

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳՆԵՐ
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՈՒԹՅԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

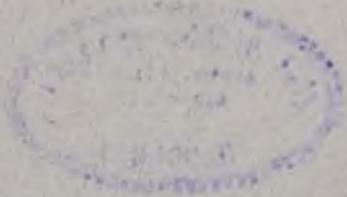
Издаётся с 1947 г.
Выходит 12 раз в год
на русском языке

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ

Ա. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագիր), Ե. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսնիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),
Ա. Հ. Մանրաշյան, Ծ. Գ. Մանվելյան, Հ. Ա. Մառնիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,
Ս. Ա. Տեր-Դանիելյան (գլխ. ծրարագր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадаян (зам. глав. редактора),
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),
М. Г. Манвелян, А. А. Мантян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,
С. А. Тер-Даниелян (ответ. секретарь)



ԸՅԳԵԱՑՈՒՐ և ՖԻԳԻԿԱԿԱՑ ՔԻՄԻԱ

Աբազյան Գ. Վ. — Ածխաջրերում առաջնային ազոտ ազդեկանքի բնույթը . . .	401
Դուրզարյան Ա. Հ., Թերլիմբյան Ժ. Ա., Գրիգորյան Ա. Ս. — Տեղակայման (փոխանակման) սեպտիան կատիոնային համապոլիմերման մոմանակ, α-Մեթիլսաիրոլի համապոլիմերումը մ-Նիտրոբենզալդեհիդի հետ	509

ԱՆՈՐՉԱՑԱԿԱՆ և ԿԱՄԱՐՈՒԹՅԱՆ ՔԻՄԻԱ

Քորոսյան Կ. Ա., Սարկիսով Ռ. Ռ. — Ռնական հանքային հումքերի կառուցվածքային բնութագրերը	514
--	-----

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱ

Սահակյան Տ. Ա., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում, CLIV. Ֆտալիմիդո իուլեր պրոբուհոդ ամոնիումային ազդի հիմնային նեղքումը	517
Ստեփանյան Ա. Ն., Օնանյան Գ. Բ., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնադեցած միացությունների սեպտիաներ, LXXVIII. Ալիլիկիլացեպիլինի ու նրա ածանցյալների սինթեզը և պրոտոտրոպ վերախմբավորումը	522
Դավթյան Ս. Ժ., Ջոբանյան Ժ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնադեցած միացությունների սեպտիաներ, XC. Ցիկլոհեքսենիլացեպիլինի մետաօքսի-, ացետաօքսի- և ամինամերկուրացում-զիմերկուրացումը	527
Դավթյան Վ. Վ., Խաչատրյան Ն. Խ., Կամիջյան Տ. Ա. — Հալոդենալիզոքսի (թիո, ամին)-սիմ-արիտադիներ վերախմբավորում, X. Ացետիլհիդրադինո-սիմ-արիտադիների փոխազումը զիբլորեթանի հետ և ստացված արզասիջների սինթեզը	533
Ավետիսյան Ա. Ա., Ճաննապանյան Ա. Ն., Հակոբյան Զ. Ա., Թավմոսյան Ն. Գ. — Հետազոտություններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում, LXXXVIII. Մի ջանի սեպտիկաված լակտոնների սինթեզը և սեպտիկադրաֆիկ ուսումնասիրությունը	538
Գրիգորյան Ա. Գ., Դանիելյան Վ. Ա., Մացոյան Ս. Գ. — 1-Վինիլ-3-(5)մեթիլպիրազոլի ազդեկալ պոլիմերումը ացետոնի և ջուր-ացետոնային միջավայրում	543
Ղարաջյան Կ. Ն., Լազարյան Հ. Ա., Պոզոսյան Գ. Մ. — Հեքսամեթիլեն-բիս-N,N'-(ակրիլամիդի) նախնական Կ-հառադայթման ազդեցության ուսումնասիրումը ամիդ-էպոքսիդային կոմպոզիցիայի ազդեցության հատկությունների վրա	546

ԿԱՐԵ ԽԱՊՈՐԳՈՒՄՆԵՐ

Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Օգանեզով Ա. Ս., Դանելյան Մ. Տ. — Անարանիլաթթվի հիդրոքսիլոքսի փոխազդեցությունը ոչ սիմետրիկ օքսիդանների հետ	550
---	-----

ՆՏԱՄԱԿՆԵՐ ԽԱՐԱԳՐՈՒՅՈՒՄՆԵՐ

Կարապետյան Զ. Ք., Դանելյան Մ. Տ. — 2-Ալիլ-3-ցիան-4-բուտանոլիդի համապոլիմերումը վինիլային մոնոմերների հետ	553
--	-----

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр

Общая и физическая химия

<i>Абабян Г. В.</i> — Природа первичных свободных радикалов в углеводах . . .	491
<i>Дургарян А. А., Терлемезян Ж. Н., Григорян А. С.</i> — Реакция замещения (обмена) при катионной сополимеризации. Соплимеризация α -метилстирола с <i>m</i> -нитробензальдегидом	509

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Торосян К. А., Саркисов Р. Р.</i> — Текстурные характеристики природного минерального сырья	514
--	-----

Органическая химия

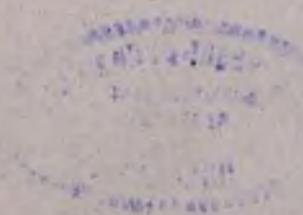
<i>Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CLIV. Щелочное расщепление аммониевых солей, содержащих фталимидо группу	517
<i>Степанян А. Н., Оганян Г. Б., Бадаян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. LXXVIII. Синтез и прототропная изомеризация аллиламинацетиленов и его производных	522
<i>Давтян С. Ж., Чобанян Ж. А., Бадаян Ш. О.</i> — Реакции непредельных соединений. XC. Метокси-, ацетокси- и аминомеркурирование-демеркурирование циклогексенлацетиленов	527
<i>Довлатян В. В., Хачатрян Н. Х., Гомкян Т. А.</i> — Перегруппировки в ряду галогеналкокси(тио, амино)- <i>с.и.м.м.</i> -триазинов. X. Взаимодействие ацилгидразино- <i>с.и.м.м.</i> -триазинов с дихлорэтаном и внутримолекулярная циклизация полученных продуктов	534
<i>Аветисян А. А., Джанджапанян А. Н., Акопян Э. А., Товмасын Н. Г.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов, LXXVIII. Синтез и рентгенографическое изучение некоторых замещенных лактонов	538
<i>Гзырян А. Г., Даниелян В. А., Мацоян С. Г.</i> — Радиальная сополимеризация 1-винил-3(5)-метилпиразола в ацетоне и водноацетоновой среде	543
<i>Караджян К. Н., Казарян Г. А., Гогосян Г. М.</i> — Изучение влияния предварительного γ -облучения гексаметилен- <i>бис-N',N'</i> -(акриламид) на адгезионные свойства эпоксиамидных композиций	550

Краткие сообщения

<i>Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Оганезов А. С., Дангян М. Т.</i> — Взаимодействие гидрохлорида антрахиноновой кислоты с несимметричными оксиранами	546
---	-----

Письма в редакцию

<i>Карапетян Э. Т., Дангян М. Т.</i> — Соплимеризация 2-аллил-2-циан-4-бутанолида с виниловыми мономерами	552
---	-----



CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Abagian G. V.*—The Nature of Primary Free Radicals in Carbohydrates . . . 491
Durgartan A. A., Terlemeztan Zh. N., Grigorian A. S.—The Substitution (Exchange) Reaction during the Cationic Copolymerization. The Copolymerization of α -Methylstyrene with *m*-Nitrobenzaldehyde 509

Inorganic and Analytical Chemistry

- Torosian K. A., Sarkissov R. R.*—The Structural Characteristics of Natural Mineral Raw Materials 514

Organic Chemistry

- Saakian T. A., Gyulnazartan A. Kh., Babayan A. T.*—Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CLIV. The Basic Cleavage of Ammonium Salts Containing a Phthallimido Group 517
Stepanian A. N., Oganian G. B., Badanlan Sh. O.—Reactions of Unsaturated Compounds. LXXVIII. Synthesis and Prototropic Rearrangement of Allylvinylacetylene and its Derivatives 522
Davtian S. Zh., Chobanian Zh. A., Badanlan Sh. O.—Reactions of Unsaturated Compounds. XC. Alkoxy Acetoxy and Aminomercurization and Demercurization of Cyclohexenylacetylene 527
Dovlatian V. V., Khachatryan N. Kh., Gomktsian T. A.—Rearrangement of Halogenalkoxy(thio, amino)-s-triazines. X. The Interaction of Acetylhydrazino- α -triazines with Dichloroethane and Cyclization of the Products thus Obtained 534
Avetisyan A. A., Janjapanian A. N., Akopian Z. A., Tovmassian N. G.—Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. LXXVIII. Synthesis and Roentgenographical Studies of Some Substituted Lactones 538
Gzirtan A. G., Danteljan V. A., Matsoyan S. G.—The Radical Polymerization of 1-Vinyl-3(5)-methylpyrrole in Acetone and Acetone-Water Mixtures 543
Karajian K. N., Kazarian G. A., Pogossian G. M.—Investigation of the Preliminary Effect of γ -Irradiation of Hexamethyl-*bis* N',N'-(Acrylamide) on the Adhesive Properties of Epoxy-Amide Compositions 546

Short Communications

- Mesropian E. G., Ambartsumian G. B., Oganezov A. S., Dangian M. T.*—The Interaction of Chlorohydrate of Antranilic Acid with Non-Symmetric Oxirans 550

Letters to the Editor

- Karapetian Z. T., Dangian M. T.*—Copolymerization of 2-Allyl-2-cyan-4-butanolide 552



ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196 : 547.458 : 53.082.7

ПРИРОДА ПЕРВИЧНЫХ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В УГЛЕВОДАХ

Г. В. АБАГЯН

Институт физических исследований АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 4 III 1981

В в е д е н и е

Изучению химических превращений углеводов, протекающих под действием γ -излучения, посвящено большое число исследований. Промежуточными, активными продуктами этих превращений являются свободные радикалы. Особого внимания заслуживают радикалы, образующиеся в результате первичного акта воздействия, т. е. одним из основных путей изучения механизма превращений углеводов является исследование начальных стадий воздействий. Этим и диктуется повышенный интерес к исследованию структуры и свойств первичных свободных радикалов в углеводах. Имеющийся экспериментальный материал по исследованию природы первичных свободных радикалов в углеводах, возникающих при γ -облучении, методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) до настоящего времени не обобщен. Частично это сделано в книге Кочеткова и др. [1], в которой, главным образом, рассмотрены работы, относящиеся к γ -облучению водных растворов углеводов.

В обзоре проанализирован накопленный экспериментальный материал по исследованию первичных свободных радикалов в углеводах, структурой и свойствами которых определяются направления их дальнейших превращений, приводящих к окончательному результату воздействия γ -облучения на углеводы.

Основные исследования строения и свойств первичных свободных радикалов выполнены методом ЭПР. Возможны два способа нахождения места первичного поражения молекулы. В одном (твердая фаза)— это регистрация спектров ЭПР свободных радикалов при возможно низкой температуре, когда заторможены вторичные свободнорадикальные реакции, в другом— работа с разбавленными замороженными растворами, в которых вероятность вторичных межмолекулярных взаимодействий также значительно уменьшена. Рассмотрим в отдельности оба эти способа, учитывая, что большинство работ выполнено при температуре кипения азота или немного выше в области 80—110°К. Данных о свободно-радикальных состояниях в углеводах при более низкой температуре в литературе нет.

I. Радиолиз твердых углеводов

1. Монокристаллы

Анализ спектров ЭПР γ -облученных монокристаллов дает возможность получить максимальную информацию о структуре свободных радикалов, образующихся при радиолизе, т. к. благодаря существованию различной угловой зависимости величины сверхтонкого расщепления от направления между внешним магнитным полем и главными кристаллографическими осями для α - и β -протонов можно оценить их вклад в сверхтонкую структуру (СТС) спектра ЭПР.

Величина расщепления на α -протоне $A(H_\alpha)$ зависит от угла между направлением внешнего магнитного поля и главными кристаллографическими осями [2—4]. Поэтому для однозначной интерпретации спектра ЭПР монокристаллов необходимо знать пространственную симметрию элементарной ячейки монокристалла, число молекул, содержащихся в ней, их пространственное расположение, что не всегда удается определить для органических молекулярных монокристаллов. Более того, локализация неспаренного электрона на молекулах, отличающихся различным пространственным расположением в элементарной ячейке монокристалла, значительно усложняет характер наблюдаемой анизотропии СТС расщепления и, как следствие, однозначную идентификацию наблюдаемых спектров ЭПР. Следует также учесть трудности, обусловленные выращиванием самих монокристаллов (малые размеры, гигроскопичность, хрупкость) и определениями их кристаллографических и магнитных осей. Если учесть то обстоятельство, что при облучении монокристаллов возникает более чем один тип парамагнитных центров, то становятся яснее трудности экспериментального исследования монокристаллов, чем и объясняется сравнительно небольшое число работ в этой области.

Величина расщепления на β -протоне в монокристаллах изотропна, т. е. не зависит от угла между направлением внешнего магнитного поля и кристаллографическими осями. Она определяется конформацией самого радикала — величиной угла поворота по C_α -- C_β связи. Согласно [5], $A(H_\beta) = B_0 + Q_\beta \cos^2 \theta \cdot \rho_\alpha$, где B_0 — относительно малая величина, учитывающая колебания β -протонов (остаточные движения) в кристаллической решетке относительно узла p_z -орбитали (в случае поликристаллов им можно пренебречь); ρ_α — плотность неспаренного электрона на α -атоме углерода; Q — постоянная, равная для алкилзамещенных 58,6 [6, 7]; θ — угол между осью $2p_z$ -орбитали неспаренного электрона и проекцией связи C_β — H на плоскость, перпендикулярную C_α — C_β связи (рис. 1). Таким образом, из величины изотропного расщепления с учетом числа компонент СТС можно определить величину двугранного угла θ [8].

К настоящему времени зарегистрированы спектры ЭПР в монокристаллах моносахаридов: фруктозы, сорбозы [9], 2-дезоксорибозы [10], дезоксирибозы в дезоксиаденозине [11]; моносахаридов с замещенными гидроксильными группами: метил-D-глюкозида, D-глюкозамин HCl, ди-

ацетона сорбозы, глюкуроиллактона [12]; дисахаридов: лактозы [12], трегалозы [13]. Наибольшее число работ посвящено исследованию сахарозы [12—16]. Спектральные характеристики радикалов, идентифицированных в γ -облученных при 77°K монокристаллах, по данным различных авторов, суммированы в табл. 1.

В спектрах ЭПР монокристаллов, облученных при 77°K, α -протон не проявляется. Это подтверждается анализом угловой зависимости величины расщепления СТС от направления между внешним магнитным полем и главными кристаллографическими осями. Образующиеся свободные радикалы, в основном, π -электронные (т. е. неспаренный электрон локализован на $2p_z$ -орбитали атома углерода), и, вероятно, возникают в результате разрыва С—Н связей. Продуктов разрыва О—Н и С—С связей не обнаружено.

При облучении монокристаллов лактозы, трегалозы и сахарозы при 77°K образуются радикалы двух типов. Наиболее вероятное место локализации неспаренного электрона в радикале, соответствующего дублетному спектру ЭПР— C_1 атом углерода. Величина расщепления на β -протоне в этом случае меняется от 18 до 31 Гс для различных соединений (табл. 1), что, очевидно, обусловлено различиями в конформациях радикалов—разные углы θ в зависимости от типа соединения. Спектры из трех и четырех компонент СТС (сахароза), вероятно, соответствуют структуре радикала с локализацией неспаренного электрона у C_3 на фрагменте

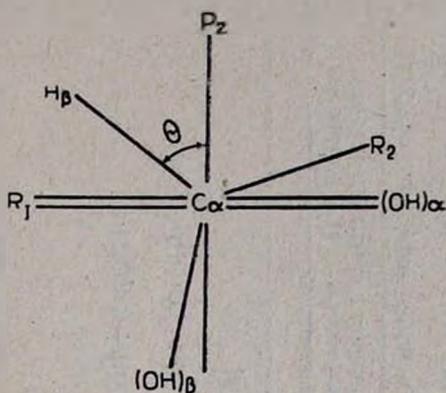
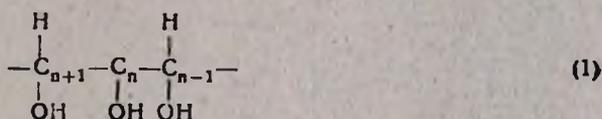


Рис. 1. Проекция связей в радикале $R_1C_\alpha(OH)_\alpha-R_2C_\beta H(OH)_\beta$ на плоскость, перпендикулярную $C_\alpha-C_\beta$ связи.



В одном случае (лактоза, трегалоза) неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными (одинаковые углы θ), а в сахарозе с неэквивалентными (разные θ) β -протонами.

2. Поликристаллы

При γ -облучении углеводов, как правило, образуется несколько типов свободных радикалов, и спектры ЭПР состоят из суммы нескольких сигналов с близкими значениями g -факторов. Форма спектра ЭПР некоторых моносахаридов [17, 18] зависит от интегральной дозы облучения. С увеличением мощности сверхвысокой частоты (СВЧ) наблюдали также насыщение малоинтенсивных спутанных компонент в спектре [19, 20] (ухудшающие разрешение СТС), однако к настоящему времени эти явления детально не проанализированы.

Характеристики спектров ЭПР радикалов в углеводах (твердых), после γ -облучения при 77°K

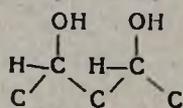
Соединение	Число компонент СТС	Соотношение интенсивностей линий	Расщепление ΔH , Гс	Постулируемая структура радикала (по данным авторов). Примечания	Литература
1	2	3	4	5	5
М о н о к р и с т а л л ы					
Сахароза	2	1:1	28	—CH(OH)—C ₂ (OH)—CH(OH)—	
	4	1:1:1:1	$\Delta H_1=15$ $\Delta H_2=28$		
Гидрат лактозы	2	1:1	25	—CH(OH)—C ₂ (OH)—CH(OH)—	12
	3	1:2:1	25		
Метил-D-глюкозид	2	1:1	31		
	3	1:2:1			
Трегалоза	3	1:2:1	32	—CH(OH)—C ₂ (OH)—CH(OH)—	13
Фруктоза	2	1:1	18		9
Сорбоза					
П о л и к р и с т а л л ы					
α -D-ксилоза	2	1:1	25 ÷ 28	—CH(OH)—C ₁ (OH)O—	22, 21
β -D-рибоза					
α -D-глюкоза	3	1:2:1	32 ÷ 35	—CH(OH)—C _n (OH)—CH(OH)— $n=2$ или 3	
β -D-манноза					
α -D-галактоза	2	1:1	25 ÷ 28	—CH(OH)—C ₁ (OH)O—	
β -L-арабиноза	2	1:1	38	—CH(OH)—C ₁ (OH)—O у C ₄ , взаимодействие с тремя β -протонами	22, 21
	4	1:3:3:1	18		
α -Мальтоза	2	1:1	10	—CH(OH)—C ₁ (OH)—O—, Дублет переходит в синглет даже при 77°K	27
	1		10,5		
Глюкоза	2	1:1	22 ÷ 23	—CH(OH)—C ₁ (OH)—O— у C ₄ , C ₅ , C ₆ или разрыв C—OH у C ₃ разрыв RO—H	20
	3	1:2:1	28		
	1		20		

1	2	2	4	5	6
Арабит	2	1:1	25	у C ₃ или C ₄ (разрыв C—H)	
Маннит					
Ксилит	6 д. т	1:2:1 т	$\Delta H_1 = 38$ $\Delta H_2 = 12$	у атома углерода соседнего с концевым группами	22, 24
Дульцит					
Рибит	4	1:1:1:1	$\Delta H_1 = 32$ (32) $\Delta H_2 = 12$	у C ₃ (разрыв C—H)	
Сорбит	2	1:1	25	разрыв C ₄ —H (плоская половина)	
	3	1:2:1	22	разрыв C ₃ —H (скрученная половина)	
П о л и с а х а р и д ы					
Целлюлоза (хлопковая)	2	1:1	26	у C ₁ (разрыв C—H)	
	3	1:2:1	30	у C ₂ , C ₃ или C ₄ (разрыв C—H)	33
Гидратцеллюлоза (целлофан)	1			интенсивность синглета мала	
Целлюлоза (хлопковая)	4		19	возможно у C ₃ , облучали в вакууме — 10 ⁻⁶ тор;	31, 34
	1				
	2	ассиметр.	130	радикал алкоксильного типа $\text{>C}-\dot{\text{O}}$	
				$\dot{\text{C}}\text{HO}$ — формильный радикал	
Крахмал	4	1:3:3:1	19	у C ₅ ; форма спектра от дозы облучения не зависит	49
	2	1:1	16		
	1		10		
Декстран	2	1:1	18	разрыв C—OH, и O—H в соседней гидроксильной	20
Полиглюкин	3	1:2:1	28	группе с выделением H ₂ O	
	3	1:2:1	17	у C ₄ , C ₅ , или C ₆ (разрыв C—H)	
				у C ₃ (разрыв C—OH)	
ТАЦ	2	1:1	27	у C ₁ (разрыв C—H)	34
ДАЦ	3	1:2:1	25	у C ₂ , C ₃ , или C ₄ (разрыв C—H)	
ТАЦ	2	1:1	23		36
ДАЦ	3	1:2:1	19		
	1				
ТАЦ	4	1:3:3:1	23	CН ₃ , остальные линии не идентифицированы	37

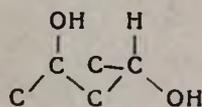
Согласно [20—27], природа образующихся при 77°K свободных радикалов в обезвоженных моно-, дисахарах и их модельных соединениях имеет много общего: в основном, преобладают радикалы, которым соответствует спектр ЭПР, состоящий из двух и трех компонент СТС. Дублетный спектр ЭПР с $\Delta H = 22 \div 28$ Гс в моно- и дисахаридах большинство авторов [20—24] относит к радикалу, возникающему в результате разрыва С-Н связи у C_1 , ослабленной за счет оттягивания электронной плотности на циклический и гидроксильный атомы кислорода. Одним из подтверждений этого является, очевидно, появление дублетного спектра ЭПР во всех исследованных моно- и дисахарах, независимо от α - и β -форм. Это подтверждают и наши данные.

При локализации свободной валентности на центральных атомах углерода, т. е. для фрагментов (1) $n=2, 3, 4$, форма спектра ЭПР определяется конформацией соответствующего участка молекулы. Действительно, ожидаемая СТС для рассматриваемых фрагментов зависит от вклада каждого β -протона (в зависимости от значений θ_{β_1} и θ_{β_2}) в общую величину расщепления. Она может меняться от дублетной СТС, когда θ_{β_1} или θ_{β_2} равно 90° и вклад одного из протонов в расщепление соответственно равен 0, до квадруплетной, в случае, когда $\theta_{\beta_1} \neq \theta_{\beta_2} \neq 90^\circ$ (взаимодействие с неэквивалентными β -протонами). В частности, когда $\theta_{\beta_1} = \theta_{\beta_2} \neq 90^\circ$ (взаимодействие с эквивалентными β -протонами) спектр ЭПР соответствует триpletу с соотношением интенсивностей 1:2:1.

При образовании первичных свободных радикалов СТС спектра ЭПР существенно зависит от конформации углевода, которая, в свою очередь, определяется его стереохимическими особенностями. Так, согласно рентгеноструктурному анализу конформаций в кристаллических структурах альдоз (линейная конфигурация молекул) [29], в случае, когда конфигурации у чередующихся атомов углерода различны, углеродная цепь образует вытянутый плоский зигзаг, и наоборот, когда они одинаковы, углеродная цепь окружена вокруг С-С связей, в результате пространственного взаимодействия гидроксильных у чередующихся асимметрических атомов углерода.



плоская цепь



изогнутая цепь

Согласно [22—24], такое взаимодействие приводит к ослаблению С-Н связей у атомов, расположенных между чередующимися асимметрическими атомами углерода с одинаковой конфигурацией, вследствие чего разрыв С-Н связей в этих положениях облегчен.

В спектре ЭПР γ -облученных при 77°K дисахаров дополнительно регистрируется одиночная линия шириной $\Delta H = 10$ Гс. Согласно [27], синглетный спектр ЭПР, наблюдаемый при 77°K, в безводной мальтозе вторичный, т. к. он образуется в результате превращения спектра, соответствующего дублету. Переход этот имеет место даже при 77°K и

описывается уравнением реакции первого порядка. Возможно, переход этот есть результат перестройки конформации молекулы, радикала или же процесса, приводящего к разрыву глюкозидной связи. Следует отметить, что работ по γ -облучению дисахаридов при 77°К мало, данных же по однозначной идентификации радикала, соответствующего синглетному спектру ЭПР, в литературе не имеется.

Таким образом, при низкотемпературном радиолизе моносахаридов и полиолов свободные радикалы образуются преимущественно в результате разрыва С-Н связей у центральных атомов углерода. Различия в спектрах ЭПР обусловлены различиями конформации участка углеродной цепи, на которой локализована свободная валентность.

3. Полисахариды

Неомотря на особый интерес к исследованию природы свободных радикалов, возникающих при взаимодействии проникающего излучения с полисахаридами: целлюлозой и ее различными модификациями [30—45], а также крахмалом и декстранами [20, 45—49], к сожалению, определенной точки зрения относительно структуры исходных радикалов не имеется.

При сопоставлении спектров ЭПР γ -облученных при низких температурах, обезвоженных, сухих образцов целлюлоз различной степени кристалличности и модификаций—гидратная, мерсеризованная, рекристаллизованная и т. д.; различного происхождения—природная, рами, фильтровальная бумага, хлопковый пух и т. д., можно утверждать, что форма спектра ЭПР γ -облученных целлюлоз, в основном, определяется химическим строением макромолекул. Степень кристалличности, различные модификации и происхождение целлюлозы очень мало влияют на форму линий спектров ЭПР или вообще не оказывают заметного влияния. Это подтверждается всей совокупностью экспериментальных данных [30—34, 38—40, 44]. Наблюдаемые небольшие различия в спектрах ЭПР вызваны техникой приготовления образцов (обработка кислотами, щелочами). Так, например, иногда перед облучением проводят размельчение образца [44], хотя известно, что механические воздействия на полимеры (биополимеры) [50], даже простое растирание их в ступке [51], сопровождается образованием свободных радикалов.

Существенно влияет на форму линий спектра ЭПР облученных при 77°К целлюлоз вода. Даже незначительное ее содержание (кристаллизационная, адсорбированная) приводит к проявлению в спектре ЭПР линий, соответствующих продуктам радиолиза воды (OH , e^- , H^\cdot).

Различия в насыщении отдельных линий спектра ЭПР в зависимости от мощности СВЧ, а также данные по термоотжигу облученных образцов, свидетельствуют об образовании более чем одного типа свободных радикалов при 77°К. К настоящему времени из сложного спектра ЭПР, наблюдаемого при γ -облучении сухой целлюлозы, выделены линии дублета с $\Delta H=26$, триплета с $\Delta H=30$ [33] и асимметричного дублета с $\Delta H=130$ Гс. Дублет и триплет по своим параметрам (табл. 1) близки к спектрам, наблюдаемым при облучении моносахаридов и их, вероятно, следует отнести к радикалам с локализацией неспаренного электрона

ча мономерном звене полисахаридов. Линии асимметричного дублета, согласно [31, 34, 36], обусловлены формильным радикалом НСО [52]. В сложных спектрах ЭПР облученных при 77°К производных целлюлозы: диацетилцеллюлозы (ДАЦ), триацетилцеллюлозы (ТАЦ) и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ)—выделены триплет с $\Delta H=25$ и дублет с $\Delta H=23\div 27$ Гс, которые, вероятно, соответствуют радикалам с локализацией неспаренного электрона на мономерном звене. При облучении ТАЦ идентифицирован также спектр ЭПР метильных радикалов [37], возникающий, вероятно, в результате отрыва ацетатных групп.

Следующую группу исследованных полисахаридов составляют крахмал и декстран. Как и в рассмотренных нами углеводах форма линий в спектре ЭПР γ -облученных крахмала [38, 45, 47, 49] и декстрана [20, 35] также не зависит от типа и происхождения образца. Во всех исследуемых образцах наблюдаются спектры с плохо разрешенной СТС, соответствующие сумме сигналов от нескольких типов свободных радикалов. К настоящему времени в спектрах ЭПР сухих образцов крахмала и декстрана однозначно выделены линии, соответствующие дублету с $\Delta H=15-18$ Гс [20, 35, 49], а в крахмале [49]—также линии квадруплета с $\Delta H=19$ и синглета с $\Delta H=10$ Гс. Сигнал ЭПР из четырех компонент СТС соответствует, вероятно, радикалам со свободной валентностью у 5 атома углерода мономерного звена. Такие радикалы могут возникать либо в результате отрыва атома водорода, либо при разрыве С-О связи как внутри, так и между элементарными ячейками.

Таким образом, при облучении обезвоженных образцов полисахаридов, в отличие от моносахаридов, наряду с разрывом С-Н связей не исключена вероятность разрыва С-С и С-О связей, приводящего к отщеплению функциональных групп в целлюлозе ($\text{СН}_2\text{ОН}$, формильный радикал) и его производных ДАЦ, ТАЦ (метильный радикал), к распаду циклического мономерного звена или разрыву гликозидных связей (крахмал, целлюлоза). Являются ли эти радикалы первичными или возникают в результате вторичных свободно-радикальных реакций—однозначно не установлено.

II. Радиолит заморозенных растворов

При низких температурах (77—120°К) исследованы концентрированные (0,5—5 М) растворы моно-, ди- и полисахаридов [53—65], причем число исследованных углеводов, в частности полисахаридов, ограничено трудной растворимостью их в воде, а также сложностью подбора нейтральных по ЭПР растворителей.

В отличие от радиолит обезвоженных образцов, при облучении растворов наблюдается суммарный эффект: прямого воздействия—обусловленного непосредственным воздействием облучения на растворенные углеводы, и косвенного—посредством взаимодействия продуктов радиолит воды с растворенными углеводами. На радиационные выходы продуктов радиолит воды существенно влияют концентрация раствора, число ловушек, тип растворенного сахара, которым определяется концентрация водородных связей, тип растворителя, температура

[53—65]. Рассмотрим влияние всех этих факторов на образование, стабилизацию и реакционноспособность $e_{ст}^-$, OH и H.

1. Гидратированный электрон

Согласно [66—68], при радиолизе водных растворов электрон стабилизируется в тетраэдре из четырех молекул воды, диполи которых ориентированы так, что образуют глубокую потенциальную яму, причем матрицы, состоящие из случайно ориентированных молекул растворителя и растворенного вещества (стекла), образуют сравнительно большое число тетраэдров, способных стабилизировать электрон, в то время как в упорядоченных матрицах число ловушек гораздо меньше. Соответственно радиационные выходы $e_{ст}^-$ в поликристаллическом льду (концентрация дисахарида $3 \cdot 10^{-1}$ М [54]) равны $G = 0,002 \div 0,005$, [58]) матрица разупорядочивается и выходы линейно растут $G = 1 \div 1,8$ с ростом концентрации углевода (концентрация моносахарида ~ 4 М [54, 60, 61]).

Исследования оптических и ЭПР характеристик $e_{ст}^-$ в облученных водных растворах моносахаридов при 77°K [25, 57—61, 69] показали, что ширина линии спектра ЭПР $e_{ст}^-$ не зависит от типа и концентрации сахара [57—60] и равна $\Delta H = 12 \div 14$ в H_2O и $\Delta H = 5 \div 6$ Гс в D_2O [70, 71]. Эти значения совпадают с соответствующими характеристиками гидратированного электрона в щелочных льдах. В растворах сахаров, как и в щелочных растворах, наблюдали образование диамагнитных электронных пар (диэлектронов) [58]. Таким образом, по характеру стабилизации электронов растворы сахаров следует отнести к щелочным растворам.

Одним из экспериментальных приемов, используемых при расшифровке спектров ЭПР водных растворов, являются термо- и фотоотжиг, которые также используются для охарактеризования реакционноспособности продуктов радиолиза воды. При термо- (150 — 160°K) и фотоотжиге (77°K) стабилизированный при 77°K электрон исчезает, не внося существенного вклада в образование углеводных радикалов. Так, при γ -облучении (77°K) увлажненных образцов природной целлюлозы (две весовые части воды) [33] в спектре ЭПР наблюдается линия $e_{ст}^-$, исчезающая при 173°K . Однако их гибель не сопровождается существенным изменением формы и интенсивности линий в спектре. Таким образом, вклад гидратированных электронов в первичное радиационное поражение углеводов незначителен. Данная точка зрения подтверждается также при облучении водных растворов углеводов при 300°K . Подобно растворам простых спиртов углеводы не реакционны по отношению к $e_{ст}^-$, и константа скорости их реакции с $e_{ст}^-$ при 300°K $K < 10^6$ л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ [72, 73], в то время как при радиолизе растворов глюкозидов, согласно [62, 74—81], не исключено участие гидратированного электрона непосредственно в первичной стадии радиолиза, приводя к образованию отрицательно заряженного молекулярного иона.

2. Гидроксильный радикал

Зависимость радиационного выхода радикалов ОН от концентрации растворенного вещества прямо противоположна поведению $e_{ст}^-$. Так, при переходе от поликристаллических образцов (концентрация 10^{-1} М) к «стеклам» (концентрация 1 М и выше) радиационные выходы ОН падают, и при концентрациях больше 3 М в спектре ЭПР линий радикалов ОН не наблюдается [55, 58]. Согласно [25, 55, 57], в случае облучения «стекла», (77°К) имеет место более полное взаимодействие ОН с молекулами растворенного вещества. Однако это предположение нуждается в дополнительных экспериментальных подтверждениях.

Облучение в атмосфере N_2O , согласно реакции $e_{ст}^- + N_2O \rightarrow N_2 + \cdot OH + OH^-$, приводит к удвоению радиационных выходов ОН радикалов [72, 82, 83]. При повышении температуры до 100—110°К радикалы ОН приобретают подвижность: частично рекомбинируют с образованием H_2O_2 , частично реагируют с растворенным углеводом $RH + OH \rightarrow R\cdot + H_2O$, приводя к образованию углеводных радикалов. В водных растворах рибозы из общего числа ОН радикалов, образующихся при 77°К, по этой реакции превращается примерно 10—15% радикалов ОН [63]. Однако, вследствие перекрывания спектров ЭПР от радикалов ОН с углеводными (близкие значения g -факторов), количественные оценки вклада ОН в образование углеводных радикалов, по данным ЭПР, довольно затруднительны. Поэтому используют косвенные данные, полученные при облучении жидких растворов углеводов при 300°К: с акцепторами радикалов, при вариации концентрации, температуры, а также из кинетических измерений констант скоростей взаимодействия ОН с углеводами [65, 83, 72, 73, 82].

Таким образом, на основании данных [72, 73, 82—84] можно утверждать, что при концентрациях раствора 10^{-3} М и ниже деградация углеводов, главным образом, обусловлена радикалами ОН. При концентрациях 1 М и выше однозначных данных, свидетельствующих о непосредственном вкладе ОН в радиационное поражение углеводов, не имеется, и относительно их вклада в образование углеводных радикалов можно делать лишь вероятностные предположения [56, 64].

3. Атомы водорода

Атомы водорода при 77°К в водных растворах углеводов не стабилизируются. Данных по облучению этих растворов при 4°К не имеется. Согласно косвенным данным, полученным при радиолизе жидких растворов углеводов, константа скорости взаимодействия атомов водорода с углеводами при 300°К равна $\sim 3,5 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [82].

Однако известно, что атомы водорода с измеримой скоростью реагируют с углеводами в твердой фазе при 100—120°К [28]. Согласно [93, 94], для реакции передачи атома водорода $RH + H \rightarrow R\cdot + H_2$ зависимость константы скорости от температуры не подчиняется закону Аррениуса и наблюдаемый аномально большой изотопный эффект объясняется туннельным механизмом этого процесса. В то же время этот путь является одним из «чистых» химических методов инициирования радика-

лов в углеводах. Аналогичные спектры ЭПР, более интенсивные с хорошо разрешенной СТС, были получены с использованием другого метода [95, 96] инициирования—взаимодействием атомов водорода с углеводами в замороженных (77°K) растворах H_2SO_4 [28, 87—92].

Описанными методами были исследованы *D*-декстроза, α -галактоза, *L*-манноза, α -метилглюкозид, *D*-фруктоза, сахароза, мальтоза, лактоза, целлобиоза, трегалоза [28, 87—92]. При 110°K в моно- и дисахарах были идентифицированы радикалы со спектральными характеристиками, которые можно причислить к разряду первичных (табл. 2). Было показано [28, 89], что дублет с $\Delta H = 22 \div 24$ Гс может соответствовать радикалам с локализацией свободной валентности на атомах углерода C_1 , C_1' , C_2 ; триплет с $\Delta H = 32$ Гс—локализация неспаренного электрона у C_5 , причем вклад в СТС спектра вносит, вероятнее всего, один протон у C_4 и один из протонов метиленовой группы у C_6 . Не исключена вероятность локализации неспаренного электрона также на центральном атоме углерода C_3 ; дублет с $\Delta H = 18$ Гс следует отнести к радикалу с неспаренным электроном у C_6 или C_1 .

Таким образом, при взаимодействии атомов водорода с моно- и дисахаридами в первую очередь образуются радикалы с неспаренным электроном на атомах углерода, расположенных у атома кислорода пиранозного кольца. Это—атомы C_1 и C_5 в декстрозе, маннозе и галактозе и атом C_6 во фруктозе.

4. ЭПР углеводных радикалов

Спектр ЭПР после термоотжига (160—170°K) облученных при 77°K растворов соответствует только углеводным радикалам. Он сложный, состоит из суммы спектров ЭПР от нескольких типов свободных радикалов и поэтому его не всегда удается однозначно идентифицировать.

Аналогично спектрам облученных обезвоженных поликристаллов [20—22, 27] в спектрах ЭПР облученных водных растворов моно- и дисахаридов [55, 58, 59, 62] можно выделить линии дублета с $\Delta H = 20 \div 25$ Гс и триплета с $\Delta H = 29 \div 32$ Гс (табл. 2). Однако наряду с ними в спектре водных растворов, в отличие от спектров «сухих» образцов, присутствуют дополнительные, неидентифицированные линии. Различия эти, вероятно, можно объяснить как изменениями в конформации самих макромолекул вследствие взаимодействия с растворителем [29], так и присутствием в растворах ациклических α - и β -изомеров. Так, например, в водных растворах полиолов, независимо от конформации исходного кристаллического пентита и гексита, преобладают радикалы с плоской углеродной цепью (влияние растворителя) [56]. Различия могут быть также обусловлены протеканием вторичных свободнорадикальных реакций и, конечно, частичным вкладом продуктов радиолитической воды. В отличие от «сухих» образцов, термоотжиг облученных растворов способствует вторичным реакциям, причем направление их может быть существенно иным, т. к. в случае водных растворов на вторичные реакции влияют как сама матрица, так и активные продукты ее радиолитического распада. Вероятно, вышесказанным можно объяснить наблюдаемые различия в спектрах ЭПР обезвоженных поликристаллов и кристаллогидратов [97, 98].

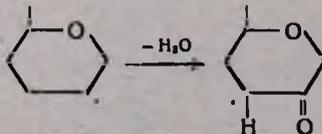
Характеристики спектров ЭПР радикалов, в замороженных растворах углеводов

Таблица 2

Соединение	Концентрация, моль/л	Отжиг, t , °К	СТС	Расщепление ΔH , Гс	Постулируемая структура радикала (по данным авторов). Примечания	Лите- ратура
1	2	3	4	5	6	5
γ -облучение водных растворов при 77°К						
Глюкоза	0,3—4,5					
Сахароза	2	180	д 1:1	20,5—26	разрыв С—Н у C_1	55, 57—59,
α -D-глюкоза						
β -D-манноза						
β -D-рибоза	>3	190	т 1:2:1	29,5—32	разрыв С—Н у центральных атомов С	62
α -D-ксилоза						
α -D-галактоза	<1					
α -D-ксилоза	3	190	т. д	$\Delta H_1=32$ $\Delta H_2=12$	у C_4 с тремя β (один у C_3 , два у C_5)	55
β -L-арабиноза	3	190	д 1:1 квд	38 18	у C_1 у C_4 с тремя $H\beta$ (один у C_3 , два у C_5)	25, 63
Рибоза	0,5—1	140	д 1:1 квд	18 18	в спектре преобладает квадруплет	
Глюкоза						
Арабиноза				18	в спектре глюкозы преобладает дуплет	25
Фруктоза	0,5—1	140	д 1:1 квд	18	в остальных — дублет в интервале 150—190°К дублет переходит в квадруплет	
2-дезоксиглюкоза						
2-дезоксирибоза						
Дульцит	0,5	140	т 1:2:1	22		
Арабит	3,5—4,5	190	д 1:1	23—25	разрыв С—Н у C_3	
Рибит						56
Ксаяит						
Маннит	1	140	д 1:1	23—25	у C_3 или C_4 (разрыв С—Н)	
Сорбит	3,5—4,5	190	т 1:2:1	22	у C_3 или C_4 (разрыв С—Н)	

1	2	3	4	5	6	7
Лактоза	1	77	д 1:1 нечетный спектр	26 $\Delta H_{\text{общ.}} - 55$	в спектре наблюдали линии e_{cr}^- , OH, O ⁻ и дублет от Н (507 Гс)	61
Целлобиоза Генциобиоза Мальтоза	$3,03 \cdot 10^{-1}$	140	д 1:1 квд 1:3:3:1 с	18 18 10	у C ₁ или C ₁ (разрыв С—Н) у C ₄ (разрыв С—О—С и одноэлектронный сдвиг) захват e_{cr}^- молекулой сахара	54
Декстран Полиглюкин			д 1:1 т 1:2:1 кв 1:4: :6:4:1	15 28,5 20	Аллильный радикал $-\text{O}-\text{C}^{\cdot}-\text{C}^{\cdot}-\text{H}$	53

Взаимодействие с атомами водорода в сернокислых растворах

Декстроза Манноза Метилглюкозид	$2 \cdot 10^{-2}$ рН=1,5-4	110 140	д 1:1 т 1:2:1 д 1:1	24 32 14	у C ₁ (разрыв С—Н) у C ₂ или C ₃ (разрыв С—Н)	
D-фруктоза	$2 \cdot 10^{-2}$ рН=1,5-4	110 140	д 1:1 квд 1:1:1:1 д 1:1	18 $\Delta H_1 = 42$ $\Delta H_2 = 18$ 14	у C ₁ или C ₆ (в конформации 1C) у C ₆	28
α -Галактоза	$2 \cdot 10^{-2}$ рН=1,5-4	110 140	д.1:1 д. т т 1:2:1 д 1:1	24 $\Delta H_1 = 40$ $\Delta H_2 = 12$ 32 14	у C ₁ у C ₃ у C ₃	28
Сахароза Лактоза Мальтоза Целлобиоза Трагалоза	$2 \cdot 10^{-2}$ рН=1,5-4	110	д 1:1 д. д 1:1:1:1 с	22 $\Delta H_1 = 48$ $\Delta H_2 = 16$ 10	у C ₁ или C ₁ 	88

Как видно из анализа спектров ЭПР облученных водных растворов углеводов, как и в случае облучения «сухих» образцов, основными идентифицированными первичными радикалами являются радикалы, соответствующие дублетному и триплетному спектрам ЭПР. Таким образом, если отвлечься от качественных различий в спектрах ЭПР «сухих» и водных растворов, обусловленных вторичными эффектами, можно, вероятно, полагать, что природа первичного радиационного поражения в «сухих» и водных растворах углеводов одинакова.

III. Выводы

Предполагая, что первичным актом радиолитического распада углеводов является разрыв С-Н связи, можно с удовлетворительной точностью предсказать ожидаемую СТС спектров ЭПР первичных радикалов. Результаты такого построения для глюкопиранозного кольца в наиболее устойчивой конформации C₁ (составного звена многих ди- и полисахаридов) с локализацией неспаренного электрона последовательно у всех атомов углерода представлены на рис. 2. Константы для α - и β -протонов оценивали по формулам $A(H_\alpha) = p_\alpha \cdot Q_\alpha$, $A(H_\beta) = p_\beta \cdot Q_\beta \cos^2 \theta$, где, согласно [8], $19 < Q_\alpha < 26$ Гс, $Q_\beta = 58,6$.

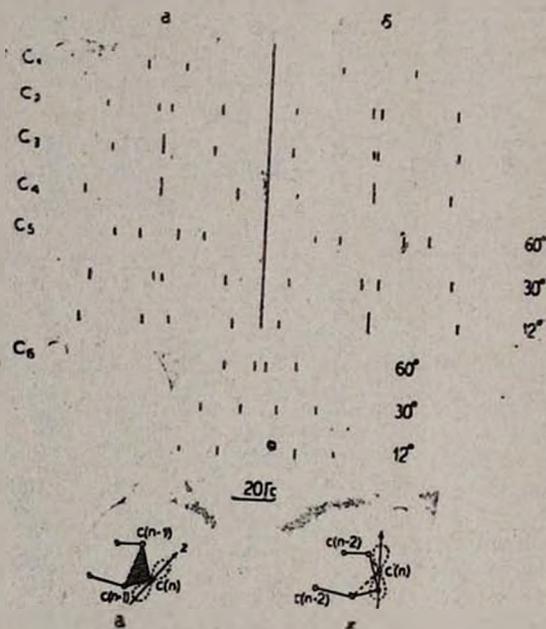


Рис. 2. Ожидаемая СТС спектров ЭПР радикалов, возникающих при разрыве С-Н связей в глюкопиранозном кольце (конформация C₁), последовательно у всех атомов углерода.

Предполагая, что конфигурация глюкопиранозного кольца не меняется при образовании радикала, значения конформационных углов θ (табл. 3) вычисляли из стереохимической модели глюкопиранозного кольца для двух случаев: а) ось $2p_z$ орбитали неспаренного электрона, локализованного у C(n), перпендикулярна плоскости, проходящей че-

рез $C(n-1)$, $C(n)$, $C(n+1)$; и б) ось $2p_z$ перпендикулярна плоскости, проходящей через $C(n\pm 1)$ и $C(n\pm 2)$. В случае локализации неспаренного электрона у C_5 для простоты учтен только вклад одного из двух β -протонов у C_6 . Предполагается, что второй β -протон не вносит вклада в СТС, т. к. в этом случае, ввиду свободы вращения вокруг C_5-C_6 связи, для β -протонов у C_6 угол θ неопределенный. Аналогичная ситуация имеет место при локализации у C_6 —угол θ для β -протона у C_5 может принимать любые значения. В этом случае для наглядности СТС построена для одного из β -протонов при θ , равной 12, 30 и 60°.

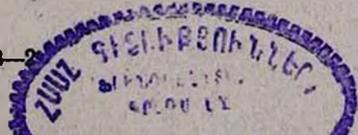
Таблица 3

Значения угла θ (град) при локализации неспаренного электрона у различных атомов углерода глюкопиранозного кольца, в конформации C_1

Место локализации	C_1		C_2		C_3		C_4		C_5
	C_2	C_1	C_3	C_2	C_4	C_3	C_5	C_4	
Атомы C , у которых определяли угол θ									
Вариант а	47°10'	41°31'	32°42'	41°16'	39°48'	25°54'	24°13'	37°42'	
Вариант б	15°32'	21°11'	24°06'	15°32'	10°12'	24°06'	23°41'	10°12'	

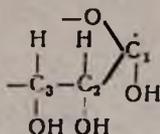
Из анализа этой картины видно, что в случае, когда образуется только один радикал, место локализации свободной валентности методом ЭПР можно установить лишь для C_1 . В остальных случаях прямая трактовка спектров неоднозначна и для расшифровки необходимо использовать другие приемы. В то же время один из наиболее распространенных из них—избирательное дейтерирование по $C-H$ связям, не применим для природных соединений. Анализ монокристаллов и ориентированных образцов также непригоден для β -протонов. Возможно, исследования анизотропии g -фактора в разных диапазонах СВЧ позволят разделить радикалы вблизи кислорода, хотя и в этом случае при наличии α -протонов будет наблюдаться уширение линий, с ухудшением разрешения СТС в спектрах. Для первичных радикалов работа в растворах могла бы дать точные значения констант СТС, но, к сожалению, в жидкой фазе при комнатной температуре первичные радикалы характеризуются слишком малыми временами жизни. Таким образом, из анализа СТС трудно получить однозначную информацию относительно места локализации неспаренного электрона.

Кроме того, в реальных условиях при химическом поражении (H , OH и др.) константы скоростей взаимодействия реагентов с разными $C-H$ связями не сильно отличаются друг от друга, и спектры ЭПР соответствуют сумме нескольких сигналов в разных количествах. Поэтому идентификация мест поражения, оценки соотношения концентраций радикалов R_n ($n=1-6$) для каждого углевода методом ЭПР вряд ли приведет без применения каких-либо новых приемов к удовлетворительным результатам, тем более что для ряда молекул углеводородов структура не всегда точно известна (влияние влаги, твердый раствор, различные конфигурации: циклическая, линейная и т. д.).



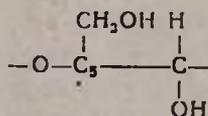
Итак, на основании совокупности экспериментальных данных, полученных к настоящему времени при γ -облучении (77°К) моно- и поликристаллов, бомбардировке атомами водорода сухих препаратов и в реакциях Н в сернокислых растворах [28, 87—92], а также при радиоллизе замороженных водных растворов [25, 55, 57, 58] можно утверждать, что в углеводах в основном идентифицированы два типа первичных радикалов. Первый из них (тип I) характеризуется спектром ЭПР из двух компонент СТС с $\Delta H = 22 \div 28 \text{ Гс}$, второй (тип II) — спектром ЭПР из трех компонент СТС с $\Delta H = 29 \div 34 \text{ Гс}$.

Концентрация радикалов I в глюкозе, как правило, преобладает. Согласно [8, 28, 88], в структуре глюкозы, величина расщепления $A(H) > 18 \text{ Гс}$ может быть обусловлена радикалом, неспаренный электрон которого взаимодействует только с β -протонами. В соответствии с этим для радикала I можно ожидать следующую структуру:



где $\rho_a = 0,66 \div 0,71$ и, согласно [8], из $A(H_\beta) = \rho_a \cdot Q_\beta \cos^2 \theta$ имеем $\theta = 35 \div 43^\circ$. Это значение θ соответствует конформационному углу в моносахаридах, и можно полагать, что в радикале I неспаренный электрон локализован на C_1 [28].

Относительная концентрация радикала II, как правило, меньше, чем радикала I, при облучении сухих препаратов, и соизмерима с I при бомбардировке декстрозы атомами водорода. В радикале II неспаренный электрон взаимодействует с двумя эквивалентными β -протонами. В структуре глюкозы этому случаю может соответствовать локализация неспаренного электрона на фрагментах (I) ($n=2-4$) и



Удовлетворительное соответствие углов θ с реальной конфигурацией циклической молекулы получено при локализации неспаренного электрона у C_3 и C_5 [28].

Помимо радикалов I и II, при γ -облучении обезвоженных образцов замороженных растворов и воздействии атомов водорода в небольших количествах обнаружены и другие типы свободных радикалов, однако идентификация их на фоне результирующего спектра ЭПР затруднительна. Их концентрации в несколько раз меньше содержания радикалов I и II.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов, Радиационная химия углеводов, Изд. «Наука», М., 1978.
2. Н. М. McConnell, J. Strathdee, Mol. Phys., 2, 129 (1959).
3. Н. М. McConnell, R. Robertson, J. Phys. Chem., 61, 1018 (1957).

4. C. Heler, H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960).
5. E. W. Stone, A. H. Maki, J. Chem. Phys., 37, 1326 (1962).
6. H. Fischer, Z. Naturf., 19A, 866 (1964).
7. R. W. Fessenden, R. M. Schuler, J. Chem. Phys., 39, 2147 (1963).
8. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Усп. 38, 593 (1969).
9. H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 966 (1963).
10. J. Hutterman, A. Müller, Rad. Res., 38, 248 (1969).
11. C. Alexander, Jr., C. E. Franklin, J. Chem. Phys., 54, 1909 (1971).
12. H. Ueda, J. Phys. Chem., 67, 2185 (1963).
13. A. Graslund, G. Löfroth, Acta Chem. Scand., 29B, 475 (1975).
14. H. Ueda, Z. Kurl, S. Shida, J. Chem. Phys., 35, 2145 (1961).
15. H. Shields, P. Hamrik, J. Chem. Phys., 37, 202 (1962).
16. G. Lomaglio, Compt. Rend. Acad. Sci., 264A, 1637 (1967).
17. С. И. Гольдин, А. А. Невко, Н. Т. Бондаренко, С. В. Маркевич, В. А. Шарпатый, ДАН СССР, 228, 389 (1976).
18. М. П. Вотинков, М. А. Хенох, Е. А. Кузичева, В. Ф. Евдокимов, В. В. Антуфьев Тр. 11 Всесоюзн. совещ. по рад. химии, Изд. АН СССР, М, 1962, стр. 335.
19. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, Вестн. АН Белорус. ССР, сер. хим., 1970, 47.
20. С. И. Гольдин, В. А. Шарпатый, С. В. Маркевич, ДАН СССР, 201, 133 (1971).
21. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, ДАН СССР, 204, 387 (1972).
22. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 206, 880 (1972).
23. А. С. Климентов, Канд. дисс., ЛТИ, Л., 1973.
24. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 207, 356 (1972).
25. М. Т. Наджимиддинова, В. А. Шарпатый, ДАН СССР, 180, 909 (1968).
26. И. В. Никитин, В. А. Шарпатый, Л. И. Кудряшов, Н. К. Кочетков, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 190, 635 (1970).
27. J. N. Hehak, K. Adams, R. Blinc, J. Chem. Phys., 42, 2388 (1965).
28. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, 50, 28 (1976).
29. G. A. Jeffrey, H. C. Kim, Carbohydrate Res., 14, 207 (1970).
30. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, А. В. Моргуленко, Ф. Н. Капуцкий, Вестн. АН Белорус. ССР, сер. хим., 1976, 29.
31. Д. С. Хамидов, И. А. Азизов, В. К. Милинчук, Уз. хим. ж., № 1, 39 (1970).
32. R. E. Florin, L. A. Wall, J. Pol. Sci., 1A, 1163 (1963).
33. Б. Г. Ершов, А. С. Климентов, ВМС, 19A, 808 (1977).
34. Д. С. Хамидов, И. А. Азизов, В. К. Милинчук, Х. У. Усманов, ВМС, 14A, 838 (1972).
35. P. O. Kinell, A. Lund, T. Vanngard, Arkiv. för Kemi, 23, 193 (1965).
36. Д. С. Хамидов, И. А. Азизов, В. К. Милинчук, Х. У. Усманов, ДАН Уз. ССР, № 11, 33 (1970).
37. U. Deffner, H. Paretzke, Rad. Res., 49, 272 (1972).
38. P. J. Vaughn, O. Hinojosa, J. C. Arthur Jr., J. Appl. Pol. Sci., 11, 1139 (1967).
39. J. C. Arthur Jr., T. Mares, O. Hinojosa, Textile Res. J., 36, 630 (1966).
40. G. S. Park, J. C. Ward, Nature, 202, 389 (1964).
41. H. Hatakeyama, J. Nako, Cellulose Chem. and Techn., 4, 281 (1970).
42. A. U. Ahmed, W. H. Rapson, J. Pol. Sci., 10A-1, 1945 (1972).
43. В. Н. Макагун, А. К. Потапович, И. Н. Ермоленко, ВМС, 5, 467 (1963).
44. J. C. Arthur Jr., O. Hinojosa, V. W. Tripp, J. Appl. Pol. Sci., 13, 1497 (1969).
45. R. J. Abraham, D. H. Whiffen, Trans. Far. Soc., 54, 1291 (1958).
46. С. И. Гольдин, С. В. Маркевич, Химия высоких энергий, 5, 463 (1971).
47. V. R. Blinc, D. Samec, Die Stärke, 15, 245 (1963).
48. P. O. Kinell, K. Granath, T. Vanngard, Arkiv For Fysik, 13, 272 (1958).
49. Г. В. Абагян, Ю. Н. Крутова, И. Н. Путилова, П. Ю. Бутягин, Биофиз. 12, 820 (1967).
50. Г. В. Абагян, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1965.
51. T. Urbanski, Nature, 216, 577 (1967).
52. F. J. Adrian, E. Z. Cochran, V. A. Bowers, J. Chem. Phys., 36, 1661 (1962).

53. В. А. Шарпатый, С. И. Гольдин, Изв. АН СССР, сер. хим. 1971, 1367.
54. Н. М. Эмануэль, В. А. Шарпатый, М. Т. Наджимиддинова, Л. И. Кудряшов, С. М. Яровая, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 177, 1142 (1967).
55. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 207, 1125 (1972).
56. И. В. Никитин, Л. И. Кудряшов, И. В. Мирошниченко, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 207, 871 (1972).
57. P. J. Vaugh, K. Kershaw, G. O. Phillips, J. Chem. Soc., B 1970, 1492.
58. J. D. Zimbrik, L. S. Myers, J. Chem. Phys., 54, 2899 (1971).
59. P. J. Vaugh, K. Kershaw, G. O. Phillips, Nature, 221, 1138 (1969).
60. J. Bardsley, P. J. Vaugh, G. O. Phillips, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2, N 6, 614 (1975).
61. W. R. Elliott, Sci., 157, 558 (1967).
62. В. А. Шарпатый, М. Н. Султанходжаева, ДАН СССР, 208, 1157 (1973).
63. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов, В. А. Шарпатый, М. Т. Наджимиддинова, И. В. Никитин, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 183, 376 (1968).
64. М. А. Наджафова, В. А. Шарпатый, Н. М. Эмануэль, ДАН СССР, 202, 128 (1972).
65. Л. И. Кудряшов, С. М. Яровая, Э. И. Борцова, В. А. Шарпатый, ЖОХ, 41, 2298 (1971).
66. L. Kevan, in "Radiation Chemistry of Aqueous System", N. Y., 1968, p. 21.
67. Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Rad. Res. Rev., 2, 1 (1969).
68. H. Hase, L. Kevan, J. Phys. Chem., 73, 290 (1969).
69. И. Е. Макаров, Б. Г. Ершов, А. К. Пикаев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 447.
70. А. Ф. Кип, С. Kittel, R. A. Levy, A. M. Portis, Phys. Rev., 91, 1066 (1953).
71. Б. Г. Ершов, О. Я. Гринберг, Я. С. Лебедев, ЖСХ, 9, 964 (1968).
72. G. O. Phillips, N. W. Worthington, Rad. Res., 43, 34 (1970).
73. G. O. Phillips, W. Griffiths, J. V. Davies, J. Chem. Soc., B 1966, 194.
74. C. von Sonntag, E. Thoms, Z. Naturf., 25B, 1405 (1970).
75. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофиз., 14, 785 (1969).
76. G. V. Abagian, P. Yu. Butyagin, Studia Biophysica, 15, 16, 291 (1969).
77. Г. В. Абагян, Биол. ж. Армении, 31, 732 (1978).
78. Л. П. Каюшин, К. М. Львов, М. К. Пулатова, Исследование парамагнитных центров облученных белков, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 11.
79. M. Dizdareglu, H. Scherz, C. von Sonntag, Z. Naturf., 27B, 29 (1972).
80. Л. И. Кудряшов, в сб. «Современные проблемы радиобиологии», 3, 68 (1972).
81. Н. К. Кочетков, Л. И. Кудряшов, М. А. Членов, ЖОХ, 38, (С), 79 (1968).
82. G. O. Phillips, W. G. Filby, J. S. Moore, J. V. Davies, Carbohydrate Res. 18, 83 (1971).
83. H. Scherz, Rad. Res., 43, 12 (1970).
84. G. O. Phillips, Rad. Res., 18, 445 (1963).
85. В. А. Шарпатый, Ю. Молин, ЖФХ, 35, 1465 (1965).
86. Л. И. Кудряшов, С. В. Вознесенская, Т. Я. Ливертовская, В. А. Шарпатый, Н. В. Закатова, ЖОХ, 40, 1381 (1970).
87. G. V. Abagian, A. S. Apreslan, Studia Biophysica, 53, 95 (1975).
88. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 29, 749 (1976).
89. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 29, 144 (1976).
90. G. V. Abagian, A. S. Apreslan, Studia Biophysica, 64, 217 (1977).
91. G. V. Abagian, A. S. Apreslan, Studia Biophysica, 77, 85 (1979).
92. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, Арм. хим. ж., 32, 850 (1979).
93. А. М. Дубинский, Н. Н. Юсубов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1484.
94. Н. Н. Юсубов, Канд. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1976.
95. Б. Н. Шелимов, Н. Н. Бубнов, Н. В. Фок, ДАН СССР, 134, 145 (1960).
96. Н. Н. Бажин, Н. М. Лихачева, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, Кн. и кат., 6, 1105 (1965).
97. A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Lofroth, Riso Report, 16, 25 (1960).
98. N. U. Ahmed, P. J. Vaugh, G. O. Phillips, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1305 (1972).

РЕАКЦИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ (ОБМЕНА) ПРИ КАТИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α -МЕТИЛСТИРОЛА С *m*-НИТРОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Ж. Н. ТЕРЛЕМЕЗЯН и А. С. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 I 1981

Исследована сополимеризация α -метилстирола с *m*-нитробензальдегидом в присутствии эфирата трехфтористого бора при -20 и 25° в толуоле и при 50° в нитробензоле. Найдено, что температура и растворитель мало влияют на состав сополимера, реакция замещения не протекает и *m*-нитробензальдегид может присоединиться к собственному активному центру, если его концевой единице в растущей цепи предшествует α -метилстирольная единица. На основе спектров ПМР предполагается, что получается в основном стереорегулярный сополимер α -метилстирола с *m*-нитробензальдегидом при соотношении мономеров в сополимере 1:2.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

При исследовании катионной сополимеризации ароматических альдегидов со стиролом были выявлены следующие особенности: максимальное количество альдегида в сополимере сильно зависит от температуры [1], растворителя [2], природы заместителя в альдегиде [3] и в большинстве случаев меньше 50 мол.%. Наблюдаемые закономерности были количественно объяснены замещением концевой альдегидной единицы активного центра растущей цепи молекулами стирола, растворителя и замещенного бензальдегида (БА). В случае правильности этого объяснения замена стирола α -замещенными стиrolами должна была резко снизить долю реакции замещения, поскольку известно, что скорость реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения у третичного углеродного атома сильно снижается [4]. Для проверки нами исследована сополимеризация α -метилстирола (α -МС) с *m*-нитробензальдегидом (*m*-НБА) в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭФБ) и полученные данные сопоставлены с данными сополимеризации стирола с *m*-НБА (табл. 1, 2 и рис. 1).

Приведенные данные показывают, что, как и следовало ожидать, при сополимеризации *m*-НБА с α -МС в отличие от стирола [1, 2] температура и растворитель мало влияют на состав сополимера (рис. 1).

Из значений характеристических вязкостей сополимеров (табл. 1, 2) следует, что молекулярные веса низкие и нет зависимости состава сополимера от его молекулярного веса, во всяком случае, увеличение количества альдегида в сополимере не снижает молекулярный вес сополимера. Попытка определением концевых групп выяснить механизм реакции ограничения молекулярной цепи не увенчалась успехом, т. к. при определении концевых двойных связей методом бромирования протекало в основном замещение (табл. 2), согласно же данным определения концевых гидроксильных групп в сополимере методами ацетилирования и ИК спектроскопии, они в сополимере отсутствуют.

Сополимеризация α -МС с *m*-НБА (M_2) под действием ЭФБ в толуоле при 25⁰¹) и -20⁰²)

Сред. мол. доля <i>m</i> -НБА в исходной смеси, \overline{M}_2	Выход, %	Анализ сополимера		Сред. мол. доля <i>m</i> -НБА в сополимере по % N и % C, \overline{m}_2	Мол. доля <i>m</i> -НБА в сополимере по ПМР, m_2	[η], дл/г при 25°, (бензол)
		% N	% C			
25°						
0,1	7	2,21	85,07	0,17	0,40	0,027
0,19	16	3,77	75,41	0,37		
0,41	43	4,66	73,96	0,43	0,62	
0,56	44	5,64	67,85	0,58		
0,71	21	6,18	66,91	0,62	0,77	
0,84	10	5,43	67,30	0,57		
0,90	21	7,25	68,51	0,60	0,67	0,012
-20°						
0,16	37	2,01		0,17		
0,34	45	3,85		0,36		
0,46	47	5,29		0,52		
0,62	43	6,01		0,60		
0,79 ³⁾	9	6,17		0,62		

¹⁾ ЭФБ — 0,25 мол. %, толуол — 10 мл на 0,05 мол. мономерной смеси.

²⁾ ЭФБ — 0,46 мол. %, толуол — 25 мл на 0,05 мол. мономерной смеси.

³⁾ На 0,05 мол. смеси взято 33 мл толуола.

Таблица 2

Сополимеризация α -МС с *m*-НБА (M_2) под действием ЭФБ (0,25 мол. %) при 50° в нитробензоле (на 0,05 мол. смеси взято 10 мл нитробензола)

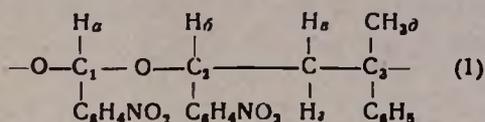
Сополимер	Сред. мол. доля <i>m</i> -НБА в исходной смеси, M_2	Выход, %	Анализ сополимера		Сред. мол. доля <i>m</i> -НБА в сополимере по % N и % C, m_2	[η], дл/г при 25°, (бензол)	Эквив. вес сополимера рассчитан по	
			% N	% C			расходу Br_2^*	выделенному HBr^{**}
1. I	0,10	18	2,91	84,28	0,21	0,014	312, 340	261
1. II	0,10	17	2,81	84,14	0,21	0,011		
2. I	0,18	36	4,42	79,22	0,35			
2. II	0,18	12	3,91	78,20	0,33			
3.	0,38	23	4,96	77,18	0,41			
4. I	0,5	9	4,62	73,40	0,44			
4. II	0,5	9	4,88	—	0,47			
5. I	0,72	16	5,21	—	0,50	0,017	227, 193	228, 173
5. II	0,72	17	5,18	—	0,50	0,014	205, 214	166
6. I	0,84	22	6,60	64,7	0,68			
6. II	0,84	7	—	—	—			

* Вес полимера, реагирующий с одним молем Br_2 .

** Вес полимера, образующий моль HBr при реакции с Br_2 .

Сополимеризация *m*-НБА с α -МС интересна и тем, что *m*-НБА может присоединяться к собственному иону, если его концевой единице в растущей цепи предшествует единица другого мономера (максимальное содержание *m*-НБА в сополимере — ~67 мол. %). До сих пор из ароматических альдегидов только в случае *o*-фталевого альдегида наблюдалось присоединение к собственному иону, что связано с циклообразованием [5, 6]. Неспособность присоединяться к собственным ионам ароматических альдегидов объясняется их низкой предельной температурой полимеризации.

Кроме данных химического анализа, присутствие в сополимере α -МС с *m*-НБА следующей последовательности мономерных единиц



подтверждается данными ПМР спектроскопии (рис. 2).

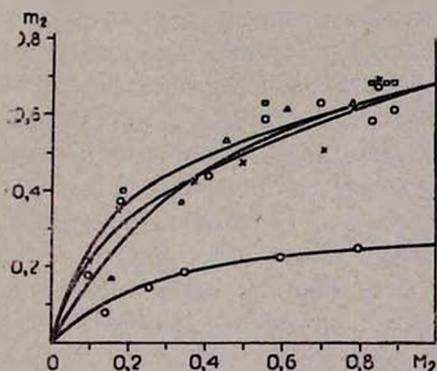


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (m_2) от состава исходной смеси (M_2) при сополимеризации α -МС с *m*-НБА (M_2) под действием ЭФБ в толуоле при -20° (Δ) и 25° (\bullet — по % С и % N, + — по ПМР), в нитробензоле при 50° (\times) и при сополимеризации *m*-НБА (M_2) со стиролом при 50° (\circ) в массе под действием ЭФБ. M_2 — мол. доля *m*-НБА в исходной смеси, m_2 — мол. доля *m*-НБА в сополимере.

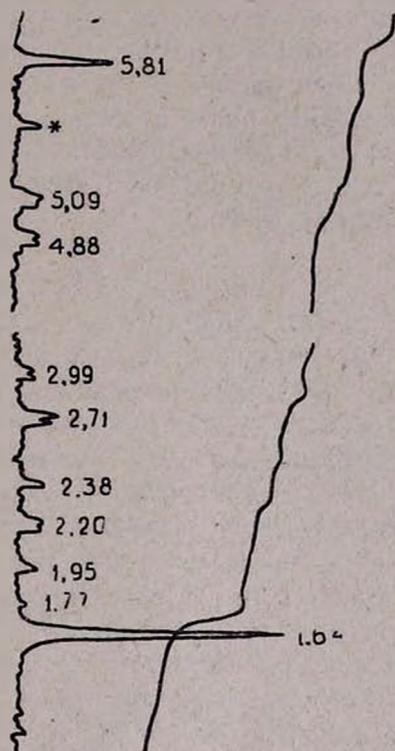


Рис. 2. Спектр ПМР сополимера α -МС с *m*-НБА, полученный при 25° в толуоле (содержание *m*-НБА в сополимере — ~67 мол. %). Пик, отмеченный звездочкой, обусловлен изотопом C^{13} в хлороформе.

Действительно, из рассмотрения микроструктуры сополимера предельного состава, содержащего ~67 мол. % *m*-НБА (1), следует, что для асимметричных атомов 1,2,3 возможны 4 триады, следовательно, 4 химических подвига метильных (∂) и метинильных (a) протонов без тонкой структуры; в случае метинильного протона (b) возможно также и спин-спиновое взаимодействие трехпротонной системы типа АВХ [7]. При рассмотрении только диад для каждого протона (θ) и (z) метиле-

новой группы возможны два химических сдвига с тонкой структурой типа АВХ, где А и В—протоны метиленовой группы. В действительности, в спектре образца, содержащем ~67 мол. % альдегида (рис. 2), имеются следующие сигналы (по шкале σ): синглет с химическим сдвигом 5,81 м. д., который следует приписать протону (а); нехорошо разрешенный квадруплет с центром резонанса при 4,88 м. д. (б протон х-составляющей системы АВХ); синглет при 1,64 м. д., обусловленный протонами (д) метильной группы; пики в области с химическим сдвигом 1,95—2,99 м. д., обусловленные в основном протонами (в, г) метиленовой группы. Вышеприведенные отнесения согласуются и с интенсивностями пиков.

Сравнение возможного числа пиков нестереорегулярного сополимера с действительно наблюдаемыми в ПМР показывает, что полученный сополимер имеет в основном стереорегулярную структуру. В случае большого содержания α -МС в сополимере спектр имеет более сложный вид и трудно различить химические сдвиги протонов метильных и метиленовых групп.

Экспериментальная часть

α -МС получен из диметилфенилкарбинола аналогично 2-хлорстиролу [8], высушен над хлористым кальцием и подвергнут ректификации в вакууме в атмосфере азота. Для опыта использован свежеперегнанный в атмосфере азота α -МС с т. кип. 25°/5 мм, предварительно высушенный над безводным сульфатом кальция. Чистота проверена с помощью ГЖХ.

Очистка и сушка м-НБА, толуола, нитробензола и ЭФБ проведены по [2, 3], сополимеризация—по [3]. Катализатор ЭФБ прибавлен в ампулы в растворителе. Сополимеризация остановлена добавлением метанольного раствора аммиака. Сополимер (I) осажден 80% метанолом из ацетонового раствора; декантированный раствор осажден малым количеством воды и оставлен на один день для полного осаждения сополимера (II). Сополимеры очищены 3-кратным переосаждением и высушены в вакууме (15 мм) при 50° до постоянного веса. Определены характеристические вязкости сополимеров на вискозиметре Уббелюде [9]. В сополимерах бромированием определены двойные связи [10], а ацетилизированием—гидроксильные группы [11]. ПМР спектры сняты на спектрометре ЯМР высокого разрешения ($R=20B$) с рабочей частотой 60 МГц для протона в растворе хлороформа при 34° с внутренним стандартом ГМДС. Знаки химических сдвигов в тексте приведены по шкале σ .

ՏԵՂԱԿԱԼՄԱՆ (ՓՈՒՆԱՆԱԿՄԱՆ) ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ
 ՀԱՄԱՊՈՒԽԵՐՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ
 α -ՄԵԹԻԼՍՏԻՐՈՒԻ ՀԱՄԱՊՈՒԽԵՐՈՒՄԸ α -ՆԻՏՐՈՔԵՆԶԱԼԻՆԶԻԴԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒԳԱՐՅԱՆ, Ժ. Ն. ՔԵՐԵՄԵՋՅԱՆ և Ա. Ս. ԿՐԻՍՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ելալին խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության կախվածությունը բորֆտորիդի հիբրատի ազդեցությամբ

α -մեթիլստիրոլը մ-նիտրոբենզալդեհիդի հետ տոլուոլում—20 և 25°-ում և նիտրոբենզոլում 50°-ում համապոլիմերելիս:

Գտնված է, որ եթե մ-նիտրոբենզալդեհիդի ծայրային միավորին նախորդում է α -մեթիլստիրոլի միավորը, ապա մ-նիտրոբենզալդեհիդի մոլեկուլը միանում է իր ակտիվ կենտրոնին:

Քանի որ տվյալ դեպքում տեղի չի ունենում մ-նիտրոբենզալդեհիդային միավորի տեղակալման ռեակցիան, ապա լուծիչն ու ջերմաստիճանը քիչ են ազդում համապոլիմերի բաղադրության վրա:

Համապոլիմերի ՊՄՌ տվյալների հիման վրա ընդունվում է, որ 67 մոլ. % մ-նիտրոբենզալդեհիդ պարունակող համապոլիմերը ունի ստերեոռեգուլյար կառուցվածք:

THE SUBSTITUTION (EXCHANGE) REACTION DURING THE CATIONIC COPOLYMERIZATION. THE COPOLYMERIZATION OF α -METHYLSTYRENE WITH *m*-NITROBENZALDEHYDE

A. A. DURGARIAN, Zh. N. TERLEMEZIAM and A. S. GRIGORIAN

The copolymerization of α -methylstyrene with *m*-nitrobenzaldehyde with $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ at -20° and 25°C in toluene and at 50°C in nitrobenzene has been studied. It has been found that the influence of temperature and solvent on the composition of the copolymer is insignificant. No substitution reaction takes place and the *m*-nitrobenzaldehyde molecule adds to its active center if the preceding unit is α -methylstyrene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Э. А. Киракосян, Г. С. Саркисян, Арм. хим. ж., 23, 219 (1970).
2. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян, ВМС, А13, 1755 (1971).
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Арм. хим. ж., 26, 429 (1973).
4. К. Ингольд, Теоретические основы органической химии, Изд. «Мир», М., 1973, стр. 456.
5. С. Aso, S. Togami, T. Kunitake, J. Polymer. Sci., 8, A-1, 1323 (1970).
6. S. Togami, C. Aso, Kobunshi, Kagaku, 27, 522 (1970).
7. Г. Коңроц, Успехи органической химии, сб. 2, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 301.
8. L. A. Brooks, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1295 (1944).
9. С. Р. Рафигов, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963, стр. 303.
10. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, ИЛ, М., 1957, стр. 287.
11. А. М. Горощева, К. В. Белогородская, В. М. Бондаренко, Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», 1972, стр. 125.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 556.535.002

ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНОГО
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

К. А. ТОРОСЯН и Р. Р. САРКИСОВ

Научно-исследовательский институт камня и силикатов, Ереван

Поступило 17 II 1981

Изучены свойства поверхности порошков туфов и пемз. Показано, что арктический туф и аниийская пемза могут быть отнесены к однородномакропористым материалам, в то время как октемберянский, аниийский, фельзитовый туфы, а также литондная пемза обладают полипористой структурой.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 6.

В работах [1--3] было проведено изучение физико-химических свойств природного минерального сырья.

В настоящей работе исследовались порошки арктического, аниийского, октемберянского, фельзитового туфов, а также аниийской, норашенской, литондной пемз, химический состав которых приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых материалов, вес. %

Наименование образцов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	п. п. п.
Туф арктический	67,8	15,0	3,3	3,1	0,4	6,7	3,2
Туф аниийский	65,2	17,0	4,2	3,1	1,4	8,0	0,7
Туф октемберянский	63,2	17,2	4,2	4,8	0,7	6,5	2,3
Туф фельзитовый	64,6	16,7	4,6	3,3	1,3	5,1	6,1
Пемза аниийская	68,2	15,4	2,5	2,0	0,8	6,6	3,7
Пемза норашенская	62,0	15,0	2,8	3,1	2,2	5,2	4,8
Пемза литондная	71,2	13,4	1,5	1,65	0,4	6,7	4,8

Свойства поверхности и текстура образцов охарактеризованы удельной поверхностью, объемом пор, распределением радиусов пор по объему.

Распределение радиусов пор по объему исследовалось методом ртутной порометрии (рис. 1 и 2).

Анализ данных табл. 2 показывает, что объем сорбционного пространства, доступный молекулам воды, примерно в 5—10 раз превышает объем, доступный молекулам бензола. Совокупность полученных результатов свидетельствует о наличии в структуре всех образцов областей, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами.

По данным предварительных исследований, термообработка при температурах выше 650° приводит к постепенному исчезновению последних.

Величина S_v определяется в основном размером частиц и практически не зависит от пористой структуры материала и, следовательно, может быть представлена как наружная поверхность [6], в то время как S_a , обусловленная неоднородностью поверхности порошков—наличием на поверхности трещин, изломов, разветвленной пористой системы—должна быть представлена как полная удельная поверхность. Такой подход позволяет оценить вклад наружной поверхности и величину полной удельной поверхности. Расчет показал, что доля S_v в полной величине удельной поверхности не превышает 6%, т. е. поверхность исследуемых образцов в большой мере неоднородна.

Таблица 2

Текстуриные характеристики порошков туфов и пемз (фракция 0,1—0,3)*

Наименование образцов	V_c , см ³ /г	V_1 , см ³ /г	V_2 , см ³ /г	V_n , см ³ /г	V_6 , см ³ /г	S_v , м ² /г	S_a , м ² /г
Туф арктический	0,70	0,21	0,09	0,22	0,02	4,3	0,15
Туф анийский	0,80	0,15	0,09	0,27	0,08	3,6	0,120
Туф октябрьский	0,50	0,15	0,01	0,25	0,02	3,8	1,80
Туф фельзитовый	0,68	0,12	0,10	0,27	0,09	5,0	0,20
Пемза анийская	0,70	0,05	0,02	0,12	0,02	9,0	0,25
Пемза литоидная	0,50	0,16	0,07	0,14	0,01	7,8	0,30

* V_c , V_2 и V_1 — суммарный объем пор, объем микропор и объем макропор, соответственно, определенные по данным ртутной порометрии; V_n — объем пор определенный по адсорбции паров воды; V_6 — по адсорбции паров бензола; S_v — удельная поверхность, определенная методом тепловой десорбции аргона [4]; S_a — методом воздухопроницаемости [5].

Анализ экспериментальных данных (рис. 1) свидетельствует, что основная часть макропор в образце арктического туфа сосредоточена в интервале радиусов от 25000 до 40000 Å с резко выраженным максимумом при величине в 30000 Å. Образцы же октябрьского и анийского туфов обладают бипористой структурой с четкими максимумами при величинах эффективных радиусов в 110 и 30000, а также 30 и 8000 Å, соответственно. По всей вероятности, генезис фельзитового туфа (более древнее, третичного периода образование) сыграл определенную роль при формировании пористой структуры материала. Как видно из кр. 4 рис. 1, образец фельзитового туфа характеризуется полипористой структурой с максимумами при величинах эффективных радиусов в 107, 1100, 2500 и 75000 Å.

У анийской и норашенской пемз (рис. 2) наиболее предпочтителен эффективный радиус пор в 30000 Å, а на порограмме литоидной пемзы обнаружены три максимума в области 50, 250, 75000 Å.

Таким образом, пористая структура изучаемых образцов представлена всем интервалом радиусов пор, от микро- и переходных до макропор. Полученные данные позволяют провести классификацию образцов в соответствии с особенностями пористой структуры. Арктический, туф, анийская и норашенская пемзы могут быть отнесены к однородно-

макропористым материалам, октемберянский и анийский туфы—к материалам, обладающим бипористой структурой, а фельзитовый туф и литоидная пемза—к классу материалов, характеризующихся полипористой структурой.

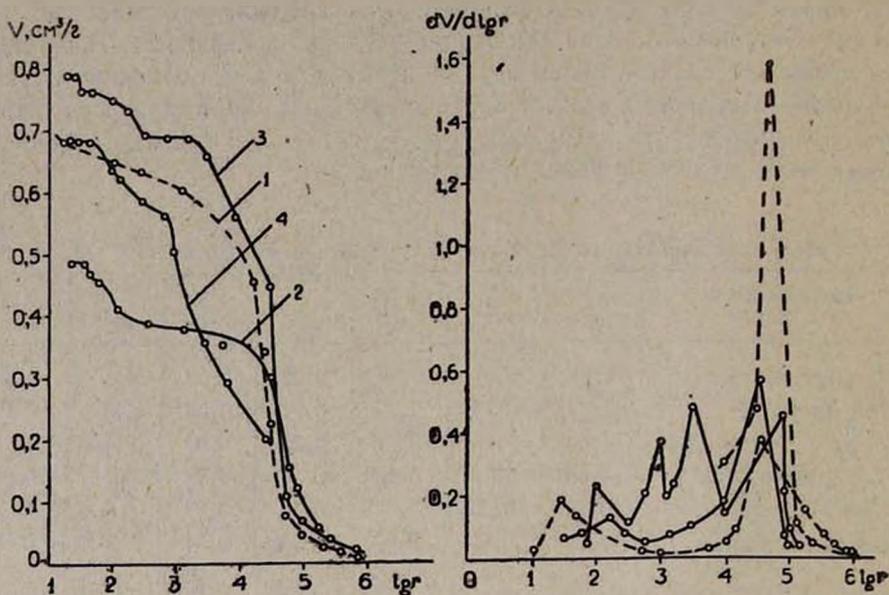


Рис. 1. Программа и кривые распределения объемов пор по радиусам образцов туфов разных месторождений: 1—арктикский, 2—октемберянский, 3—анийский, 4—фельзитовый.

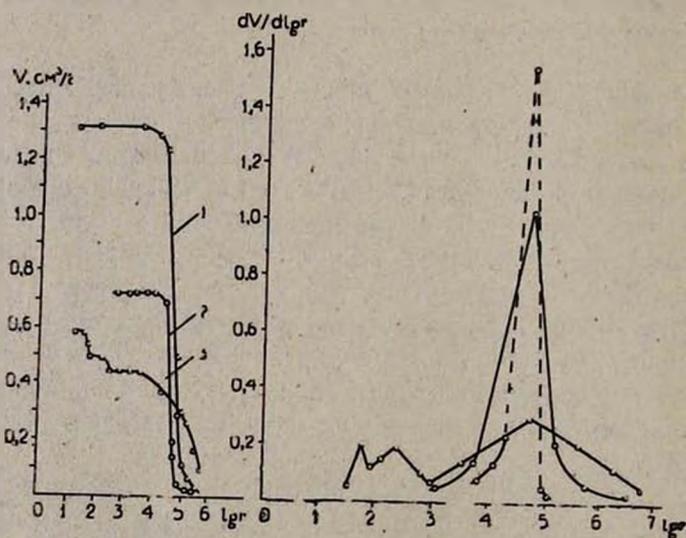


Рис. 2. Программа и кривые распределения объемов пор по радиусам образцов пемз разных месторождений: 1—анийская, 2—норашенская, 3—литоидная.

Ուսումնասիրված են պեմզաների և տուֆերի փոշիների մակերեսների հատկությունները ծուլց է տրված, որ արթիկի տուֆը և անիի պեմզան կարող են պատկանել համասեռ մակրոսկոպիկ նյութերին, այն ժամանակ, երբ հոկտեմբերյանի, անիի ֆելզիտային տուֆերը, ինչպես նաև լիտոիդ պեմզան ունեն պոլիծակոտկեն կառուցվածք:

THE STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF NATURAL MINERAL RAW MATERIALS

K. A. TOROSSIAN and R. R. SARKISSOV

The properties of pumice and tuff powder surfaces have been studied. It has been shown that the Armenian tuff of Artic and the pumice of Ani may be attributed to the homogeneous macroporous materials, where as felsite tuffs of Hoctemberian and Ani, as well as the lithoid pumice possess a polyporous structure.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Быков, Докт. дисс., ИХФ АН СССР, М., 1962.
2. Э. А. Ацагорцян, Природные каменные материалы Армении, Изд. лит. по строительству, М., 1967, стр. 46.
3. К. А. Торосян, Э. А. Караджян, Материалы IV Закавказской конференции по адсорбции и хроматографии, Тбилиси, 1980, стр. 16.
4. Практические работы по адсорбции и газовой хроматографии, Изд. МГУ, М., 1973, стр. 265.
5. ГОСТ 87352—65.
6. С. Грег, К. Синг, Адсорбция. Удельная поверхность, Пористость, Изд. «Мир», М., 1970, стр. 13.

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 517—522, (1982 г.).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+542.951.8+547.23+547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLIV. ЩЕЛОЧНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФТАЛИМИДО ГРУППУ

Т. А. СААҚЯՆ, Ա. Խ. ԳՅՆԼՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Կ. ԲԱԲԱՅԱՆ

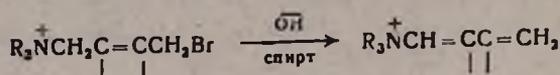
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 XI 1980

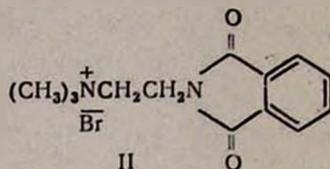
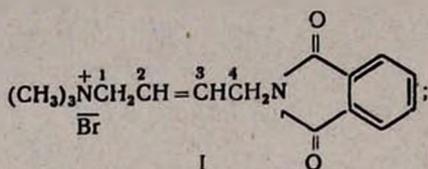
Изучено щелочное расщепление триметил(4-фталимида-2-бутенил)-(I) и триметил(2-фталимидаэтил)аммоний (II) бромидов. Показано, что при расщеплении соли I доминирует отщепление фталимида группы, а при переходе к соли II основным направлением расщепления становится отщепление третичного амина.

Библ. ссылки 7.

Аммониевые соли, содержащие 4-бром-2-бутенильную группу, под действием спиртовой щелочи гладко подвергаются 1,4-дегидробромированию с образованием 1,3-диенаммониевых солей [1].

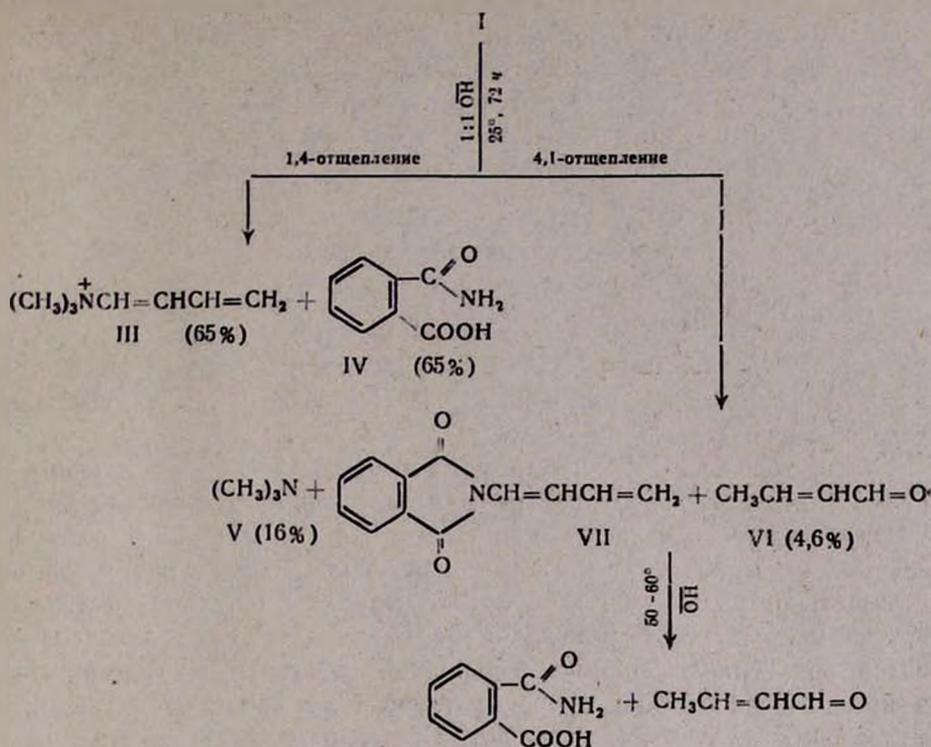


В данной работе изучено щелочное расщепление бромистых солей триметил(4-фталимида-2-бутенил)-(I) и триметил(2-фталимидоэтил)аммония(II), которые можно рассматривать как продукты нуклеофильного замещения брома фталимида группой в соответствующих бромсодержащих аммониевых солях.

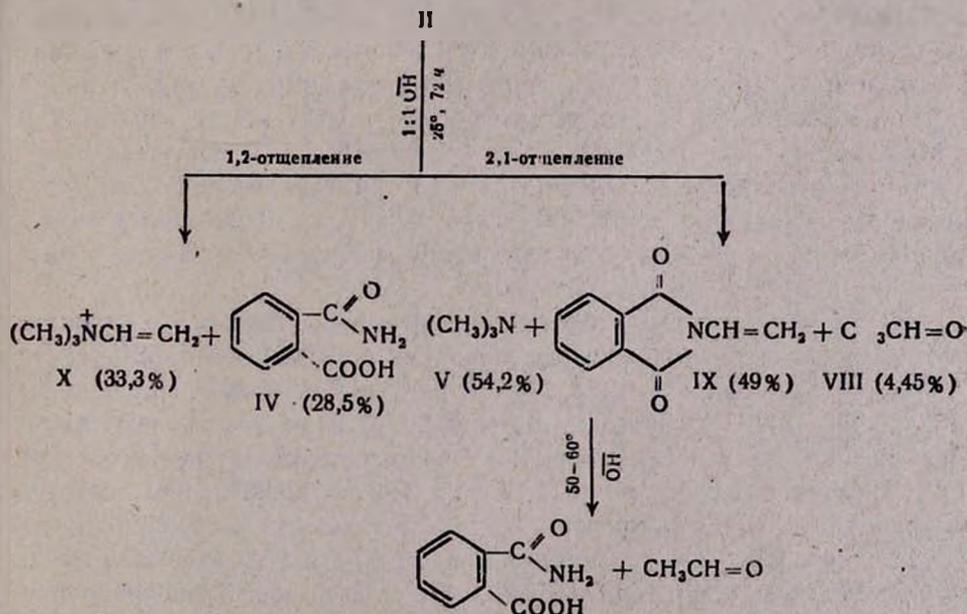


Учитывая сильное электроноакцепторное влияние фталимида группы [2], можно было ожидать, что в результате щелочного расщепления I удастся получить не только продукт 1,4-отщепления—1,3-диенаммониевую соль (III), но и продукт 4,1-отщепления—N(1,3-бутадиенил)фталимид (VII) или продукты его гидролиза.

При расщеплении соли I алкоголятом натрия при 50—60° в продуктах реакции были идентифицированы лишь триметиламин, фталевая и фталаминовая кислоты. Для получения более полной информации о промежуточных стадиях реакции в дальнейшем расщепление проводилось более мягким основанием—спиртовым раствором щелочи при 25°. При 24-часовом выдерживании соли I с эквимолярным количеством щелочи было получено лишь 8% триметиламина, что овидетельствовало об очень медленном протекании 4,1-отщепления в выбранных условиях. При дальнейшем расщеплении реакционного остатка при 80—90° с избытком щелочи был идентифицирован и винилацетилен—продукт расщепления 1,3-диенаммониевой соли. Окончательный ответ о направлении реакции был получен лишь после выдерживания соли (I) с эквимолярным количеством щелочи при 25° в течение 72 ч. При этом были получены 16% триметиламина (V), 65% триметил(1,3-бутадиенил)аммоний бромида (III), 65% фталаминовой кислоты (IV), 4,6% кротонового альдегида (VI) и около 10% N-(1,3-бутадиенил)фталимида (VII). Полученные данные свидетельствуют о большей легкости отщепления фталимида группы по сравнению с третичным амином при расщеплении I.



Если такое течение реакции обусловлено лишь сильным электроноакцепторным влиянием аммонийного азота на α -водородный атом и наличие двойной связи в молекуле I не играет существенной роли, то аналогичное направление реакции можно было ожидать и при расщеплении соли II. Однако в описанных условиях расщепление II привело к образованию 54% триметиламина (V), 28,5% фталаминовой кислоты (IV), 4,5% ацетальдегида (VIII) и 49% N-винилфталимида (IX).



Такое резкое отличие направлений расщепления в солях I и II, вероятно, обусловлено тем, что при образовании карбанионного центра у имидного азота в соли I имеется возможность делокализации отрицательного заряда и по аллильной, и по фталимида системе, что, естественно, уменьшает вероятность 4,1-отщепления, а в соли II такая делокализация невозможна.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20. ТСХ проводилась на пластинках силуфол UV-254 в системе растворителей *n*-бутанол : этанол : уксусная кислота : вода—10 : 7 : 6 : 4. Проявитель—пары йода. Соль I с т. пл. 221° получена согласно [3]. R_f 0,5. Соль II с т. пл. 262° получена согласно [6].

Расщепление соли I метилатом натрия. В колбу Вюрца, снабженную нисходящим холодильником и поглотителями с титрованным раствором соляной кислоты, помещалось 3,4 г (0,01 моля) соли I и 0,02 моля метилата натрия в 10 мл метанола. Реакционная смесь выдерживалась при 55—60° 3 ч. В поглотителях с кислотой обнаружено 0,00808 моля (80,8%) триметиламина. Реакционная смесь разбавлялась водой, подкислялась бромистоводородной кислотой и экстрагировалась эфиром. После отгонки эфира выделено 1,2 г кристаллической смеси фталевой и фталаминовой кислот. Согласно полученной мол. массе (155) в смеси 0,0063 моля (63%) фталаминовой и 0,0009 моля (9%) фталевой кислоты. Из смеси осажден 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) фталаминовой кислоты с т. пл. 295—297°. Согласно [4], т. пл. 298°. Из водного слоя выделено еще 0,4 г (0,0024 моля, 24%) фталевой кислоты с т. пл. 206°. Согласно [5], т. пл. 207°. М. м. найд. 163,6. $C_8H_6O_4$. М. м. выч. 166.

Расщепление соли спиртовой щелочью. а). Аналогично предыдущему опыту в колбу помещалось 3,4 г (0,01 моля) соли I и 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 5 мл спирта. Реакционная смесь выдерживалась при 25° 24 ч. После отгонки под умеренным давлением в ловушках с кислотой обнаружено 0,0008 моля (8%) триметиламина (V). Затем к реакционной смеси добавлялось еще 0,56 г (0,01 моля) едкого кали в 3 мл спирта. Смесь выдерживалась при 80—90° 2 ч. В ловушках с кислотой обнаружено еще 0,0079 моля (79%) триметиламина (V). Отдельным опытом показано, что в этих условиях из 1,7 г (0,005 моля) соли I образуется 55 мл (~50%) винилацетилена, дающий желтый осадок ацетиленида меди с раствором Илосвая.

После обработки смеси бромистоводородной кислотой и экстракции эфиром из эфирной вытяжки выделено 1,42 г (0,0088 моля, 88%) IV с т. пл. 148°. Согласно [4], т. пл. 148°. Т. пл. 2,4- ДНФГ 297°. Найдено %: N 20,46. $C_{14}H_{11}N_5O_6$. Вычислено %: N 20,28. б). Из тех же количеств соли и щелочи, что и в (а), после 72-часового выдерживания смеси при 25° обнаружено 0,0016 моля (16%) V. После подкисления смеси и экстракции эфиром в эфирном экстракте обнаружено 0,00657 моля (65,7%) кислоты. После удаления эфира получено 1,04 г (0,00633 моля, 63,3%) IV. М. м. найд. 166,7. $C_8H_7NO_3$. М. м. выч. 165. В водном отгоне

обнаружено 0,00046 моля, (4,6%) VI с т. пл. 2,4-ДНФГ 190—191°. Найдено %: N 22,16. $C_{10}H_{20}N_4O_4$. Вычислено %: N 22,40.

Остаток обрабатывался абс. спиртом и после его удаления выделено 1,25 г (0,0065 моля, 65%) III с т. пл. 153—154°. Согласно [1], т. пл. 154°. М. м. найд. 190. $C_7H_{14}NBg$. М. м. выч. 192. Не растворившийся в спирте остаток несколько раз экстрагировался хлороформом. После удаления хлороформа выделено 0,2 г (~0,001 моля, ~10%) VII в виде вязкой, медообразной массы. ИК спектр, cm^{-1} : 745, 770, 910, 990, 1500, 1525, 1575, 1600, 1715, 1765, 3090 (сопр. карбонильная, концевая винильная и фталимидо группы). Щелочное расщепление VII при 50—60° приводит к образованию IV и VI, что доказывается отсутствием депрессии температуры плавления соответствующих 2,4-ДНФГ с известными образцами.

Расщепление соли II. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 3,7 г (0,012 моля) соли II и 0,68 г (0,012 моля) едкого кали в 6 мл спирта получено 0,0065 моля (54,2%) триметиламина (V), 0,00342 моля (28,5%) IV с т. пл. 148°, 0,000535 моля (4,45%) ацетальдегида (VIII) с т. пл. 2,4-ДНФГ 143°. Не дает депрессии температуры плавления с известным образцом.

После удаления водно-спиртовой смеси органическая часть отделялась от неорганической. Не растворившийся в абс. спирте осадок несколько раз экстрагировался хлороформом. После удаления хлороформа выделен 1 г (0,0058 моля, 49%) IX с т. пл. 84—85°. Согласно [7], т. пл. 86°. ИК спектр, cm^{-1} : 745, 770, 910, 990, 1500, 1575, 1600, 1715, 1770, 3090 (сопр. карбонильная, концевая винильная и фталимидо группы). Щелочное расщепление IX при 50—60° приводит к образованию IV и VIII, что доказывается отсутствием депрессии температуры плавления 2,4-ДНФГ с известными образцами.

В растворенной в спирте органической части титрованием обнаружено 0,0052 г-эква ионного галогена. После удаления спирта получено 1,2 г кристаллического вещества с М. м. найд. 230,8, согласно чему оно представляет собой смесь 56% (0,004 моля, 33,3%) приметилвиниламмоний бромид (X) и 44% (0,0017 моля, 14,1%) исходной соли.

**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

CLIV. ՅՏԱԿՄԻՒՈ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՃԵՂՔՈՒՄԸ

S. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ա. Խ. ԴՅՈՒԼԵԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱՐՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1-տրիմեթիլամոնիում-4-ֆտալիմիդո-2-բուտեն-(I) և 1-տրիմեթիլամոնիում-2-ֆտալիմիդոէթան-(II) բրոմիդների հիմնային ճեղքումը: Յույց է տրված, որ եթե առաջին աղի ճեղքման ժամանակ գերակշռում է ֆտալիմիդո խմբի պոկումը, ապա երկրորդին անցնելիս հիմնականում պոկվում է երրորդային ամինը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF AMINES
AND AMMONIUM COMPOUNDS
CLIV. THE BASIC CLEAVAGE OF AMMONIUM SALTS CONTAINING
A PHTHALIMIDO GROUP

T. A. SAAKIAN, A. Kh. GYULNAZARIAN and A. T. BABAYAN

The basic cleavage of 1-trimethylammonium-4-phthalimido-2-butene and 1-trimethylammonium-2-phthalimidoethane bromides has been studied. It has been shown that if in the case of the former the phthalimido group was mainly eliminated, then the tertiary amine was eliminated in the case of the former.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972)
2. H. S. Gutowsky, C. H. Holt, J. Am. Chem. Soc., 72, 4677 (1950).
3. А. Х. Гюльназарян, А. Т. Бабалян, Г. Т. Мартиросян, Д. В. Григорян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 222 (1972).
4. Словарь орг. соед., т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 474.
5. Справочник химика, т. II, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 1062.
6. S. Gabriel, Ber., 53B, 1985 (1920).
7. Словарь орг. соед., т. III, ИЛ, М., 1949, стр. 477.

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 522—527 (1982 г.).

УДК 547.366

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

LXXVIII. СИНТЕЗ И ПРОТОТРОПНАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ
АЛЛИЛВИНИЛАЦЕТИЛЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А. Н. СТЕПАНЯН, Г. Б. ОГАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1981

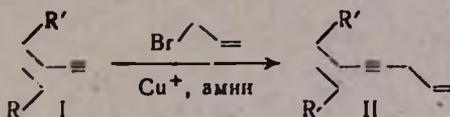
Разработан метод синтеза замещенных диеналленов на основе прототропии аллилвинилацетилена и его производных.

Табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Катализируемая основаниями прототропия алкинов является удобным методом построения молекул с кумулированными кратными связями, в том числе природного происхождения [1]. Изомеризации указанного типа использованы для получения еналленов, ряд представителей которых обнаружен в растительном мире [2]. Нам казалось целесообразным применить прототропную изомеризацию для синтеза диеналленов—соединений, представляющих не только большой теоретический, но и практический интерес [3]. В качестве исходных компонентов были выбраны аллилвинилацетилены. В процессе работы выяснилось, что известные методы синтеза последних по реакции Иоцича из винилэти-

нилмагнийбромида и галогенидов аллильного типа [4], а также дегидратацией аллилпропаргильных карбинолов [5] не обеспечивают хороших выходов и достаточной чистоты целевых продуктов.

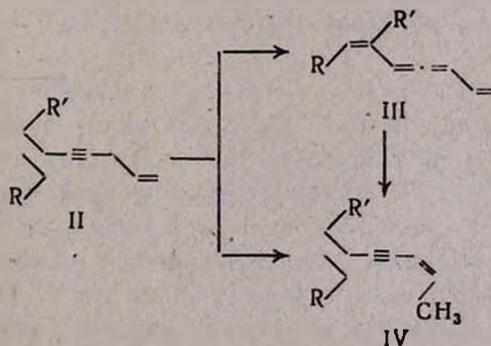
В поисках удобных путей синтеза аллилвинилацетиленов обнаружено, что наиболее приемлемым методом является алкилирование енинов аллильными галогенидами в присутствии ионов одновалентной меди [6]. Было установлено, что терминальные енины I гладко реагируют с бромистым аллилом в диметилформамиде, причем процесс катализируется координированными комплексами ионов одновалентной меди. В качестве лигандов были использованы три- и диэтиламины. При этом выходы аллилвинилацетиленов II достигают 60—80%.



Ia, IIa, R=R'=H; Iб, IIб, R'=H, R=CH₃; Iв, IIв, R и R'=тетраметилен.

Максимальные выходы и высокая чистота продуктов получаются при использовании стехиометрических количеств исходных соединений, причем при применении бромистой меди выходы аллилвинилацетиленов на 10—15% больше, чем при применении хлористой меди.

Исследования показали, что аллилвинилацетилены II легко подвергаются прототропии при их предварительном нагревании при 30° до вакуумной перегонки, в присутствии каталитических количеств едкого кали. Как и ожидалось, процесс подчиняется общему правилу, сформулированному Ингольдом и сотр. [7], т. е. наиболее быстро образуются структурные изомеры, обладающие наименьшей термодинамической устойчивостью, в данном случае — диеналлены III. В случае аллилпропенил- и аллилциклогексенилацетиленов удается получить диеналлены IIIб и IIIв с 91,4 и 86,6% чистотой, соответственно, а в случае аллилвинилацетилена содержание IIIа в смеси не превышает 80,0% (табл. 1).



IIIa, IVa, R=R'=H; IIIб, IVб, R=CH₃, R'=H; IIIв, IVв, R=R'=тетраметилен.

Количество диеналленов достигает максимума при предварительном нагревании в течение 15—30 мин (табл. 1). Важным моментом изученного превращения является то обстоятельство, что при увеличении времени контакта углеводорода с основанием в основном наблюдается дальней-

шая многоступенчатая прототропия с образованием диенинов IV преимущественно с *цис*-конфигурацией пропенильной группы.

Таблица 1

Прототропия аллилвинилацетиленов II

Исходное соединение	Время контакта с КОН, мин	% содержание II, III и IV в полученной смеси			n_D^{20}	d_4^{20}	Т. перегонки, °С/мм
		IIa	IIIa	IVa			
IIa	15	62,7	35,2	2,1	1,4960	0,7925	28/18
	30	14,4	67,3	18,3	1,5140		25/18
	45	—	80,0	20,0	1,5180		27/28
	60	—	56,7	43,3	1,5190		27/27
IIIa	15	3,8	91,4	4,8	1,5130	0,7867	29/16
	30	—	49,2	50,8	1,5150		30/24
	45	—	12,48	87,52	1,5170		42/25
	60	—	10,8	89,2	1,5175		42/25
IVa	15	62,4	30,6	7,0	1,5390	0,8840	67/2
	30	4,3	86,63	9,07	1,5495		69/2
	45	—	67,3	32,7	1,5490		68/2
	60	—	2,0	98,0	1,5554		72/2

Таким образом, рассмотрение полученных данных по прототропии аллилвинилацетилена и его замещенных аналогов позволяет заключить, что реакция может служить приемлемым методом синтеза замещенных диеналленов.

Экспериментальная часть

Чистота соединений контролировалась методом ГЖХ на приборе ЛХМ-8М (модель 5) с катарометром, колонка 1 м × 3 мм, наполнитель 5% SE-30 на хроматоне N-AWDMCS, газ-носитель—гелий (60 мл/мин). Спектры ПМР получены на приборе «Perkin-Elmer R-12 В» с рабочей частотой 60 МГц. Растворитель—тетрахлоруглерод. ИК спектры сняты на UR-20.

Аллилвинилацетилен IIa. В условиях интенсивного перемешивания при $-5 \pm 0^\circ$ смесь 40 мл ДМФА, 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина, 14,4 г (0,1 моля) CuBr и 1 г солянокислого гидроксиламина продувают азотом. Через 25—30 мин при той же температуре пропускают ток моновинилацетилена (20 мл), после чего перемешивают еще один час и добавляют 12,1 г (0,1 моля) бромистого аллила. Реакционную смесь нагревают 2 ч при 40° , обрабатывают насыщенным раствором NaCN . Образовавшуюся массу фильтруют, фильтрат экстрагируют эфиром. Эфирный слой промывают разбавленной соляной кислотой, высушивают над MgSO_4 . После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 5,6 г (60,8%) 1,6-гептадиен-3-ина (IIa), т. кип. $27^\circ/20$ мм, n_D^{20} 1,4720 [4]. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,0 д. д. ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, J_1 5,0, $J_2 = J_3 = 1,2$ Гц), 5,0—6,2 м ($\text{CH}=\text{CH}_2$, 6H).

ИК и ПМР спектры дивиналленов и винилпропенилацетиленов

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	ПМР спектр, δ , м. д. (J , Гц)
IIIa и IVa	$\nu_{\text{max}} = 3090$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1640, 1625 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$) $\nu_{\text{max}} = 3105, 3030$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2190 ($\text{C}=\text{C}$), 1630, 1600 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	4,8–6,2 м ($\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, 8H), 1,76 д. д $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}\equiv\text{C} \end{array}$, 3H, J_1 6, J_2 1), 1,68 д. д $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{C} \\ \text{H} \end{array}$, 3H, J_1 6, J_2 1)
IIIб	$\nu_{\text{max}} = 3090, 3030$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 1640, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)	1,88 д. д ($\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \end{array}$, 3H, $J_1=J_2$ 1,2), 4,9–6,1 м ($\text{CH}_2=\text{CCH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, 7H)
IVб	$\nu_{\text{max}} = 3100, 3030$ ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2190 ($\text{C}=\text{C}$), 1645, 1610 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) $\nu_{\text{max}} = 990, 955, 930, 895$ ($-\text{CH}=\text{}$)	1,83 д. д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, 3H, J_1 7, J_2 1,5), 1,9 м ($\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \end{array}$, 3H), 5,23 м ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 2H), 5,63 д. кв ($\text{HC}=\text{CHCH}_3$, 1H, J_1 10,6, J_2 1,5), 5,95 д. кв ($\text{CH}=\text{CHCH}_3$, 1H, J_1 10,6, J_2 7)
IIIв	$\nu_{\text{max}} = 3095$ ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 1940 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.) $\nu_{\text{max}} = 990, 925, 905$ ($-\text{CH}=\text{CH}_2$)	1,6 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 4H), 2,2 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 4H), 4,9–6,2 м ($\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, $\text{HC}=\text{}$, 6H)
IVв	$\nu_{\text{max}} = 3030$ ($-\text{CH}=\text{}$), 2190 ($\text{C}=\text{C}$), 1625, 1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.)	1,6 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 4H), 1,72 д. д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, 3H, J_1 6, J_2 1), 1,78 д. д ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$, 3H, J_1 6, J_2 1), 2,1 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$, 4H), 5,3–6,2 м ($\text{HC}=\text{}$, 3H)

* Спектры ПМР IIIa и IVa сняты в смеси

Аллилизопропенилацетилен IIб. Аналогично предыдущему из 7,2 г (0,11 моля) CuBr , 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина, 1 г солянокислого гидроксилamina и 12,1 г (0,1 моля) бромистого аллила в 40 мл ДМФА получают 8,4 г (79,2%) 2-метил-1,6-гептадиен-3-ина (IIб), т. кип. $28^\circ/11 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,4710 [4]. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,68 д. д (CH_2 , $J_1=J_2=1,5 \text{ Гц}$), 2,97 д. м ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$, J 5,5), 5,0—5,45 м ($\text{CH}_2=\text{C}$, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5,5—6,1 д.



д. т ($\text{CH}=\text{C}$, J_1 17, J_2 9, J_3 5,5 Гц).

Аллилциклогексенилацетилен IIв. Аналогично из 21,2 г (0,2 моля) этилциклогексана, 19,9 г (0,2 моля) CuCl , 2 г солянокислого гидроксилamina, 14,6 г (0,2 моля) диэтиламина и 24,2 г (0,2 моля) бромистого аллила в 100 мл ДМФА получают 18 г (60,8%) 1-(1-циклогексенил)-4-пентен-1-ина (IIв), т. кип. $65^\circ/1,5 \text{ мм}$, n_D^{20} 1,5170, d_4^{20} 0,8896. Найдено %: С 90,04; Н 9,87. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$. Вычислено %: С 90,39; Н 9,61. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3100—3030 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 2190 ($\text{C}=\text{C}$), 1645—1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,5 м ($\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 1,28 м ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, 4H), 4,8—5,3 м ($=\text{CH}_2$, 2H), 5,5—6,1 д. д. т ($\text{CH}=\text{CH}_2$, J_1 17, J_2 9, J_3 5,5 Гц), 5,9 м ($\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCH}_3$, 1H, перекрывается с предыдущим сигналом).

Прототропная изомеризация аллилалкенилацетиленов IIа-в. В колбу Фаворского помещают 0,03 моля алкенилаллилacetилена и 0,01 г свежепротертого порошкообразного едкого кали. Смесь оставляют под давлением 160 мм при 30° и анализируют через определенные промежутки времени с помощью ГЖХ, после чего перегоняют под уменьшенным давлением. Условия реакции и соотношение полученных продуктов III и IV в полученной смеси приведены в табл. 1.

ИК и ПМР данные диеналленов IIIа-в и аллилпропенилацетиленов IV а-в приведены в табл. 2.

ՉԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXVIII. ԱԼԻԿԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՈՒ ՆՐԱ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻԹԵԶԸ ԵՎ ՊՐՈՏՈՏՐՈՊ ՎԵՐԱԿՐԱՎՈՐՈՒՄԸ

Ա. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Գ. Բ. ՕԶԱՆՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Առաջարկվել է ալիլվինիլացետիլենային միացությունների պրոտոտրոպ վերախմբավորման միջոցով դիվինիլալենային ածխաջրածինների ստացման եղանակ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXVIII. SYNTHESIS AND PROTOTROPIC REARRANGEMENT OF ALLYL-VINYLAETHYLENE AND ITS DERIVATIVES

A. N. STEPANIAN, G. B. OGANIAN and Sh. O. BADANIAN

A simple and convenient method of divinylallenic hydrocarbon synthesis by a prototropic rearrangement of allylvinylacetylenes has been proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. О. Баданян, Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Арм. хим. ж., 33, 899 (1980).
2. И. З. Эгенбург, Усп. хим., 47, 900 (1978).
3. K. E. Sahulte, J. Sci. Industr. Res., 24, 470 (1965).
4. А. А. Петрова, Ю. Н. Порфирьева, К. С. Мингальева, Н. И. Светлова, ЖОрХ, 31, 3525 (1961).
5. Г. Р. Мхитарян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 501 (1978).
6. C. S. L. Baker, S. R. Landor, P. D. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 4659.
7. A. G. Catchpole, E. D. Hughel, C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1948, 11.

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 527—533 (1982 г.).

УДК 547.233+547.316+546.492+547.37

РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ХС. МЕТОКСИ-, АЦЕТОКСИ- И АМИНОМЕРКУРИРОВАНИЕ-ДЕМЕРКУРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГКСЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

С. Ж. ДАВТЯН, Ж. А. ЧОБАНЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 XI 1981

Установлено, что метоксимеркурирование-демеркурирование циклогексенилацетилена приводит к метил-1-циклогексенилкетону (V) и метил-1-циклогексенилкарбинолу (VI), а ацетоксимеркурирование-демеркурирование—к диеновым ацетатам. Показана возможность непосредственного аминирования циклогексенилацетилена.

Табл. 1, библиографические ссылки 7.

Изучение электрофильного присоединения различных нуклеофильных реагентов к изопропенилацетилену в присутствии ацетата ртути как в полярных, так и в аполярных растворителях позволило установить, что в ряде случаев образование конечных продуктов реакции происходит посредством вторичных превращений первоначально образующихся аддуктов. Ход реакции зависит от природы нуклеофила и растворителя, мольных отношений исходных веществ, а также процесса восстановления промежуточных ртутноорганических соединений [1—3].

В свете полученных данных представлялось целесообразным расширить область применения этой реакции, в частности, вовлечением циклогексенилацетилена в процессы алкокси-, ацетокси- и аминимеркурирования и демеркурирования. Исследования показали, что при метоксимеркурировании и демеркурировании циклогексенилацетилена в отличие от изопропенилацетилена, где получают ненасыщенные кетали [1], основными продуктами взаимодействия являются продукты гидратации тройной связи—метил-1-циклогексенилкетон (V) (35,6%) и продукт его восстановления—метил-1-циклогексенилкарбинол (VI) (33,8%).

Можно предположить, что V получен в результате непосредственного гидроксимеркурирования-демеркурирования циклогексенилацетилена (сх. 1) или присоединения метанола к интермедиату II с промежу-

точным образованием ртутноорганических соединений VII и их демеркурирования в воднощелочной среде, так же сопровождающимся гидролизом.

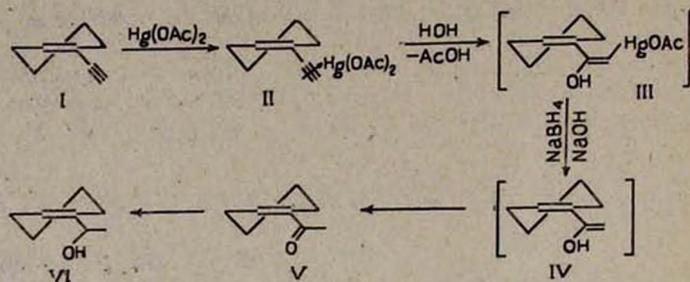


Схема 1.

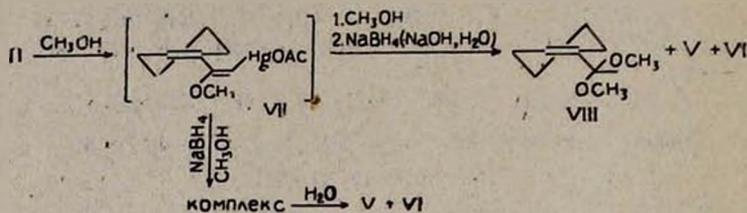


Схема 2.

В связи с полученными результатами было исследовано гидрокси-меркурирование-демеркурирование (ДМ) циклогексенацетилен в условиях метоксимеркурирования. Выяснилось, что при этом с низким выходом (9%) образуется кетон V. Следовательно, образование кетона V во время метоксимеркурирования и ДМ не происходит не только в результате гидроксимеркурирования.

Следует указать, что при восстановлении промежуточных ртутноорганических комплексов порошкообразным боргидридом натрия (БГН) нам не удалось выделить индивидуальные продукты. При этом была получена неперегоняющаяся масса, которая при обработке водой превратилась в кетон V. В ИК спектре неперегоняющейся массы обнаружена полоса поглощения при 1610 см^{-1} , которая может быть отнесена к сопряженной диеновой структуре.

При метоксимеркурировании циклогексенацетилен наряду с кетоном образуется также кеталь VIII с низким выходом (8%). Повышение температуры реакции и изменение соотношения исходных веществ не привели к существенному изменению наблюдаемой картины. Рассмотренные примеры дают возможность предположить, что образование кетона V более вероятно по второй схеме.

Далее было показано, что ацетокоимеркурирование—ДМ циклогексенацетилен приводит к диеновому ацетату X (30,0%) и кетону V (32%).

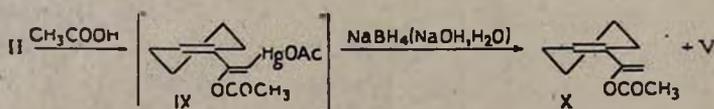
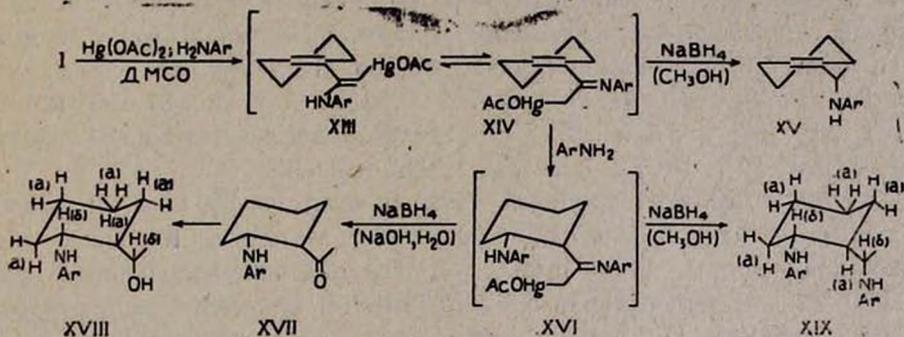
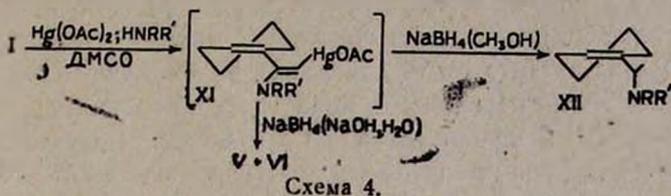


Схема 3.

Известно, что циклогексенилацетилен не реагирует с аминами [4]. Однако нам удалось в условиях реакции аминомеркурирования и демеркурирования присоединить вторичные алифатические и ароматические амины при 30—35° к циклогексенилацетилену, причем ДМ реакционной смеси в 3М растворе едкого натра в случае вторичных алифатических аминов привело к смеси кетона V и спирта VI. В отличие от алифатических ароматические амины при этом образуют аминокетоны (XVII) и аминок спирты (XVIII). При ДМ XI в абсолютном метаноле выделены алкениламины XII, при применении же ароматических аминов образуются также диамины XIX (сх. 4 и 5).



Состав всех полученных соединений находится в согласии с данными элементного анализа, а их строение подтверждено ИК и ПМР спектрами, а также идентификацией с известными образцами.

Полученные данные позволяют заключить, что в реакциях сопряженного электрофильного присоединения трехзамещенная двойная связь циклогексенилацетилена по сравнению с двойной связью изопропилацетилена не активна. Различное поведение вторичных алифатических и ароматических аминов в указанных реакциях, вероятно, можно объяснить возможностью образования интермедиатов XIV в случае ароматических аминов (сх. 5).

Экспериментальная часть

ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД 3 модели, колонка длиной 1,2 м × 3 мм, заполненная хроматоном N-AW (0,160—0,200 меш), предварительно обработанным кислотой и пропитанным 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин при 80—230°. ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin--Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц.

1. Присоединение метанола к циклогексенилацетилену. К смеси 50 мл абс. метанола и 16 г (0,05 моля) ацетата ртути при перемешивании прикалывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена. Температура

реакционной смеси поднялась до 45°. Реакционную смесь перемешивали 2 ч при 27°, затем 4 ч при 60°. Восстанавливали 1,8 г (0,05 моля) БГН при 35—40°. Перемешивание продолжали еще 2,5 ч и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и сушили над сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 2,2 г (35,6%) V, т. кип. 87—89°/12 мм, n_D^{20} 1,4905; 2,1 г (33,8%) VI, т. кип. 83°/11 мм, n_D^{20} 1,4830 [5]; и 0,7 г (8%) VIII, т. кип. 60°/3 мм, n_D^{20} 1,4630 [6].

2. *Гидроксимеркурирование-ДМ циклогексенилацетилена.* Реакцию проводили по вышеописанному методу и получили 0,5 г (9%) V.

3. *Присоединение уксусной кислоты к циклогексенилацетилену.* К 16 г (0,05 моля) ацетата ртути добавляли 50 мл уксусной кислоты. Перемешивали при нагревании до полного растворения ацетата ртути. Охлаждали до 20° и прикапывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена. Перемешивали при 60° 4 ч и восстанавливали 2,7 г (0,075 моля) БГН в 50 мл 3М раствора едкого натра. Реакционную смесь перемешивали еще 1 ч и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 2 г (32%) V, т. кип. 87—89°/12 мм, n_D^{20} 1,4905 [5]; и 2,5 г (30%) ацетат(циклогексенил-1-ил)-1-винила (X), т. кип. 104—105°/12 мм, n_D^{20} 1,4996, d_4^{20} 0,9589 [7].

3. *Восстановление продукта присоединения морфолина к циклогексенилацетилену БГН в 3М растворе едкого натра.* К смеси 16 г (0,05 моля) ацетата ртути и 25 мл ДМСО при перемешивании в течение 15 мин прикапывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена белые кристаллы. Продолжали перемешивать еще 30 мин и при 20° в течение 15 мин прикапывали 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена. Температура реакционной смеси поднялась до 35°. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при этой же температуре и восстанавливали 1,8 г (0,05 моля) БГН, растворенного в 50 мл 3М раствора едкого натра. Температуру во время восстановления поддерживали 30—35°. Перемешивание продолжали еще 2 ч и трижды экстрагировали эфиром по 50 мл. Эфирный экстракт промывали водой и сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 0,7 г (11%) V и 1,9 г (30%) VI.

4. *Восстановление порошкообразным БГН в абсолютном метаноле.* К реакционной массе, полученной по 3 из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 0,15 моля амина (табл.) и 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена в 30 мл ДМСО, небольшими порциями добавляли 1,8 г (0,05 моля) порошкообразного БГН. Поддерживали температуру реакционной смеси 35—40°. Перемешивали 2 ч и прикапывали 50 мл метанола, через 2 ч добавляли 50 мл эфира, затем 50 мл воды. После обработки из нейтрального экстракта выделено 0,5—1,4 г (7,8—22,5%) V, 0,3—0,5 г (4,6—7,8%) VI. Из сырой смеси выделено также 0,5—1 г (9—18%) циклогексенилацетилена. Из аминного экстракта перегнаны алкениламины XII (табл.).

5. *Восстановление продукта присоединения анилина к циклогексенилацетилену БГН в 3М растворе едкого натра.* Аналогично 3 из 16 г

Алкениламинны XII

Втор. амин	Выход, %	Т. кип., °C, мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %		ИКС, ν_{\max} , см ⁻¹	ПМР спектр, δ , м. д.; J, Гц
					найдено	вычислено		
R=R'=CH ₃	33	77-78/13	1,4740	0,8246	8,70	9,15	920, 940, 970, 1015, 1663, 3050 (CH=)	1,05 д ($\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 3H, J 7 Гц), 1,5-1,7 м. м. (CH_2CH_2 , 4H), 1,9-2,1 м. м [2X ($\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}=$), 4H], 2,07 с [N(CH ₃) ₂ , 6H], 2,45 квд ($\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 1H, J 7 Гц), 5,50 ш ($=\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 1H)
R R' = (-CH ₂) ₃ _	44	126/12	1,4990	0,8667	7,40	7,25	920, 930, 960, 1000, 1655, 3050 (CH=)	1,05 д ($\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 3H, J 7,5 Гц), 1,4-1,7 м. м ($\beta,\beta,\gamma\text{-CH}_2$ пиперидина, CH ₂ CH ₂ , 10H), 1,9-2,0 м. м (2X, CH ₂ CH=, 4H), 2,2-2,4 м. м ($\alpha,\alpha\text{-CH}_2$ пиперидина, 4H), 2,59 квд ($\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 1H, J 7,5 Гц), 5,47 ш ($=\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 1H)
R R' = (-CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ _	44	127/12	1,4960	1,0071	7,23	7,18	920, 940, 970, 1010, 1665, 3055 (CH=)	1,05 д ($\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 3H, J 6,1 Гц), 1,5-1,7 м. м (CH_2CH_2 , 4H), 1,8-2,1 м. м (2X, CH ₂ C=, 4H), 2,2-2,4 м ($\alpha,\alpha\text{-CH}_2$ морфолина, 4H), 2,55 квд ($\text{CH}_2\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 1H, J 6,1 Гц), 3,45-3,60 м ($\beta,\beta\text{-CH}_2$ морфолина, 4H, J 5 Гц), 5,50 ш ($=\overset{ }{\text{C}}\text{H}$, 1H).

(0,05 моля) ацетата ртути, 14 г (0,15 моля) анилина, 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена в 30 мл ДМСО получено 4,1 г (37%) XVIII с т. кип. $161^{\circ}/3$ мм, n_D^{20} 1,5660. Найдено %: N 6,53. $C_{14}H_{21}NO$. Вычисле-

но %: N 6,39. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,08 д ($\underline{CH_3CH}$, 3H, J 7 Гц),

1,0—2,4 м. м ($H^{(a)}$, 9H), 2,85—4,05 м. м (OH , $>NH$, $2H^{(b)}$, 4H), 6,48—7,32 м (C_6H_5 , 5H). Из нейтрального экстракта выделено 1,9 г (31%) V.

6. Восстановление порошкообразным БГН в абсолютном метаноле.

а. К продукту, полученному по 3 из 16 г (0,05 моля) ацетата ртути, 14 г (0,15 моля) анилина, 5,3 г (0,05 моля) циклогексенилацетилена в 30 мл ДМСО, небольшими порциями добавляли 1,8 г (0,05 моля) порошкообразного БГН. Температуру реакционной смеси поддерживали в интервале $35-40^{\circ}$ Перемешивали еще 2 ч и прикапывали 50 мл воды. После отделения неорганической части остаток подкисляли 18% соляной кислотой и экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт промывали водой и высушивали над сульфатом магния. После отгонки эфира нерастворимого остатка не наблюдали. Водный раствор органических оснований нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой и сушили над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено: 1) 3,5 г (35%) XV, т. кип. $123^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5650, d_4^{20} 0,9508. Найдено %: N 7,36. $C_{14}H_{19}N$. Вычислено %: N 6,96. ИК спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 920, 995, 1660,

3050 ($=CH$). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,25 д ($\underline{CH_3CH}$, 3H, J 6 Гц), 1,4—

1,7 м. м (CH_2CH_2 , 4H), 1,8—2,1 м. м ($2XCH_2C=$, 4H), 3,38 ш ($>NH$, 1H), 3,74 квд ($\underline{CH_3CH}$, 1H, J 6 Гц), 5,7 ш ($=CH$, 1H), 6,3—7,3 м (C_6H_5 , 5H).

2) 5,9 г (43%) XIX, т. кип. $203-204^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5970. Найдено %: N 9,52. $C_{18}H_{26}N_2$. Вычислено %: N 10,02. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,03 и

1,12 два д ($\underline{CH_3CH}$, 3H), 3,50 ш ($2X >NH$, 2H), 6,4—7,2 м ($2X C_6H_5$, 10H).

б) Аналогично 6 из 8 г (0,025 моля) ацетата ртути, 8 г (0,075 моля) м-толуидина, 2,7 г (0,025 моля) циклогексенилацетилена в 15 мл ДМСО выделено: 1) 1,3 г (25,5%) XV, т. кип. $123-124^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,5590, d_4^{20} 0,9612. Найдено %: N 6,68. $C_{13}H_{21}N$. Вычислено %: N 6,51. ИК

спектр, ν_{max} , cm^{-1} : 920, 1000, 1660, 3050 ($=CH$). ПМР спектр, δ , м. д.:

1,20 д ($\underline{CH_3CH}$, 3H, J 7 Гц), 1,4—1,6 м. м (CH_2CH_2 , 4H), 1,7—2,0 м. м

($2X, CH_2C=$, 4H), 2,16 с ($CH_2C_6H_4$, 3H), 3,35 с ($>NH$, 1H), 3,72 квд

($\underline{CH_3CH}$, 1H, J 7 Гц), 5,74 ш ($=CH$, 1H), 6,1—7,1 м ($CH_2C_6H_4$, 4H).

2) 3,1 z (57%) XIX, т. кип. 193°/1 мм, n_D^{20} 1,5860. Найдено %: N 8,13. $C_{23}H_{30}N_2$. Вычислено %: N 8,69. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,0—1,2 м ($\underline{CH_2}CH$, 3H), 2,10 и 2,20 м. м (2X, $\underline{CH_2}C_6H_4$, 6H), 3,30 ш (2X, >NH), 3,80 м (CH_2CH , 1H), 6,1—7,1 м (2X, CH_2CH , 8H).

ՉԶԱԿԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

XC. ՑԻԿԼՈՅԵՏՍԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՄԵՏՕՔՍԻ-, ԱՑԵՏՕՔՍԻ- ԵՎ ԱՄԻՆՈՄԵՐԿՈՒՐԱՑՈՒՄ-ԴԵՄԵՐԿՈՒՐԱՑՈՒՄԸ

Ս. Ժ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ և Շ. Ն. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ցիկլոհեքսենիլացետիլենի մետոքսիմերկուրացման-դեմերկուրացման (ԴՄ) հետևանքով առաջանում է մեթիլ-1-ցիկլոհեքսենիլկետոն և մեթիլ-1-ցիկլոհեքսենիլկարբինոլ: Ացետոքսի մերկուրացում-ԴՄ-ը բերում է դիենային ացետատի: Ցույց է տրված ցիկլոհեքսենիլացետիլենի անմիջական ամինացման հնարավորությունը:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

XC. ALKOXY, ACETOXY AND AMINOMERCURIZATION AND DEMERCURIZATION OF CYCLOHEXENYLACETYLENE

S. Zh. DAVTIAN, Zh. A. CHOBANIAN and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that methoxymercuration-demercuration of cyclohexenylacetylene brings to methyl-1-cyclohexenylketone and methyl-1-cyclohexenylcarbinol, while acetoxymercuration-demercuration leads to dienic acetates. A possibility of the direct amination of cyclohexenylacetylene has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 589 (1980).
2. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 1003 (1980).
3. Ж. А. Чобанян, С. Ж. Давтян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 34, 854 (1981).
4. Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, Химия непредельных соединений, под. ред. С. Г. Мацояна, Вып. 1., Изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1979, стр. 7.
5. Normand Dufort, Eddy Flamand, Can. J. Chem., 46, 1043 (1968).
6. И. А. Фаворская, Л. В. Федорова, ЖОХ, 24, 242 (1954).
7. С. В. Plaisance, G. Revesgue, Makromol. Chem., 179, 321 (1978).

ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ГАЛОГЕНАЛКОКСИ(ТИО) АМИНО)-СИММ-ТРИАЗИНОВ

Х. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТИЛГИДРАЗИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ С ДИХЛОРЕТАНОМ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ

В. В. ДОВЛАТЯН, Н. Х. ХАЧАТРЯН и Т. А. ГОМКЦЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступило 3 VII 1981

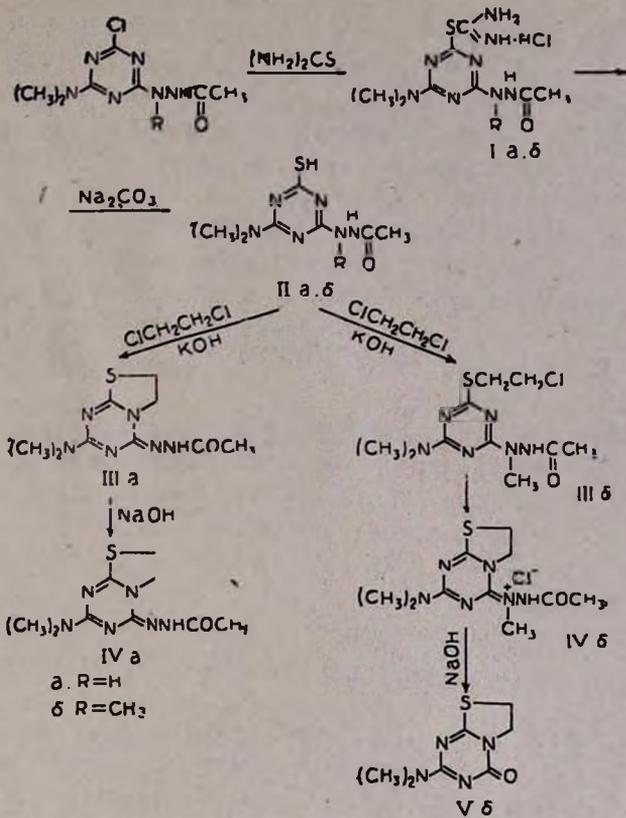
2-Диметиламино-4-меркапто-6-(2-ацетилгидразино)-симм-триазины с дихлорэтаном в присутствии едкого кали образует гидрохлорид 2-диметиламино-4-(2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазина, который при нейтрализации щелочью дает соответствующий тиазолотриазины. Показано, что 2-диметиламино-4-(2-хлорэтилтио)-6-(1-метил-2-ацетилгидразино)-симм-триазины при нагревании подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием хлористого 2-диметиламино-4-(1-метил-2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазина, который при обработке щелочью расщепляется в 2-диметиламино-4-оксо-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазина и 1-метил-2-ацетилгидразин. Строение соединений подтверждено данными ИК, ПМР и масс-спектров.

Библ. ссылки 6.

Ранее было найдено, что 2-хлорэтокси-симм-триазины в зависимости от условий термоллиза и природы заместителей образуют или имидазо- и тиазоло-симм-триазины, или N-2-хлорэтилпроизводные [1—3].

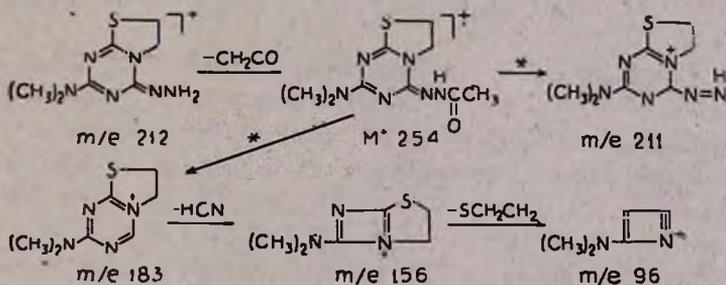
Представляло определенный интерес изучение направленности термоллиза 2-хлорэтилтио-симм-триазинов, содержащих ацетилгидразиноили ацетилметилгидразино группы.

С этой целью разложением солей тиурония (Ia, б), полученных конденсацией хлор-симм-триазинов [4—5] с тиомочевинной, синтезированы 2-меркапто-4-диметиламино-6-(2-ацетилгидразино)-симм-триазины (IIa, б). Было найдено, что соединение IIa при взаимодействии с дихлорэтаном в присутствии едкого кали, вместо ожидаемого 2-хлорэтилтиопроизводного, превращается в продукт его внутримолекулярной циклизации—гидрохлорид 2-диметиламино-4-(2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазина (IIIa), образующий под действием щелочи свободное и устойчивое в воде основание IVa. Между тем, соединение IIб в аналогичных условиях с дихлорэтаном образует IIIб, который при нагревании в коилоте циклизуется в хлористый 2-диметиламино-4-(1-метил-2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротриазоло[2,3а]-симм-триазин (IVб).



В отличие от соединения IIIa соединение IVb при обработке щелочью расщепляется на триазоло-симм-триазин (Vb), описанный ранее [2], и известный 1-метил-2-ацетилгидразин [6], что подтверждает его строение.

Структура соединения IVa подтверждена данными масс-спектрологии (схема).



В масс-спектре IVa в области высоких массовых чисел присутствует максимальный пик иона, масса которого соответствует молекулярному весу IVa ($M=254$ а. е. м.). Кроме того, при диссоциативной ионизации молекулярного иона возникает ряд характеристических фрагментов, позволяющих однозначно подтвердить строение данного соединения.

ИК спектры соединений сняты на спектрометре UR-10 в вазелиновом масле. ПМР—на «Varian T-60» в CDCl_3 с внутренним стандартом ТМС, масс-спектры—на МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при энергии ионизирующих электронов 50 эВ. Индивидуальность веществ контролировалась ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон-гексан-вода в соотношении 10:5:1, проявление—2% AgNO_3 +0,4% бромфенолового синего+40% лимонной кислоты.

Хлористый S-[4-диметиламино-6-(1-метил-2-ацетилгидразино)-симм-триазинил-2]-тиуроний (Iб). Аналогично синтезу тиурониевой соли Iа [4] получают соединение Iб с выходом 90%, т. разл. 184—185°. Найдено %: Cl 11,4; N 35,4; S 9,8. $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{OS}$. Вычислено %: Cl 11,1; N 35,0; S 10,0.

2-Меркапто-4-диметиламино-6-(2-ацетилгидрасино)-симм-триазин (IIа). 6,1 г (0,02 моля) соединения Iа растворяют в 60 мл воды и прибавляют 1,0 г (0,01 моля) Na_2CO_3 . Смесь нагревают на водяной бане 15—20 мин, после охлаждения выпавший осадок отсасывают. Выход 3,6 г (80%), т. разл. 236—238°. Найдено %: N 36,5; S 13,8. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_6\text{OS}$. Вычислено %: N 36,8; S 13,5.

Аналогично получают соединение IIб с выходом 80,5%, т. разл. 213—215°. Найдено %: N 34,3; S 13,6. $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_6\text{OS}$. Вычислено %: N 34,7; S 13,2.

Гидрохлорид 2-диметиламино-4-(2-ацетилгидразино)-6,7-дигидро-тиазоло[2,3а]-симм-триазина (IIIа). К смеси 10 мл ацетона и 1 мл воды при 0° прибавляют 0,6 г (0,01 моля) измельченного КОН и 2,3 г (0,1 моля) соединения IIа и перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Затем приливают 5 мл дихлорэтана и нагревают при 85° 8 ч. Отгоняют растворитель досуха, приливают 15 мл этанола и отфильтровывают неорганический осадок. Спиртовый раствор выпаривают, приливают 10 мл эфира и осадок отсасывают. Выход 2,4 г (80%), т. разл. 250—252°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3190 (NH), 1720 (C=O), 1605, 1570, 1504 (валентные колебания триазинового кольца), 2750, 2200 (солевой эффект). R_f 0,40. Найдено %: N 28,6; Cl 12,0; S 11,4. $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClN}_6\text{OS}$. Вычислено %: N 29,0; Cl 12,2; S 11,0.

2-Диметиламино-4-(2-ацетилгидразино)-6,7-дигидротиазоло [2,3а]-симм-триазин (IVа). 2,9 г (0,01 моля) соединения IIа растворяют в 5 мл воды и прибавляют 0,4 г (0,01 моля) NaOH. Смесь оставляют на ночь и образовавшийся осадок отфильтровывают. Выход 2,2 г (88%), т. пл. 206—207° (толуол). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O), 3340 (NH). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,03 и 2,17 с (CH_3C), 3,33 т (SCH_2), 4,17 и 4,3 т (NCH_2), 3,15 с (NCH_3), 8,85 и 9,0 с (NH). R_f 0,42. Найдено %: N 32,85; S 12,4; $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_6\text{OS}$. Вычислено %: N 33,07; S 12,6. Найдено M 254, выч. M 254.

Два набора сигналов для (CH_3), (NCH_2) и (NH) групп обусловлены наличием двух пространственных изомеров, возможных вследствие заторможности вращения вокруг амидной связи CN или инверсии при CN.

2-Диметиламино-4-(2-хлорэтилтио)-6-(1-метил-2-ацетилгидразино)-симм-триазин (IIIб). К 10 мл ацетона и 1 мл воды при 0° прибавля-

ют 0,6 г (0,01 моля) КОН и 2,4 г (0,01 моля) соединения IIб. Смесь перемешивают при комнатной температуре 3 ч, затем добавляют 5 мл дихлорэтана и нагревают при 50° 2 ч и при 60° 1 ч. После охлаждения отфильтровывают, фильтрат упаривают, приливают 10 мл эфира, осадок отсасывают и промывают водой. Выход 2,3 г (77%), т. пл. 116—118°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O), 1540, 1600 (валентные колебания триазинового кольца). R_f 0,46. Найдено %: Cl 12,0; N 27,21; S 11,14. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{OS}$. Вычислено %: Cl 11,6; N 27,6; S 10,7.

Хлористый 2-диметиламино-4-(1-метил-2-ацетилгидразонио)-6,7-дигидротиазоло [2, 3а]-симм-триазин (IVб). Суспензию 3 г (0,01 моля) соединения IIIб в 10 мл ксилола нагревают при 115° 3 ч. Осадок отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают в эксикаторе. Выход 2,9 г (97%), т. пл. 223—224° ИК спектр, ν , см^{-1} : 1700 (C=O), 3100 (NH), 2800, 2218 (солевой эффект). ПМР спектр, δ , м. д.: 2,23 с (CH_3C), 3,26 с [$\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3,43 с (NCH_3) 3,2—3,8 м (CH_2)₂. R_f 0,52. Найдено %: Cl 11,18; N 27,8; S 10,2. $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{OS}$. Вычислено %: Cl 11,6; N 27,6; S 10,0.

Гидролиз хлористого 2-диметиламино-4-(1-метил-2-ацетилгидразонио)-6,7-дигидротиазоло [2, 3а]-симм-триазина. К раствору 3 г (0,01 моля) соединения IVб и 7 мл воды постепенно прибавляют 0,4 г (0,01 моля) NaOH и оставляют на ночь. Смесь экстрагируют эфиром трижды. Водный слой упаривают досуха, приливают 10 мл хлороформа и отфильтровывают неорганический осадок. После отгонки хлороформа получают соединение Vб с выходом 1,7 г (85%), которое полностью идентично соединению (по т. пл., ИК и ПМР спектрам), полученному из 2-диметиламино-4-метилтио-6-(2-хлорэтоксид)-симм-триазина [2]. Из эфирного экстракта выделяют 1-метил-2-ацетилгидразин [6], т. кип. 118—120°/25 мм.

ՀԱՆՈՒԿԵՆԱԿՎՈՔՄԻ(ԹԻՈ, ԱՄԻՆՈ)—սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿՄԲԱՎՈՐՈՒՄ

X. ԱՅՆՏԻՎԶԻԴՐԱԶԻՆՈ-սիմ-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՓՈԿԱԶԳՈՒՄԸ ԴԻՔՐՈՒԹԱՆԻ ՀԵՏ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ՑԻՎՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Ե. Խ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ և Տ. Ա. ԴՈՄԿՑՅԱՆ

2-Գիմեթիլամինո-4-մերկապտո-6-(2-ացետիլհիդրազինո)-սիմ-տրիազինը դիքրոթեթանի հետ առաջացնում է 2-գիմեթիլամինո-4-(2-ացետիլհիդրազինո)-6,7-գիմեթիլամինո [2,3ա]-սիմ-տրիազին, իսկ հիդրազինային խմբի α -դիրքում մեթիլային խմբի առկայության դեպքում գոյանում է 2-քլորէթիլ-թիոածանցյալը, որը առաջանելիս ենթարկվում է ներմոլեկուլային ցիկլման, առաջացնելով 2-գիմեթիլամինո-4-(1-մեթիլ-2-ացետիլհիդրազինո)-6,7-գիմեթիլամինո [2,3ա]-սիմ-տրիազինի քլորիդ: Վերջինս հիմքով մշակելիս ճեղքվում է, վերածվելով համապատասխան թիազոլո-սիմ-տրիազինի և 1-մեթիլ-2-ացետիլհիդրազինի:

REARRANGEMENT OF HALOGENALKOXY(THIO,AMINO)- -s-TRIAZINES

X. THE INTERACTION OF ACETYLHYDRAZINO-s-TRIAZINES WITH
DICHLOROETHANE AND CYCLIZATION OF THE PRODUCTS THUS OBTAINED

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

It has been shown that the interaction of 2-dimethylamino-4-thio-6-(2-acetylhydrazino)-s-triazines with dichloroethane leads to the formation of 2-dimethylamino-4-(2-acetylhydrazino)-6,7-dihydrothiazolo(2,3a)-s-triazines. When a methyl group is present at the α -position in the hydrazine moiety the 2-chloroethyl(thio)derivative is obtained which on heating undergoes intramolecular cyclization forming 2-dimethyl(amino-4(1-methyl-2-acetylhydrazino)-6,7-dihydrothiazolo(2,3a)-s-triazine chloride. The latter splits into the corresponding thiazolo-s-triazine and 1-methyl-2-acetylhydrazine on treating with a base.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, Л. Г. Агаджанян, ХГС, 1977, 262.
2. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, Р. Г. Мирзоян, ХГС, 1977, 1420.
3. В. В. Довлатян, К. А. Элиазян, А. В. Довлатян, ХГС, 1977, 989.
4. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 24, 52 (1971).
5. В. В. Довлатян, Н. Х. Хачатрян, Арм. хим. ж., 25, 613 (1972).
6. R. L. Hlman, D. Fulton, J. Am. Chem Soc., 80, 1895 (1958).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 538—542 (1982 г.).

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

LXXVIII. СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ

А. А. АВЕТИСЯН, А. Н. ДЖАНДЖАПАНЯН, Э. А. АКОПЯН и Н. Г. ТОВМАСЯН

Ереванский государственный университет

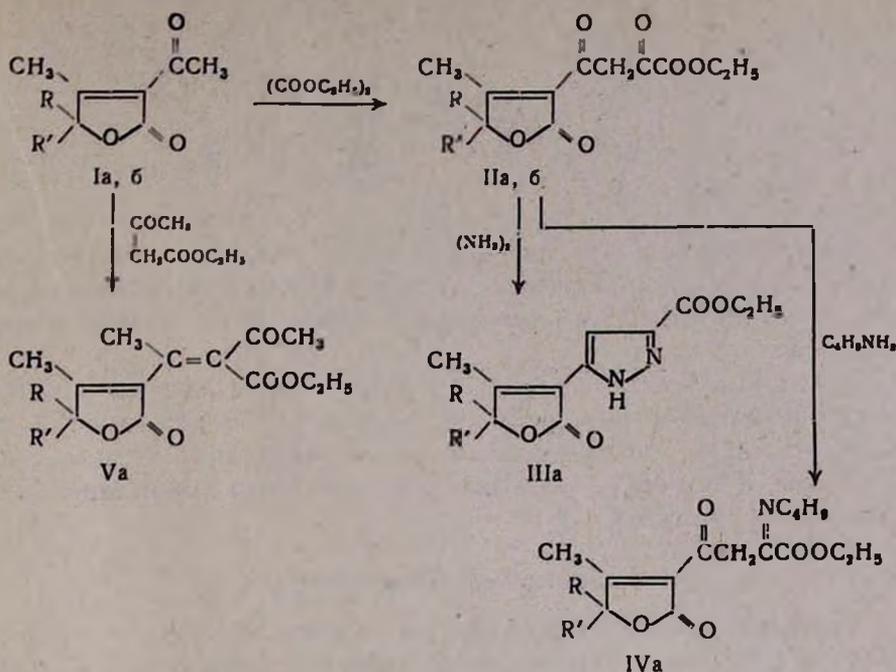
Поступило 13 VII 1981

Осуществлен синтез различных лактонсодержащих соединений и установлены их кристаллографические характеристики.

Табл. 2, библиограф. ссылок 1.

С целью изучения кристаллографических характеристик в ряду ненасыщенных лактонов были синтезированы различные замещенные лактонсодержащие соединения.

Конденсацией 2-ацетил-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олидов (Ia, б) с диэтилоксалатом в присутствии метилата натрия получены соответствующие дикетозэфирные производные IIa, б, которые при нагревании с гидразингидратом в присутствии ледяной уксусной кислоты в среде изопропилового спирта приводят к 2-(3-карбэтокси-5-пиразолил)-2-бутен-4-олидам III [1].

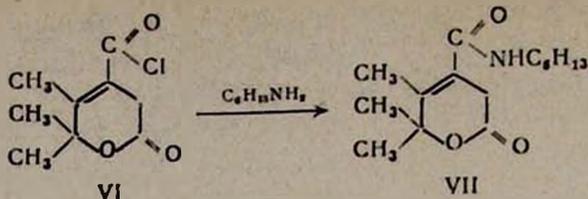


а. $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$, б. $\text{RR}'=(\text{CH}_2)_3$

Изучено взаимодействие дикетоэфирного производного бутенолида IIa с бутиламином. Установлено, что при простом смешивании компонентов при комнатной температуре или при нагревании до $60\text{--}70^\circ$, как и в случае гидразинов [1], образуется продукт конденсации по α -кетонному карбонилу (по отношению к сложноэфирной группировке)—бутилимин IVa с выходом до 63%. Строение полученного имина доказано данными ИК и ПМР спектров. В спектрах ПМР, наряду с сигналами протонов метильных групп бутенолида (1,91 и 1,54 м. д.) и сложного эфира (1,30 м. д.), метиленовых групп в сложном эфире (4,24 м. д.) и в группе NCH_2 (2,85 м. д.) и $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (область 0,70—0,80 м. д.), имеется также сигнал CH_2 группы боковой цепи (3,30 м. д.), подтверждающий наличие иминной формы. Последнее подтверждается также данными ИК спектров, где отсутствуют полосы поглощения, характерные для группы NH .

Изучена реакция 2-ацетил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида (Ia) с ацетоуксусным эфиром. Показано, что при нагревании в среде бензола в присутствии β -аланина и ледяной уксусной кислоты образуется Va с выходом 20%. В спектре ПМР полученного продукта имеются сигналы (м. д.) протонов метильных групп бутенолида (2,32 и 1,64), боковой цепи (2,58), ацетильной группы (2,95—*транс* и 2,74—*цис*) и сложного эфира (1,46) и метиленовой группы сложного эфира (4,32).

Проведены рентгенографические исследования синтезированных соединений (IIб, IIIa, IVa, Va), а также представителя δ -лактонов—4-гексиламиноформил-5,6,6-триметил-3,6-дигидро-2-пирона (VII), полученного действием гексилamina на хлорангидрид соответствующего 4-карбоксии-2-пирона (VI).



Определены сингония, параметры кристаллической решетки, пространственная группа симметрии, измерены плотности кристаллов и рассчитаны число молекул в элементарной ячейке и рентгеновская плотность (табл. 1).

Из данных табл. 1 следует, что все изученные лактоны принадлежат к низшей категории, реализуя триклинную и моноклинную сингонии. Молекулы лактонов занимают в элементарных ячейках общее положение, чего и следовало ожидать для лактонов, содержащих несимметричные заместители.

Экспериментальная часть

Рентгеновская съемка проводилась на установке УРС-55 в камерах РКОП и КФОР с медным неотфильтрованным излучением. С целью получения монокристаллов, пригодных для рентгеновской съемки, все вещества были перекристаллизованы (IVa и Va—из хлороформа, остальные—из спирта).

Параметры решетки и пространственная группа симметрии определены по рентгенограммам качания и двум кфорограммам (нулевой и первой развертке слоев линий).

Плотности веществ определены методом гидростатического взвешивания. Точность измерения расстояний между дифракционными максимумами на рентгенограммах составляет $\pm 0,1$ мм, углов $\pm 0,2^\circ$.

ИК спектры сняты на спектрофотометрах UR 20 и ИКС-16 в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометре «Hitachi Perkin-Elmer, R-20B» (60 мГц), внутренний стандарт—ГМДС.

2-(1-Карбэтоксигидрокси-1,3-диоксо-3-пропил)-3,4,4-триалкил-2-бутен-4-олид (IIa, б) и 2-(3-карбэтоксигидрокси-5-пиразолил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IIIa) получены по описанным способам [1]. Характеристики приведены в табл. 2.

2-(1-Карбэтоксигидрокси-1-бутилимино-3-оксо-3-пропил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (IVa). Смесь 2 г (0,007 моля) IIa и 0,52 г (0,007 моля) бутиламина нагревают 5—6 ч при 60—70°. Перекристаллизацией из гексана выделяют 1,4 г IVa (табл. 2).

2-(2-Карбэтоксигидрокси-2-ацетил-1-метилэтенил)-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олид (Va). Смесь 5 г (0,03 моля) Ia, 3,9 г (0,03 моля) ацетоуксусного эфира, 0,09 г β-аланина, 2,5 мл ледяной уксусной кислоты и 20 мл безводного бензола кипятят с насадкой Дина-Старка до полного отделения воды (20—22 ч), затем фильтруют, из фильтрата удаляют растворитель, остаток перекристаллизовывают из эфира. Получают 1,7 г Va (табл. 2).

4-Гексиламиноформил-5,6,6-триметил-3,6-дигидро-2-пирон (VII). К раствору 5 г (0,025 моля) VI в 30 мл абс. бензола прикапывают 2,5 г

Таблица 1

Кристаллографические характеристики исследованных соединений

Соединение	Мол. вес, (угл. ед.)	Сингония	Параметры ячейки						Объем элем. ячейки, Å^3	Плотность		Пространственная группа симметрии	Число молекул в эл. яч.
			$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	α	β	γ		изм.	рентг.		
IIa	308	триклинная	13,91	15,74	10,38	129°47'	108°41'	76°50'	1653,79	1,17	1,24	$P1$ или $P\bar{1}$	4
IIIa	264	триклинная	11,89	5,39	10,41	91°24'	114°56'	93°53'	603,57	1,32	1,46	$P1$ или $P\bar{1}$	2
IVa	323	триклинная	10,82	7,07	6,44	102°52'	76°10'	97°44'	464,63	2,16	2,32	$P1$ или $P\bar{1}$	2
Va	280	моноклинная	6,45	19,77	12,95	—	103°20'	—	1606,92	1,22	1,17	PC или $P2_1/C$	4
VII	276	моноклинная	6,36	9,89	11,73	—	108°47'	—	698,50	1,11	1,28	PC или $P2_1/C$	2

(0,025 моля) гексилamina. Смесь нагревают до 40—45° и перемешивают 4—5 ч. Растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из гексана (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Т. пл., С	С, %		Н, %		N, %		ИК спектр, см ⁻¹
			найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	
IIa	84	96—98	—	—	—	—	—	—	[1]
IIb	97	104—106	—	—	—	—	—	—	[1]
IIIa	78	156—158	—	—	—	—	—	—	[1]
IVa	63	105—106	63,46	63,16	7,56	7,74	4,14	4,33	1750, 1738, 1700, 1610
Va	20	194—196	63,90	64,29	6,70	7,16	—	—	1755, 1710, 1690, 1608
VII	48	124—126	67,11	67,42	9,48	9,36	5,00	5,24	1765, 1695, 1670, 3260

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՉԶԱԳԵՑԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

LXXVIII. ՄԻ ՔԱՆԻ ՑԵՂԱԿԱՎԱԾ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

ԵՎ ԴԵՆՏԻՖԻԿԱՅԻՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ն. ԶԱՆԺԱՊԱՆՅԱՆ, Զ. Ա. ԶԱԿՈՐՅԱՆ և Ն. Գ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ

2-Ացետիլ-3,4,4-տրիալկիլ-2-բուտեն-4-օլիդների (I) կոնդենսումից դիէթիլօքսալատի հետ նատրիումի մեթիլատի ներկայությամբ սինթեզվել են համապատասխան դիկետոածանցյալներ (IIա, բ), որոնք հիդրազինհիդրատի հետ սառցային բացախաթթվի ներկայությամբ տաքացնելիս վեր են ածվել 2-(3-էթօքսիկարբոնիլ-5-պիրազոլիլ)-2-բուտեն-4-օլիդների (IIIա, բ)։

Ուսումնասիրված է նաև (I) փոխազդեցությունը բուտիլամինի և ացետօքսախաթթվի էթիլէսթերի հետ։ Որոշված են բոլոր սինթեզված լակտոնային օղակ պարունակող միացությունների բյուրեղագրական հաստատունները։

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

LXXVIII. SYNTHESIS AND ROENTGENOGRAPHICAL STUDIES OF SOME SUBSTITUTED LACTONES

A. A. AVETISSIAN, A. N. JANJAPANIAN, Z. A. AKOPIAN and N. G. TOVMASSIAN

The corresponding diketoderivatives have been synthesized by the condensation of 2-acetyl-3,4,4-trialkyl-2-buten-4-olides (I) with diethyl oxalate in the presence of sodium methylate. The diketoderivatives thus obtained were transformed into 2(3-carbomethoxy-5-pyrazolyl)-2-buten-4-olides on heating them with hydrazine hydrate in the presence of glacial acetic acid. The interaction of I with butylamine and ethyl acetoacetate has been investigated as well. The crystallographic characteristics of all synthesized compounds containing lactone rings have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Аветилян, А. Н. Джанджапанян, М. Т. Дангян, ХГС, 1976, 1611.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-3(5)-МЕТИЛ-ПИРАЗОЛА В АЦЕТОНЕ И ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ

А. Г. ГЗЫРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 II 1981

Показано, что введение в систему воды приводит к возрастанию скорости полимеризации с сохранением всех закономерностей. Присутствие воды незначительно увеличивает значение энергии активации, в то же время оно приводит к возрастанию значения предэкспоненты почти на порядок. Наблюдаемые явления можно объяснить компактизацией макрорадикалов под влиянием осадителя—воды и затруднением вследствие этого обрыва растущих цепей.

Рис. 3, библиографический список 3.

В последние годы все большее внимание исследователей привлекает влияние среды на радикальную полимеризацию через эффекты специфической и неспецифической сольватации мономера [1]. Развиваются также взгляды о значительном влиянии на кинетические и макромолекулярные параметры полимеризации термодинамического «качества» растворителей, в том числе смесей растворитель-осадитель [1]. Так, например, значительное увеличение скорости полимеризации винилацетата и молекулярных масс полученного полимера при проведении процесса в смеси метанол-вода объяснялось именно изменением конформаций растущих макрорадикалов (их компактизацией) в смешанной среде [2].

В продолжение исследований [3] в настоящей работе изучена кинетика радикальной полимеризации 1-винил-3(5)метилпиразола (ВМП) в ацетоне и смеси последнего с водой, являющейся осадителем для поли-ВМП.

Кинетика полимеризации ВМП в смеси ацетона с водой исследовалась в гомогенных условиях (определенный нами порог осаждения поли-ВМП водой из раствора в ацетоне—28,5 об. % воды). Кинетические измерения проводились в ацетоне и смеси с водой при содержании последнего 20 об. %, при иницировании динитрилом азоизомазляной кислоты (ДАК) dilatометрическим методом.

Исследование формальной кинетики полимеризации ВМП как в ацетоне, так и в смеси с водой показало довольно сложную концентрационную зависимость порядков полимеризации как по мономеру, так и по инициатору. Как видно из рис. 1 и 2, при всех исследованных концентрациях мономера (от 0,75 до 9,1 моль/л) скорость полимеризации ВМП больше в смеси ацетона с водой по сравнению с чистым ацетоном. При этом в обоих случаях зависимости $\lg V_{\text{пол}} \equiv f(\lg [M])$ (рис. 1) представляют две разные прямолинейные области. Рассчитанные по ним порядки полимеризации по мономеру при малых концентрациях последнего составляют в ацетоне—0,63, в смеси ацетона с водой—0,69. При больших значениях M в обоих средах порядки по мономеру нулевые.

Исходя из этого обстоятельства порядка реакции по инициатору в ацетоне и смеси с водой определялись при концентрациях ВМП 1,51 и 4,55 моль/л, лежащих в указанных малой и большой областях $[M]$ (рис. 2). В области малых $[M]$ порядок по инициатору—0,55 в ацетоне и 0,53 в смеси с водой, в области больших $[M]$ соответственно 0,68 и 0,71.

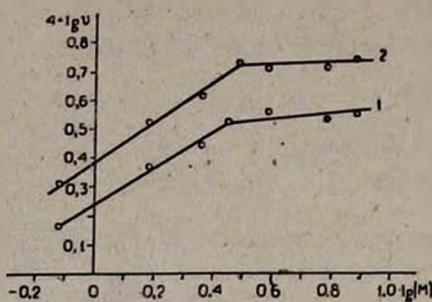


Рис. 1. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера: 1—в ацетоне, 2—в смеси ацетона с водой. $t = 50^\circ$.

Была исследована также энергетика процесса полимеризации в ацетоне и смеси с водой при $[M] = 1,51$ и $[ДАК] = 0,02$ моль/л. Из зависимостей $\ln K_{эфф} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, приведенных на рис. 3, были рассчитаны энергии активации E_a и предэкспоненциальные множители A . Для полимеризации в ацетоне $E_a = 18,3$ ккал/моль, в смеси с водой $E_a = 19,4$ ккал/моль (соответственно 76,5 и 81,2 кДж/моль). В то же время при столь близких значениях энергий активации присутствие воды увеличивает A от $3,93 \cdot 10^9$ в ацетоне до $3,32 \cdot 10^{10}$ л·град·К/моль·с в смеси.

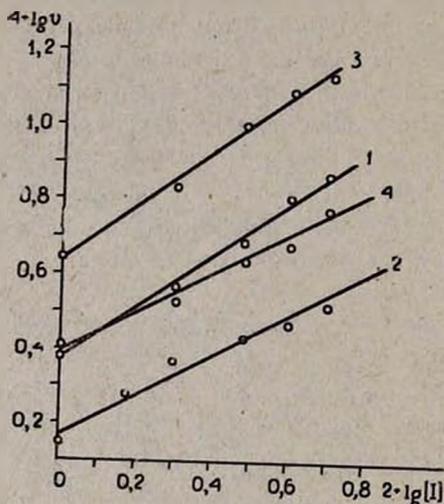


Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора: $[M] = 1,51$ моль/л: 1—в смеси ацетона с водой, 2—в ацетоне; $[M] = 4,55$ моль/л: 3—в смеси ацетона с водой, 4—в ацетоне, $t = 50^\circ$.

Рис. 3: Dependence of the logarithm of the effective rate constant on the inverse of temperature. The y-axis is labeled $\delta \cdot \ln K$ and ranges from 0.5 to 3.0. The x-axis is labeled $1/T \cdot 10^3$ and ranges from 2.9 to 3.3. Two lines are shown: line 1 (open circles) for acetone and line 2 (open circles) for a mixture of acetone and water. Both lines show a linear decrease.

Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы ($K_{эфф}$) от $\frac{1}{T}$:

1—в ацетоне, 2—в смеси ацетона с водой.

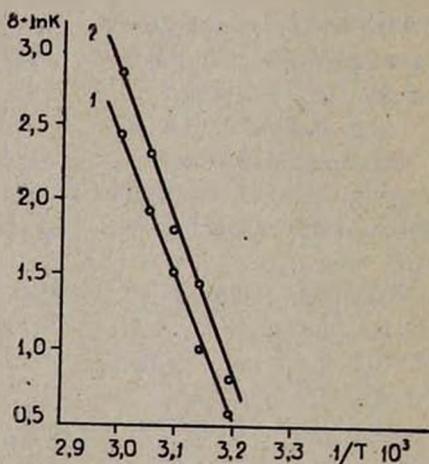


Рис. 3. Зависимость логарифма эффективной константы ($K_{эфф}$) от $\frac{1}{T}$: 1—в ацетоне, 2—в смеси ацетона с водой.

Анализ приведенных результатов позволяет сделать следующие заключения:

а). При оводно-радикальной полимеризации ВМП порядок реакции по мономеру, в отличие от «идеального» значения, ниже единицы и

уменьшается с увеличением $[M]$ до нуля, т. е. до отсутствия зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера. Одновременно порядок реакции по инициатору от почти «идеального» значения 0,5 при малых $[M]$ с увеличением $[M]$ увеличивается до 0,7. Указанные факты, по-видимому, можно объяснить с точки зрения формальной кинетики наличием значительной доли деградационной передачи цепи на мономер, которая становится ощутимой при больших концентрациях мономера, частично заменяя квадратичный обрыв макрорадикалов на линейный с участием мономера. Действительно, при новой стационарности в системе

$$k_{11} = [J] = k_{om} [R\cdot] [M]$$

подстановка $[R\cdot]$ в $v_{пол.} = k_p [R\cdot] [M]$ приводит к $v_{пол.} = k_p k_{11} [J] / k_{om}$, т. е. к отсутствию зависимости $v_{пол.}$ от $[M]$ со стремлением зависимости $v_{пол.}$ от первой степени $[J]$.

б). Введение в систему осадителя полимера—воды приводит к увеличению скорости полимеризации с сохранением при этом всех вышеуказанных закономерностей и тенденций.

в). Ускоряющее действие воды обусловлено только увеличением предэкспоненциального множителя, которое даже с избытком компенсирует некоторое увеличение энергии активации процесса в присутствии воды. Такое определяющее влияние энтропийного фактора, по-видимому, можно объяснить овертыванием макрорадикалов под влиянием осадителя—воды и затруднением вследствие этого обрыва растущих цепей, что приводит к увеличению скорости полимеризации.

Экспериментальная часть

Мономер перегоняли в вакууме (т. кип. 58°/15 мм, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 0,9834 г/см³). ДАК очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта. Ацетон использовали марки «ч. д. а.», воду—дистиллированную. Кинетику полимеризации исследовали дилатометрически при неглубоких конверсиях 5—10%, использовали дилатометр объемом 2,23 см³, сечение капилляра 0,00618 см². Заполнение дилатометра проводили в вакууме с глубокой дегазацией при многократном замораживании жидким азотом и последующим размораживанием, эвакуация до $\sim 10^{-3}$ тор. В процессе полимеризации дилатометр термостатировали с точностью до $\pm 0,05^\circ$. Уровень мениска в капилляре определяли визуально.

1-ՎԻՆԻԼ-3(5)ՄԵԹԻԼՊԻՐԱԶՈՒԻ ՌԱԴԻԿԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ
ԱՅՆՏՈՒՆԻ ԵՎ ԶՈՒՐ-ԱՅՆՏՈՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ա. Գ. ԳԶԻՐՅԱՆ, Վ. Ա. ԴԱՆԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ազոբիզոկարադաթթվի դինիտրիլով հարուցված 1-վինիլ-3(5)մեթիլպիրազոլի պոլիմերման կինետիկան ացետոնում, ջուր-ացետոնային միջավայրում:

Որոշված են պոլիմերման ռեակցիայի կարգերը ըստ մոնոմերի և ինիցիատորի ացետոնում և ացետոն-ջուր միջավայրում: Զրի ներկայությունը շնչին չափով բարձրացնում է ակտիվացման էներգիայի մեծությունը, միև-

նույն ժամանակ բերելով նախաէքսպոնենտի մեծացմանը համարյա մեկ կարգով:

Նկատված երևույթները կարելի է բացատրել նստեցուցիչ շրի ազդեցության տակ մակրոռադիկալների կոմպակտացմամբ և դրա հետևանքով աճող շղթայի խզման ակտի արագության փոքրացմամբ:

THE RADICAL POLYMERIZATION OF 1-VINYL-3(5)-METHYL-PYRAZOLE IN ACETONE AND ACETONE-WATER MIXTURES

A. G. GZIRIAN, V. A. DANIELIAN and S. G. MATSOYAN

The polymerization kinetics of the title compound initiated by azobisobutyronitrile in acetone and acetone-water mixtures has been studied.

The order of the polymerization reaction as to the monomer and initiator in acetone and acetone-water mixtures has been determined.

An increase in the overall polymerization rate was observed in the presence of water.

Experimental data confirm the supposition that a compactness of macroradicals as well as a decrease in the bimolecular termination rate occur in the presence of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, Усп. хим., 48, 1943 (1979).
2. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. А. Арамян, С. А. Фарадян, В. А. Даниелян, Арм. хим. ж., 28, 88 (1975).
3. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, Ф. С. Киоян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацосян, ВМС, Б, 24, 521 (1982).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 546—550 (1982 г.).

УДК 547.398.1 : 620.197.4

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО γ-ОБЛУЧЕНИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕН-бис-N,N'-(АКРИЛАМИДА) НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

К. Н. КАРАДЖЯН, Г. А. КАЗАРЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Государственный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных клеев, Кировакан

Поступило 11 XII 1980

Исследовано влияние предварительного γ -облучения гексаметилен-бис-N,N'-(акриламида) на адгезионные свойства эпоксиамидной композиции. Выявлено изменение адгезионных свойств в зависимости от дозы облучения. Показано, что изменения адгезионных свойств обусловлены образованием новых активных центров кислого характера.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Известно, что при облучении γ -лучами эпоксидных соединений происходит увеличение прочности адгезионного шва [1]. Указывается, что γ -облучение эпоксидных композиций, нанесенных на металлы, ухудшает механические свойства клеевых конструкций, однако увеличивает прочность клеевого шва. Известно также [2], что одновременное действие высокой температуры и γ -облучения не приводит к ухудшению свойств полиамидов.

Представляет определенный интерес изучение влияния предварительного γ -облучения отдельных компонентов на адгезионные свойства эпоксидных клеев. Мы остановились на исследовании влияния предварительного γ -облучения амидного компонента эпоксидного клея, в частности, промышленного низкомолекулярного полиамида марки Л-20 и гексаметилен-бис- N,N' - (акриламида) (ГМДАА), являющихся отвердителями эпоксидных смол.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В качестве компонентов клеев взяты: эпоксидиановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587—72), низкомолекулярный полиамид марки Л-20 (ТУ 6—05—1123—79) и ГМДАА, полученный по [3] γ -Облучение компонентов проводили в стеклянных ампулах и полиэтиленовых упаковках источником Co^{60} при комнатной температуре на воздухе. Доза облучения составляла от 0,5 до 50 *крад*. Облученные компоненты до использования хранились в течение 2 месяцев. Приготовлены клеевые композиции следующего состава (вес. ч.):

- | | | |
|-----------------|------------------|------------------|
| I. ЭД-20 — 100; | II. ЭД-20 — 100; | III. ЭД-20 — 100 |
| Л-20* — 40; | ГМДАА* — 30; | Л-20 — 40, |
| | | ГМДАА* — 30. |

Отверждение композиций проводили при $22 \pm 5^\circ$ в течение 24 ч (I) и при 180° в течение 2 ч (II) и (III). Перед склеиванием поверхности склеиваемых образцов (сталь) зашкуривали, обезжиривали ацетоном, спиртом. Клей равномерным слоем наносили на обе склеиваемые поверхности металлов типа «полоски». Две части соединяли и выдерживали под контактным давлением соответственно режиму отверждения композиции. Прочность соединений при сдвиге определяли согласно ГОСТ 14759—69.

Зависимость прочности клеевых соединений от дозы облучения для композиций I и II представлена в табл.

Таблица

Зависимость прочности клеевых соединений Ст. 3
от дозы облучения отвердителя

Отвердитель	Прочность при сдвиге, МПа				
	Доза облучения, <i>крад</i>				
	0	0,5	3	10	50
Л-20	5,2	4,9	7,9	7,9	5,4
ГМДАА	12,6	10,2	11,2	15,2	13,0

* Облученный компонент.

Результаты исследований композиции III представлены в виде графиков. На рис. 1 представлена зависимость прочности клеевого соединения от дозы облучения. Измерения прочности клеевого шва проводили при 20, 100, 150 и 200°. При дозе облучения 0,5 *крад*, как и в композициях I и II, наблюдается закономерное снижение прочностных свойств. При дозе облучения 1 *крад* прочность при 20 и 200° повышается на 30% по сравнению с необлученным образцом, а при 100 и 150° наблюдается понижение первоначальной прочности.

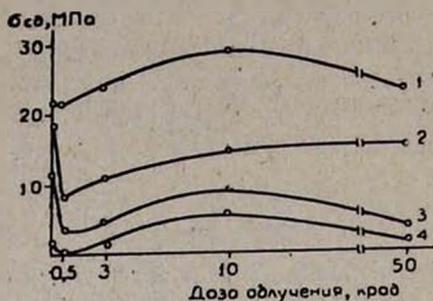


Рис. 1. Зависимость прочности при сдвиге клеевого соединения Ст3-Ст3 от дозы облучения ГМДАА при температуре испытания (°С): 1 — 20, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200.

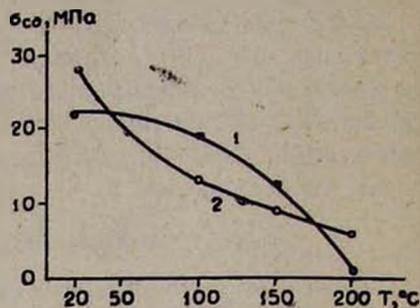


Рис. 2. Зависимость прочности при сдвиге клеевого соединения от температуры: 1 — 0 *крад*, 2 — 10 *крад*.

Зависимость прочности клеевого соединения от температуры для оптимальной дозы облучения ГМДАА представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при дозе облучения 10 *крад* эта зависимость носит гиперболический характер (кр. 2), в отличие от зависимости для необлученного образца (кр. 1), и подчиняется уравнению параболы. Данный факт дает основание предположить, что предварительное γ -облучение ГМДАА в композиции с эпоксидной смолой полностью меняет механизм образования и разрушения адгезионного слоя.

Для понимания выявленных фактов изучены ИК и ЭПР спектры облученных и исходного образцов. Спектры облученных образцов оказались идентичными необлученным. Изучение поведения облученных ГМДАА методом ДТА позволило заметить смещение температурных характеристик в сторону снижения температур по сравнению с исходным образцом.

Характер, глубину и селективность процессов, протекающих на поверхности, определяют химическая природа поверхности и структура веществ. При этом имеет особое значение наличие на поверхности активных центров различной кислотности. Нами, аналогично [4] методом высокочастотного титрования исследовано влияние γ -облучения различных доз на образование активных кислотных центров в системе ГМДАА, ДМФА (N,N'-диметилформамид). Измерения проводили на высокочастотном титраторе ТВ-6П1.

Приготовлена суспензия ГМДАА в ДМФА на мешалке титратора. Титрование проводили 0,04 N спиртовым раствором NaOH. Скорость титрования составляла ~ 4 мл/ч. Точность титрования $\pm 0,05$ мл. Кис-

лотность образцов определяли усреднением трех измерений. Воспроизводимость результатов составляла 3%.

Кривые титрования, построенные в координатах, показание прибора (условные единицы)—количество титранта (мл) имеют четко выраженные перегибы, указывающие на различные типы поверхности кислотности в зависимости от дозы облучения (рис. 3). При этом явно видно, что облучение ГМДАА приводит к образованию новых центров кислого характера, однако облученная суспензия имеет одинаковую с исходным суммарную кислотность. Дозная зависимость носит экстремальный характер. При оптимальной дозе (10 *крад*) количество сильных кислых центров (по-видимому, лююисовские центры) возрастает более чем в 3 раза, а при дозе облучения 50 *крад* их количество практически не меняется по сравнению с необлученным.

По-видимому, решающую роль играют избыточные одноименные электрические заряды на поверхности ГМДАА, генерируемые действием излучения. Сохранение свойств облученных веществ при их длительном хранении свидетельствует о высокой стабильности этих центров, а тот факт, что они возникают лишь при облучении на воздухе, позволяет предположить, что образование таких заряженных центров связано с ионизацией поверхности групп неопределенного *бис*-амида и стабилизацией возникающих в результате взаимодействия с кислородом зарядов. Можно предположить, что концентрация таких заряженных центров «запределивается» уже при относительно небольших дозах. В то же время эти центры могут гибнуть в результате радиационных воздействий, и поэтому дальнейшее облучение соединения приводит к постепенному падению их концентрации. Это объясняет экстремальный характер зависимости эффекта стабилизации суспензий от дозы предварительного облучения.

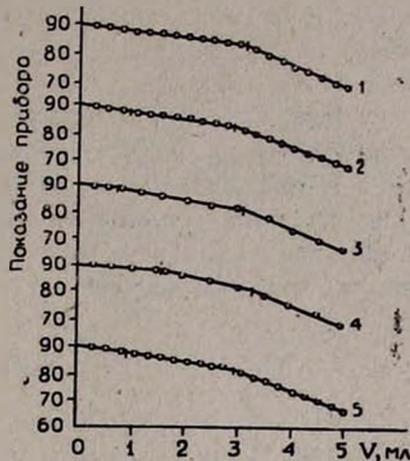


Рис. 3. Кривые титрования для разных доз облучения (*крад*): 1—0, 2—0,5, 3—3, 4—10, 5—50.

ՀԵՔՍԱՄԹԻԼԵՆ-բիս-N,N'-(ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ) ԼԱԿՆԱԿԱՆ
 γ -ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
 ԱՄԻԴ-ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՅԻ ԱԴՆԵԶԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Կ. Ե. ՂԱՐԱԶՅԱՆ, Հ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Ե Ք. Մ. ԳՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հեքսամեթիլեն-բիս-N,N'-(ակրիլամիդի) ճառագայթման ազդեցությունը ամիդէպօքսիդային կոմպոզիցիայի ադհեզիոն հատկությունների վրա: Հայտնաբերված է ադհեզիոն հատկությունների փոփոխությունների կախումը ճառագայթման քանակից: Ցույց է տրված, որ ադհեզիոն հատկությունների փոփոխությունները պայմանավորված են թվային

INVESTIGATION OF THE PRELIMINARY EFFECT OF β -IRRADIATION OF HEXAMETHYL-*bis*-N',N'-(ACRYLAMIDE) ON THE ADHESIVE PROPERTIES OF EPOXY-AMIDE COMPOSITIONS

N. K. KARAJIAN, G. A. KAZARIAN and G. M. POGOSSIAN

The effect of preliminary γ -irradiation of hexamethyl *bis*-N'N'-(acrylamide) on the adhesive properties of epoxy-amide compositions has been investigated. The variations in the adhesive properties depending upon the dose of irradiation have been revealed. It has been shown the former are conditioned by the formation of new active centres of acid nature. The optimum dose of irradiation has been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ч. Ризаев, Б. А. Шипилевский, А. Г. Окунь, Т. У. Ульмасов, Пласт. массы, 7, (1968).
2. R. E. Mauri, Space Materials Hand book. Eds. G. G. Gortrel et al Reading. Mass., Addison-Wesley, 1965, p 367.
3. А. М. Притожин, К. Н. Караджян, В. Т. Шуметов, ЖорХ, 7, 1870 (1971).
4. Г. А. Андреев, Г. Я. Васильев, ФТТ, 11, 222 (1969).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 550—552 (1982 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.314

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОХЛОРИДА АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ОКСИРАНАМИ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, А. С. ОГАНЕЗОВ
и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

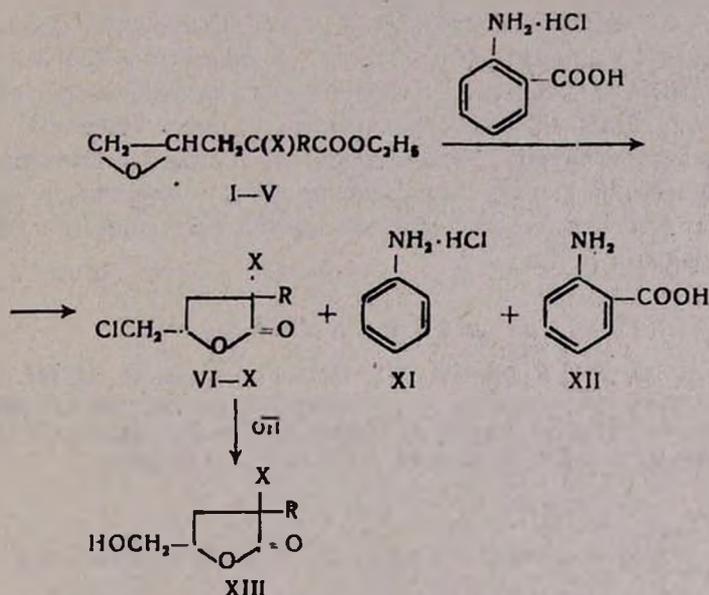
С целью выявления направления реакции аминокислот с α -окисями в представленной работе изучена реакция гидрохлорида антранилиловой кислоты с алкилглицидилмалоновым (I—III) и алкилглицидилацетоуксусным (IV, V) эфирами при эквимолярном соотношении и нагревании.

Взаимодействием оксиранов I—III с гидрохлоридом антранилиловой кислоты при 140° выделены гидрохлорид анилина, антранилиловая кислота и 2-алкил-2-карбэтокси-4-хлорметил-4-бутанолид.

Образование гидрохлорида анилина (XI) объясняется частичным декарбоксилированием гидрохлорида антраниловой кислоты при указанной температуре. Установлено, что выход XI увеличивается с продолжительностью нагревания. При высоких температурах перегоняются также хлорсодержащие вязкие вещества, соответствующие, по данным элементного анализа и ИК спектров, 2-алкил-2-карбэтокси-4-хлорметил-3-бутанолидами (VI—XIII).

При взаимодействии алкилглицидилацетоуксусных эфиров с гидрохлоридом антраниловой кислоты гидрохлорид анилина не выделяется; образуются антраниловая кислота и 2-алкил-4-хлорметил-4-бутанолиды (IX, X). Структура последних установлена данными ИК спектров.

Щелочной гидролиз лактонов VI и VII приводит к образованию 2-алкил-4-оксиметил-4-бутанолидов [1].



$R = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{13}$; $X = \text{COOC}_2\text{H}_5$ (I—III, VI—VIII), COCH_3 (IV, V, IX, X)

Экспериментальная часть

Синтез окисей описан ранее [2, 3].

ИК спектры сняты на приборе ИКС-22. ИК спектры IV—X, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1775 ($\text{C}=\text{O}$ лактон.), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ сложнэфирн.), 1725 ($\text{C}=\text{O}$ кетон.).

2-Алкил-2-карбэтокси-4-хлорметил-4-бутанолиды (VI—VIII) и 2-алкил-2-ацетил-4-хлорметил-4-бутанолиды (IX, X). Эквимолярную смесь гидрохлорида антраниловой кислоты и алкилглицидилмалонового эфира I—III или алкилглицидилацетоуксусного эфира IV, V нагревают на сплаве Вуда 2 ч при 140° и 3ч при 120° . Реакционную смесь обрабатывают эфиром, удаляют гидрохлорид анилина (1,5—2%) с т. пл. 192° . После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. При $140\text{—}150^\circ/1 \text{ мм}$ перегоняется антраниловая кислота [4] с т. пл. 142° , выход 50—52%. Затем перегоняются бутанолиды IX—XI и XII, XIII, соответственно, данные которых приведены в таблице.

Бутанолиды VI—X

Соединение	R	X	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
						C	H	Cl	C	H	Cl
VI	C ₄ H ₉	COOC ₂ H ₅	33	162—165/1,5	1,4732	55,03	7,56	12,82	54,85	7,23	13,52
VII	C ₅ H ₁₁	COOC ₂ H ₅	35	165—166/1	1,4713	55,90	7,81	13,24	56,41	7,59	12,84
VIII	C ₆ H ₁₃	COOC ₂ H ₅	30	168—174/1	1,4711	56,95	8,40	12,74	57,93	7,91	12,22
IX	C ₄ H ₉	COCH ₃	40	142—150/1,5	1,4800	54,32	7,47	14,70	53,95	6,86	15,27
X	C ₅ H ₁₁	COCH ₃	35	165—170/1,5	1,4805	58,96	8,16	14,95	58,41	7,71	14,40

Щелочной гидролиз лактонов VI и VII. Смесь 0,03 моля 2-алкил-2-карбэтоксн-4-хлорметил-4-бутанолида, 5 мл воды и 0,09 моля едкого натра кипятят 4 ч, экстрагируют эфиром для удаления непрореагировавшего лактона. Водный слой отделяют, подкисляют соляной кислотой (конго) и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Константы полученных 2-алкил-4-оксииметил-4-бутанолидов совпадают с литературными [1].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 584 (1971).
2. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 305 (1969).
3. Э. Г. Месропян, М. Т. Дангян, Э. А. Ягубян, Арм. хим. ж., 24, 888 (1971).
4. В. М. Родинов, И. Г. Ярцева, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 108 (1950).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 552—553 (1982 г.).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547—314+678—13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-АЛЛИЛ-2-ЦИАН-4-БУТАНОЛИДА
С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

Ранее нами было сообщено о синтезе 2-аллил-2-циан-4-бутанолида (I) взаимодействием аллилциануксусного эфира с этиленхлоргидрином [1].

В настоящей работе установлено, что I под влиянием радикального инициатора—перекиси бензоила—при 70° гладко сополимеризуется с акрилонитрилом (АН), винилпирролидоном (ВП) и акриловой кислотой (АК). Причем реакция протекает только за счет непредельных связей взятых пар. В результате, по данным ИК спектров и характерной растворимости, получают линейные полимеры. Исследованы влияние продолжительности реакции на выход сополимеров, состав некоторых сополимеров, а также некоторые термомеханические свойства. На основании

