

Ցույց է տրված նաև, որ պոլիմերները հանդես են գալիս  $\text{BF}_3$ -ի հետ միացված կոմպլեքսի ձևով և կարող են առաջացնել գոնավոր, բայց թափանցիկ թաղանթներ:

## SYNTHESIS OF PHENYLACETYLENE POLYMERS IN THE PRESENCE OF $\text{HgO}-\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ CATALYTIC SYSTEMS

S. G. GRIGORIAN, K. G. AVETISSIAN and H. A. MATNISHIAN

The regularities in phenylacetylene conversions in the presence of a homogeneous catalytic system of  $\text{HgO} + \text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  have been elucidated. It has been shown that linear polymers are formed predominantly in aromatic solvents, whereas a considerable amount of 1,3,5-triphenylbenzene is formed besides the linear polymers when alcohol is added to the system in question or merely dioxane is used. On the basis of IR and  $\text{H}'\text{-NMR}$  spectral studies the existence of *trans*-configuration mainly has been proved in the noted linear polymers. It has been demonstrated also that the polymers appear in the form of complexes with  $\text{BF}_3$  and may form coloured but transparent films

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Матнишян А. А., Кобрянский В. Н. — Усп. хим., 1983, т. 52, вып. 8, с. 1326.
2. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Давтян М. М. — Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата, Наука, 1983, ч. 2, с. 205.
3. Вауп С. Е. Н., Lee В. Е., North А. М. — J. Polym. Sci., В, 1964, vol. 2, p. 263.
4. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Матнишян А. А. — ЖОрХ, 1984, т. 20, вып. 1, с. 48.
5. Темкин О. Н., Флид Р. М. — Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. М., Наука, 1968, с. 90.
6. Чаусер М. Г., Радионов Ю. М., Мисин В. Н., Черкашин М. И. — Усп. хим., 1976, т. 45, вып. 4, с. 715.
7. Simlonescu С. I., Percec V. — J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1980, vol. 67, p. 43.
8. Simlonescu С. I., Percec V. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1977, vol. 15, p. 2497.
9. Хейльброн И., Бэнбери Г. М. — Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1949, т. 3, с. 885.

Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 186—190 (1986 г.)

УДК 543.062+547.918

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КУКУРБИТАЦИНОВ И ИХ ГЛИКОЗИДОВ

А. Г. ПАНОСЯН, Г. М. АВЕТИСЯН и М. Н. НИКИЩЕНКО

НИИ медицинской радиологии МЗ Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 IV 1985

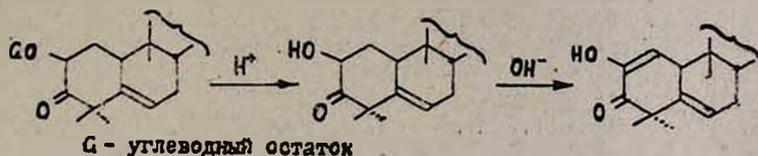
Разработан метод определения количественного содержания кукурбитацинов, который состоит в измерении поглощения диосфенольной группировки при 270 нм. С-2-гликозиды и  $\alpha$ -кетол-1,2-дигидрокукурбитацины, не поглощающие в этой области, пере-

водятся в диосфенолкукурбитацены кислотным гидролизом и щелочной дегидрогенизацией. Метод рекомендуется при анализе содержания кукурбитаценов в растениях при фармакопейном анализе и изучения фармакокинетики кукурбитаценов и их гликозидов.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылки 11.

Кукурбитацены и их гликозиды, проявляющие разнообразную биологическую активность [1—4], в настоящее время привлекают внимание исследователей, главным образом, благодаря своему противоопухолевому [5] и тонизирующему [6] действию. Определение их количественного содержания требуется при оценке растительного материала, фармакопейном анализе препаратов, полученных на их основе, изучении их фармакокинетики. Однако применяемые методы определения содержания кукурбитаценов в растениях носят качественный характер и основаны на данных бумажной [7] или тонкослойной хроматографии [8]. Наиболее удобным в этом плане представляется спектрофотометрический метод их определения в тинктурах, таблетках, крови и т. д., не требующий трудоемких препаративных хроматографических разделений, без которых не обходится выделение кукурбитаценов.

Предлагаемый способ основан на измерении поглощения диосфенольной группировки кукурбитаценов при 270 нм ( $\epsilon$  7600—8600); не поглощающие в этой области  $\alpha$ -кетол-1,2-дигидрокукурбитацены и гликозиды, содержащие углеводный остаток в положении С-2-кукурбитаценового скелета, переводятся в диосфенольные производные действием кислоты и щелочи. В щелочной среде происходит дегидрогенизация в кольце А [9, 10].



### Экспериментальная часть

Исследования проводили с помощью спектрофотометров СФ-16, СФ-26 и «Specord UV-vis» (ГДР) с аспирином, 1 («Мерк», ФРГ) и 2 $\beta$ , 16 $\alpha$ , 20 $\beta$ -тригидрокси-3, 11, 22-триоксо-кукурбит-5-еном (II), выделенным из корней *Cucurbita alba* L. [11]. УФ спектр 2, 16 $\alpha$ , 20 $\beta$ -тригидрокси-3, 11, 22-триоксо-кукурбит-1,5 диена (III), полученного в результате щелочной дегидрогенизации  $\alpha$  кетольного дигидрокукурбитацена II, содержит максимум при 270 нм в то время как суммарный экстракт корней *Cucurbita alba* L. после кислотного гидролиза и обработки щелочью и аспирин (используемый для получения стандартного раствора) поглощают при 275 нм (рис. 1). Использование аспирина в качестве стандарта обусловлено коммерческой недоступностью стандартных образцов кукурбитаценов.

Для построения калибровочного графика 36 мг (0,2 моля) аспирина растворяли в 200 мл 70% этанола. Из этого раствора готовили пробы с содержанием аспирина от  $2 \cdot 10^{-5}$  до  $10^{-3}$  ммоль/мл. Для по-

строения калибровочного графика для кукурбитацинов 103,6 мг (0,2 моля) кукурбитацина II растворяли в 30 мл 70% этанола, отбирали 3 мл раствора, добавляли 0,1 мл конц. серной кислоты и умеренно кипятили с обратным холодильником 60 мин. Раствор охлаждали, добавляли по каплям 7 мл 1 н раствора гидроксида натрия в 70% этаноле и выдерживали при комнатной температуре (20—22°) 90 мин. Далее раствор подкисляли 5—6 мл 2 н раствора соляной кислоты до pH 3, отделяли от осадка, осадок промывали 3 мл 70% этанола, объединяли с раствором и доводили общий объем раствора 70% этанолом до 20 мл. От этого раствора отбирали аликвоты по 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 ... 0,60 мл и доводили каждую до объема 2,5 мл 70% этанолом. В исследуемом интервале концентраций ( $2 \cdot 10^{-5}$  до  $2,4 \cdot 10^{-4}$  ммоль/мл) отмечается соответствие закону Бугера-Ламберта-Бера (рис. 2).

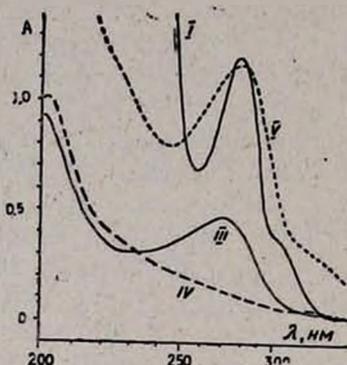


Рис. 1. УФ спектры: аспирин (I), диосфенольного кукурбитацина (III) и экстракта корней *Bryonia alba* L. до (IV) и после (V) обработки щелочью.

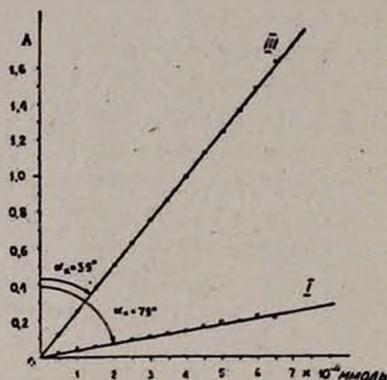


Рис. 2. График зависимости оптической плотности растворов аспирина (I) и диосфенольного производного (II) кукурбитацина от концентрации (ммоль/л).

Оптическую плотность растворов измеряли при 270 нм в кювете с толщиной слоя 1 см, используя в качестве бланк-раствора 70% этанол.

**Методика.** К 3 мл испытываемой пробы (экстракт корней *Bryonia alba*, 50 мг сухого остатка в 1 мл 70% этанола) добавляют 0,1 мл конц. серной кислоты и обрабатывают вышеописанным образом как для кукурбитацина II. После гидролиза, дегидрогенизации щелочью, подкисления соляной кислотой до pH 3 общий объем раствора доводят 70% этанолом до 500 мл и измеряют оптическую плотность полученного раствора при 270 нм. Количество кукурбитацинов в образце 3 мл экстракта определяют по формуле:

$$C = 0,1574 \frac{C_0}{2} \cdot \frac{A}{A_0},$$

где  $C$ —количество кукурбитацинов в испытываемом образце (в молях),  $C_0$ —концентрация стандартного раствора аспирина ( $10^{-3}$  М), 2—разбавление, 0,1574—коэффициент, отражающий соотношение концентра-

ций стандартного раствора аспирина ( $C_0$ ) и кукурбитацина III ( $C_k$ ), при одинаковом значении оптической плотности растворов,  $A_0 = A_k$ , при этом —

$$\frac{C_x}{C_0} = \frac{C_k/A_k}{C_0/A_0} = \frac{\text{tg } \alpha_x}{\text{tg } \alpha_0} = \frac{\text{tg } 39'}{\text{tg } 79^\circ} = 0,1574$$

Для проверки предлагаемого метода были приготовлены растворы, содержащие 0,02 ммоль кукурбитацина II, проведены соответствующая обработка образцов по вышеописанной методике и измерение оптической плотности полученных растворов. Аналогично проведено определение количественного содержания кукурбитацинов в экстракте корней *Cucurbita alba* L. (40 мг сухого остатка в 1 мл 70% этанола). Результаты приведены в таблице.

Таблица

Метрологические характеристики метода определения кукурбитацинов и их гликозидов в экстракте корней *Cucurbita alba*  $n=10$  и модельных растворов кукурбитацина II ( $n=8$ )

Образец	$\bar{x}$ , мг	Стандартное отклонение $S$	Дисперсия $V$	Относительное стандартное отклонение $S_r$	$m = \frac{S}{\sqrt{n}}$	$m$ , %
Экстракт*	19,66	0,992	0,984	0,059	0,314	1,597
Кукурбитацин II	10,80	0,542	0,294	0,050	0,191	1,773

\* Содержание кукурбитацинов выражается в % от сухого остатка экстракта средний молекулярный вес кукурбитацинов принимается равным молекулярному весу кукурбитацина II (518 у. е.); весовое содержание гликозидов кукурбитацинов сводится к массе их агликона;  $p < 0,001$ .

### ԿՈՒԿՈՒՐԲԻՏԱՑԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԳԼԻԿՈԶԻԴՆԵՐԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՔԱՆԱԿԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա. Գ. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Գ. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Մ. Ն. ՆԻԿԻՇՉԵՆԿՈ

Մշակված է կուկուրբիտացինների քանակական պարունակության որոշման մեթոդ, որի հիմքում ընկած է 270 նմ մարզում դիոսֆենոլային խմբավորման կլանման չափումը: 2-Գլիկոզիդները և  $\alpha$ -կետոլ-1,2-դիհիդրոկուկուրբիտացինները, որոնք նշված մարզում կլանում չեն ցուցաբերում, թթվային հիդրոլիզով և հիմնային դեհիդրոզենիզացիայով փոխարկվում են դիոսֆենոլային կուկուրբիտացինների: Մեթոդն առաջարկվում է բույսերում կուկուրբիտացինների պարունակության որոշման և ֆարմակոպեական անալիզի համար:

### QUANTITATIVE DETERMINATION OF CUCURBITACINS AND THEIR GLYCOSIDES

A. G. PANOSSIAN, G. M. AVETISSIAN and M. N. NIKISHCHENKO

A method for the quantitative determination of cucurbitacins has been elaborated consisting in the measurement of the absorption of the diosphenolic group at 270 nm. C-2-glycosides and  $\alpha$ -ketol-1,2-dihydro-

cucurbitacins, which are not absorbed in this region, are transformed into diosphenolcucurbitacins by acidic hydrolysis and alkaline dehydrogenation. This method is recommended for the analysis of cucurbitacins in plants, as well as in pharmacopoeal analysis.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Lavie D., Glotter E.* — *Forsch. Chem. Org. Naturst.*, 1971, Bd. 29, s. 307—362.
2. *Guha J., Sen S. P.*, — *Nature*, 1973, vol. 244, № 137, p. 223—224.
3. *Chambitss P. L., Jones C. M.* — *Science*, 1968, vol. 153, № 3742, p. 1392—1393.
4. *Hun T. M., Ma H. H., Chao J. Ch., Chou L. M.* — *Chung-hua I Hsuch isa Chin.*, 1979, vol. 59, № 4, p. 206—209; *C. A.*, 1980, vol. 92, 209055r.
5. *Hartwell J.* — *Cancer Treatment Rep.*, 1976, vol. 60, № 8, p. 1031—1067.
6. *Пашиян С. А., Паносян А. Г., Гаспарян Г. В., Джагацян И. А., Никущенко М. Н., Аветисян Г. М., Мнацаканян В. А.* — Новые данные об элеутерококке и других адаптогенах. Владивосток; ДВНЦ АН СССР, 1981, с. 149—154.
7. *Rehm S., Enslin P. R., Meeuse A. D. J., Wessels J. H.* — *J. Sci. Food and Agr.*, 1957, vol. p. 679—686.
8. *Gmelln R.* — *Arzneimittel-Forsch.*, 1964, vol. 14, № 9, p. 1021—1025.
9. *Enslin P. R., Rehm S., Rivett D. E.*, — *J. Sci. Food Agric.*, 1957, vol. 8, p. 673—678.
10. *Enslin P. R., Holzapfel C. N., Norton K. B., Rehm S.* — *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, p. 964—972.
11. *Паносян А. Г., Никущенко М. Н., Мнацаканян В. А., Садовская В. Л.* — *Биоорганическая химия*, 1979, т. 5, № 5, с. 721—729.

*Армянский химический журнал, т. 39, № 3, стр. 190—192 (1986 г.)*

#### КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 641.64.182.4/6

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ $K_2S_2O_8$ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А. А. ОГАНЕСЯН, А. В. ГУКАСЯН и К. С. АИРАПЕТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 V 1985

В работах [1, 2] установлено, что в процессе безэмульгаторной полимеризации в статической системе стирол—водный раствор  $K_2S_2O_8$  начальной стадией образования дисперсных частиц (ДЧ) является олигомеризация стирола в водной фазе (ВФ). Для выявления дальнейших стадий фазообразования в системе в настоящей работе исследовалось влияние концентрации  $K_2S_2O_8$  (J) на кинетику и топохимию генерации ДЧ.

Опыты проводились в термостатированных пробирках и в кюветах спектрофотометра СФ-26 при  $50^\circ$ . На водный раствор  $K_2S_2O_8$ , насыщенный стиролом, наслаивался стирол и по ходу процесса в кюветах измерялась оптическая плотность ВФ (D) в видимой области спектра ( $\lambda =$