). Поэтому для объяснения природы полос в спектре *б* естественно обратиться к результатам ИК спектроскопических исследований процессов адсорбции и десорбции паров воды на различных кремнеземах.

Следует отметить, что непосредственное отнесение полос в области 3800—3000 см^{-1} затруднительно, поскольку поглощение в этом спектральном интервале может быть обусловлено валентными колебаниями как адсорбированной воды, так и поверхностных ОН-групп различного типа. В этом можно убедиться из обзора литературы. Так, в работе [3] полоса 3680 см^{-1} относится к водородно-связанным гидроксилам, а в [10, 12] она приписывается колебаниям труднодоступных ОН-групп поверхности. Кроме того, согласно [8], поглощение при 3680 см^{-1} может быть обусловлено валентными колебаниями молекул воды, координационно-связанными с поверхностью (в [7] тем же колебаниям соответствует полоса 3580 см^{-1}). Что же касается поглощения 3530 см^{-1} , то ее происхождение объясняют как наличием физически адсорбированной воды [3], так и ОН-группами поверхности, образующими взаимную Н-связь [3, 11]. Поэтому для выяснения природы полос спектра *б* следует обратиться, прежде всего, к спектральному диапазону 1800—1500 см^{-1} . Как известно [3, 5, 7, 9, 11], в интервале 1645—1620 см^{-1} располагаются полосы, соответствующие деформационным колебаниям адсорбированной воды (обычно они наблюдаются на фоне поглощения при 1640 см^{-1} , которое, по данным [3, 7, 9], относится к обертону связи Si-O кремнезема). Исследования [3] показали, что минимальное количество воды, обнаруживаемое по деформационному колебанию, составляет 0,1 $\mu\text{кмоль}/\text{м}^2$. Поскольку на рис. 2 полоса такого колебания не наблюдается, то можно предположить, что и в нашем случае количество адсорбированной воды не превышает указанной выше величины. Однако даже при столь малых заполнениях поверхности водой можно ожидать проявление полос H_2O в высокочастотной области спектра, причем эти полосы могут соответствовать колебаниям как координационно-связанной воды, так и воды, адсорбированной по механизму водородных связей. В первом случае в спектре должны появляться полосы 3580 [7] или 3680 см^{-1} [8]. Второй процесс должен опровергаться, как правило, понижением интенсивности полосы свободных гидроксидов 3730 см^{-1} (например [3]) или смещением ее в низкочастотную область [11]. Кроме того, известно, что координа-

ционнo-связанная вода термоустойчива до 450°, а адсорбированная за счет образования Н-связей—до 200° [7]. Проведенные исследования показали, что полоса поглощения свободных ОН-групп поверхности не меняет своего положения, а интенсивность ее после напуска Н₂О₂ возрастает. Эти обстоятельства вместе с высокой термоустойчивостью полосы 3680 см⁻¹ (до 600°) говорят о том, что, во-первых, на поверхности нет существенных количеств воды, адсорбированной посредством образования Н-связей, во-вторых, поглощение при 3680 см⁻¹ не обусловлено наличием координационно-связанной воды. Поэтому в нашем случае указанную полосу следует отнести или к колебаниям водородно-связанных ОН-групп поверхности [3], или к поглощению трудноступных гидроксильных групп [11]. Что же касается полосы 3530 см⁻¹, то, хотя она и термоустойчива до 450°, низкая ее частота (по сравнению с 3580 см⁻¹), а также большая ширина (300 см⁻¹), характерная для водородной связи, дает нам основание предполагать, что на поверхности исследуемых образцов нет заметного количества координационно-связанной воды. При этом, следуя [11], полосу 3530 см⁻¹ в спектрах можно рассматривать как результат колебаний слабокислотных гидроксильных групп поверхности, образующих между собой водородные связи.

Таким образом, исходя из вышеуказанного можно считать, что при описанных условиях эксперимента адсорбция малых количеств перекиси водорода на аэросиле приводит практически лишь к увеличению гидроксильного покрова кремнезема. При этом наблюдаемые в высокочастотной области полосы поглощения 3730, 3680 и 3530 см⁻¹ относятся к поверхностным ОН-группам различных типов: свободных (3730 см⁻¹) и водородно-связанных (3680, 3530 см⁻¹).

Пользуясь данными работы [6], можно оценить как количество свободных гидроксильных групп на поверхности аэросила ($\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 1,2 \text{ мкмоль/м}^2$), так и прирост их числа после напуска паров Н₂О₂ ($\Delta\alpha_{\text{ОН}_{\text{св}}} = 0,1 \text{ мкмоль/м}^2$). Относительная ошибка эксперимента составляла $\pm 3\%$.

В наших экспериментах к тем же результатам приводит адсорбция паров воды, однако при начальном давлении паров в ампуле, примерно в 10 раз превосходящем это давление при напуске Н₂О₂. Этот факт позволяет предположить, что, во-первых, при малых заполнениях на поверхности аэросила происходит хемосорбция воды (см. также [3]), во-вторых, низкотемпературный гетерогенный распад Н₂О₂ на радикалы ОН_{адс} протекает без промежуточной стадии образования воды.

ՀՐԱՄԵՆԻ ԳԵՐՕՔՍԻԴԻ ԱԴՍՈՐԲԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅՐՈՍԻԼԻ ՎՐԱ

Մ. Տ. ԶԱԼՏԻՎՅԱՆ Ե Ս. Խ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ

Ի՛կ սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է ջրածնի գերօքսիդի ադսորբցիան աերոսիլի վրա: Ցույց է տրված, որ մակերեսի փոքր լցումները

ժամանակ գերօքսիդի ադսորբցիան պրակտիկորեն բերում է միայն սիլիկա-
հողի հիդրօքսիլային շերտի մեծացմանը: Ջրի փոքր քանակների ադսորբցիան
բերում է միանման սվլալների, միայն գոլորշիների ավելի մեծ ճնշման դեպ-
քում:

AN IR STUDY OF HYDROGEN PEROXIDE ADSORPTION ON AEROSIL

M. T. CHALTIKIAN and S. Kh. SAMVELIAN

The adsorption process of hydrogen peroxide on aerosil has been studied by the method of IR spectroscopy. It has been shown that the adsorption of H_2O_2 in case of small surface fillings brings practically to an increase in the hydroxyl layer of the silica. The same results have been obtained for small amounts of H_2O but at higher vapour pressures.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 235, 381 (1977).
2. В. Т. Минасян, Г. Л. Григорян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 31, 44 (1978).
3. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972.
4. А. В. Карякин, Г. А. Мурадова, Г. В. Майсурадзе, ЖПС, 12, 903 (1970).
5. Г. Д. Чукин, А. А. Игнатьева, ЖПС, 13, 89 (1970).
6. В. А. Соболев, В. А. Тертых, А. И. Бобрышев, А. А. Чуйко, ЖПС, 13, 863 (1970).
7. Л. А. Игнатьева, Г. Д. Чукин, ЖПС, 14, 674 (1971).
8. В. А. Тертых, В. В. Павлов, В. М. Машенко, А. А. Чуйко, ДАН СССР, 201, 913 (1971).
9. В. А. Тертых, В. М. Огенко, Е. Ф. Воронин, А. А. Чуйко, ЖПС, 23, 464 (1975).
10. Г. Д. Чукин, В. И. Малевич, ЖПС, 24, 536 (1976).
11. Г. Д. Чукин, В. И. Малевич, ЖПС, 26, 294 (1977).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АМИНОСПИРТОВ НА ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

С. Л. МХИТАРЯН, Л. Х. СИМОНЯН, А. Р. КАЗЯН
 и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 III 1979

Проведена сополимеризация винилацетата с акрилонитрилом с применением иницирующей системы—перекись бензоила или динитрил азобисизомасляной кислоты, в присутствии триэтанолamina и диэтилэтанолamina.

Установлено воздействие аминоспиртов на относительные активности радикалов сомономеров, в результате чего увеличивается включение звеньев ВА в макромолекулу сополимера. Показана возможность регулирования состава молекулярных масс и композиции получаемых сополимеров.

Рис. 1, табл. 3, библиография 4.

Значительное различие значений констант сополимеризации винилацетата с акрилонитрилом ($r_{ВА}$, $r_{АН}$) обуславливает композиционную неоднородность их сополимеров, обогащенных АК как более активным компонентом. В наших работах [1, 3] была выдвинута гипотеза об образовании комплекса между аминоспиртом, в частности триэтанол-амином, и растущим макрорадикалом. Естественно, что комплексообразование может привести к изменению реакционной способности растущего центра. Таким образом, ставится возможным регулировать реакционную способность макрорадикалов и этим путем воздействовать на состав сополимеров. С этой целью проведено исследование влияния инициаторов перекиси бензоила (ПБ) и динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) на параметры молекулярной неоднородности сополимеров винилацетата-акрилонитрила в присутствии триэтанолamina (ТЭА) и диэтилэтанолamina (ДЭтилЭтА).

Установлено, что независимо от природы инициатора в присутствии аминоспиртов увеличивается включение винилацетатных звеньев в макромолекулу сополимера, что позволяет варьировать состав сополимеров. В ряде случаев состав сополимера приближается к исходному составу сомономеров, т. е. имеет место азеотропная сополимеризация.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Проведена совместная полимеризация винилацетата и акрилонитрила при трех различных мольных соотношениях мономеров, постоянной концентрации ПБ и ДАК, равной $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и различных концентрациях аминоспиртов ($6,8 \cdot 10^{-3}$, $13,6 \cdot 10^{-3}$ и $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Сополимеризация проводилась в отсутствие кислорода. Конверсия не превышала 8—10%. Осадитель сополимера—гексан, растворитель—диметилформамид. Молекулярно-массовое распределение образцов сополимера оценивалось турбидиметрическим титрованием разбавленных растворов (2 мг/100 мл). Раствор титровался смесью гексан-эфир в объемных соотношениях 2 : 1.

Для определения валового состава и оптической постоянной синтезированных сополимеров пользовались аддитивностью мольной рефракции. Показатели преломления определялись на рефрактометре ИРФ-23 при длинах волн 589,5 и 430 нм. Состав и оптические свойства сополимера связаны следующим соотношением:

$$\nu_{\text{сваан}} = X_{\text{ва}} \cdot \nu_{\text{пва}} + (1 - X_{\text{ва}}) \cdot \nu_{\text{пан}} \quad (1)$$

где $\nu = \frac{dn}{dc}$ — инкремент показателя преломления полимера.

Некоторые результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2 при $\text{ВА/АН} = 48/52$.

Таблица 1

Инициатор, $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л	[ТЭА], 10^3 моль/л	$\nu_{\text{сваан}}$	$X_{\text{ва}}$
ПБ	6,8	0,079	0,360
	13,6	0,073	0,400
	20,4	0,069	0,425
ДАК	0	0,076	0,380
	6,8	0,071	0,400
	13,6	0,067	0,420
	20,4	0,063	0,445

Таблица 2

Инициатор, $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л	[ДЭЭтА], 10^3 моль/л	$\nu_{\text{сваан}}$	$X_{\text{ва}}$
ПБ	6,8	0,066	0,460
	13,6	0,065	0,475
	20,4	0,062	0,490
ДАК	6,8	0,065	0,475
	13,6	0,061	0,490
	20,4	0,059	0,515

Для определения молекулярных масс образцов сополимеров применялся метод светорассеяния, интенсивность которого измерялась на при-

боре ФПС-3М, при неполяризованном монохроматическом свете с длиной волны в вакууме $\lambda_0 = 436$ м. Измерения проводились под углами 90, 45 и 135°. Следует указать, что максимальное значение относительной разности инкрементов показателей преломления в диметилформамиде не превышала 0,65, что в случае сополимеров позволяет получить достаточно корректные значения молекулярных масс (табл. 3). На основе данных светорассеяния и измерений характеристической вязкости было получено уравнение типа Марка-Куна-Хаувинка, в которое в качестве параметра входит мольная доля одного из компонентов (винил-ацетата).

$$[\eta] = (7 - 5 X_{\text{BA}} + 15 X_{\text{BA}}^2) \cdot 10^{-5} M^{0,75 - 0,05 X_{\text{BA}} - 0,05 X_{\text{BA}}^2}$$

На основе приведенного эмпирического уравнения вычислялось значение средневискозиметрических молекулярных масс образцов сополимера.

Таблица 3

Молекулярные характеристики сополимеров винилацетат + акрилонитрил

Конц. иниц., $6,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Конц. амна, 10^3 моль/л	X_{BA}	$[\eta]$, дл/г	$\bar{M}_v \cdot 10^{-5}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$
ПБ	6,8	0,48	3,60	12,00	11,0
	13,6	0,48	2,50	8,57	9,2
ДАК	0	0,48	3,10	5,75	7,7
	20,4	0,48	1,80	7,01	9,4
ПБ	0	0,72	2,85	9,03	12,3
	13,6	0,72	0,65	2,62	10,0
ДАК	6,8	0,72	1,55	7,49	8,3
ПБ	6,8	0,30	3,25	3,43	14,0
ДАК	13,6	0,30	2,95	8,65	16,0
ПБ	6,8	0,48	3,40	19,61	20,5
	20,4	0,48	2,30	11,60	20,0
ПБ	0	0,72	3,20	18,07	16,6
ДАК	20,4	0,72	0,90	4,15	5,9
ПБ	0	0,30	5,30	29,00	25,0
	20,4	0,30	2,80	13,60	22,0
ДАК	13,6	0,30	2,90	15,81	17,0
	20,4	0,30	2,63	13,86	16,1

Как видно из табл. 3, в ряде случаев наблюдается согласие результатов светорассеяния и вискозиметрии. Существенное отличие значений \bar{M}_w и \bar{M}_v ($\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_v} \cong 4$) можно объяснить тем, что параметры композиционной неоднородности данного образца имеют большие значения (рис.).

При сопоставлении молекулярных масс образцов сополимеров, синтезированных при различных мольных концентрациях аминокспиртов, становится очевидным воздействие иницирующей системы перекись бензоила—аминоспирты на константы скорости роста, обрыва и передачи цепей [2—3], что проявляется в изменении реакционной способности макрорадикалов и уменьшении молекулярной массы сополимера с увеличением концентрации аминокспирта при той же степени конверсии. Следует отметить также, что добавки аминов, как правило, уменьшают композиционную неоднородность сополимера. Кривые турбидиметрического титрования приобретают S-образный вид, характерный для статистических сополимеров с однородным распределением звеньев сомономеров по цепи.

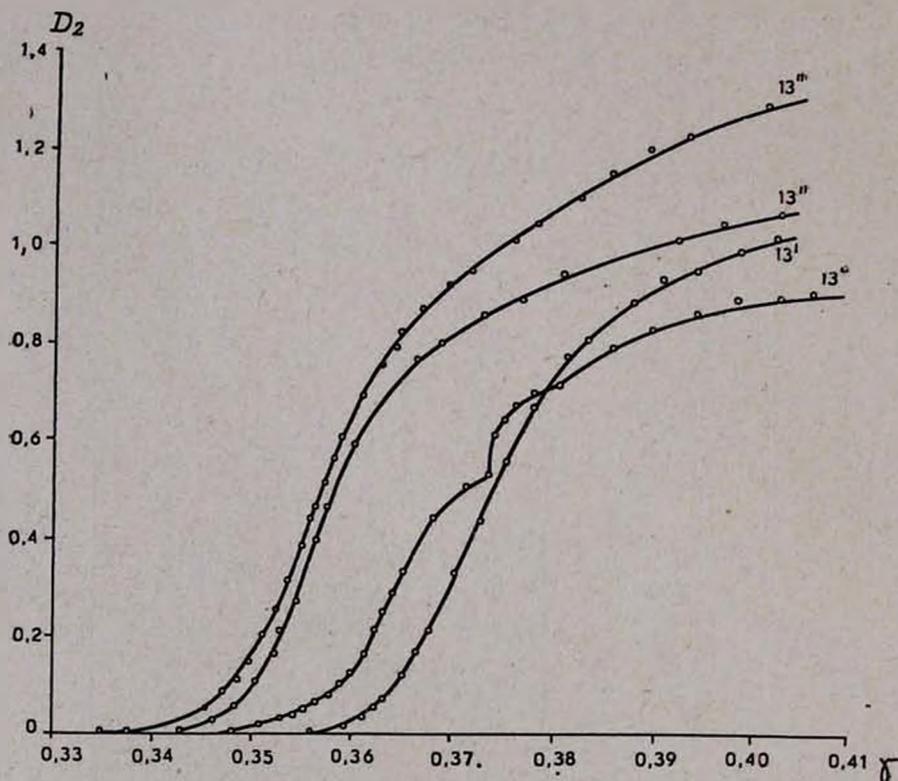


Рис. Кривые турбидиметрического титрования при условии: $BA/AN=72/28$, $[PB]=6,8 \cdot 10^{-3}$, $[ДЭЭТА]=6,8 \cdot 10^{-3}$, $13,6 \cdot 10^{-3}$, $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (13^a — без амина, 13^b — $[ДЭЭТА]=6,8 \cdot 10^{-3}$, 13^c — $13,6 \cdot 10^{-3}$; 13^d — $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

При замене перекиси бензоила на ДАК не наблюдается регулирования по молекулярной массе и ММР.

Установлено, что присутствие аминокспиртов в полимеризационной системе приводит к увеличению вероятности присоединения винилацетата к макрорадикалу независимо от природы инициатора. Это явление

можно также объяснить воздействием продуктов окисления аминоспиртов на относительную активность радикалов сомономеров, в частности, винилацетата.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԵՎ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐՈՒԼԻ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՐ ԱՆՂԱՄԱՍԵՌՈՒԹՅԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐՆԵՐԻ ՎՐԱ
ԱՄԻՆԱՍՊՈՐՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Լ. ՄԽԻՏԱՐՅԱՆ, Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ, Ա. Ռ. ԿԱԶՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Որպես հարուցիչներ օգտագործելով բենզոլի պերօքսիդ և ազոբիսիզոպրոպիլ կարպոքսիդի դինիտրիլ տարվել է վինիլացետատի և ակրիլոնիտրիլի սոպոլիմերացումը տրիէթանոլամինի և դիէթիլէթանոլամինի ներկայութեամբ:

Պարզված է ամինասպիրտների ազդեցությունը սոմոնոմերների ռադիկալների հարաբերական ակտիվության վրա: Ցույց է տրված սոպոլիմերի մակրոմոլեկուլի մեջ վինիլացետատի խմբերի ներդրման մեծացումը, ինչպես նաև բաղադրության մոլեկուլյար զանգվածների և ստացված սոպոլիմերների կոմպոզիցիայի կարգավորման հնարավորությունը:

INVESTIGATION OF THE ACTION OF AMINOALCOHOLS
ON THE MOLECULAR HETEROGENEITY PARAMETERS IN
THE COPOLYMERIZATION OF VINYL ACETATE WITH
ACRYLONITRILE

S. L. MKHITARIAN, L. Kh. SIMONIAN, A. R. KAZIAN and N. M. BEYLERIAN

The copolymerization of vinyl acetate with acrylonitrile initiated by benzoyl peroxide and azobisisobutyrodinitrile in the presence of triethanol and diethylethanolamines has been investigated. The action of the aminoalcohols on the relative radical activity of the monomers has been established. The possibility of regulating the molecular mass composition by the aminoalcohols has been indicated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Арм. хим. ж., 25, 570 (1972).
2. С. Л. Мхитарян, О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 21, 376 (1968).
3. Б. М. Согомолян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим. ж., 31, 567 (1978).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ,
ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
АТОМОВ ВОДОРОДА С ПОЛИСАХАРИДАМИ,
МЕТОДОМ ЭПР

Г. В. АБАГЯН и А. С. АПРЕСЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 3 V 1979

Методом ЭПР исследовано взаимодействие атомов водорода и дейтерия с целлюлозой, карбоксиметилцеллюлозой, крахмалом, декстраном, гликогеном и инулином при 110—120°K.

Обнаружено несколько типов свободных радикалов. На основании сопоставления их спектральных характеристик с соответствующими характеристиками свободных радикалов, возникающих при взаимодействии атомов водорода с составными компонентами полисахаридов, высказаны предположения о возможной структуре этих радикалов.

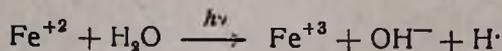
Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 9.

При радиолизе органических соединений существенную роль в образовании свободно-радикальных состояний играют атомы водорода. Однако исследований, посвященных взаимодействию их с полисахаридами, до настоящего времени не имелось. В данной работе сделана попытка восполнить этот пробел с целью получения дополнительной информации о структуре и свойствах свободных радикалов, возникающих при радиолизе этих соединений.

Экспериментальная часть

Исследованы целлюлоза (хлопковая), карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), декстран, крахмал (растворимый), гликоген и инулин—препараты коммерческие, без дополнительной очистки. Взаимодействие этих веществ с атомами водорода (дейтерия) осуществляли двумя способами: а) в замороженных растворах H_2SO_4 по методике, предложенной в работах [1, 2]; б) действием атомов водорода, генерированных в высокочастотном разряде, на полисахариды, нанесенные на поверхность аэросила [3].

В первом способе источником атомов водорода в замороженных растворах серной кислоты (77°K) являлась фотохимическая реакция



характеризующаяся большим квантовым выходом ($\sim 10^{20} \text{ г}^{-1}$). Атомы водорода (дейтерия) в присутствии H_2SO_4 (D_2SO_4) устойчивы при 77°K . Диффузия становится возможной после повышения температуры до 90°K , а при $110\text{—}120^\circ\text{K}$ идет бурная реакция атомов водорода (дейтерия) с растворенным веществом.

Применяли 5,6 М растворы H_2SO_4 (D_2SO_4). Концентрация исследуемых веществ в растворе составляла 1—2%. В случае отсутствия в растворах исследуемых соединений ионов Fe^{+2} (т. е. в условиях, когда не происходит образования и стабилизации атомов водорода) облучение их при 77°K УФ светом не приводит к образованию парамагнитных центров, регистрируемых методом ЭПР. Таким образом, регистрируемые в данном методе спектры ЭПР свободных радикалов—результат взаимодействия атомов водорода (дейтерия) с исследуемыми веществами. Термоотжиг растворов проводили в термостатирующих смесях, выдержка при каждой температуре 10 мин. Более подробно эта методика описана в [4, 5].

При изучении взаимодействия атомов водорода с полисахаридами вторым способом атомарный водород получали в высокочастотном разряде и прокачивали его через исследуемое вещество, помещенное в резонатор спектрометра ЭПР. При действии атомов Н в таких условиях свободные радикалы образуются лишь в тонком приповерхностном слое вещества и наблюдать их не всегда удается. Для увеличения удельной поверхности образцов и повышения чувствительности метода образцы полисахаридов предварительно измельчали или (в случае водорастворимых образцов) наносили на аэросил, удельная поверхность которого $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$. Для этого водные растворы полисахаридов (крахмал, декстран, инулин, гликоген) смешивали с аэросилом, а затем удаляли воду вакуумированием. Реакции проводили при $110\text{—}120^\circ\text{K}$, образцы термостатировали струей газообразного азота, испаряемого из сосуда Дьюара.

Спектры ЭПР регистрировали радиоспектрометром ЭПР-2 ИХФ 3 см диапазона при 77°K .

Результаты эксперимента

Структура спектров ЭПР продуктов взаимодействия атомов водорода с полисахаридами, как правило, не зависит от способа проведения реакции: для всех препаратов наблюдались одни и те же спектры ЭПР как в замороженных растворах, так и при действии атомарного водорода из газовой фазы на полисахариды, нанесенные на поверхность аэросила. Однако в последнем случае сигналы были менее разрешенными. На основании идентичности спектров ЭПР можно утверждать, что структура исследуемых полисахаридов в растворах в условиях наших опытов не подвергалась изменению.

Спектры ЭПР продуктов взаимодействия атомов водорода и дейтерия с исследуемыми полисахаридами в растворе (за исключением ину-

лина) приведены на рис. 1 и 2. Они состоят из суммы (в разных соотношениях) сигналов от трех различных типов свободных радикалов: тип I—радикалы, которым соответствует спектр ЭПР из четырех компонент сверхтонкой структуры (СТС) с соотношением интенсивностей 1:1:1:1, тип II—радикалы с дублетным спектром ЭПР ($\Delta H=21\pm 1$ Гс) и тип III—одиночная линия ($\Delta H=10\pm 1$ Гс). Вклад радикалов типа I наибольший в спектрах ЭПР продуктов взаимодействия атомов дейтерия с декстраном (рис. 2 г), радикалов типа II—в КЦМ (рис. 1 г, ж), типа III—в спектрах ЭПР продуктов взаимодействия атомов водорода с гликогеном (рис. 1 в, е).

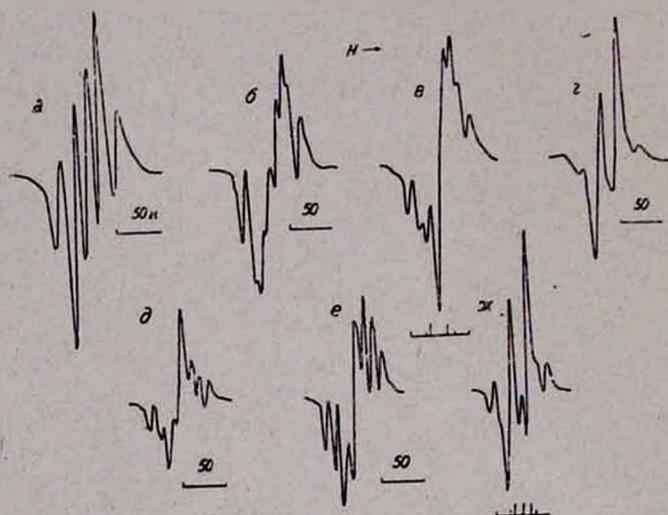


Рис. 1. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия полисахаридов с атомами H: а — целлюлоза, б — крахмал, в — гликоген, г — КЦМ; с атомами D: д — крахмал, е — гликоген, ж — КЦМ, $t=110^\circ\text{K}$.

При термоотжиге образцов спектры ЭПР продуктов взаимодействия атомов водорода с исследуемыми полисахаридами при 110°K (за исключением инулина) трансформируются почти одинаково: в интервале $110\text{--}150^\circ\text{K}$ положение и интенсивность крайних линий в спектре остаются неизменными, линии же в середине спектра, соответствующие дублетному спектру ЭПР, значительно разрешаются за счет уменьшения интенсивности одиночной линии. Более четко это проявляется в спектре декстрана (рис. 2 а, б). При 158°K в спектре остается почти чистый дублет ($\Delta H=21\pm 1$ Гс) (рис. 2 в). Дальнейшее повышение температуры образцов приводит к уменьшению интенсивности спектров без их существенной перестройки, при 160°K сигнал исчезает. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия исследуемых полисахаридов (за исключением инулина) с атомами дейтерия и их дальнейшие превращения при термоотжиге почти идентичны. Однако за счет сужения ширины индивидуальных линий спектры более разрешены и в них четко можно проследить линии,

соответствующие радикалам типа III (рис. 1 д, е, ж). Повышение температуры образцов приводит к уменьшению интенсивности отдельных компонентов в спектре без заметных взаимных превращений их. Выше 170°К они гибнут.

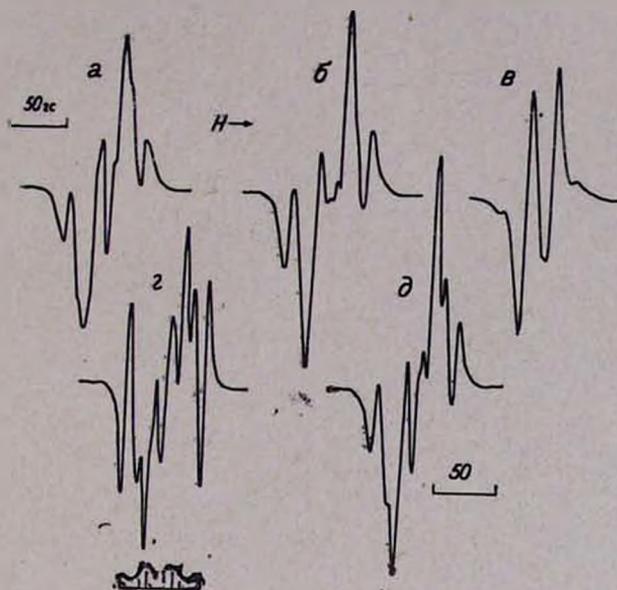


Рис. 2. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия декстрана с атомами водорода при термоотжиге (T , °К): а — 110, б — 148, в — 158; с атомами D при 110°К: г — однократное воздействие, д — многократное (14 раз).

При многократном взаимодействии атомов дейтерия с декстраном при 120°К происходит накопление радикалов, соответствующих дублетному спектру ЭПР ($\Delta H = 21 \pm 1$ Гс). Это следует из сравнения спектра ЭПР (рис. 2 г), который соответствует радикалам, возникающим в результате одноразового выполнения процесса (освещение УФ светом при 77°К, затем повышение температуры образца до 120°К), приводящего к взаимодействию атомов дейтерия с декстраном, со спектром (рис. 2 д), являющимся результатом многократного выполнения (14 раз) этой процедуры (что аналогично облучению большими дозами при радиоллизе). В последнем случае имеет место значительный рост линий, соответствующих дублетному спектру ЭПР.

Спектр инулина в растворе при 110°К состоит в основном из суммы двух дублетов 1 : 1 с $\Delta H = 24 \pm 1$ Гс (тип IV) и $\Delta H = 17 \pm 1$ Гс (тип V), а также спектра, соответствующего радикалам типа I. Линии последних двух сигналов более четко проявляются в спектре при 140°К (рис. 3 в). Линии радикала типа IV прослеживаются в спектре, соответствующем взаимодействию атомов дейтерия с инулином при 110°К (рис. 3 б), центральная часть которого состоит из суммы двух дублетов с $\Delta H = 17 \pm 1$ Гс и $\Delta H = 24 \pm 1$ Гс (рис. 3 г). Последний менее устойчив и при 140°К в спектре его линий не наблюдается (рис. 3 в).

Спектральные характеристики наблюдаемых радикалов приведены в табл. 1 и 2.

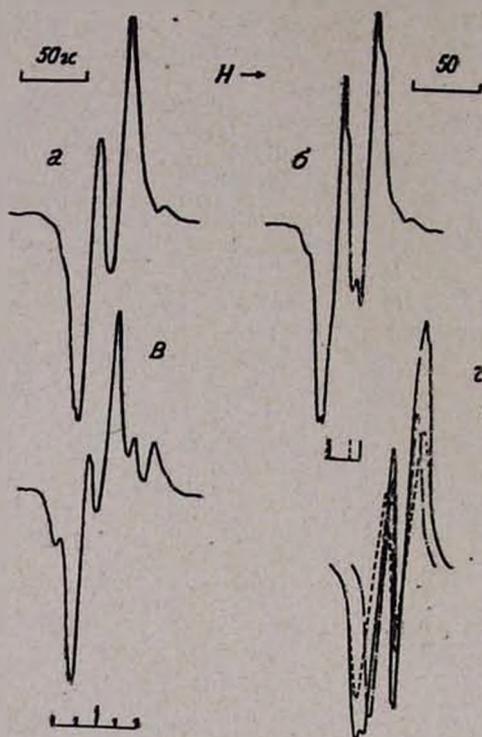


Рис. 3. Спектр ЭПР продуктов взаимодействия инулина с атомами H: а—при 110°K, б—термоотжиг при 140°K; с атомами D: в—при 110°K. Сплошная кривая (г)—результат графического сложения двух дублетов (1:1) с $\Delta H = 24 \pm 1$ Гс (---) и $\Delta H = 17 \pm 1$ Гс (-·-·-·-).

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР

Тип радикала	СТС	$\Delta H, \text{ Гс}$		Условия наблюдения
		H_a	H_b	
I	Дублет дублетов 1:1:1:1	17 ± 1	45 ± 1	Целлюлоза, 110°K КМЦ, 110°K Крахмал, декстран, гликоген, 110°K Инулин, 110°K
		17 ± 1	46 ± 1	
		17 ± 1	47 ± 1	
		17 ± 1	49 ± 1	
II	Дублет 1:1	—	21 ± 1	Во всех полисахаридах (кроме инулина) в интервале 110—158°K
III	Синглет	10 ± 1		Во всех полисахаридах (кроме инулина) при 110—140°K. Радикал типа RO·
IV	Дублет 1:1	—	24 ± 1	Инулин, 110°K
V	Дублет 1:1	17 ± 1	—	Инулин, 110—158°K

Значения g -факторов наблюдаемых радикалов

Соединения	Тип радикала				
	I	II	III	IV	V
Целлюлоза	2,0018	2,0016	2,000	—	—
КМЦ	1,9996	2,000	1,9997	—	—
Крахмал	2,0023	2,0023	1,9997	—	—
Декстран	2,0011	2,0013	1,9997	—	—
Гликоген	2,0013	2,0013	1,9997	—	—
Инулин	1,9969	—	—	2,0022	2,0034

$$\Delta g = \pm 0,0005.$$

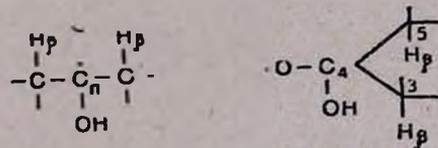
Для всех исследуемых полисахаридов присутствие кислорода в растворах почти не влияет на форму наблюдаемых спектров ЭПР.

Обсуждение результатов

Радикалы типа I, соответствующие спектру ЭПР из четырех компонент СТС с соотношением интенсивностей 1:1:1:1, наблюдаются во всех исследованных полисахаридах.

В структуре полисахаридов свободные радикалы типа I со спектром ЭПР $\sim 62 \div 66 \text{ Гс}$ могут возникать только в случае взаимодействия неспаренного электрона с двумя неэквивалентными β -протонами или же с одним α - и одним β -протонами.

Первый случай, очевидно, соответствует локализации неспаренного электрона на фрагментах молекулы полисахарида

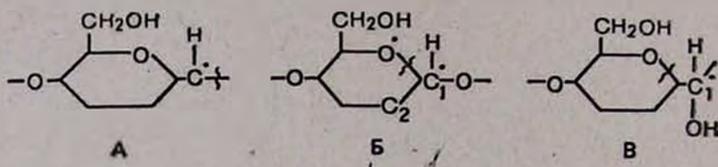


которые могут возникать при разрыве $\text{C}-\text{H}$ -связей у центральных атомов углерода: у C_4 или у C_n при $n=2,3$ (в целлюлозе, декстране, гликогене, крахмале) и у C_4 в случае инулина. Однако из анализа конформаций, выполненного нами ранее [4, 5] для дисахаридов мальтозы и целлобиозы, являющихся составными компонентами исследованных полисахаридов, следует, что в вышеприведенных структурах значения расщеплений на β -протонах (согласно $a_{\text{H}\beta} = Q_{\beta} \rho_{\alpha} \cos^2 \theta$) при допустимых значениях конформационного угла θ не соответствуют экспериментально наблюдаемому (табл. 1). Более того, в случае инулина, мономерное звено которого состоит из фуранозного кольца, имеющего почти плоскую структуру, при локализации неспаренного электрона у C_4 β -протоны эк-

вивалентные и должен был наблюдаться спектр ЭПР, состоящий из трех компонент СТС с соотношением интенсивностей 1 : 2 : 1. Таким образом, опектр ЭПР радикалов типа I не соответствует взаимодействию неспаренного электрона с двумя неэквивалентными β -протонами.

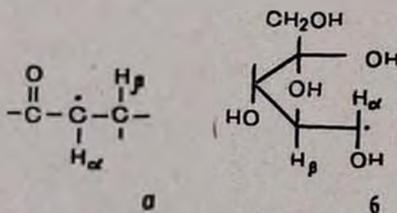
Возможностей для реализации конформаций, в которых неспаренный электрон взаимодействует с одним α - и одним β -протонами, в структуре исследованных полисахаридов значительно больше. Рассмотрим наиболее вероятные из них.

Взаимодействие с одним α - и одним β -протонами может иметь место при разрыве гликозидной C_1-O связи или C_1-O связи в кольце. В этом случае в полисахариде возможно образование следующих структур:



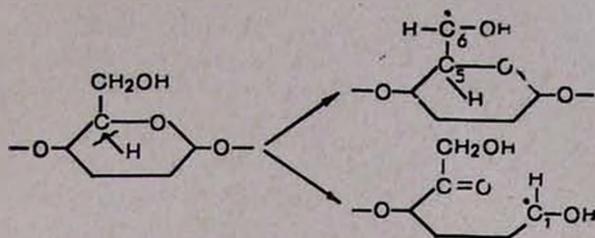
Если предположить, что при образовании структуры B конформация фрагмента C_2-C_1-O остается неизменной или мало меняется, то из анализа этих конформаций [4, 5] следует, что для структур A и B $a_{H\beta} \approx 20$ Гс—значение, не соответствующее экспериментально наблюдаемому. Структура B соответствует концевому радикалу. Ввиду относительной свободы вращения вокруг C_1-C_2 в ней возможна реализация конформации, при которой значение $a_{H\beta}$ будет соответствовать экспериментальным. Однако вклад его в наблюдаемом спектре будет незначителен, т. к. мало концевых групп.

Структуры типа



в которых СТС спектра ЭПР также обусловлена взаимодействиями с одним α - и одним β -протонами, могут возникнуть в результате вторичных процессов дегидратации [6, 7] (а) и процесса, сопровождающегося выделением молекул H_2O и CO [9] (б). Образование таких структур не исключено в условиях нашего эксперимента, однако при повышении температуры и многократных воздействиях рост интенсивностей линий, соответствующих радикалам типа I (рис. 2 а, б, д), не наблюдается, что делает менее вероятным существование вышеприведенных структур. И наконец, образование радикалов со структурой, характерной для всех исследованных полисахаридов, неспаренный электрон которого взаимо-

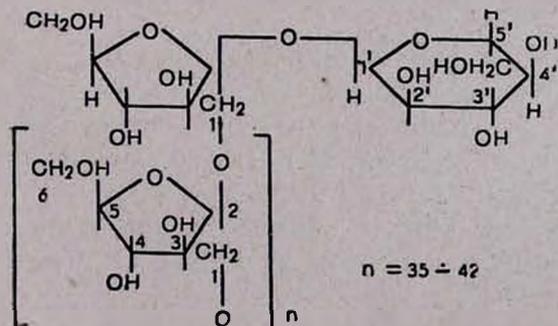
действует с одним α - и одним β -протонами, может иметь место в результате первичного разрыва C—H связи у 5-го атома углерода пиранозного кольца (в случае инулина также у C₅) с последующей изомеризацией радикала согласно



Небольшая асимметрия спектра, соответствующего радикалам типа III, и высокая реакционность (при 140°K концентрация их в спектре заметно падает) позволяет соотнести их к алкоксильным RO-радикалам, возникающим в результате разрыва гликозидных связей. К сожалению, других данных, подтверждающих это предположение, пока не имеется.

Свободные радикалы, соответствующие дублетному спектру типа II, по своим спектральным характеристикам и свойствам близки к соответствующим радикалам, наблюдаемым нами ранее в дисахаридах [4, 5]. Линии, соответствующие этому спектру, при многократных воздействиях возрастают (рис. 2 д), указывая на то, что радикалы, соответствующие этому спектру, могут возникать во вторичных свободно-радикальных реакциях. Однако в отличие от дисахаридов при повышении температуры взаимного превращения свободных радикалов типа III в II не наблюдается. В интервале 110—150°K происходит заметное уменьшение концентрации радикалов типа III, за счет чего в спектре линии, соответствующие радикалам типа II, разрешаются более четко. Вероятно, как и в случае дисахаридов [4, 5], тип II соответствует радикалам, неспаренный электрон которого взаимодействует с одним β -протоном: в полисахаридах такая конформация реализуется, скорее всего, в результате разрыва C—H связи у C₁.

Свободные радикалы, соответствующие дублетным спектрам типа IV и V, характерны лишь для инулина. Дублет типа IV наблюдался нами ранее в моносахаридах [8]. В структуре инулина



он соответствует концевому радикалу с локализованной неспаренного электрона на атоме C_1 в Д-глюкозе (т. к. молекула инулина содержит в конце цепи один остаток Д-глюкозы), что согласуется с относительно высокой реакционной способностью этого радикала.

Дублет с $\Delta H = 17 \pm 1$ Гс, скорее всего, результат взаимодействия неспаренного электрона с α -протоном. В инулине образование такой структуры возможно лишь при отрыве одного из метиленовых атомов водорода во фруктофуранозидной цепи.

Таким образом, вышеприведенный анализ имеющихся в настоящее время экспериментальных данных позволяет высказать предположение, что при действии атомов водорода (дейтерия) на полисахариды в первую очередь образуются радикалы с неспаренным электроном на атомах углерода, расположенных рядом с атомами кислорода цикла или гликозидной связи.

ՊՈԼԻՍԱԿԱՐԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ ՋՐԱԾՆԻ ԱՏՈՄՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ԺԱՄԱՆԱԿ ԱՌԱՋԱՑՈՂ ԱԶԱՏ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՊՌ ՄԵԹՈԴՈՎ

Հ. Ո. ԱԲԱԳՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

ԷՊՌ մեթոդով հետազոտված են ցելյուլոզայի, կարբոքսիմեթիլցելյուլոզայի, կրախմալի, դեկստրանի, գլիկոգենի և ինուլինի հետ ջրածնի և դեյտերիումի ատոմների փոխազդեցությունից $110-120^\circ\text{K}$ ջերմաստիճանին տիրույթում առաջացած ազատ ռադիկալները: Հայտնաբերված են ազատ ռադիկալների մի քանի տեսակներ, սպեկտրալ բնութագրերը բաղդատելով պոլիսախարիդների բաղկացուցիչ մասերի հետ ջրածնի ատոմների փոխազդեցությունից առաջացած ազատ ռադիկալների համապատասխան բնութագրերի հետ, ենթադրություն է արված հայտնաբերված ռադիկալների հնարավոր կառուցվածքի մասին:

AN ESR STUDY OF FREE RADICALS RESULTING FROM THE INTERACTION OF HYDROGEN ATOMS WITH POLYSACCHARIDES

H. V. ABAGHIAN and A. S. APRESSIAN

The nature of free radicals resulting from the interaction of hydrogen and deuterium atoms with cellulose, carboxymethylcellulose, starch, dextran, glycogen and inulin at $110-120^\circ\text{K}$ has been investigated. Several types of free radicals have been detected. An assumption has been made as to the possible structure of these radicals. On the basis of a comparison between the spectral characteristics of the observed free radicals and those resulting from the interaction of hydrogen atoms with their constituents.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Н. Шалимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, В. В. Воеводский, ДАН СССР, 134, 145 (1960).
2. Н. М. Бажин, Н. М. Лихачева, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кин. и кат., 6, 1105 (1965).
3. А. М. Дубинская, Л. И. Дуйкина, Высокомол. соед., 14, 1467 (1972).
4. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 29, 749 (1976).
5. G. V. Abaghian, A. S. Apresian, *Studia Biophysica*, 64, 217 (1977).
6. R. O. C. Norman, R. J. Pritchett, *J. Chem. Soc.*, B, 1329 (1967).
7. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 29, 144 (1976).
8. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, 60, 28 (1976).
9. S. Steenken, O. Schulte-Frohlinde, *Tetrah. Lett.*, 1973, 653.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.6+541.8+546.32+546.33

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ
 В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ
 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ + H_2O ПРИ 0 И 20°C

А. П. ГЮНАШЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1979

Изучена растворимость в четверной взаимной системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ + H_2O . Установлено, что в системе происходит кристаллизация твердых фаз $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов между гидратами триполифосфатов натрия и калия.

Идентификация твердых фаз подтверждена кристаллооптическим, термографическим, рентгенографическим и ИК спектроскопическим исследованиями, а также путем совместного рассмотрения солевой и водной проекций.

Рис. 5, библиографических ссылок 16.

Согласно литературным данным [1—4], многокомпонентные синтетические моющие средства технического назначения содержат значительное количество силикатов и триполифосфатов натрия и калия. Смеси силиката и триполифосфата натрия способствуют суспендированию полярных загрязнений в моющем процессе. Силикаты уменьшают деполлимеризацию триполифосфата натрия и являются хорошими ингибиторами коррозии металлов. Триполифосфаты не только обладают самостоятельной моющей способностью (неорганические моющие вещества), но и усиливают моющее действие поверхностно-активных веществ, особенно в жесткой воде, где они связывают в водорастворимые комплексы ионы щелочно-земельных и тяжелых металлов, входящих в состав загрязнений, и облегчают их удаление.

Учитывая то, что щелочно-кремнеземистые растворы в силу своего состава представляют собой определенные моющие средства, представляло интерес исследование четверной взаимной системы Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O и ограничивающих ее тройных систем с целью разработки новых составов моющих композиций.

В состав четверной взаимной системы входят следующие трехкомпонентные системы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [5, 6], $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ [7], $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$.

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$. В литературе имеются данные по растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ при 25 и 30° [8, 9].

В исследованной нами системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ при 0 и 20° не обнаружено образования двойных солей или твердых растворов. Изотермы 0 и 20° растворимости системы характеризуются наличием двух ветвей кристаллизации, отвечающих растворам, находящимся в равновесии с девятиводным метасиликатом натрия и гексагидратом триполифосфата натрия. Эти ветви пересекаются в эвтонических точках, имеющих составы: при 0° $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—}5,03$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—}13,10$ и $\text{H}_2\text{O—}81,87$ масс. %, при 20° $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—}15,50$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—}4,05$ и $\text{H}_2\text{O—}81,47$ масс. %.

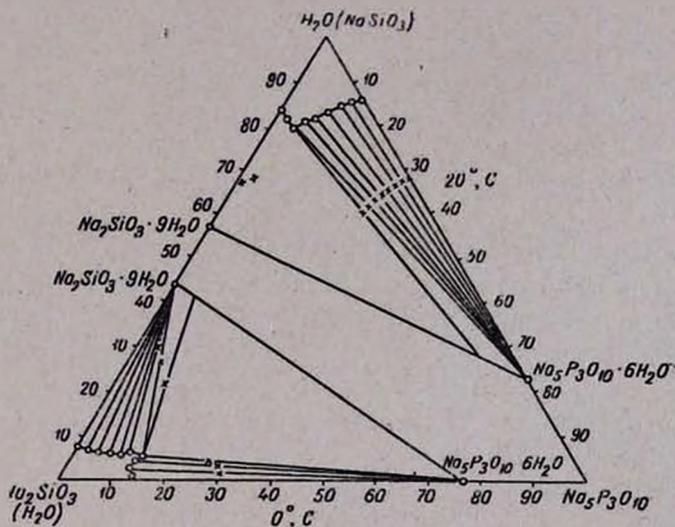


Рис. 1. Изотермы 0 и 20° растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$.

Как видно из рис. 1, с повышением температуры изменяется относительная протяженность ветвей кристаллизации фаз и эвтоника смещается в область растворов, богатых силикатом натрия. Отношение $\text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ в эвтоническом растворе изменяется от 0,38 при 0° до 3,85 при 20°.

В системе наблюдается некоторое понижение растворимости гидрата метасиликата натрия от 6,63 в чистой воде до 4,89 масс. % в растворе триполифосфата натрия (0°) и гидрата триполифосфата натрия от 12,98 в чистой воде до 7,20 масс. % в растворе метасиликата натрия (20°).

Все твердые фазы были выделены и идентифицированы. Полученные данные близки к литературным.

Система $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$. Для исследования системы $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{—K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\text{—H}_2\text{O}$ был приготовлен 2 н раствор метасиликата ка-

лия и в нем растворяли небольшими порциями триполифосфат калия. Как известно, из водных растворов метасиликат калия не выделяется в виде твердой фазы [10—12], а триполифосфат калия выделяется в виде пластической массы [13, 14].

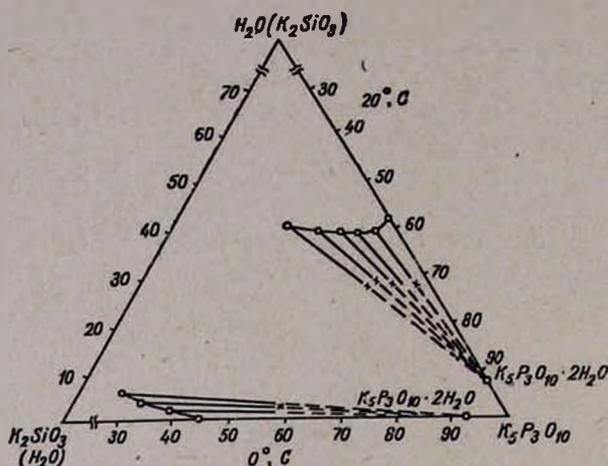


Рис. 2. Изотермы 0 и 20° растворимости в системе K_2SiO_3 — $K_5P_3O_{10}$ — H_2O .

Изотермы растворимости 0 и 20° (рис. 2) имеют одну ветвь кристаллизации—дигидрата триполифосфата калия $K_5P_3O_{10} \cdot 2H_2O$. Нами установлено, что растворимость триполифосфата калия в щелочной среде уменьшается от 44,80 (в воде) до 28,89 масс. % при pH 12—13, а при 20°—от 58,80 до 39,89 масс. %.

Из-за плохой кристаллизации нам не удалось провести исследования, характеризующие индивидуальность твердых фаз. Поэтому для установления состава осадка применяли только метод «остатков» Скрейнмакерса.

Система Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — $Na_5P_3O_{10}$ — $K_5P_3O_{10}$ — H_2O . Изотерма растворимости четверной взаимной системы нами изображена в виде солевой и водной проекций по методу Йенекэ [15].

Так как в системах Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 — H_2O [5, 6] и K_2SiO_3 — $K_5P_3O_{10}$ — H_2O имеется только одно поле кристаллизации (в первой—поле девятиводного метасиликата натрия, а во второй—дигидрата триполифосфата калия), поэтому на грани Na_2SiO_3 — K_2SiO_3 нами нанесен состав раствора, при котором прекращается кристаллизация девятиводного метасиликата натрия, а на грани K_2SiO_3 — $K_5P_3O_{10}$ —состав раствора, при котором прекращается кристаллизация двухводного триполифосфата калия.

Для нанесения на диаграмму состава жидких фаз и «остатков» данные пересчитаны на безводный солевой состав в ионных процентах, а для построения водной проекции дано отношение числа молей воды к 1000 молям солевой массы.

Изотерма 0°. По полученным данным построена изотерма растворимости системы (рис. 3), содержащая четыре поля кристаллизации— три из которых являются полями существования исходных компонентов, а четвертое—поле кристаллизации твердых растворов, образованных триполифосфатами натрия и калия, имеющее место в тройной системе $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O [7].

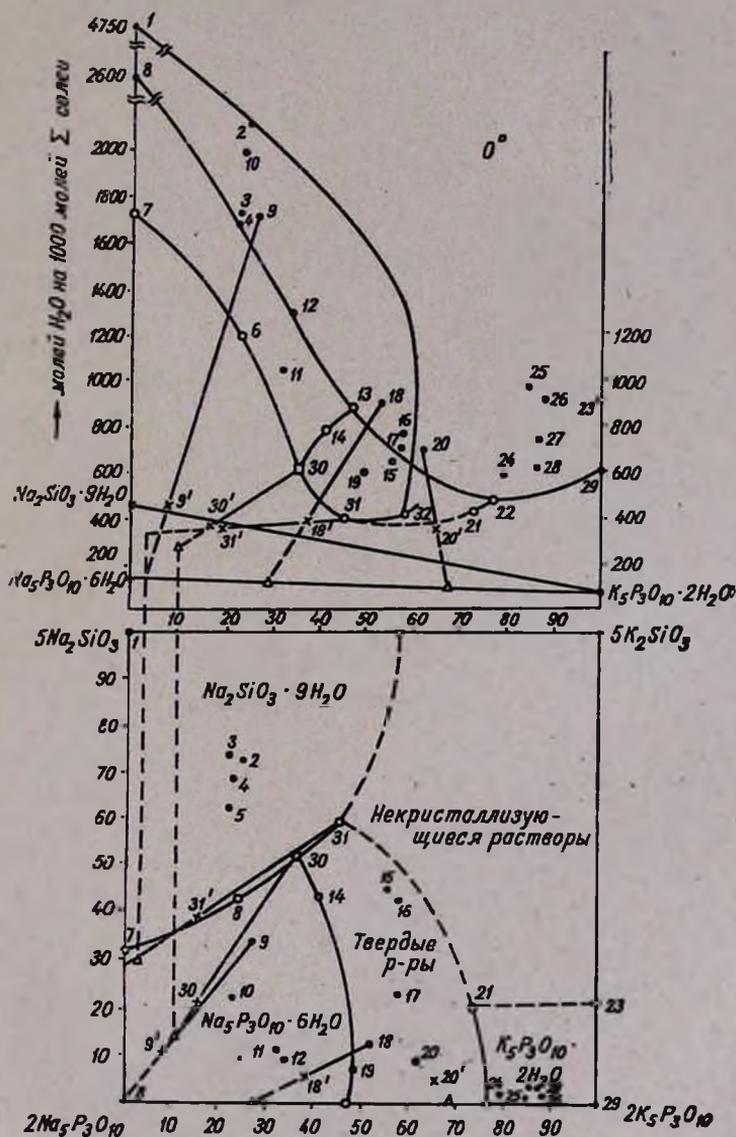


Рис. 3. Изотерма 0° растворимости в системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{6-} + \text{H}_2\text{O}$.

Поле кристаллизации девятиводного метасиликата натрия занимает 29,50 масс. % квадрата, гексагидрата триполифосфата натрия—19,50%,

твердых растворов—13,75%, а дигидрата триполифосфата калия всего лишь 5%. 33,25% квадрата занимают растворы, которые не склонны к кристаллизации и не обнаруживают точки насыщения, несмотря на то, что они подвергались выпариванию (на 20% по объему).

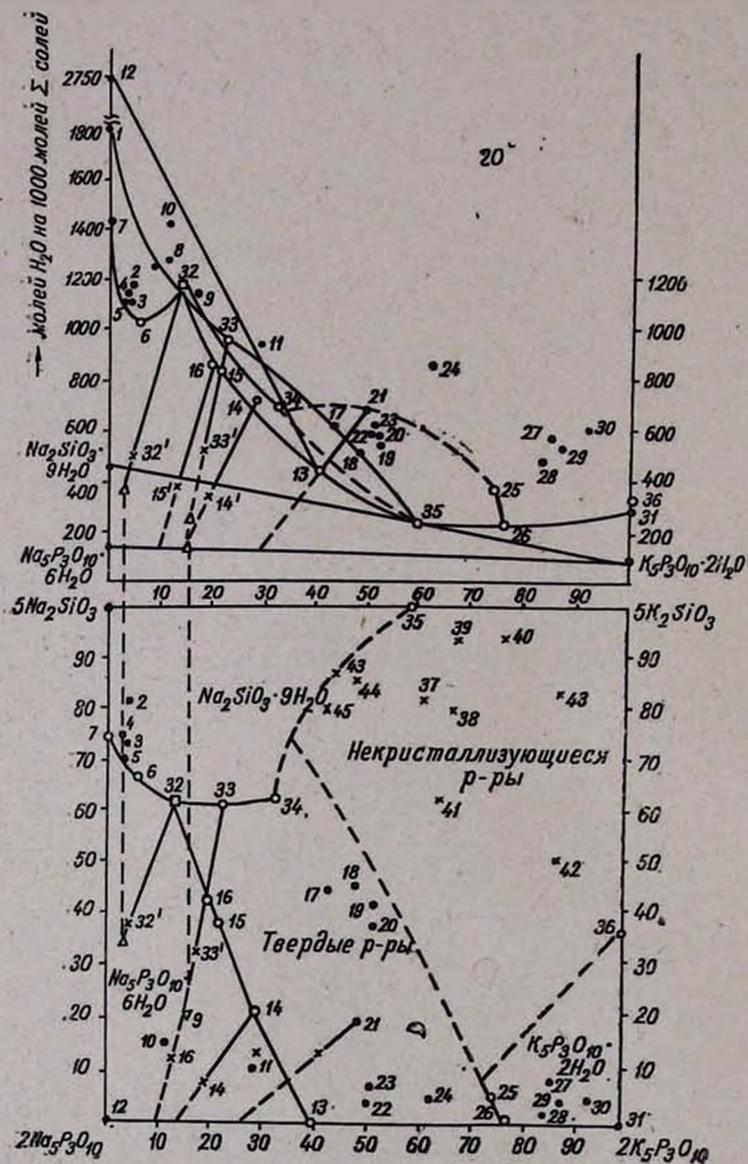


Рис. 4. Изотерма 20° растворимости в системе 10Na^+ , 10K^+ , 5SiO_3^{2-} , $2\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} + \text{H}_2\text{O}$.

Изотерма 20°. Изотерма растворимости при 20° имеет четыре поля кристаллизации (рис. 4). Как при 0, так и при 20° поле твердых растворов

воров граничит с полями кристаллизации девятиводного метасиликата натрия, гексагидрата триполифосфата натрия, дигидрата триполифосфата калия и метасиликата калия. Однако ввиду того, что метасиликат калия не кристаллизуется, экспериментально нам не удалось точно установить границы поля твердых растворов, поэтому линия моновариантного равновесия проведена пунктирно и построена на основании точек, полученных в поле твердого раствора. Аналогичным образом ограничены поля девятиводного метасиликата натрия и дигидрата триполифосфата калия.

Из сравнения диаграмм растворимости при 0 и 20° видно, что с повышением температуры область существования девятиводного метасиликата натрия уменьшается от 29,50 до 18,75%, что объясняется увеличением его растворимости. Поля гексагидрата триполифосфата и дигидрата триполифосфата калия почти не изменяются. Увеличились поля кристаллизации твердых растворов и поле некристаллизующихся растворов.

Образующиеся твердые фазы были выделены и исследованы кристаллооптическим, термографическим, рентгенографическим и ИК спектроскопическим методами.

Кристаллы твердого раствора (рис. 5), образованные триполифосфатами натрия и калия, в отличие от твердых фаз, полученных в трехкомпонентной системе $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ — $\text{K}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ — H_2O [7], выделяются из концентрированных растворов силикатов в виде хорошо оформленных, но более мелких кристаллов.

Твердые растворы в отличие от исходных компонентов [16] имеют полосы поглощения в области 550—593 ($\nu_{as} \text{PO}_3$), 875—960 ($\nu_{as} \text{POP}$), 1100—1170 ($\nu_{as} \text{PO}_3$) и 1220 cm^{-1} ($\nu_{as} \text{PO}_3$), что также подтверждает индивидуальность твердого раствора.

Исследование некоторых твердых фаз осложнялось в связи с тем, что растворы, содержащие большие количества метасиликата и триполифосфата калия, обладают большой вязкостью. Поэтому они были идентифицированы преимущественно по методу «остатков» и подтверждены совместным рассмотрением солсвой и водной проекций.



Рис. 5. Микроструктура кристаллов твердого раствора, ув. 95.

10Na⁺, 10K⁺, 5SiO₃²⁻, 2P₃O₁₀⁵⁻ + H₂O ԲԱՌԱՏԱՐՐ ՓՈՆԱԴԱՐՁ
 ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԲԱՂԱԴՐԱՄԱՍՆԵՐԻ ԼՈՒՄԵԼԻՈՒԹՅԱՆ
 ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ 0 ԵՎ 20°-ՈՒՄ

Ա. Պ. ԳՅՈՒՆԱՇԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 10Na⁺, 10K⁺, 5SiO₃²⁻, 2P₃O₁₀⁵⁻ + H₂O համակարգում բաղադրամասերի փոխադարձ լուծելիությունը: Հաստատված է, որ համակարգում բյուրեղանում են Na₂SiO₃·9H₂O; Na₃P₃O₁₀·6H₂O; K₅P₃O₁₀·2H₂O բյուրեղահիդրատները և պինդ լուծույթներ նատրիումի և կալիումի պոլիֆոսֆատների միջև, որոնց անհատականությունը հաստատված է բյուրեղաօպտիկական, թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրությունների միջոցով, ինչպես նաև աղային և ջրային պրոնկցիաների համատեղ ուսումնասիրությամբ:

SOLUBILITY INVESTIGATION OF THE COMPONENTS IN THE
 QUATERNARY MUTUAL SYSTEM 10Na⁺, 10K⁺,
 5SiO₃²⁻, 2P₃O₁₀⁵⁻ + H₂O

A. P. GYUNASHIAN.

The solubility in the 10Na⁺, 10K⁺, 5SiO₃²⁻, 2P₃O₁₀⁵⁻ + H₂O quaternary mutual system has been investigated. It has been found that crystallization of Na₂SiO₃·9H₂O, Na₃P₃O₁₀·6H₂O, K₅P₃O₁₀·2H₂O solid phases and of solid solutions takes place between the hydrogen of sodium and potassium tripolyphosphates.

Identification of the solid phases has been confirmed by crystallo-optical, thermographical, roentgenographical, and IR spectrographical investigations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко, Тряполифосфаты и их применение, Минск, 1969.
2. И. Я. Гофман, ЖВХО, 7, 72 (1962).
3. Ф. В. Неволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 224.
4. П. В. Науменко, Синтетические заменители жиров и моющие средства, Горький, 1968.
5. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 12, 95 (1959).
6. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, А. А. Абрамян, Э. А. Саямян, Материалы совещания по химии и технологии глинозема, Сибирское отделение АН СССР, 1960, стр. 185.
7. А. П. Гюнашян, В. Д. Галстян, Арм. хим. ж., 30, 909 (1977).
8. М. Г. Манвелян, В. Д. Галстян, Э. А. Саямян, А. Г. Агаханян, Арм. хим. ж., 25, 849 (1972).
9. E. J. Griffith, R. L. Buxton, J. Chem. Eng. Data, 13, 145 (1968).

10. Г. Г. Бабаян, В. Ц. Карапетян, Изв. АН Арм. ССР, сер. хим., 17, 29 (1964).
11. Г. Г. Бабаян, А. П. Гюнашян, Э. Б. Оганесян, Э. А. Саямян, Арм. хим. ж., 19, 174 (1966).
12. Г. Г. Бабаян, В. Ц. Карапетян, ЖПХ, 40, 1619 (1967).
13. Вин-Везер, Фосфор и его соединения, М., 1962, стр. 494.
14. И. Л. Гофман, К. С. Зотова, М. Г. Лысенко, В сб. «Исследования по химии и техни. удобрений и пестицидов солей, Изд. «Наука», М., 1966, стр. 142.
15. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
16. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, Ю. М. Сотников, Ю. Г. Зонов, В. А. Будникова, ДАН БССР, 11, 708 (1967).

ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ПРИ 0 И 20°С

А. П. ГЮНАШЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 VI 1979

Изучена растворимость в четверной системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Установлено, что в ней происходит кристаллизация твердых фаз $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и твердых растворов между гидратами метасиликата и карбоната натрия.

Идентификация твердых фаз подтверждена кристаллооптическим, термографическим, рентгенографическим, ИК спектроскопическим исследованиями и путем совместного рассмотрения солевой и водной проекций.

Рис. 5, библи. ссылок 12.

Известно, что карбонаты, фосфаты и метасиликаты натрия входят в качестве составляющих компонентов во многие моющие композиции. Одновременно эти вещества сами по себе являются моющими агентами и применяются с активизирующими и поверхностно-активными веществами [1, 2].

Исходя из этого и имея ввиду, что полученные после переработки нефелиновых сиенитов щелочно-кремнеземистые растворы содержат силикаты и карбонаты натрия, возникла необходимость подробного исследования четверной системы $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ с целью получения из водных растворов двойных или тройных соединений, которые могут явиться комплексным сырьем моющих композиций.

В состав четверной системы входят следующие тройные системы: $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

В литературе имеются подробные данные по системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ [3, 4].

Система $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ является простой эвтонической (рис. 1), в ней не наблюдается образования новых фаз, кристаллизуются только гидраты ортофосфата и карбоната натрия. При 0 и 20° составы эвтонических растворов установлены графически, экстраполяцией ветвей кристаллизации двенадцативодного ортофосфата и десятиводного карбоната натрия. При 0° получен состав эвтонического раствора: $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—}$

2,60, Na_2CO_3 —5,70, H_2O —91,70 масс.%. Эти данные близки к литературным [5], полученным в растворах, содержащих некоторый избыток гидроксида натрия. Для 20° нами получены значения состава эвтонического раствора: Na_3PO_4 —6,35, Na_2CO_3 —14,30 и H_2O —79,35 масс.%.

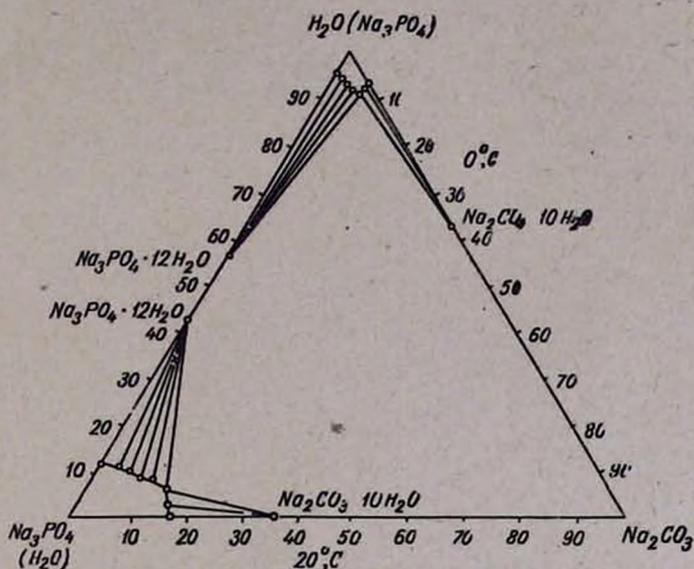


Рис. 1. Изотермы 0 и 20° растворимости в системе Na_3PO_4 — Na_2CO_3 — H_2O .

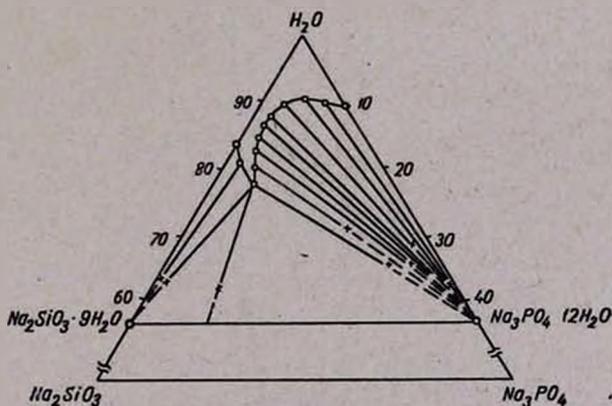


Рис. 2. Изотерма 20° растворимости в системе Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O .

Система Na_2SiO_3 — Na_3PO_4 — H_2O изучена в литературе при 0 и 25° [6]. Изотерма растворимости при 20° (рис. 2) содержит две ветви кристаллизации: девятиводного метасиликата натрия и двенадцативодного ортофосфата натрия. Большую часть концентрационного треугольника занимает поле кристаллизации ортофосфата натрия, растворимость

же последнего уменьшается в растворе метасиликата натрия. При этом двенадцативодный ортофосфат натрия кристаллизуется с некоторым избытком гидроксида натрия, но, чтобы не усложнять треугольную диаграмму, на грани $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ нанесен состав $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Содержанию в растворе 16,80 масс. % Na_2SiO_3 и 4,75 масс. % Na_3PO_4 соответствует эвтектическая точка совместной кристаллизации двух гидратов.

Все твердые фазы были выделены и идентифицированы. Полученные нами данные близки к литературным.

Система $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$. Методика исследования четверной простой системы [8], методы анализа и чистота используемых исходных компонентов описаны ранее.

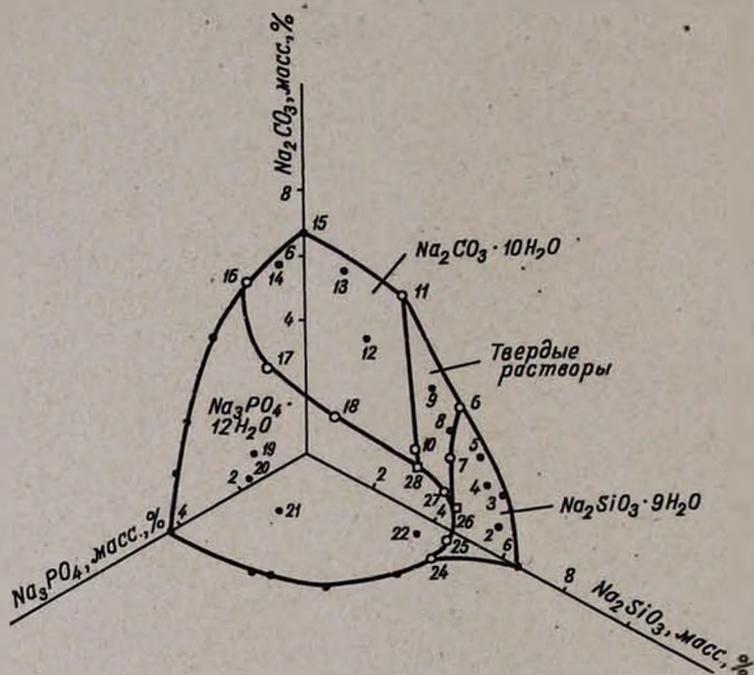


Рис. 3. Изотерма 0° растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

Изотерма 0° . Исследуя систему $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$, мы обнаружили существование соединений, кристаллизующихся в соответствующих тройных системах. Поэтому на диаграмме растворимости (рис. 3) имеются четыре поля кристаллизации, отвечающие следующим фазам: девятиводного метасиликата натрия, десятиводного карбоната натрия, двенадцативодного ортофосфата натрия и поле твердого раствора, образованного взаимодействием гидратов метасиликата и карбоната натрия.

Изотерма 20° . Исследование системы показало, что с повышением температуры от 0 до 20° количество фаз остается неизменным. Как при

0, так и при 20° большую часть диаграммы растворимости (рис. 4) занимает область кристаллизации $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. С повышением температуры соответственно увеличиваются области кристаллизации всех фаз: при этом область твердых растворов—в 8, области гидратов карбоната и фосфата—в 2,5—3 и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ —в 4 раза.

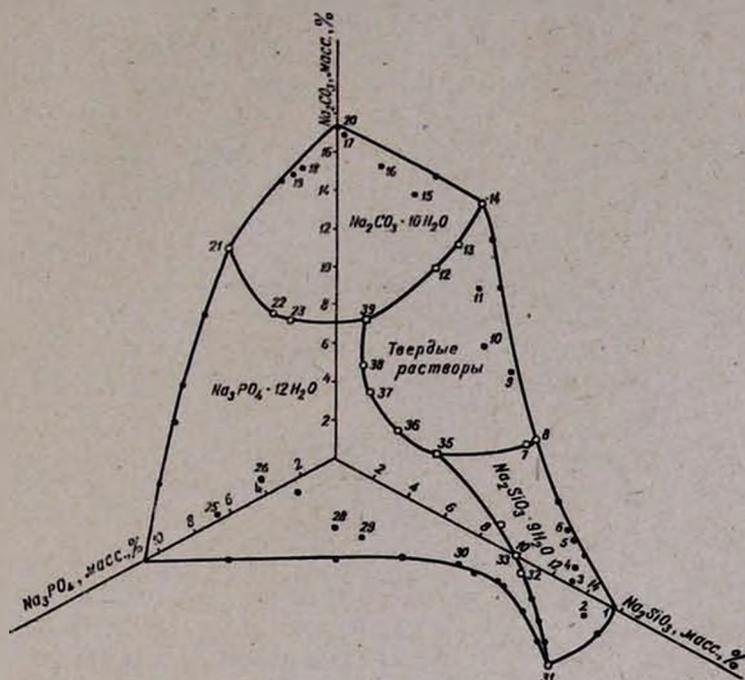


Рис. 4. Изотерма 20° растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

Составы всех твердых фаз подтверждены совместным рассмотрением солевой и водной проекций (рис. 5).

Помимо имеющихся в литературе характеристик твердого раствора [4, 9], нами приведены частоты колебаний. Твердый раствор в отличие от исходных компонентов [10—12] имеет полосы поглощения в области 730 (ν_{CO_2}), 910 (ν_{SiO_2}), 980—1080 ($\nu_{\text{as SiO}_2}$), 1120 ($\nu_{\text{as SiOSi}}$), 1654—2654 (ν_{OH}), 2856—3300 cm^{-1} (ν_{OH}).

Установлено также, что в системе кристаллизуются твердые фазы, представляющие собой смеси твердого раствора на основе карбоната натрия и двенадцативодного ортофосфата натрия. Эти смеси насыщают растворы, изобразительные точки их лежат на линии моновариантного равновесия ортофосфата и твердого раствора.

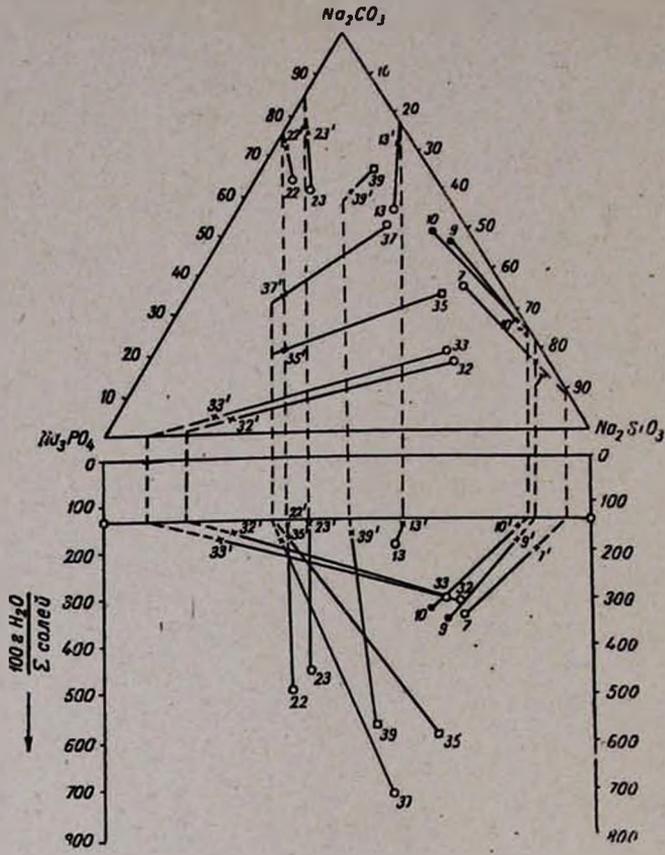


Рис. 5. Определение состава твердых фаз в системе $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ при 20° .

**$\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ
 ԼՈՒԾՆԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ԻՋՈՒՅՐՄԸ 0 ԵՎ 20° -ՈՒՄ**

Ա. Գ. ԳՅՈՒՆԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրված է $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ համակարգը 0 և 20° -ում: Պարզված է, որ համակարգում հալասարակշռված հագեցած լուծույթներից բյուրեղանում են հետևյալ պինդ ֆազերը՝ $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ և պինդ լուծույթներ նատրիումի մեթասիլիկատի և կարբոնատի հիդրատների միջև:

Բյուրեղաօպտիկական, թերմոգրաֆիկ և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ ուսումնասիրություններով հաստատված է նրանց անհատականությունը:

SOLUBILITY ISOTHERMS OF THE SYSTEM
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ AT 0 AND 20°C

A. P. GYUNASHIAN

The solubility in the $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—Na}_3\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ quaternary system has been investigated. It has been found that crystallization of $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_3\text{PO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solid phases and of solid solutions takes place between the hydrates of sodium metasilicate and carbonate.

Identification of the solid phases has been confirmed by crystallo-optical, thermographical, roentgenographical and IR spectrographical investigation.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берг, Поверхностно-активные вещества и моющие средства, ИЛ, М., 1960, стр. 211.
2. Ф. В. Неволин, Химия и технология синтетических моющих средств, Изд. «Пищевая промышленность», М., 1971, стр. 254.
3. П. В. Денисов, С. В. Блещинский, Труды института химии Киргизской ССР, № 5, 85 (1953).
4. М. Г. Минвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 14, 303 (1961)
5. Д. А. Корф, А. М. Баянская, ЖПХ, 14, 475 (1941).
6. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Г. М. Дарбинян, Арм. хим. ж., 23, 986 (1970).
7. К. А. Кобе, А. Letpfer, Ind. Eng. Chem. Soc., 32, 198 (1940).
8. В. Я. Яносов, Краткое введение в физико-химический анализ, М., 1959, стр. 116.
9. Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, Э. Б. Оганесян, А. П. Гюнашян, Арм. хим. ж., 21, 99 (1968).
10. А. И. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. АН СССР, Л., стр. 87.
11. Л. С. Иткина, Н. М. Чаплыгина, ЖНХ, 11, 879 (1966).
12. А. В. Кислев, В. И. Лыгин, Инфракрасные спектры поверхностных соединений, Изд. «Наука», М., 1972, стр. 93.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.873.07.621.384.8

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ
 АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

I. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
 О- и N-(β-ХЛОРЕТИЛ)ЗАМЕЩЕННЫХ *симм*-ТРИАЗИНОВ

Р. Г. МИРЗОЯН, С. М. СААКЯН, М. П. ДЕМИРЧЯН,
 А. В. ДОВЛАТЯН и В. В. ДОВЛАТЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
 Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 28 XII 1978

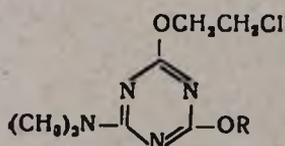
Исследованы масс-спектры О- и N-(β-хлорэтил)замещенных *симм*-триазинов, содержащих в гетероцикле монометиламинную, диметиламинную, алкоксильную и меркаптометильную группы.

Показано, что первоначальные пути распада являются общими для О- и N-(β-хлорэтил)замещенных изомерных триазинов, однако наблюдающиеся резкие различия в относительных интенсивностях пиков первичных и вторичных осколочных ионов обеспечивают полную идентификацию изомеров по их масс-спектрам.

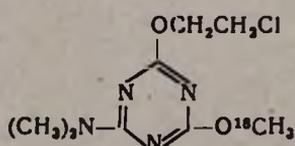
Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

В работе [1] показано, что масс-спектрометрическим методом можно легко отличить О-(β-хлорэтил)-2-метилтио-6-диметиламино-*симм*-триазин от изомерного N-(β-хлорэтил)замещенного триазина.

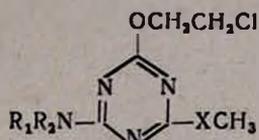
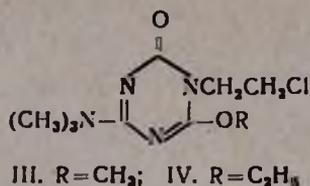
В продолжение этой работы нами исследован масс-спектральный распад О- и N-(β-хлорэтил)замещенных *симм*-триазинов I—VII и меченого O¹⁸ аналога соединения I—Ia с целью применения масс-спектрометрического метода для идентификации изомеров в ряду изучаемых соединений. Синтез I—VII и Ia описан в [2].



I. R = CH₃; II. R = C₂H₅



Ia



V. $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X}=\text{O}$; VI. $\text{R}_1=\text{H}$; $\text{R}_2=\text{CH}_3$, $\text{X}=\text{S}$;
 VII. $\text{R}_1=\text{H}$, $\text{R}_2=\textit{iso-C}_3\text{H}_7$, $\text{X}=\text{S}$

Масс-спектры (табл. 2) получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 30 эВ и температуре напуска на 20—30° ниже температуры плавления изученных триазинов. Элементный состав характеристических ионов в масс-спектрах соединений I и IV (табл. 1) определялся на приборе высокого разрешения JMS-01-SG-2 фирмы Jeol (Япония).

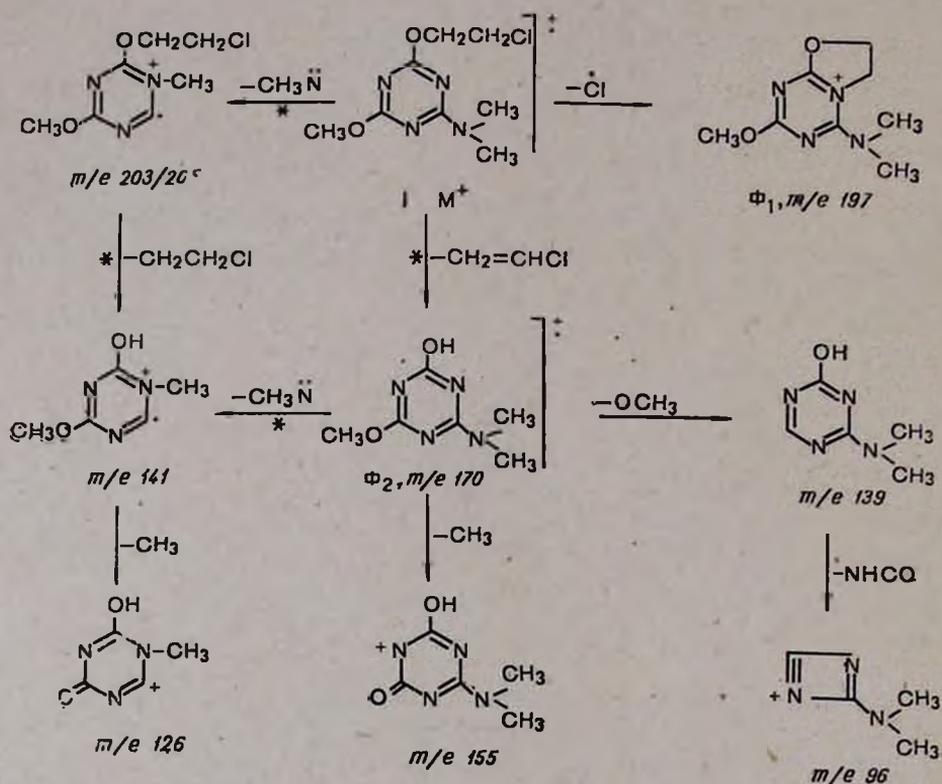
Таблица 1
 Результаты определения элементного состава характеристических ионов в масс-спектрах триазинов I и IV

Соединение	Масса ионов	Элементный состав ионов
I	203	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}^{35}$
	197	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2$
	170	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$
	155	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2$
	141	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$
	139	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{O}$
	126	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_2$
	96	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3$
83	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}$	
IV	141	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$
	140	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2$
	139	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{O}$

По стабильности молекулярных ионов к электронному удару изомерные пары I и III, II и IV отличаются незначительно. Резкие различия проявляются в характере фрагментации молекулярных ионов (табл. 2).

Характерной особенностью фрагментации О-изомеров I и II на первых стадиях диссоциативной ионизации является интенсивный выброс атома хлора и молекулы $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ из M^+ -иона с образованием ионов

с массами 197 и 170, соответственно (схема). Оба эти иона в масс-спектре соединения I обладают максимальной интенсивностью, причем ион $(M-Cl)^+$ практически не распадается, что, по-видимому, связано с переходом образующегося карбкатиона в более устойчивый циклический аммониевый катион со строением Φ_1 . Перегруппировочный ион $(M-CH_2=CHCl)^+$ в отличие от иона Φ_1 подвергается интенсивному распаду, приводящему к образованию ионов с массами 155, 141—139, 126 и 96 (схема *), пики которых в масс-спектре триамина I обладают высокой интенсивностью.



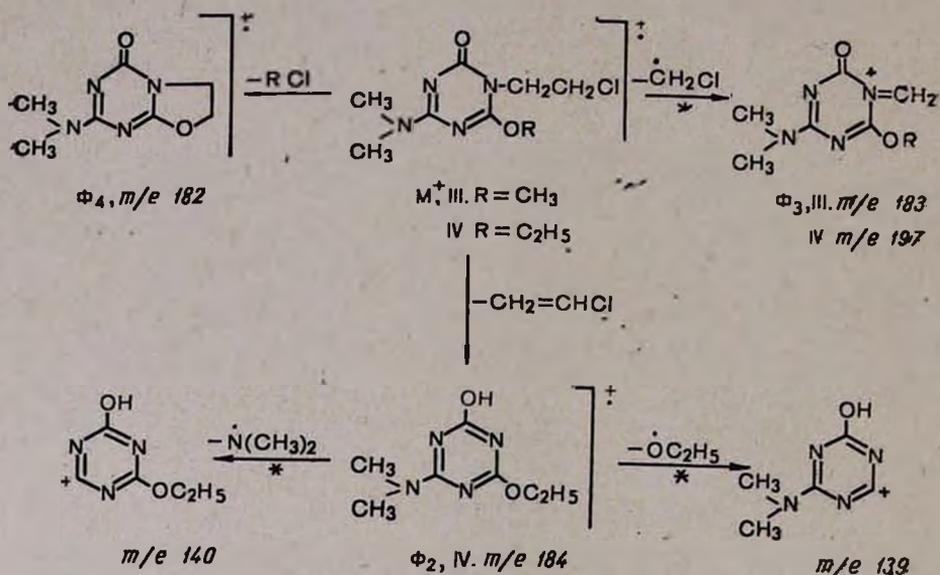
Диссоциативная ионизация N-(β-хлорэтил)замещенных триаминов III и IV довольно сильно отличается от распада O-изомеров I и II. Это отличие, в первую очередь, проявляется в изменении вероятности образования первичных ионов. Так, при переходе от изомера I к изомеру III интенсивность пика иона $(M-Cl)^+$ с массой 197 падает вдвое (табл. 2). Такая же закономерность наблюдается и для иона $(M-CH_2=CHCl)^+$ с m/e 184 в случае изомерных пар II и IV (табл. 2).

* Основные пути распада, элементный состав характеристических ионов подтверждаются соответствующими метастабильными ионами и данными масс-спектров высокого разрешения соединений I и IV (табл. 1) и меченного соединения Ia (табл. 2).

Масс спектры соединений I—VII и Ia; значения m/e (относительные интенсивности пиков ионов в процентах)

Соединения	Значения m/e (относительные интенсивности, %)							
I	234 (26)	233 (14)	232 (70)	231 (12)	219 (19)	217 (30)	205 (8)	203 (20)
	198 (14)	197 (100)	196 (8)	183 (14)	182 (10)	171 (25)	170 (100)	
	155 (50)	151 (15)	153 (14)	142 (6)	141 (30)	140 (14)	139 (20)	128 (10)
	127 (14)	126 (30)	125 (6)	120 (16)	117 (12)	133 (8)	112 (20)	101 (24)
	99 (14)	98 (16)	97 (16)	96 (40)	95 (8)	85 (12)	84 (10)	83 (26)
	71 (24)	70 (36)	69 (40)					
II	248 (22)	246 (70)	231 (8)	220 (6)	218 (14)	211 (64)	205 (8)	203 (22)
	202 (14)	184 (78)	183 (20)	172 (6)	156 (14)	155 (18)	141 (40)	140 (70)
	139 (190)	117 (6)	113 (6)	112 (14)	98 (12)	95 (8)	83 (12)	71 (60)
	70 (40)	69 (50)						
Ia	236 (24)	235 (14)	234 (72)	233 (20)	232 (50)	231 (8)	221 (14)	219 (38)
	217 (26)	207 (8)	205 (24)	203 (10)	200 (16)	199 (100)	198 (12)	
	197 (80)	185 (16)	183 (12)	173 (26)	172 (96)	171 (20)	170 (80)	
	169 (12)	167 (10)	157 (50)	156 (22)	155 (60)	154 (14)	153 (20)	
	143 (40)	142 (20)	141 (36)	140 (30)	139 (44)	130 (10)	129 (12)	
	128 (40)	127 (12)	126 (34)	124 (12)	122 (22)	120 (16)	117 (14)	
	114 (22)	112 (30)	103 (26)	101 (24)	99 (12)	98 (20)	97 (18)	96 (76)
	94 (12)	85 (26)	84 (14)	83 (40)	82 (10)	72 (44)	71 (60)	70 (64)
	69 (72)							
III	235 (6)	234 (36)	233 (20)	232 (100)	231 (7)	219 (16)	217 (43)	205 (8)
	203 (24)	198 (8)	197 (46)	184 (18)	183 (86)	182 (44)	171 (16)	170 (86)
	169 (20)	167 (16)	155 (24)	153 (40)	141 (22)	140 (38)	139 (24)	
	126 (36)	124 (6)	120 (12)	113 (25)	112 (30)	111 (14)	99 (14)	98 (12)
	96 (10)	88 (20)	85 (26)	84 (16)	83 (56)	72 (16)	71 (24)	70 (56)
	69 (48)							
IV	248 (20)	246 (62)	218 (6)	211 (14)	203 (16)	202 (7)	197 (18)	184 (32)
	182 (24)	156 (8)	153 (10)	141 (10)	140 (100)	139 (21)	119 (11)	
	117 (12)	112 (6)	111 (12)	98 (10)	97 (14)	95 (10)	85 (22)	83 (40)
	71 (42)	70 (55)	69 (58)	66 (8)	64 (20)			
V	234 (17)	232 (46)	231 (10)	219 (12)	217 (38)	206 (6)	204 (17)	198 (20)
	197 (100)	194 (4)	188 (9)	183 (7)	181 (20)	171 (12)	170 (42)	169 (38)
	1155 (32)	154 (20)	153 (10)	143 (10)	142 (40)	141 (12)	140 (16)	
	127 (10)	1126 (30)	125 (20)	120 (20)	113 (12)	112 (40)	111 (30)	
	101 (32)	99 (20)	98 (20)	97 (32)	96 (30)	95 (30)	85 (40)	84 (30)
	83 (42)	71 (60)	70 (50)	69 (70)				
VI	236 (36)	235 (14)	234 (96)	201 (10)	199 (52)	189 (10)	187 (22)	186 (7)
	173 (14)	172 (38)	171 (6)	157 (18)	153 (20)	142 (12)	139 (20)	126 (22)
	125 (100)	124 (14)	121 (8)	119 (22)	116 (22)	100 (8)	99 (14)	98 (12)
	97 (6)	84 (10)	83 (54)	82 (40)				
VII	264 (43)	263 (20)	262 (100)	249 (26)	248 (14)	243 (62)	227 (40)	
	222 (8)	220 (25)	212 (10)	211 (6)	207 (4)	205 (10)	222 (18)	190 (25)
	185 (44)	158 (10)	157 (10)	153 (20)	138 (15)	136 (34)	125 (14)	
	117 (20)	116 (26)	113 (27)	112 (24)	111 (12)			

орто-Положение β -хлорэтильной группы к алкоксилюющей в случае N-изомеров III и IV резко увеличивает вероятность выброса частицы CH_2Cl в виде радикала и молекулы CH_3Cl . Последние две реакции распада в случае O-изомеров I и II протекают очень слабо. Интенсивности пиков ионов $(\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl})^+$ и $(\text{M}-\text{CH}_3\text{Cl})^+$ с массами 183 и 182, соответственно, в масс-спектре O-изомера I не превышают 10% от максимального, в то время как в масс-спектре N-изомера III они составляют 80 и 50%, соответственно (табл. 2). Как видно из табл. 2, масс-спектры этоксизамещенных O- и N-изомеров II и IV существенно отличаются и по относительной интенсивности пиков ионов с m/e 139, 140 и 141.

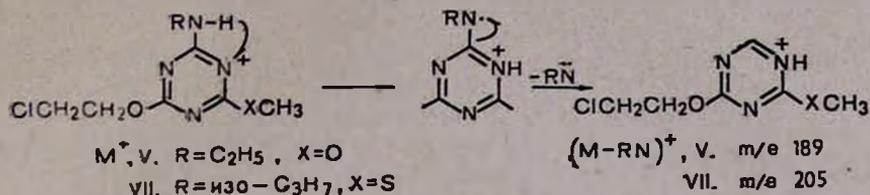


Таким образом, несмотря на то, что основные пути распада для O- и N-(β -хлорэтил)замещенных триазинов I и II, III и IV являются общими, резкие различия в относительных интенсивностях пиков как первичных, так и вторичных осколочных ионов позволяют легко идентифицировать изомерные пары I и III, II и IV по их масс-спектрам.

Из общих путей распада для изомеров I и III следует отметить процесс выброса из M^+ -иона осколка с массой 29 а. е. м. По данным масс-спектра высокого разрешения, ион $(\text{M}-29)^+$ с m/e 203/205 (схема) имеет элементный состав $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2\text{Cl}$ (табл. 1), что соответствует потере молекулярным ионом частицы CH_3N . Процесс выброса этой частицы, как и в случае диметиламинопиримидинов [3], является перегруппировочным и, по-видимому, элиминирующаяся CH_3N -группа представляет собой нейтральную частицу—нитрен [4]. На перегруппировочный, а не на термический характер данного процесса указывает соответствующий метастабильный пик в масс-спектре соединения I.

Элиминирование алкиламинной группы, но в меньшей степени, протекает и в случае моноалкиламинозамещенных триазинов V и VII (табл.

2), что наблюдается нами впервые. В отличие от диалкиламинотриазинов выброс частицы RN (R-алкильный радикал) сопровождается миграцией не алкильного радикала R к гетероциклическому атому азота, а атома водорода.



Анализ масс-спектров O-(β-хлорэтил)замещенных триазинов V—VII показывает, что первоначальные пути распада молекулярных ионов мало зависят от природы заместителей в положениях 2 и 6 триазинового ядра. Например, в масс-спектрах триазинов V—VII (табл. 2) присутствуют очень интенсивные пики ионов $(M-Cl)^+$ и $(M-CH_2=CHCl)^+$. Как правило, влияние заместителей на распад проявляется на вторых, и, особенно, на третьих стадиях диссоциативной ионизации. И поскольку резкие различия в масс-спектрах изомеров I и III, II и IV обнаруживаются в основном на первичных и вторичных стадиях распада, то можно допустить, что в ряду изученных соединений масс-спектрометрический метод обеспечит надежную идентификацию изомерных O- и N-(β-хлорэтил)замещенных *симм*-триазинов.

ԿԵՆՏԱՐԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ԵՅՈՒԹԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԱ

I. O- եւ N-(β-քլորէթիլ)ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՔԱ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՄԵՏՐԻԿ ԶԵՏԱԶՈՅՈՒՄԸ

Բ. Դ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԱՀԱԿՅԱՆ, Մ. Գ. ԴԵՄԻՐՃՅԱՆ,
Ա. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ և Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ

Հետազոտված են հետերոցիկլում մտնող թիւային, դիմեթիլային, ալկիլ-սիլային և մերկապտոմեթիլային խմբեր պարունակող O- և N-(β-քլորէթիլ)-տեղակալված սիւ-տրիազինների մասս-սպեկտրները:

Ցույց է տրված, որ տրոհման սկզբնական ուղղութիւններն ընդհանուր են O- և N-(β-քլորէթիլ)տեղակալված իզոմերային տրիազինների համար, սակայն առաջնային և երկրորդային բեկորային իոնների համեմատական ինտենսիվութիւնների մեջ եղած զգալի տարբերութիւնները թույլ են տալիս լրիվ իզենտիֆիկացնելու իզոմերները ըստ նրանց մասս-սպեկտրների:

MASS-SPECTROMETRY OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

I. THE INVESTIGATION OF MASS SPECTRA OF SOME O- AND N-(β -CHLOROETHYL)SUBSTITUTED SYM-TRIAZINES

R. G. MIRZOYAN, S. M. SAHAKIAN, M. P. DEMIRCHIAN,
A. V. DOVLATIAN and V. V. DOVLATIAN

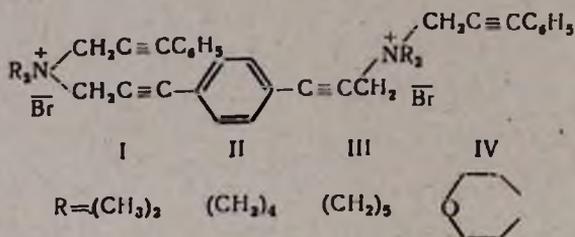
The mass spectra of O- and N-(β -chloroethyl)substituted sym-triazines involving in the heterocycle monomethylamine, dimethylamine, alkoxy and mercaptomethyl groups has been investigated. The original directions of the fragmentation have been shown common for O- and N-(β -chloroethyl)substituted isomeric triazines. However, the observed differences between the relative intensivities of peaks of primary and secondary ions allow a complete identification of the isomers according to their mass spectra.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, А. В. Довлатян, К. А. Элизян, Р. Г. Мирзоян, ХГС, 1977, 1420.
2. В. В. Довлатян, К. А. Элизян, А. В. Довлатян, ХГС, 1977, 989.
3. L. Strekowski, Rocz. Chem., 50, 377 (1976).
4. «Методы и достижения в физико-органической химии», Изд. «Мир», М., 1973, стр. 71.

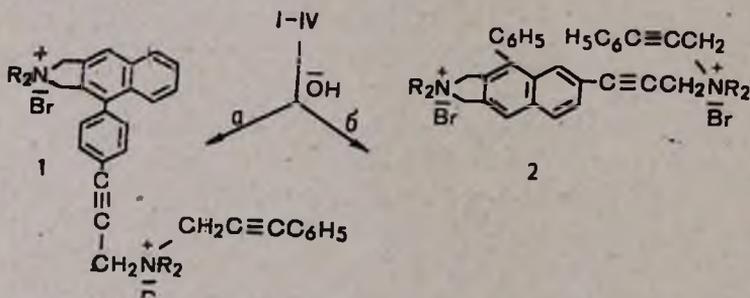
Интересно было изучить в аналогичных условиях поведение солей, содержащих вместо боковых пропаргильных групп 3-фенилпропаргильные, для которых образование фенантренового производного должно быть затруднено стерическими факторами.

С этой целью взаимодействием 1,4-бис(3-диалкиламино-1-пропинил)-бензолов с бромистым 3-фенилпропаргилом в бензоле были получены соли I—IV.

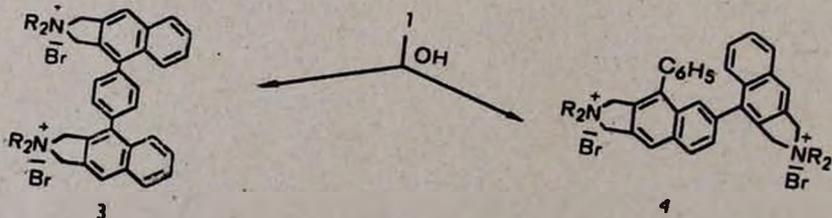


Исходные амины были получены по [2]. Соли I—IV плохо растворимы в воде, поэтому циклизация осуществлялась в водно-спиртовом растворе. Все четыре соли в присутствии 0,5 г-экв щелочи с саморазогреванием подвергаются 2-кратной циклизации с образованием солей Ia—IVa с 65, 72, 74 и 71% выходом, соответственно (табл. 4). Наряду с основным продуктом были выделены (13—18%) смеси солей с элементарным составом исходной соли. Согласно ТСХ, в смеси имеется небольшое количество исходной соли и соль, которую нам пока не удалось выделить в чистом виде и идентифицировать.

Для циклизации изучаемых солей имеется не одна возможность. Уже для первой циклизации имеются два пути. В одном в качестве потенциального диенового фрагмента выступает боковая 3-фенилпропаргильная группа (а), в другом—общая (б).



В первом случае в повторной циклизации может в качестве диенового фрагмента выступать или боковая 3-фенилпропаргильная группа с образованием соединения 3, или общая группа с образованием 4.



Во втором случае для повторной циклизации с участием общей группы в роли диенового фрагмента имеются две возможности: циклизация в β -положение нафталинового кольца, что очень маловероятно, и циклизация в α -положение нафталинового кольца с образованием производного фенантрена, что в данном случае исключается пространственными факторами. При участии в повторной циклизации боксовой 3-фенилпропаргильной группы в роли диенового фрагмента должно образоваться соединение 4.

Таким образом, более реальными казались структуры 3 и 4. Учитывая любовь природы к симметрии, мы отдавали предпочтение структуре 3, что и было подтверждено на примере Ia рентгеноструктурным анализом, результаты которого приведены ниже. Кристаллы Ia выращены из водного спирта, и, согласно данным настоящего исследования, представляют тригидрат состава $C_{34}H_{34}N_2Br_2 \cdot 3H_2O$ (Ia).

Экспериментальная часть и расшифровка структуры

Рентгеновский эксперимент проводился на 4-кружном автоматическом дифрактометре „Синтекс P2₁“ ($M_0K\alpha$, $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) при температуре $t = -120^\circ$.

Параметры элементарной ячейки:

$$\begin{array}{ll} a = 19,02 & (1) \text{ \AA} & V = 3166,5 & (3) \text{ \AA}^3 \\ b = 7,180 & (5) \text{ \AA} & \text{выч.} = 1,32 & \text{г/см}^3 \\ c = 23,38 & (1) \text{ \AA} & Z = 4 & \\ \beta = 97,46 & (2)^\circ & \text{пр. гр.} & P2_1/c \end{array}$$

1787 отражений, из 1945 измеренных независимых с $F^2 > |2\sigma|$ использованы в расшифровке структуры методом тяжелого атома. Структура уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном изотропном (в анизотропном для атома Br) приближении по программам «Синтекс—EXTL», $R = 0,098$, $R_w = 0,093$. Координаты атомов со стандартными отклонениями приведены в табл. 1. Геометрия катиона и длины связей со стандартными отклонениями показаны на рисунке. В табл. 2 приведены валентные углы. Характеристики плоских фрагментов молекулы даны в табл. 3.

Обсуждение результатов

Молекула в целом имеет дисондную конфигурацию и обладает сильно искаженной симметрией C_{2v} . Все три ароматические системы плоские. 5-членные гетероциклы не плоские, а имеют конформацию конверта (выход атомов N1 и N2 из плоскостей четырех остальных атомов цикла $-0,510$ и $-0,548 \text{ \AA}$, соответственно, двугранные углы между плоскостями N1, C1, C12 и C1, C2, C11, C12 $33,3^\circ$, N2, C15, C26 и C15, C16, C25, C26 $33,4^\circ$). Атомы азота имеют тетраэдрическую конфигурацию (средний

угол C-N-C 108, 5°). Среднее расстояние C-N 1,54А удлинено по сравнению со стандартным значением ординарной связи C-N [3] и типично для связей C(sp³) — N(sp³) четвертичного аммонийного атома азота [4]. Остальные геометрические параметры в пределах 3σ обычные [3], однако их значительный разброс указывает на невысокую точность, обусловленную низким качеством кристалла.

Таблица 1

Координаты атомов ($\times 10^3$ для атомов Br $\times 10^4$) и их температурные факторы*

Атом	x	y	z	$B_{изо}, \text{Å}^2$
N1	189 (1)	— 333 (4)	497 (1)	1,8 (7)
N2	104 (1)	— 1018 (4)	745 (1)	2,0 (7)
C1	242 (2)	— 276 (5)	458 (1)	0,6 (7)
C2	314 (2)	— 294 (4)	493 (1)	0,7 (8)
C3	379 (2)	— 238 (5)	486 (1)	0,9 (7)
C4	442 (2)	— 286 (5)	523 (1)	1,1 (8)
C5	507 (2)	— 222 (4)	515 (1)	0,8 (7)
C5	562 (2)	— 286 (5)	553 (2)	3,2 (9)
C7	559 (2)	— 409 (4)	601 (1)	1,4 (8)
C8	491 (2)	— 472 (5)	610 (1)	1,0 (8)
C9	432 (2)	— 422 (4)	570 (1)	1,5 (8)
C10	361 (2)	— 484 (5)	574 (1)	1,9 (8)
C11	302 (2)	— 430 (4)	540 (4)	0,4 (8)
C12	225 (2)	— 488 (4)	536 (1)	0,3 (7)
C13	177 (2)	— 167 (5)	536 (2)	2,4 (9)
C14	118 (2)	— 405 (5)	467 (2)	2,6 (9)
C15	122 (2)	— 1214 (5)	773 (1)	2,1 (9)
C16	198 (2)	— 1216 (4)	776 (1)	0,3 (7)
C17	248 (2)	— 1339 (4)	807 (1)	1,2 (8)
C18	321 (2)	— 1335 (4)	801 (1)	0,6 (7)
C19	374 (2)	— 1457 (5)	832 (1)	2,2 (9)
C20	444 (2)	— 1446 (4)	822 (1)	0,4 (7)
C21	470 (2)	— 1314 (4)	785 (1)	1,1 (8)
C22	422 (2)	— 1192 (4)	755 (1)	0,5 (7)
C23	349 (2)	— 1199 (4)	762 (1)	0,6 (7)
C24	296 (2)	— 1083 (4)	730 (1)	0,6 (7)
C25	227 (2)	— 1096 (4)	739 (1)	0,9 (8)
C26	166 (2)	— 987 (5)	704 (1)	0,8 (7)
C27	118 (2)	— 868 (5)	795 (2)	2,2 (9)
C28	31 (2)	— 1011 (5)	713 (1)	1,2 (8)
C29	348 (2)	— 644 (5)	619 (2)	1,2 (8)
C30	360 (2)	— 826 (5)	602 (1)	1,9 (9)
C31	343 (2)	— 978 (5)	638 (1)	1,1 (8)
C32	320 (2)	— 920 (5)	690 (2)	1,5 (9)
C33	311 (2)	— 741 (5)	709 (1)	1,0 (7)
C34	327 (2)	— 599 (5)	673 (2)	2,7 (9)
O1**	103 (1)	— 1009 (4)	376 (1)	3,2 (6)
O2**	— 1 (1)	— 1337 (3)	67 (1)	4,3 (7)
O3**	61 (1)	— 676 (3)	45 (1)	4,2 (9)
Br1	692 (2)	— 9888 (6)	1466 (2)	
Br2	2406 (2)	— 7636 (5)	4140 (2)	

* Анизотропные температурные факторы, $T = \exp[-1/4 (B_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2B_{23}klo^*c^*)]$ атомов брома:

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Br1	5,7 (3)	1,1 (2)	2,3 (2)	0,1 (2)	1,0 (2)	0,2 (2)
Br2	5,1 (2)	0,9 (2)	2,2 (2)	0,8 (2)	— 0,2 (2)	— 0,6 (2)

** Молекулы воды.

Плоские фрагменты молекулы

Плоскость 1	Δ	Δ/σ	Плоскость 3	Δ	Δ/σ
-------------	----------	-----------------	-------------	----------	-----------------

а) Отклонение атомов из плоскостей

C1	0,05	1,5	C29	0,03	0,8
C2	-0,07	2,3	C30	-0,03	0,8
C3	-0,01	0,4	C31	0,01	0,3
C4	-0,02	0,5	C32	0,002	0,1
C5	0,01	0,4	C33	-0,000	0,0
C7	0,02	0,5	C34	-0,02	0,4
C8	-0,04	1,1	C10*	0,13	4,1
C9	0,02	0,6	C24*	0,14	4,7
C10	0,02	0,5	Плоскость 4		
C11	-0,04	1,2	C1	0,01	0,3
C12	0,03	1,0	C2	-0,01	0,5
N1*	-0,42	16,0	C11	0,01	0,5
Плоскость 2			C12	-0,01	0,2
C15	0,05	1,5	Плоскость 5		
C16	-0,06	2,0	C1	0	0
C17	-0,03	0,9	N1	0	0
C18	-0,001	0,1	C12	0	0
C19	0,001	0,1	Плоскость 6		
C20	0,05	1,8	C15	0,01	0,1
C21	0,02	0,6	C16	-0,01	0,1
C22	-0,02	0,6	C25	0,03	0,1
C23	-0,03	1,0	C26	0,03	0,1
C24	-0,02	0,6	Плоскость 7		
C25	-0,04	1,4	C15	0	0
C26	0,08	2,6	N2	0	0
N2*	-0,41	15,0	C26	0	0

б) Уравнение плоскостей $Ax + By + Cz - D = 0$ в ортогональной системе координат

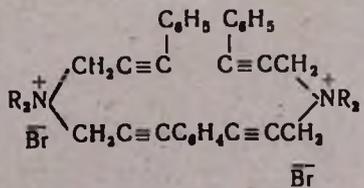
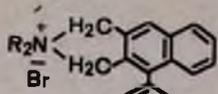
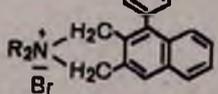
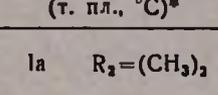
Плоскость	A	B	C	D
1	0,2154	-0,7752	-0,5939	-4,1190
2	-0,0479	-0,6763	-0,7350	-7,3338
3	-0,8981	-0,0143	-0,4396	-10,5013
4	0,2751	-0,7718	-0,5732	-3,6774
5	-0,2841	-0,6870	-0,6688	-6,6526
6	0,0242	-0,7112	-0,7026	-6,4014
7	-0,4797	-0,4421	-0,7579	-9,7242

с) Некоторые двугранные углы (град)

Плоскости		Плоскости	
1-2	18,1°	4-5	33,3°
1-3	85,5	6-7	33,4
2-3	67,9		

* Эти атомы не включены в расчет среднеквадратичных плоскостей.

Результаты катализируемой основанием циклизации солей I—IV в соли Ia—IVa

 (т. пл., °C)	Найдено, %		Вычислено, %		ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, н.м.)	Продукт циклизации	Выход, %	Найдено, %		ИК спектр, см ⁻¹ (УФ спектр, н.м.)
	$\overline{\text{Br}}$	N	$\overline{\text{Br}}$	N				$\overline{\text{Br}}$	N	
I R ₂ =(CH ₃) ₂ (89—91)	25,13	4,84	25,39	4,44	700, 770, 850, 1440, 1470, 1480, 2230, 3015, 3050 (217, 225, 270)	Ia R ₂ =(CH ₃) ₂ 	65	25,55	4,42	730, 780, 830, 880 (237, 290)
II (CH ₂) ₄ (178—179)	22,70	4,59	23,46	4,11	1590, 2235 (270, 283)	IIa (CH ₂) ₄ 	72	23,90	3,78	720, 770, 870, 1500, 3070 (230, 270, 292, 366, 390)
III (CH ₂) ₅ (183—185)	22,50	4,22	22,53	3,94	1550, 1590, 1610, 2230 (247, 256, 270, 292, 294)	IIIa (CH ₂) ₅ 	74	22,45	3,95	710, 770, 820, 870, 1505, 3040 (228, 278, 310, 318, 325)
IV  (153—155)	23,04	3,92	22,41	3,75	1550, 1570, 2235 (247, 256, 270, 292)	IVa 	71	22,40	4,01	720, 780, 870, 1575 (238, 292, 360, 378)

* Выше 250° наблюдается потемнение, нагревание до 350°C приводит к обугливанню.

В кристалле образуются водородные связи О-Н...О между молекулами воды длиной 2,79(3), 2,78(3), 2,72(3) А и О-Н...Вг между молекулами воды и анионами длиной 3,15(2), 3,30(2), 3,26(2) А. Длины водородных связей обычные [5].

Общая методика циклизации солей I—IV в соли Ia—IVa

К раствору, состоящему из 0,002 моля испытуемой соли, 2—3 мл этанола и 1,5—2 мл воды, добавляют 0,5 мл 2 н раствора едкого кали. Реакция происходит с саморазогреванием. На следующий день отделяют выпавшие кристаллы (основная часть солей Ia—IVa). Фильтрат нейтрализуют бромистоводородной кислотой, выпаривают досуха и абс. спиртом экстрагируют остальную часть органических солей. При стоянии спиртового экстракта выпадает еще некоторое количество солей Ia—IVa, их отделяют. Из фильтрата эфиром осаждают остальную часть солей. Последняя представляет смесь двух солей исходной и соли, пока нами не выделенной в чистом виде. Соли Ia—IVa перекристаллизовываются из воды или водно-спиртового раствора. Индивидуальность Ia—IVa установлена методом тонкослойной хроматографии. Растворители: бутанол, этанол, уксусная кислота, вода (10 : 5 : 1 : 3), носитель—силуфол UV-254. R_f Ia 0,57, R_f IIa—IVa=0,6.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱ-ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

CL. *p*-3-Ֆենիլեն-4,4'-բիս(2,2-դիալկիլբենզո[1]իզոինդոլինիումիումսոն) աղերի ստացումը շիտքով ԿԱՅԱԼԻԶՎՈՂ ՆԵՐՄՈՒԵԿՈՒԱՅԻՆ ՑԻԿԼԻՄԱՄԲ

Ա. Թ. ԲԱԲԿԱՆ, Է. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Է. Հ. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Գ. Լ. ԳԱԲՐԵԼԻԱՆ, Վ. Գ. ԱՆԴՐԻԱՆՈՎ, Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ և ՅՈՒ. Տ. ՍՏՐՈՒՉԿՈՎ

Հաստատվել է, որ պ-բիս-[3-(դիալկիլ-3-ֆենիլ-2-պրոպիլնիլամոնիո)-1-պրոպիլնիլ]բենզոլի դիբրոմիդները ջրա-սպիրտային միջավայրում կատալիտիկ քանակությամբ կծու կալիումի ներկայությամբ ինքնատաքացմամբ ենթարկվում են ներմոլեկուլային կրկնակի ցիկլման, առաջացնելով պ-ֆենիլեն-4,4'-բիս-(2,2-դիալկիլբենզո[1]իզոինդոլինիումային) աղեր, որոնց կառուցվածքը հաստատվել է ռենտգենակառուցվածքային անալիզի եղանակով:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS

CL. PREPARATION OF *p*-PHENYLEN-4,4'-*bis*(2,2-DIALKYL-BENZO(1)-ISOINDOLINIUM) SALTS BY MEANS OF INTERMOLECULAR CYCLIZATION REACTION CATALYZED WITH BASES

A. T. BABBYAN, E. H. CHUKHAJIAN, E. H. CHUKHAJIAN, G. L. GABRIELIAN, V. G. ANDRIANOV, A. A. KARAPETIAN and Yu. T. STRUCHKOV

It has been shown that *p-bis*[(3-dialkyl-3-phenyl-2-propynylammonio)-1-propynyl]benzene dibromides undergo an exothermic intermole-

cular double cyclization in an aqueous alcoholic medium and in the presence of catalytic amounts of potassium hydroxide forming *p*-phenylene-4,4'-bis-(2,2-dialkylbenzo(f)isoindolinium)salts whose structure has been confirmed by means of X-ray structural analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. О. Чухаджян, Г. Л. Габриелян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 14 2502 (1978).
2. И. Л. Котляревский, Э. К. Андриевская, Изв. АН СССР, сер. хим., 546 (1966).
3. Ed. L. E. Sutton, Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions, London, 1965.
4. G. L. Birnbaum, Acta Crystallogr., 23, 526, 1967.
5. W. C. Hamilton, I. A. Ibers, Hydrogen bonding in solids, New York, 1968.

ХЛОРИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВС. К. АКОПЯН, Ю. А. КОТИКЯН, С. М. МИРАКЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 2 III 1979

Изучено хлорирование бутадиена в диметилформамиде при $-5 \div +5^\circ$ и в четыреххлористом углероде в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей при $-5 \div +5^\circ$.

Показано, что в диметилформамиде при $-5 \div +5^\circ$ получается смесь 3,4-дихлор-1-бутена и *транс*-1,4-дихлор-2-бутена с выходом 91%, а понижение температуры реакции приводит к продуктам сопряженного присоединения с участием растворителя.

В среде четыреххлористого углерода в присутствии каталитических количеств диметилформамида, *N,N*-диметилацетамида и др. наблюдается увеличение выхода дихлорбутенов до 97%.

Табл. 2, библиограф. ссылки 13.

Известно, что высокотемпературное хлорирование бутадиена (первая стадия промышленного синтеза хлоропрена) имеет ряд существенных недостатков: низкая конверсия бутадиена, смолообразование, большое количество отходов, низкая доля 3,4-дихлор-1-бутена (I) по сравнению с 1,4-дихлор-2-бутеном (II).

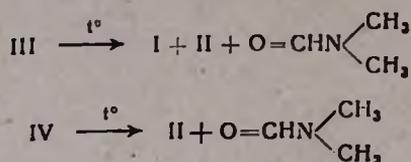
Низкотемпературное хлорирование бутадиена, хоть и лишено указанных недостатков, однако не нашло промышленного применения из-за низких выходов дихлорбутенов [1—5].

В настоящей работе с целью увеличения выхода дихлорбутенов исследовано хлорирование бутадиена в диполярном растворителе—диметилформамиде (ДМФА), при $-5 \div +5^\circ$.

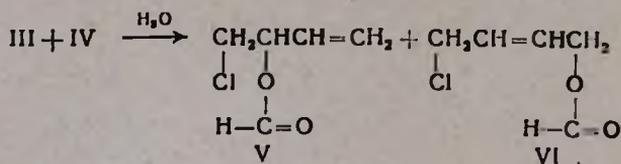
Показано, что при мольном соотношении хлор: бутадиен: ДМФА = 1 : 1 : 4 и температуре $-5 \div +5^\circ$ выход смеси I и II по бутадиену составляет 91%, а соотношение I : II равно 1 : 1 [6].

Исходя из данных [7—11] не исключалась возможность промежуточного образования продуктов сопряженного присоединения—*N,N*-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиметилен)иммония (III) и *N,N*-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиметилен)иммония (IV).

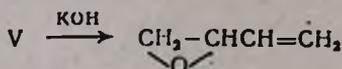
Так, IV уже при $-10 \div -8^\circ$ термически разлагается на *транс*-1,4-дихлор-2-бутен (II) и ДМФА. Термическое разложение III протекает медленнее при $-5 \div +5^\circ$, приводя к образованию эквимольной смеси I и II, причем II имеет исключительно *транс*-конфигурацию.



Взаимодействие III и IV с водой приводит к 3-формокси-4-хлор-1-бутену (V) и 1-хлор-4-формокси-2-бутену (VI), соответственно, практически с количественным выходом, что позволило определить соотношение III и IV в реакционной смеси.



V под действием щелочи легко превращается в 3,4-эпокси-1-бутен.



Учитывая факт образования III и IV в среде ДМФА и их легкий переход в I и II, представляло интерес изучение хлорирования бутадиена в неполярном растворителе—четыреххлористом углероде (ЧХУ), в присутствии каталитических количеств (2÷4% по бутадиену) ДМФА.

Показано, что в этом случае при $-5 \div +5^\circ$ и мольном соотношении хлор : бутадиен, 1 : 1 выход смеси I и II составляет 97% по бутадиену (табл. 2).

Таблица 2

Хлорирование бутадиена в ЧХУ при $-5 \div +5^\circ$ в присутствии л-донорных добавок

Катализатор	Кол-во бутадиена, г	Кол-во хлора, г	Кол-во смеси I и II, г	Кол-во смеси тетра-хлорбутанов, г	Выход смеси I и II, %	Соотношение I и II, %	
						I	II
ДМФА	30,5	35,0	58,0	2,4	97,5	65	35
	27,6	35,0	58,7	2,0	97,8	65	35
ДМАА	80,8	79,3	111,0	21,5	91,0	59	41
ДЭАА	79,0	105,9	96,2	32,0	88,0	69	31
N-метилпирролидон	33,2	44,0	51,0	14,5	85,0	71	29
	26,0	34,5	40,5	7,0	90,0	66	34
ДМА	52,0	37,8	41,0	5,6	92,0	61	39
Пиррдин	70,5	92,8	139,0	6,4	97,0	60	40

Аналогичные результаты были получены также при использовании в качестве катализаторов других *n*-донорных растворителей: *N,N*-диметилацетамида (ДМАА), *N,N*-диэтилацетамида (ДЭАА), *N*-метилпирролидона, *N,N*-диметиланилина (ДМА) и пиридина (табл. 2) [12]. Применение в качестве катализаторов хлорирования из ряда *n*-донорных растворителей markedly повысило селективность процесса хлорирования бутадиена, приводя, тем самым, к увеличению доли 3,4-дихлор-1-бутена (I) в реакционной смеси до 60—70%.

Следует отметить, что основным побочным продуктом реакции является смесь мезо- и *d,l*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов с соотношением 1 : 2, соответственно.

Экспериментальная часть

ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий. Насадки: 5% апиезон L и 5% твин 80 на целите 545; б) 5% эластомера Е-30 на хезасорбе АW. ИК спектры снимали на спектрометре ИКС-22.

Хлорирование бутадиена в ДМФА. а) Через раствор 73 г (1,35 моля) бутадиена в 390 г (5,3 моля) ДМФА при $-5 \div +5^\circ$ пропускали 96 г (1,35 моля) сухого хлора со скоростью 12,5 л/час. После этого реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 2 часа и выливали в воду. Органический слой отделяли, водный слой дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над $MgSO_4$. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 135 г (91,5% по бутадиену) смеси 3,4-дихлор-1-бутена (I) и *транс*-1,4-дихлор-2-бутена (II) в соотношении 1 : 1, кипящей при $45-78^\circ/40$ мм, а также 25,2 г (8,5%) смеси мезо- и *d,l*-1,2,3,4-тетрахлорбутанов в соотношении 2 : 1, кипящей при $105-132^\circ/40$ мм. б) Через раствор 81 г (1,5 моля) сухого бутадиена в 430 г (6 молей) сухого ДМФА при $-55 \div -50^\circ$ пропускали 107 г (1,5 моля) сухого хлора со скоростью 12,5 л/час. Реакционную смесь разбавляли охлажденным до -40° сухим эфиром до полного высаждения смеси иммониевых солей, которую отделяли, промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получено 180 г (61%) смеси *N,N*-диметил-3-(4-хлор-1-бутеноксиметилен)- (III) и *N,N*-диметил-1-(4-хлор-2-бутеноксиметилен)иммония (IV). Эфирный слой дважды промывали водой, высушивали над $CaCl_2$ и после отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 68 г (36%) смеси I и II в соотношении 2,4 : 1, кипящей при $45-78^\circ/40$ мм, а также 3,1 г (2%) смеси мезо- и *d,l*-1,2,3,4-тетрахлорбутана в соотношении 2 : 1, кипящей при $105-132^\circ/40$ мм.

Аналогично осуществлено хлорирование бутадиена в ДМФА при различных температурах и соотношениях реагирующих компонентов (табл. 1).

Взаимодействие III и IV с водой. а) 56 г (0,286 моля) смеси III и IV от предыдущего опыта растворяли в 150 г (2,06 моля) ДМФА, охлажденного до -40° и содержащего 18—20 г (1 моль) воды. Затем при перемешивании доводили температуру до комнатной и сливали в воду. Образовавшийся органический слой отделяли, водный слой дважды экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой, высушивали над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 37,2 г (98%) смеси 3-формокси-4-хлор-1-бутена (V) и 1-хлор-4-формокси-2-бутена (VI) в соотношении 2:1, кипящей при $63\text{—}98^{\circ}/40$ мм. Многократной перегонкой на колонке длиной 1200 мм и диаметром 20 мм выделяли: V с т. кип. $63\text{—}65^{\circ}/40$ мм, n_D^{20} 1,4680, d_4^{20} 1,1449. Найдено %: С 44,32; Н 5,61; Cl 26,41. $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 44,68; Н 5,20; Cl 26,39. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1745 (C=O).

VI с т. кип. $96\text{—}98^{\circ}/40$ мм, n_D^{20} 1,468, d_4^{20} 1,1917. Найдено %: С 44,51; Н 5,12; Cl 26,85. $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$. Вычислено %: С 44,68; Н 5,20; Cl 26,39. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1745 (C=O).

б) 31,6 г (0,16 моля) III аналогично разложили водой. Получено 21,0 г (99%) V, т. кип. $63\text{—}65^{\circ}/40$ мм.

Получение 3,4-эпокси-1-бутена. К раствору 13,4 г (0,24 моля) KOH в 60 мл воды в течение 10—15 мин. при $35\text{—}40^{\circ}$ и перемешивании прикапывали 16,1 г (0,12 моля) V. Образовавшийся органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 7,6 г (88%) 3,4-эпокси-1-бутена, т. кип. $63\text{—}64^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 0,8782 [13].

Термическое разложение III и IV. а) 43 г (0,218 моля) III выдерживали при комнатной температуре 3,5 часа. Затем реакционную смесь выливали в воду, органический слой отделяли, водный экстрагировали эфиром, объединенные экстракты промывали водой и сушили над CaCl_2 и после отгонки эфира остаток перегоняли. Получено 26,8 г (98,7%) смеси I и II в соотношении 1:1, кипящей при $45\text{—}78^{\circ}/40$ мм. б) 58 г (0,29 моля) смеси III и IV в соотношении 3:1 разложили аналогично предыдущему. Получено 35,7 г (97,6%) смеси I и II в соотношении 1,5:2,5, кипящей при $45\text{—}78^{\circ}/40$ мм.

Хлорирование бутадиена в среде ЧХУ в присутствии каталитических количеств ДМФА. В раствор 30,5 г (0,565 моля) бутадиена и 0,6 г (2 вес. % по бутадиену) ДМФА в 50 мл ЧХУ прикапывали 65 мл раствора хлора в ЧХУ, содержащего 35 г (0,5 моля) сухого хлора. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 15—20 мин. и после удаления ЧХУ остаток перегоняли в вакууме. Получено 58 г (97,5%) по бутадиену смеси I и II в соотношении 1,85:1, кипящей при $45\text{—}78^{\circ}/40$ мм.

Аналогично осуществлено хлорирование бутадиена в присутствии ДМАА, ДЭАА, ДМА, N-метилпирролидона и пиридина (табл. 2).

ԲՈՒՏԱԴԻԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԼՈՒՍԻՉՆԵՐՈՒՄ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱՌԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ՉԱԿՈՔՅԱՆ, ՅՈՒ. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ
Լ. Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է բուտադիենի քլորացումը դիմեթիլֆորմամիդում—55 ÷ —5° և տետրաքլորածխածնում—5 ÷ +5° ռ-դոնորային լուծիչների կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ:

Ցույց է տրվել, որ դիմեթիլֆորմամիդում—5 ÷ +5° ստացվում է 3,4-դիքլոր-1-բուտենի և տրանս-1,4-դիքլոր-2-բուտենի խառնուրդ 91% ելքով, իսկ ջերմաստիճանի ցածրացումը բերում է լուծիչի մասնակցությամբ զուգորդված միացման արդասիրների առաջացմանը:

Դիմեթիլֆորմամիդի, N,N-դիմեթիլացետամիդի և այլ հալիչների կատալիտիկ քանակությունների առկայությամբ տետրաքլորածխածնի միջավայրում նկատվում է դիքլորբուտենների ելքի աճ մինչև 97%:

BUTADIEN CHLORINATION IN THE SOLVENTS MEDIUM
IN THE PRESENCE OF CATALYSTS

S. K. HAKOPIAN, Yu. A. KOTIKIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The chlorination of butadiene in dimethylformamide in a temperature range of $-55 + +5^\circ$ and in carbon tetrachloride in the presence of catalytic amounts of *p*-donor solvents at $-5 + +5^\circ$ has been investigated.

It has been shown that a mixture of 3,4-dichloro-1-butene and trans-1,4-dichloro-2-butene is obtained in an overall yield of 91% at $-5 + +5^\circ$, while a lowering in the reaction temperature leads to the formation of conjugated addition products with the participation of the solvent in them. An increase in the yield of dichlorobutenes up to 97% was observed in carbon tetrachloride medium in the presence of catalytic amounts of dimethylformamide or N,N-dimethylacetamide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Muskat, H. E. Nortreep, J. Am. Chem. Soc., 54, 4043 (1930).
2. K. Mislou, H. M. Hellman, J. Am. Chem. Soc., 75, 244 (1951).
3. А. А. Петров, Н. П. Сонов, ЖОХ, 15, 981 (1945).
4. А. Л. Клебанский, Р. М. Сорокина, Э. Я. Хавкин, ЖОХ, 17, 235 (1947).
5. А. И. Пудовик, ЖОХ, 19, 1179 (1949).
6. Г. Т. Маргиросян С. М. Миракян, Ю. А. Котикян, С. К. Акопян, Авт. свид. СССР № 536667.
7. А. Rookher, P. Radtitzky, Bull. Soc. Chim. Belges, 79, 531 (1970).
8. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 29, 689 (1976).
9. С. К. Акопян, А. А. Галстян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 391 (1977).
10. С. К. Акопян, Е. А. Сарумян, Ю. А. Котикян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 395 (1977).
11. С. К. Акопян, Ю. А. Котикян, В. Дж. Тоноян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 30, 734 (1977).
12. Н. Г. Карапетян, Г. Т. Мартиросян, С. М. Миракян, Ю. А. Котикян, С. К. Акопян, Л. М. Григорян, Авт. свид. СССР № 510887.
13. А. А. Петров, ЖОХ, 9, 2232 (1939).

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXIV. РЕАКЦИЯ ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ С N,N-ДИАЛЛИЛАМИНАМИ
 И ДИВИНИЛАЦЕТАЛЯМИ

Н. М. МОРЛЯН, Э. Л. АБАГЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

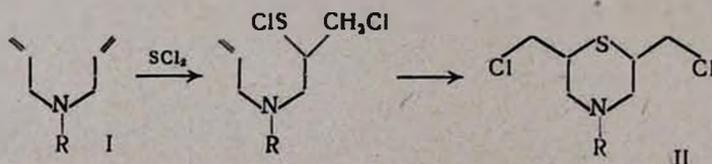
Ереванский завод химических реактивов
 Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1979

Исследована реакция циклоприсоединения двухлористой серы к N,N-диаллиламинам и дивинилацеталам. Разработан способ получения 1,4-тиазанов и 1,5,3-диоксатинов. Рис. 1, библиографические ссылки 8.

Реакции серусодержащих электрофилов с непредельными соединениями являются предметом интенсивных исследований [1—3]. Это обусловлено тем, что подобные реакции в связи с рядом особенностей (*транс*-присоединение, отсутствие продуктов перегруппировки, возможность выделения промежуточных интермедиатов—эписульфониевых комплексов и, наконец, образование β-галогентиоэфиров) представляют повышенный интерес. Закономерности электрофильного присоединения к алкенам предпочтительно исследовали на примере алкил- или арил-сульфенилгалогенидов, в то время как аналогичным реакциям с участием двухлористой серы уделено недостаточное внимание [4—6]. В связи с этим представляло определенный интерес изучить взаимодействие двухлористой серы с диаллиламинами и дивинилацеталами.

Оказалось, что двухлористая сера в хлористом метиле гладко реагирует с N-алкил-N,N-диаллиламинами с образованием 2,6-ди(хлорметил)-4-алкил-1,4-тиазанов II с хорошими выходами.



Строение тиазанов установлено при помощи ПМР*, МС и ИК спектров. Так, ПМР спектр соединения II (R=CH₃) характеризовался

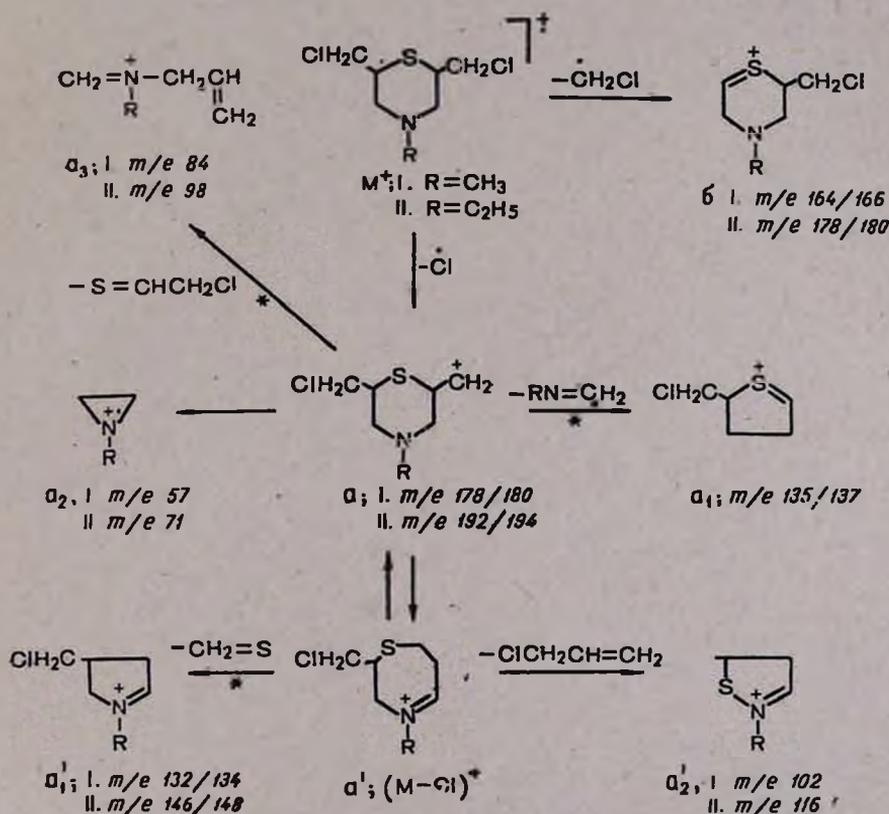
* ПМР спектры сняты Паноясяном и расшифрованы совместно с авторами, за что авторы приносят свою благодарность.

сигналами CH_3 группы при 2,28 м. д. (3H); δ CH_2Cl при 3,5 м. д. (2H). δ CH_2Cl при 3,6 м. д. (2H, $J=3.2$ гц).

Сигнал при δ 2,67 м. д. ($J=2$ Гц) по интегральной интенсивности соответствует четырем протонам и, по-видимому, относится к N- CH_2 -протонам. Сигнал остальных двух протонов в цикле проявляется в виде сложного мультиплета.

В ПМР спектре соединения II ($R=\text{C}_2\text{H}_5$) сигнал CH_3 -группы проявляется в виде триплета при δ 1 м. д. (3H, $J=6,8$ Гц); N- CH_2 -группы при $\delta=3,5$ м. д. (2H), CH_2 -группы—при $\delta=3,5$ м. д. Остальные протоны цикла проявляются от 2,6 до 3,1 м. д. в виде сложного мультиплета.

Изучение масс-спектров (рис.) синтезированных триазанов показало, что молекулярные веса II ($R=\text{CH}_3$, C_2H_5) соответствуют расчетам, а характер дальнейшей фрагментации (см. схема), подтвержденный метастабильным переходом, не противоречит предложенной структуре.



Образование первичных и вторичных ионов, приведенных на схеме, за исключением иона α_1' не нуждается в разъяснениях. Соответствующий метастабильный пик в масс-спектре II ($R=\text{CH}_3$) указывает на то, что ион α_1' образуется из иона $(\text{M}-\text{Cl})^+$ при элиминировании молекулы

$\text{CH}_2=\text{S}$. Такая реакция распада может иметь место, если допустить, что карбокатион строения *a* стабилизируется с переходом в более устойчивый семичленный иммониевый катион строения *a'*. Таким образом, распад тиазанов II ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) при электронном ударе протекает достаточно селективно и приводит к образованию ряда характеристических фрагментов, однозначно подтверждающих их строение.

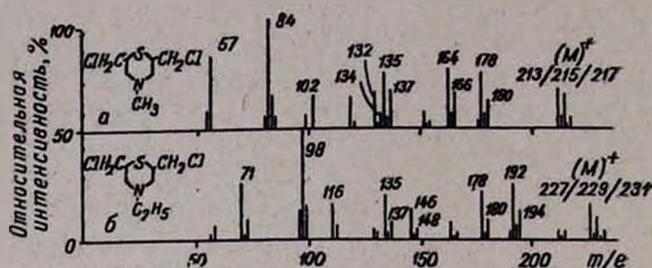
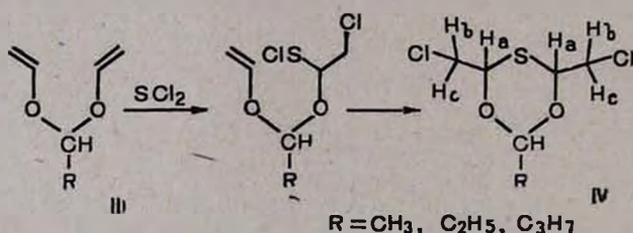


Рис.

Двухлористая сера в аналогичных условиях реагирует и с дивинил-ацетальями III с образованием 2,4-ди(хлорметил)-6-алкил-1,5,3-диоксатианоя.



ПМР спектр соединения IV ($\text{R}=\text{CH}_3$): метильная группа проявляется в поле при $\delta = 1,47$ м. д. ($3\text{H}, J = 5,6$ Гц, дублет на протоне $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$). Сигнал последнего протона $\delta = 5,54$ м. д. (квартет с $J = 5,6$ Гц). Протоны Ha проявляются при $\delta = 5,87$ м. д.; $J_1 (\text{Ha}-\text{Hb}) = 10,5$ Гц; $J_2 (\text{Ha}-\text{Hc}) = 3,8$ Гц. Протоны CH_2Cl -группы неэквивалентны и дают спектр, характерный спиновой системе АВХ; $\delta \text{Hc} = 2,86$ м. д.; $J (\text{Ha}-\text{Hc}) = 3,8$ Гц; $J (\text{Hb}-\text{Hc}) = 14,9$ Гц; $\delta \text{Hb} = 3,34$ м. д.; $J (\text{Ha}-\text{Hb}) = 10,5$ Гц; $J (\text{Hb}-\text{Hc}) = 14,9$ Гц. Приведенные данные полностью подтверждают приписываемое строение 1,5,3-диоксатиана (IV).

Следует отметить, что при стоянии диоксатианов IV наблюдается спонтанное выделение хлористого водорода. Возможно, при этом они превращаются в 2,4-бис-спирометилидендиоксатианы.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, ПМР спектры—на «Рег-kip-Elmer, R-12B» с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 30 эВ.

2,6-ди(Хлорметил)-4-метил-1,4-тиазан. К раствору 19 г N-метилдиаллиламина в 70 мл хлористого метилена при охлаждении (-20°) и перемешивании в течение часа добавляли раствор 16,3 г двуххлористой серы в 30 мл хлористого метилена. Перемешивали при этой температуре 2 часа и продолжали до установления комнатной температуры. Реакционную массу прикапывали к раствору эфира, насыщенному хлористым водородом. При этом выпадала хлористоводородная соль 2,6-ди(хлорметил)метил-1,4-тиазана. Полученный осадок отфильтровали, растворили в воде и обработали поташом до слабо-щелочной реакции. Продукт экстрагировали эфиром и высушили над сернокислым магнием. После удаления растворителя вещество перегнали в вакууме. Получено 7 г (20%) 2,6-(хлорметил)-4-метил-1,4-тиазана с т. кип. $120^{\circ}/3$ мм. Продукт был перекристаллизован из четыреххлористого углерода и имел т. пл. $68-69^{\circ}$. Гидрохлорид, т. пл. $157-158^{\circ}$. Найдено %: S 14,90; Cl 33,4; N 6,6. $C_7H_{13}NSCl_2$. Вычислено %: S 14,95; Cl 33,17; N 6,54.

2,6-ди(Хлорметил)-4-этил-1,4-тиазан. Аналогично из 21 г N-этилдиаллиламина в 70 мл хлористого метилена и 17 г двуххлористой серы в 30 мл хлористого метилена получено 6 г (16%) 2,6-ди(хлорметил)-4-этил-1,4-тиазана с т. кип. $125^{\circ}/3$ мм и т. пл. $73-74^{\circ}$ (из метанола). Гидрохлорид, т. пл. $174-174,5^{\circ}$. Найдено %: S 13,96; Cl 30,91; N 6,09. $C_8H_{15}NSCl_2$. Вычислено %: S 14,00; Cl 31,14; N 6,14.

2,4-ди(Хлорметил)-6-метил-1,5,3-диоксатиан. К раствору 3,6 г дивинилэтаная [7] в 30 мл сухого хлористого метилена при охлаждении (-5°) и перемешивании добавляли в течение 30 мин. раствор 3 г двуххлористой серы в 20 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжали при этой температуре 1 час, а при комнатной—30 мин. Отогнали растворитель, а остаток перекристаллизовали из абс. серного эфира. Получено 4 г (60%) 2,4-ди(хлорметил)-6-метил-1,5,3-диоксатиана с т. пл. $50,5-51,5^{\circ}$.

2,4-ди(Хлорметил)-6-этил-1,5,3-диоксатиан. Аналогично из 1,8 г дивинилпропионаля [8] в 30 мл сухого хлористого метилена и 1,5 г двуххлористой серы в 15 мл хлористого метилена получено 1,9 г (58,5%) 2,4-ди(хлорметил)-6-этил-1,5,3-диоксатиана с т. пл. $52,5-53,5^{\circ}$.

2,4-ди(Хлорметил)-6-пропил-1,5,3-диоксатиан. Аналогично из 2 г дивинилбутирала [7] в 30 мл сухого хлористого метилена и 1,5 г двуххлористой серы в 15 мл хлористого метилена получено 1,8 г (52,2%) 2,4-ди(хлорметил)-6-пропил-1,5,3-диоксатиана с т. пл. $58,5-59^{\circ}$.

ԶՆԱԳԵՑԱՆ ԿՐԻՍՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXIV. ԵՐԿԱՐԺԵՐ ՄԾՄՐԻ ՔՆՈՐԻԳԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ N,N-ԴԻԱԼԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԴԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Է. Լ. ԱԲԱԴՅԱՆ, Ր. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ուսումնասիրված են երկարժեք ծծմբի քլորիդի ցիկլոմիացման ռեակցիաները N,N-դիալիլամինների և դիվինիլացետալների հետ: Մշակված են 1,4-թիազանների և 1,5,3-դիօքսաթիանների ստացման մեթոդները:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXIV. THE REACTION OF SULPHUR DICHLORIDE WITH
N,N-DIALLYLAMINES AND DIVINYLCETALS

N. M. MORLIAN, E. L. ABAGHIAN, R. G. MIRZOYAN and S. H. BADANIAN

The cycloaddition reaction sulphur dichloride with N,N-diallylamines and divinylacetals has been investigated.

A method of synthesis of 1,4-thiazanes and 1,5,3-dioxathianes has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. H. Mueller, *Angew. Chem.*, 81, 475 (1969).
2. F. Freeman, *Chem. Rev.*, 15, 439 (1975).
3. В. А. Смит, *ЖВХО им. Менделеева*, 22, 300 (1977).
4. F. Lautenschlaeger, *J. Org. Chem.*, 33, 2620 (1968).
5. M. Mählschlädt, N. Stransky, A. Seifert, E. Kleinpeter, H. Melnhof, *J. pr. Chem.* 320, 113 (1978); H. Stetter, J. Schoeps, 103, 205 (1970).
6. Н. М. Морлян, Э. Л. Абагян, Л. Л. Никогосян, *Арм. хим. ж.*, 29, 806 (1976).
7. С. Г. Мацюк, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, *Высокомолекуляр. соед.*, 3, 562 (1961).
8. С. Г. Мацюк, М. Г. Аветян, Л. А. Акопян, М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элизян, *Высокомолекуляр. соед.*, 3, 1010 (1961).

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕШАННЫХ
 АЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОВ

А. Н. АИРАПЕТЯН, Г. Т. ЕСАЯН, Г. А. ИСАЯН и В. Н. АНТОНЯН

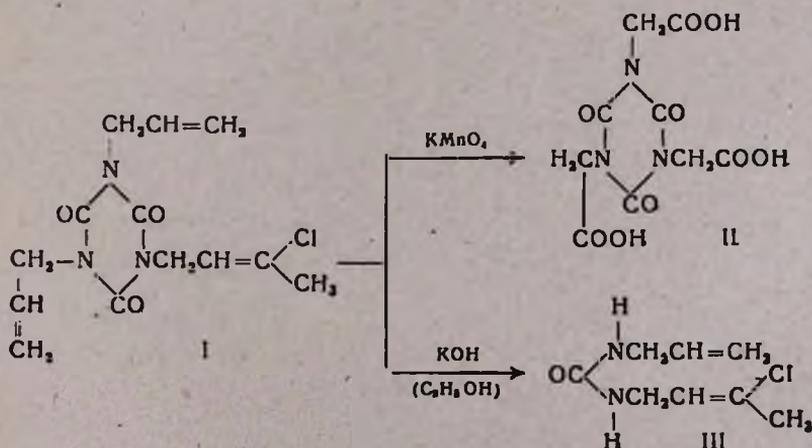
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Кироваканский химический завод им. А. Мясникяна

Поступило 4 VII 1978

Исследованы некоторые превращения ранее синтезированного γ -хлоркротилдиаллилизотиоцианурата и получены новые представители этого ряда взаимодействием аллилгаллоидов с натриевой солью диаллилизотиоцианурата. Показано, что в случае взаимодействия последнего с 3,4-дихлорбутеном-1 имеет место отщепление HCl с образованием 2-хлорбутадиена-1,3 и диаллилизотиоцианурата.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии γ -хлоркротилдиаллилизотиоцианурата (I) с концентрированной серной кислотой имеет место реакция сернокислотного гидролиза, однако выделить соответствующее карбонильное соединение не удалось. В настоящем сообщении приведены данные по окислению γ -хлоркротилдиаллилизотиоцианурата с помощью марганцевокислого калия и по его взаимодействию со спиртовым раствором едкого кали. Показано, что в первом случае образуется ожидаемая трикарбоновая кислота (II), а во втором — N-аллил-N'- γ -хлоркротилмочевина (III).

Последняя реакция протекает аналогично расщеплению трискарботоксиметилизотиоцианурата при его взаимодействии с водным раствором едкого натра [2].



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии.

Бромирование γ -хлоркротилдиаллилизотиоцианурата в обычных условиях бромирования олефинов [3] протекает трудно и не приводит к получению индивидуальных продуктов реакции.

С целью получения новых смешанных аллилизотиоциануратов нами изучалась реакция натриевой соли диаллилизотиоцианурата (IV) с рядом галоидов аллильного типа—кротилхлоридом и бромидом, γ -хлоркротил-, γ -метилкротил-, циннамил-, метилаллилхлоридами, а также с 3,4-дихлорбутеном-1. За исключением последнего, изучаемые галоидные соединения вступают в реакцию нуклеофильного замещения, образуя соответствующие диаллил(замещенный аллил)изоцианураты. В случае 3,4-дихлорбутена-1 имеет место отщепление HCl с образованием 2-хлорбутадиена-1,3 и диаллилизотиоцианурата, подобно взаимодействию тринатриевой соли циануровой кислоты с этим же хлоридом [4].

Экспериментальная часть

Исходные кротил- и γ -метилкротилхлориды получены гидрохлорированием бутадиена и изопрена [5], соответственно, циннамилхлорид— гидрохлорированием коричневого спирта [6].

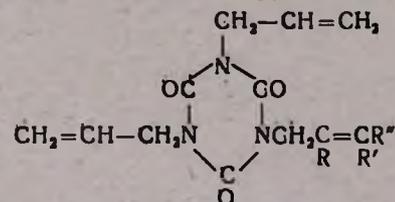
Индивидуальность и чистота синтезированных смешанных аллилизотиоциануратов проверены ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор—катарометр, колонка—силиконовое масло Е-30, газ-носитель—водород, 50 мл/мин, температура 140°). ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20.

Превращения γ -хлоркротилдиаллилизотиоцианурата (I). а) Окисление. К 3 г I прибавляют по каплям раствор 15 г $KMnO_4$ в 180 мл воды. Реакционную смесь перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане 2,5 часа, после чего обесцвечивают прибавлением метанола. Осадок MnO_2 отфильтровывают и подкисляют соляной кислотой. Выпавшие после охлаждения кристаллы трискарбоксиметилизоцианурата отфильтровывают, сушат на воздухе. Вес 1,3 г (43,3%), т. пл. 298—300° (из воды). Найдено %: N 13,49. $C_9H_9N_3O_9$. Вычислено %: N 13,86.

б) Щелочное расщепление. Раствор 3 г I и 2,5 г КОН в 30 мл этанола кипятят с обратным холодильником 8 час. Оставляют на ночь, после чего прибавляют воду и экстрагируют эфиром. Остаток—густая масса, которая через несколько дней кристаллизуется. Кристаллы N-аллил-N'- γ -хлоркротилмочевины промывают петролейным эфиром и сушат на воздухе. Вес 0,8 г (40%), т. пл. 43—45°. Найдено %: C 51,33; H 7,35; Cl 18,38. $C_8H_{13}ClN_2O$. Вычислено %: C 50,93; H 7,00; Cl 18,83. ИК спектр, cm^{-1} : 1635 (CO); 3052; 3094 (валентные колебания C—H в $\begin{matrix} H & | \\ -C & = & C- \end{matrix}$); 3298 (NH).

Диаллил(замещенный аллил)изоцианураты. Смесь 11,6 г (0,05 моля) натриевой соли диаллилизотиоцианурата [7], 0,7 г порошкообразного ед-

Смешанные аллилизоцианураты V—VIII



Соединение	R	R'	R''	Выход, %		Т. пл., °C	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
				в случае хлорида	в случае бромиды					C	H	N	C	H	N
V	H	H	CH ₃	51,0	68,0	—	155/3	1,4990	1,2010	59,10	6,20	15,70	59,31	6,46	15,97
VI	H	CH ₃	CH ₃	70,0	—	—	198/5—6	1,5550	1,2371	60,13	6,62	15,35	60,63	6,92	15,15
VII	H	H	C ₆ H ₅	80,5	—	63	—	—	—	66,00	5,92	12,48	66,43	5,89	12,90
VIII	CH ₃	H	H	50,1	—	—	160/5	1,1201	1,5060	59,06	6,88	15,93	59,31	6,46	15,97

кого кали и 0,05 моля замещенного аллилгалоида в 20 мл ДМФА нагревают с обратным холодильником при 70° в течение 1 часа в случае γ -метилкروتил- и циннамилхлоридов и 2 час. в случае остальных галоидаллилов. Выпавший осадок хлористого натрия отфильтровывают, из фильтрата отгонкой удаляют ДМФА; жидкий остаток перегоняют в вакууме, кристаллический перекристаллизовывают из этанола. Выход и характеристика синтезированных соединений приведены в прилагаемой таб-

лице. ИК спектры, см^{-1} : 1705—1710 (CO), 1640 ($\text{HC}=\text{CH}_2$).

Взаимодействие натриевой соли диаллилизоцианурата с 3,4-дихлорбутеном-1. Смесь 11,6 г натриевой соли диаллилизоцианурата и 6,2 г (0,05 моля) 3,4-дихлорбутена-1 в 20 мл ДМФА нагревают при 78—80° в течение 8 час. Осадок NaCl отфильтровывают; в фильтрате обнаружен хлоропрен (ГЖХ). Фильтрат выпаривают досуха. Остаток представляет собой диаллилизоцианурат, вес 8,5 г, т. пл. 142—144° (из этанола); проба смешения с известным образцом не дает депрессии температуры плавления, среди продуктов реакции моновинилацетилена не было обнаружено (раствор Иллосвая).

ԽԱՌՆ ԱԼԻԼԱՅԻՆ ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ն. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Գ. Ա. ԻՍՍԱՅԱՆ Ե Վ. Ն. ԱՆՏՈՆՅԱՆ

Շարունակելով հետազոտությունները ալիլային խմբեր պարունակող իզոցիանուրատների բնագավառում, ուսումնասիրել ենք նախկինում սինթեզված γ -քլորկրոտիլդիալիլիզոցիանուրատի մի շարք փոխարկումներ՝ բրոմացում, օքսիդացում, հիմնային ճեղքում, որոնք հաստատում են այդ միացության կառուցվածքը:

Սինթեզել ենք նաև նույն շարքի նոր միացություններ՝ կրոտիլ-, γ -մեթիլկրոտիլ-, ցինամիլ-, մեթալիլդիալիլիզոցիանուրատներ, փոխադրելով դիալիլիզոցիանուրատի նատրիումական ազր համարատասխան ալիլային քլորիդների հետ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում:

Ցույց է տրված, որ դիալիլիզոցիանուրատի նատրիումական աղի և 3,4-դիքլորբուտեն-1-ի փոխադրեցության դեպքում նուկլեոֆիլ տեղակալում տեղի չի ունենում՝ պոկվում է HCl քլորիդից և առաջանում են 2-քլորբուտադիեն-1,3 և դիալիլիզոցիանուրատ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF ALLYLISOCYANURATES CONTAINING DIFFERENT GROUPS

A. N. HAYRAPETIAN, H. T. YESSAYAN, G. A. ISSAYAN
and V. N. ANTONIAN

Some transformations of earlier synthesised γ -chlorocrotyldiallyliso-cyanurate have been carried out and new representative of this series

have been obtained by the interaction of allyl chlorides with the diallylsocyanurate salt. It has been shown that in the case of interaction of the latter with 3,4-dichlorobuten-1 elimination of hydrogen chloride takes place with the formation of 2-chlorobutadiene-1,3 and diallylsocyanurate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. Н. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974).
2. Th. Frazier, Ed. Little, V. E. Loyd, J. Org. Chem., 25, 1944 (1960).
3. Общий практикум по органической химии, перевод с немецкого под ред. А. Н. Коста. Изд. «Мир», М., 1965, стр. 242.
4. Г. Т. Есаян, Л. А. Нерсисян, С. Л. Закоян, Г. А. Исаян, Ж. А. Оганесян, Арм. хим. ж., 30, 1012 (1977).
5. H. E. Ramsden, J. Ambrose, Пат. ФРГ 1117107 (1961); [С. А., 58, 2369 (1963)].
6. J. F. Norris, H. B. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 46, 753 (1924).
7. Л. И. Човник, Э. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хомьикова, ЖОрХ, 1, 1742 (1965);..

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

1. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОЛИГОЭФИРПРОПИОЛАТОВ

С. Г. ГРИГОРЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, А. А. БЕРЛИН,
 Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

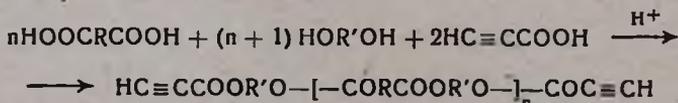
Институт органической химии АН Армянской ССР Ереван
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 22 VI 1978

Методом конденсационной теломеризации синтезирован ряд олигоэфиров в присутствии пропиоловой кислоты в качестве телогена. Показано, что полученные олигоэфирпропиолаты способны к термической полимеризации и радикальной сополимеризации с некоторыми виниловыми мономерами.

Табл. 2, библиографические ссылки 4.

Олигомеры с реакционноспособными функциональными группами по ряду причин являются весьма удобными исходными соединениями для синтеза высокомолекулярных продуктов путем их дальнейшей полимеризации. Из них олигоэфиракрилаты уже нашли применение для формовки изделий, а также для приготовления клеевых композиций [1]. Однако в литературе нет сведений о синтезе и полимеризационной способности олигоэфиров с концевыми ацетиленовыми группами. Ряд таких олигомеров, а именно, олигоэфирпропиолатов, нами синтезирован на основе различных двухосновных кислот (фталевая, адипиновая, малеиновая) и многоатомных спиртов (этилен-, диэтилен- и 1,4-бутиленгликоли, глицерин) путем конденсационной теломеризации с использованием пропиоловой кислоты в качестве телогена.



Синтез олигоэфирпропиолатов осуществляли в присутствии каталитических количеств серной или *n*-толуолсульфокислоты в среде кипящего бензола, толуола или хлороформа с азеотропной перегонкой выделяющейся воды. Варьируя соотношением двухосновная кислота—гликоль удается синтезировать олигоэфирпропиолаты с различной степенью олигомеризации (*n*), в том числе теломеры предельного обрыва, когда *n* = 1.

О степени олигомеризации судили по молекулярным массам олигоэфирпропиолатов, согласно которым, во многих случаях олигомеры приближаются к индивидуальным соединениям.

В ИК спектрах олигоэфирпропиолатов имеются поглощения, характерные для сложноэфирной ($1150-1200, 1715-1750 \text{ см}^{-1}$) и терминальной ацетиленовой ($3280, 2120 \text{ см}^{-1}$) групп, поглощения гидроксильной группы в большинстве случаев отсутствуют. Олигоэфирпропиолаты представляют собой вязкие вещества от светло- до темно-коричневого цвета, растворимые в кетонах, хлорированных углеводородах, ТГФ, ДМФ, а низшие олигомеры растворимы также в ароматических углеводородах. Для определения молекулярных масс, \bar{M}_w и \bar{M}_n они дополнительно очищались пропусканьем их растворов через колонку с окисью алюминия. Некоторые свойства синтезированных олигомеров приведены в табл. 1 и 2.

Исследование возможности термической полимеризации синтезированных олигоэфирпропиолатов показало, что со значительной скоростью она идет при $180-200^\circ$. Попытки осуществить полимеризацию при более низких температурах с применением перекиси трет. бутила в качестве инициатора не привели к желаемым результатам: при 150° процесс протекает очень медленно как без, так и в присутствии радикального инициатора.

Следует отметить, что олигоэфиры, полученные с использованием тетроловой кислоты в качестве телогена и не содержащие концевых ацетиленовых групп, в аналогичных условиях не полимеризуются.

Свойства продуктов термической полимеризации олигоэфирпропиолатов зависят от состава и строения диацетиленовых олигоэфиров. Так, эластичный трехмерный полимер получается полимеризацией олигоэфирпропиолата на основе адипиновой кислоты и этиленгликоля, мягкий—из олигоэфира фталевой кислоты и диэтиленгликоля, твердый—из фталевой кислоты и бутиленгликоля-1,4. Очень жесткий полимер образуется при сшивке дипропиолата этиленгликоля ($n=0$), что, естественно, объясняется короткими поперечными участками в полимере.

В ИК спектре трехмерного полимера—продукта полимеризации α, ω -дипропиолнл (бис-этиленгликоль) адипината, имеется четкое поглощение при $1620-1610 \text{ см}^{-1}$, характерное для сопряженной двойной связи, и полностью отсутствуют частоты поглощений бензольного кольца. Кроме того, указанный полимер парамагнитен: дает сигнал ЭПР с интенсивностью $5,2 \cdot 10^{16} \text{ спин/г}$ и шириной линии 10 Э. Следовательно, процесс сшивки олигоэфирпропиолатов протекает за счет раскрытия тройных связей по линейному механизму. В пользу такого механизма говорит также тот факт, что модельное соединение—метилпропионат, в условиях полимеризации олигоэфирпропиолатов образует исключительно продукт линейной полимеризации (выход 25%); при этом продукты циклотримеризации отсутствуют.

По данным динамического ТГА, полимеры из олигоэфирпропиолатов начинают разлагаться выше 200° . Заметная потеря веса имеет место

при температуре выше 300°. Полимер дипропиолата этиленгликоля начинает разлагаться выше 300°, а при 500° теряет 60% веса.

На примере α,ω -дипропиолил(бис-этиленгликоль)адипината показано, что синтезированные олигоэфирпропиолаты способны к радикальной сополимеризации с винилацетатом, метилметакрилатом, труднее со стиролом с образованием трехмерных сополимеров. Таким образом, олигоэфирпропиолаты могут служить в качестве сшивающих агентов виниловых мономеров

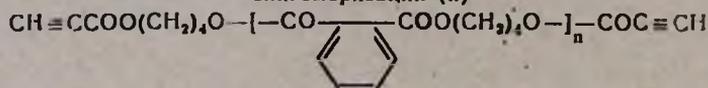
Экспериментальная часть

Исходные гликоли и двухосновные кислоты (ангидриды) использовали после соответствующей очистки. Пропиоловую [2], тетроловую [3] кислоты, метилпропионат [3], а также дипропионат этиленгликоля [4] получали по известным методикам.

Молекулярные массы олигомеров определяли при помощи эбулиографа ЭП-68; растворитель—ацетон.

Таблица 1

α,ω -Дипропиолил(бис-1,4-бутиленгликоль)фталаты различной степени олигомеризации (n)



n	Фталевый ангидрид, моли	Бутиленгликоль-1,4, моли	Пропиоловая кислота, моли	Выход, %	Молек. масса		Найдено, %		Вычислено, %	
					най-дено	вычис-лено	С	Н	С	Н
1*	0,05	0,10	0,1	74	426	414	62,92	5,48	63,76	5,35
2	0,10	0,15	0,1	76	634	634	64,05	5,76	64,35	5,42
3	0,15	0,20	0,1	56	900	854	64,78	5,07	64,51	5,42
4	0,20	0,25	0,1	80	1100	1073	64,57	5,94	64,83	5,44
5	0,25	0,30	0,1	81	1154	1295	65,35	5,40	64,92	5,44

* Т. пл. 52—54°.

ИК спектры олигомеров и сшитых полимеров снимали на спектрометре UR-10, спектры ЭПР—на спектрометре E-2 «Varian»; эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Данные динамического ТГА получены на дериватографе при скорости нагревания 5 град/мин.

Синтез олигоэфирпропиолатов. В колбе, снабженной механической мешалкой и водоотделителем, умеренно кипятили в течение 5—8 час. смесь 0,1 моля соответствующего гликоля, 0,05 моля адипиновой кислоты или ангидридов фталевой или малеиновой кислот, 0,1 моля пропиоловой кислоты, 0,4 мл серной кислоты (в случае олигоэфирпропиолата на основе диэтиленгликоля применяли *n*-толуолсульфокислоту в коли-

Таблица 2

Олигоэфирпропиолаты $\text{CH} \equiv \text{CCOOR}'\text{OCORCOOR}'\text{OCOC} \equiv \text{CH}$

R	R'	Наименование	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Молек. масса		Найдено, %		Вычислено, %	
						най- дено	вычис- лено	С	Н	С	Н
$-(\text{CH}_2)_4-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	α,ω -дипропиолил(бис-этиленгликоль)адипнат	73	1,4738	1,1905	476	338	54,58	6,00	56,87	5,36
	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	α,ω -дипропиолил(бис-этиленгликоль)фталат	73	1,5134	1,4388	406	354	58,34	4,12	61,10	2,81
	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	α,ω -дипропиолил(бис-диэтилгликоль)фталат	60	1,5063	1,2247	328	446	58,65	5,62	59,19	4,97
	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2-\text{OCOC} \equiv \text{CH})$	α,ω -дипропиолил(1,3-бис-глицерин)фталат	29	—	—	567	522	55,59	4,18	59,80	3,48
$-\text{CH}=\text{CH}-$	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	α,ω -дипропиолил(бис-диэтиленгликоль)малеат	76	1,4859	1,2408	394	396	51,90	5,00	54,52	5,06
	$-(\text{CH}_2)_4-$	α,ω -дитетролил(бис-диэтиленгликоль)фталат	87	—	—	417	442	64,38	5,18	65,02	5,90

честве 4 вес. % от реагирующих компонентов) в 30 мл растворителя. При синтезе олигомеров с $n=1$ в качестве растворителя использовали бензол, при $n>1$ —хлороформ. В случае $n>1$ количества компонентов приведены в табл. 1. Конец реакции определяли по количеству выделившейся воды. По завершении процесса содержимое колбы нейтрализовали содой, промывали водой и сушили над безводным сульфатом магния. Олигомеры выделяли отгонкой растворителя в вакууме (12 тор) при постепенном повышении температуры до 90°.

Термическую полимеризацию олигоэфирпропиолатов и их радикальную сополимеризацию с виниловыми мономерами (соотношение виниловый мономер: олигоэфирпропиолат, 95 : 5, количество перекиси бензоила 0,5 вес. %) проводили в стеклянных ампулах, предварительно осуществив дегазацию.

ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԵՐՈՎ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿ ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐ

I. ՕԼԻԳՈՒՅԹԵՐՊՐՈՊԻՈԼԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԵՐԼԻՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՑԱՆ

Կոնդենսացիոն տելոմերիզացիայի մեթոդով սինթեզված է օլիգոէսթերների շարքը, պրոպիոլաթթվի ներկայությամբ, որպես տելոգեն:

Ցույց է տրված, որ ստացված օլիգոէսթերպրոպիոլատները ունակ են թերմիկ պոլիմերիզացիայի և ռադիկալային սոպոլիմերիզացիայի մի քանի վինիլային մոնոմերների հետ:

REACTIVE OLIGOMERS WITH TRIPLE BONDS

I. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME OLIGOPROPIOLATES

S. G. GRIGORIAN, A. M. ARZUMANIAN, A. A. BERLIN, L. A. HAKOPIAN
and S. G. MATSOYAN

A number of oligopropiolates have been synthesised by a method of condensing telomerisation in the presence of propiolic acid as the telogen. It has been shown that the synthesised oligopropiolates are capable of undergoing thermic polymerization and radical copolymerization with certain vinyl monomers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев, Полиэфиракрилаты, Изд. «Наука», М., 1967.
2. W. Wolf, Ber., 86, 735 (1953).
3. И. Н. Назаров, С. Н. Ананенков, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 98.
4. L. Miller, J. Buttler, Пат. США, 3082242, С. А., 59, 9811 (1963).

РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ
 С ТРОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

II. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
 ОЛИГОЭФИРПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ

С. Г. ГРИГОРЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, А. А. БЕРЛИН,
 Л. А. АКОПЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
 Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 22 VI 1978

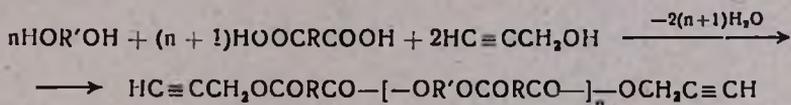
Методом конденсационной теломеризации синтезирован ряд олигоэфиров в присутствии пропаргилового спирта в качестве телогена и изучены их некоторые физико-химические свойства.

Табл. 1, библиографические ссылки 2.

Как известно, использование реакционноспособных олигомеров в производстве полимерных изделий и материалов создает ряд преимуществ. В этом отношении широкое применение нашли олигоэфиракрилаты в производстве стеклопластиков, лакокрасочных материалов, клеев, литевых пластмасс, компаундов [1].

Ранее нами был синтезирован ряд олигомерных сложных эфиров, а именно, олигоэфирпропиолаты [2].

В настоящей работе осуществлен синтез олигоэфирных соединений, содержащих концевые тройные связи с применением в качестве телогена пропаргилового спирта.



Синтез олигомеров осуществлен в присутствии каталитических количеств серной или *n*-толуолсульфокислоты в условиях, обеспечивающих предельный обрыв с минимальной степенью олигомеризации. Образующаяся при этерификации вода удалялась из сферы реакции азеотропной отгонкой с применением бензола. Как показали молекулярно-весовые определения и данные элементного анализа, синтезированные олигоэфиры приближаются к индивидуальным соединениям с $n=1$ (табл.). В ИК спектрах синтезированных олигомеров присутствуют полосы поглоще-

ния, характерные для сложнэфирной группы (1200—1150, 1750—1715 см^{-1}) и терминальной ацетиленовой (3300, 2130 см^{-1}); полосы поглощения гидроксильной группы отсутствуют. Олигомеры растворимы в ароматических и хлорированных углеводородах и кетонах.

Как и следовало ожидать, синтезированные олигоэфирпропаргиловые эфиры полимеризуются значительно труднее олигоэфирпропиолатов. Термическая полимеризация их имеет место лишь при 240—250° с образованием большей частью студнеобразных нерастворимых продуктов. Полное отверждение полученных олигоэфиров наблюдается в присутствии каталитических количеств солей металлов. Так, α,ω -дипропаргил (*бис*-1,4-бутиленгликоль)-*о*-фталат легко полимеризуется с помощью PdCl_2 (1 вес. %; 150—170°) с образованием прозрачного, нерастворимого и неплавкого блока темно-коричневого цвета.

По данным ИК спектров, в отвержденном полимере присутствует полисопряженная система двойных связей (1620 см^{-1}). Спектр ЭПР полимера представляет собой синглет с g фактором, близким к значению для свободного электрона ($g \approx 2,0$), интенсивностью $I = 5,94 \cdot 10^{17}$ спин/г и шириной $\Delta H = 10,75$ Э.

Олигоэфиры были использованы в качестве сшивающих агентов в процессе радикальной полимеризации. Так, смесь винилацетата и α,ω -дипропаргил (*бис*-1,4-бутиленгликоль)-*о*-фталата, взятая в весовом соотношении 5:1, способна к радикальной сополимеризации в присутствии 0,5 % (от веса мономерной смеси) перекиси бензоила. При этом образуется эластичная масса, которая в отличие от обычного поливинилацетата не растворяется в органических растворителях и не размягчается при нагревании. Однако в случае стирола олигоэфиры оказывают ингибирующее действие и не вступают с ним в сополимеризацию.

Экспериментальная часть

Исходные гликоли, двухосновные кислоты (ангидриды), а также пропаргильный спирт использовали после соответствующей очистки.

ИК спектры олигомеров снимали на спектрометре UR-10 в чистом виде, а для отвержденных образцов в виде таблеток с КВг. Молекулярные массы олигомеров определяли с помощью эбулиографа ЭП-68; растворитель—ацетон.

Спектры ЭПР полимеров снимали на спектрометре E-2 «Varian», эталоном служил дифенилпикрилгидразил.

Синтез олигоэфирпропаргильных эфиров. В колбе, снабженной механической мешалкой и водоотделителем, умеренно кипятили смесь 0,05 моля соответствующего гликоля, 0,1 моля адипиновой кислоты или ангидридов фталевой или малеиновой кислот, 0,11 моля пропаргильного спирта, 0,4 мл конц. серной кислоты (в случае этиленгликоля применяли 4 вес. % *p*-толуолсульфонокислоты) в 25 мл сухого бензола до прекращения выделения воды (5—8 час.). По завершении процесса содержимое колбы нейтрализовали содой, промыли безводным сульфатом маг-

Таблица

Олигоэфирпропаргильные эфиры $\text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{OCORCOOR}'\text{OCORCOOCH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$

R	R'	Название	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Молек. масса		Найдено, %		Вычислено, %	
						най- дено	вычис- лено	C	H	C	H
	$-(\text{CH}_2)_4-$	α, ω -дипропаргил(бис-1,4-бутиленгликоль)фталат	43	1,3590	0,7940	435	462	68,23	5,20	67,53	4,79
$(\text{CH}_2)_4$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	α, ω -дипропаргил(бис-этиленгликоль)адипинат	81	1,4723	1,1401	407	394	60,71	6,65	60,70	6,60
	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	α, ω -дипропаргил(бис-диэтиленгликоль)фталат	80	—	—	483	478	65,61	4,65	65,48	4,64
$-\text{CH}=\text{CH}-$	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	α, ω -дипропаргил(бис-диэтиленгликоль)малеат	80	1,4980	1,1330	358	378	57,48	4,70	57,18	4,79

ния. Олигомеры выделяли отгонкой бензола в вакууме (12 тор) при постепенном повышении температуры до 90°.

Термическую и каталитическую полимеризацию, а также радикальную сополимеризацию полученных олигоэфиров проводили в блоке в стеклянных ампулах в атмосфере разряженного азота.

ԵՌԱԿԻ ԿԱՊԵՐՈՎ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿ ՕԼԻԳՈՄԵՐՆԵՐ

II. ՕԼԻԳՈՒՍԹԵՐՊՐՈՊԱՐԳԻԼ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԲԵՐԼԻՆ,
Լ. Ա. ՀԱԿՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Կոնդենսացիոն տելոմերիզացիայի մեթոդով սինթեզված է օլիգոէսթերների շարք պրոպարգիլ սպիրտի ներկայությամբ, որպես տելոգեն: Ուսումնասիրված են նրանց ֆիզիկո-քիմիական մի քանի հատկությունները:

REACTIVE OLIGOMERS WITH TRIPLE BONDS

II. SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF OLIGOESTERPROPARGYLIC ESTERS

S. G. GRIGORIAN, A. M. ARZUMANIAN, A. A. BERLIN, L. A. HAKOPIAN
and S. G. MATSOYAN

Several oligoesters have been synthesised by a method of condensing telomerization in the presence of propargyl alcohol as the telogen and some of their properties have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Т. В. Королев, Полиэфиракрилаты, Изд. «Наука», М., 1967.
2. С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, А. А. Берлин, Л. А. Акопян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 32, 906, (1979).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.853.3

ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИМИДИНА

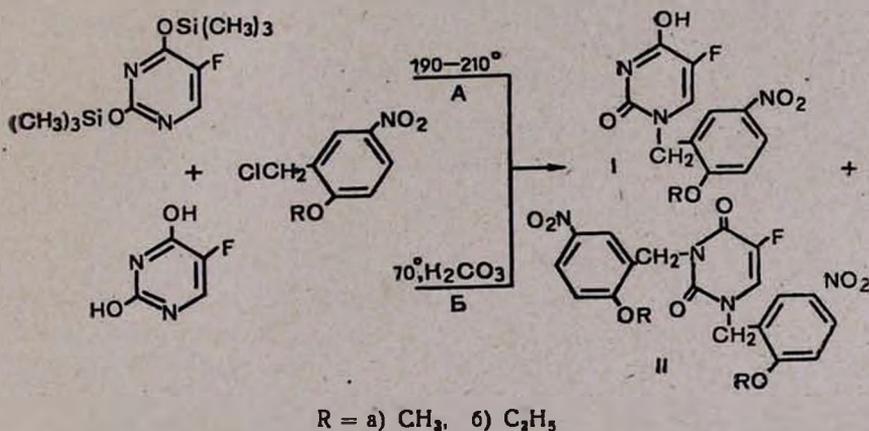
СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
 N-ЗАМЕЩЕННЫХ 5-ФТОРУРАЦИЛОВ

Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН, В. Э. ХАЧАТРЯН и В. С. МИРЗОЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VI 1979

Ранее нами были синтезированы N₁-алкоксибензилзамещенные 5-фторурацилы [1], среди которых были обнаружены соединения, обладающие высокой противоопухолевой активностью. В продолжение этих исследований осуществлен синтез новых производных 5-фторурацила I и II по следующей схеме:



Синтез соединений I и II проведен как сплавлением бис-триметилсилилокси-5-фторурацила [2] с 2-алкокси-5-нитробензилхлоридами [3] при температуре 190—210° (метод А), так и нагреванием 5-фторурацила с соответствующим алкоксибензилхлоридом при температуре 70° в среде диметилсульфоксида в присутствии безводного углекислого калия (метод Б). В обоих случаях образуется смесь моно- и дизамещенного

5-фторурацила (I и II), которая легко разделяется обработкой водным раствором едкого натра (не растворимый в щелочи II отфильтровывают, а I выделяют из маточника подкислением соляной кислотой). Выход I и II как по методу А, так и Б одинаков, однако метод Б является наиболее приемлемым вследствие использования легкодоступных реагентов.

Строение I и II подтверждено данными масс-спектрометрии и элементным анализом (табл.).

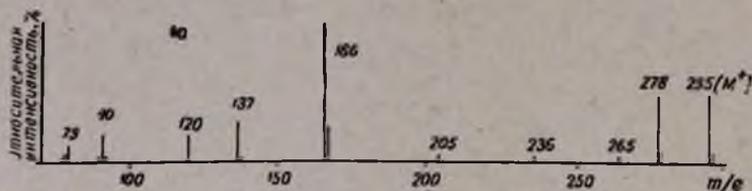


Рис.

На рисунке приведен масс-спектр соединения Ia, в котором пик молекулярного иона имеет среднюю интенсивность. Максимальным является пик с m/e 166, образование которого связано с разрывом N—C пиримидил-бензильной связи с сохранением положительного заряда на алкоксибензильном радикале.

Токсичность и противоопухолевая активность (саркома-45) синтезированных соединений исследованы в секторе радиобиологии МЗ Арм. ССР Папаяном и Охкян по описанному в литературе методу [4]. Соединения I и II обладают значительно более слабой токсичностью по сравнению с 5-фторурацилом, однако они почти не проявляют противоопухолевой активности.

Экспериментальная часть

Масс-спектры сняты на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в ионный источник. Чистота и индивидуальность определена ТСХ на пластинках «Силуфол УУ-254» в системе этилацетат—бензол, 10 : 1; проявление в УФ свете.

*N*₁- и *N*_{1,3}-бис(2-алкокси-5-нитробензил)-5-фторурацилы (I, II). Метод А. Смесь 2,74 г (0,01 моля) бис-триметилсилилокси-5-фторурацила и 0,01 моля соответствующего бензилхлорида нагревают в колбе Клайзена при 190—210° в течение 30 мин. При этом отгоняется около 1 г триметилхлорсилана. К еще горячей смеси добавляют 50 мл 10% водного раствора едкого натра, быстро фильтруют теплый раствор, кристаллы II промывают эфиром и перекристаллизовывают из спирта. Маточник подкисляют соляной кислотой до рН 3—4, выпавшие кристаллы I отфильтровывают, промывают эфиром и перекристаллизовывают из спирта.

Метод Б. Смесь 1,3 г (0,01 моля) 5-фторурацила, 0,01 моля соответствующего бензилхлорида, 1,38 г (0,01 моля) безводного углекислого калия и 15 мл диметилсульфоксида нагревают до 70° в течение 30 мин.

К еще горячей смеси добавляют 50 мл 10% водного раствора едкого натра и проводят обработку аналогично предыдущему методу.

Таблица

N_1 - и $N_{1,3}$ -бис(2-алккси-5-нитробензил)-5-фторурацилы

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	R_f	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
Ia	49	269—270	0,67	48,44	4,39	14,45	48,82	4,41	14,23
Iб	54	212—213	0,71	50,37	4,26	13,90	50,49	3,91	13,59
IIa	25	206—207	0,81	54,21	3,92	12,59	54,42	3,88	12,69
IIб	16	198—199	0,84	53,86	4,15	11,21	54,10	4,33	11,47

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. Мелик-Оганджян, Р. Г. Мирзоян, В. Э. Хачатрян, Б. Т. Гарибджанян, Г. М. Степанян, В. М. Охикян, С. А. Папоян, Хим.-фарм. ж., 12, 38 (1978).
2. Англ. пат. № 1080491, [С. А., 68P, 196109 (1968)].
3. P. Quelet, H. Coudanne, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 2445.
4. В. А. Чернов, Методы экспериментальной химиотерапии», М., 1971, стр. 357.