

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

Կ Մ Ր Վ Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ո

Հ. Գ. Բարսեղյան, Շ. Հ. Բաղդասյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթարյան,
Մ. Հ. Իճևիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Ս. Գ. Մացոյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ո. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян, И. А. Варданян,
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантшиян,
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Свакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Աճորգանական և ամալիտիկ Բիմիա

- Հայկազյան Ա. Մ., Գրիգորյան Ա. Շ. — Pd—Ag/SiO₂ կատալիզատորների ուսումնասիրությունը Ջաջարտանի գրեզի հիդրմամբ էթիլդեհիդրացեալ ստացման պրոցեսում 618
- Մելիքումով Մ. Ա., Գրիգորյան Ա. Շ., Սաֆրոնով Վ. Մ. — Նիկելի ֆորմիտայ ստացված Ni և Ni/SiO₂ կատալիզատորների գերազանցածությունն ու տեսակարար կատալիտիկ ակտիվությունը 619
- Հարությունյան Գ. Հ., Գրիգորյան Գ. Հ. — Նեֆելինային կոնցենտրատի և այլու՝ մինիումի ազերի լուծույթների փոխազդեցության ուսումնասիրությունը: I. Գրոցեսի օպտիմալ պարամետրերի որոշումը 624
- Մուսխիբյան Արթուրյան, Հովսեփյան Ս. Ն. — Ուրանի միկրոգրամային բանակների որոշումը ակրիֆլավինով էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիական եղանակով 629

Օրգանական Բիմիա

- Ավետիսյան Ա. Ա., Ղանրամանյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս. — Ամինոմեթիլացման և ցիանեթիլացման ռեակցիաները Դ- և Ն-լակտոնների շարքում 633
- Դյուլբուդայան Լ. Վ., Ալիքսանյան Ի. Լ., Ավետիսյան Ա. Ա. — 2-Օքսո(թիոքսո)-4-մեթիլթիոլինների N-ալիլային ածանցյալների մի բանի փոխարկումները 636
- Մադուկյան Վ. Ն., Ղազարյան Ռ. Կ., Մանուկյան Շ. Մ., Կուրաիկյան Տ. Ս., Խաչոյան Վ. Ի., Գրիգորյան Է. Ա., Կարապետյան Տ. Գ., Որդյան Մ. Բ. — Մեզոտեար(3-N-տեզազալված)պիրիդիլոքսոլինների որոշ մետաղակոմպլեքսները և նրանց կենսաբանական ակտիվությունը 642
- Հովհաննիսյան Գ. Բ., Մնացականյան Վ. Հ., Գաչ-Լայտց Է., Ռադիշ Լ. — Teucrium Hircanicum L. բույսի ֆլավոնոիդային զլիկոպիդները 646
- Մարգարյան Շ. Ա., Ճյմարիտյան Ջ. Հ., Բելիբրյան Ն. Մ. — Դիալիլիսուլֆոքսիդների ներկայությունը ակրիլամիդի պոլիմերումը չրում 653

Կարճ հազորգումներ

- Ավետիսյան Ա. Ա., Գալստյան Ա. Վ., Մելիքյան Գ. Ս. — Հեաներոցիլիկ տեղակալիչներ պարունակող Ն-լակտոնների սինթեզը 657
- Ավետիսյան Ա. Ա., Հախնազարյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս. — Տեղակալված 2-ցիան-3-մեթիլ-2,4-պենտադիենային թթուների ստացման նոր եղանակ 659
- Բաբայան Ա. Հ., Ազրալյան Ս. Գ. — Ցիանուրաթթվի երեքհիդրատի ռեակցիան էլեկտրաֆիլ օլեֆինների հետ 660
- Մեսրոբյան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ., Գուլոյան Կ. Ա., Ավետիսյան Ա. Ա. — 5,8-Դիմեթիլհիդրանտոինի նոր ածանցյալները 664
- Հովհաննիսյան Գ. Ն., Աբրահամյան Ա. Ա., Ավանեսյան Է. Ս., Մկրտչյան Ա. Տ., Պողոսյան Գ. Մ. — 1,3,5-Տրի- (β-օքսիէթիլ) հեքսահիդրո-սիմա-տրիպիլինի հիման վրա ստացված պոլիուրեթաններ և ծածկույթներ 667

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Айказян А. М., Григорян А. Ш.</i> — Исследование Pd—Ag/SiO ₂ катализаторов в процессе получения этилидендиацетата гидрированием уксусного ангидрида	615
<i>Мелкумов М. А., Григорян А. Ш., Сафронов В. М.</i> — Дисперсность и удельная каталитическая активность Ni и Ni/SiO ₂ катализаторов, полученных из формиата никеля	619
<i>Арутюнян Г. А., Григорян Г. О.</i> — Исследование взаимодействия нефелинового концентрата с растворами солей алюминия. I. Установление оптимальных параметров процесса	624
<i>Мунейр Абдельфаттах, Овсепян Е. Н.</i> — Экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств урана акрифлавином	629

Органическая химия

<i>Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Реакции аминометилирования и цианэтилирования в ряду γ- и δ-лактонов	633
<i>Гюльбудагян Л. В., Алексиян И. Л., Аветисян А. А.</i> — Некоторые превращения N-аллильных производных 2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолинов	636
<i>Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Манукян Ш. М., Куртиян Т. С., Хачоян В. Н., Григорян Э. А., Карапетян Т. Д., Ордян М. Б.</i> — Некоторые металлокомплексы мезо-тетра(3-N-замещенных)пиридилпорфиринов и их биоактивность	642
<i>Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А., Гач-Байтц Э., Радич Л.</i> — Флавоноидные гликозиды TEUCRIUM HYRCANICUM L.	646
<i>Маркрян Ш. А., Чимаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М.</i> — Полимеризация акриламида в воде в присутствии днажилсульфоксидов	653

Краткие сообщения

<i>Аветисян А. А., Галстян А. В., Меликян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Синтез δ-лактонов с гетероциклическими заместителями	657
<i>Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С.</i> — Новый способ получения замещенных 2-циан-3-метил-2,4-пентадиеновых кислот	659
<i>Бабаян А. А., Агбалян С. Г.</i> — Реакция тригидгазида циануровой кислоты с электрофильными олефинами	660
<i>Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбирцумян Г. Б., Галоян К. А., Аветисян А. А.</i> — Новые производные 5,5-диметилгидантона	664
<i>Оганесян Д. Н., Абрамян А. А., Аванесян Э. С., Мкртчян А. Т., Погосян Г. М.</i> — Полиуретаны и покрытия на основе 1,3,5-три-(β-оксиэтил)гексагидро-сим-триамина	667

CONTENTS

Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Haykazian A. M., Grigorian A. Sh.</i> —The Study of Pd—Ag/SiO ₂ Catalysts in the Process of Ethylidenediacetate Preparation by Hydrogenation of Acetic Anhydride	615
<i>Melkumov M. A., Grigorian A. Sh., Safronov V. M.</i> —The Dispersity and Specific Catalytic Activity of Ni and Ni/SiO ₂ Catalysts Obtained from Formate of Nickel	619
<i>Haroutyunian G. H., Grigorian G. H.</i> —The Investigation of Interaction Between Nepheline Concentrate and Solutions of Aluminium Salts. I. Determination of Optimum Parameters of the Process	624
<i>Mounier AbdelFattah, Houseptan E. N.</i> —Extraction-Photometric Determination of Microgram Amounts of Uranium with Acriflavine	629

Organic Chemistry

<i>Avetissian A. A., Ghaghramanian A. A., Melikian G. S.</i> —Investigations of Unsaturated Lactones. Aminomethylation and Cyanoethylation Reactions in γ - and δ -Lactones Series	633
<i>Gyulbudaghian L. V., Alexanian I. L., Avetissian A. A.</i> —Some Transformations of N-Allyl Derivatives of 2-Oxo(tloxo)-4-methylquinolines	636
<i>Madakian V. N., Ghazarian R. K., Manukian Sh. M., Kurtkian T. S., Khachoyan V. I., Grigorian E. A., Karapetian T. D., Ordian M. B.</i> —Some Metallocomplexes of Mezo-Tetra(3-N-substituted)-pyridylporphyrins and Their Bioactivity	642
<i>Hovhannisian G. B., Mnatsakanian V. H., Gach-Baltz E., Radics L.</i> —Flavonoid Glycosides of Teucrium Hyrcanicum L.	646
<i>Markarian Sh. A., Chshmaritian J. H., Beylerian N. M.</i> —Polymerization of Acrylamide in Aqueous Solutions in the Presence of Dialkylsulfoxides	65

Short Communications

<i>Avetissian A. A., Galstian A. V., Melikian G. S.</i> —Investigations of Unsaturated Lactones. The Synthesis of δ -Lactones Containing Heterocyclic Substituents	657
<i>Avetissian A. A., Hakhnazarian A. A., Melikian G. S.</i> —A New Method of Preparation of Substituted 2-Cyano-3-methyl-2,4-pentadienic Acids	659
<i>Babayan A. A., Aghballan S. G.</i> —The Reaction of Cyanurtrihydrazide with Electrophilic Olefines	660
<i>Mesropian E. G., Martrossian E. V., Hambartsumian G. B., Guloyan K. A., Avetissian A. A.</i> —The New Derivatives of 5,5-Dimethylhydantoin	664
<i>Hovhannisian D. N., Abrahamian A. A., Avanesian E. S., Mkrtchian A. T., Poghosian G. M.</i> —Polyuretanes and Films on the Basis of 1,3,5-tri-(β -hydroxyethyl)hexahydro-simm-triazine	667

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128:542.973:546.98

ИССЛЕДОВАНИЕ Pd—Ag/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛИДЕНДИАЦЕТАТА ГИДРИРОВАНИЕМ УКСУСНОГО АНГИДРИДА

А. М. АЙКАЗЯН и А. Ш. ГРИГОРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 30 VI 1987

Показано, что добавление небольших количеств каталитически неактивного для реакции гидрирования уксусного ангидрида серебра на 0,3% Pd/SiO₂ катализатор проявляет проматрирующий эффект, который наиболее сильно выражается при содержании 8 ат.% серебра. Катализатор более эффективен при гидрокарбонилровании уксусного ангидрида и проявляет хорошую селективность для получения этилидендиацетата. Изменением соотношения Pd:Ag в катализаторе меняется его селективность в сопряженных реакциях.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 7.

Катализаторы хлорид палладия (П), Pd/уголь [1], металлический палладий, его оксиды и сульфиды [2], Pd/алюмосиликат [3] описаны в патентной литературе как активные контакты в процессе получения этилидендиацетата (ЭДА) гидрированием уксусного ангидрида (УА). Получение винилацетата (ВА) каталитическим разложением ЭДА на современном уровне развития производства наиболее перспективно с экономической и технической точек зрения.

В прежних работах нами было показано, что при добавлении небольших количеств более дешевого, чем палладий, серебра на палладий на силикагеле катализатор проявляет проматрирующий эффект в реакции гидрирования бензола. Добавление 8 ат.% серебра на 0,3% Pd/SiO₂ катализатор увеличивает его активность при гидрировании бензола более, чем в 4 раза [4]. С этой точки зрения представляет большой практический интерес изучение влияния серебра на Pd/SiO₂ катализатор при гидрировании УА. Сопоставление полученных экспериментальных данных по гидрированию бензола и УА позволило бы сделать теоретические выводы о каталитически активных центрах на поверхности катализатора.

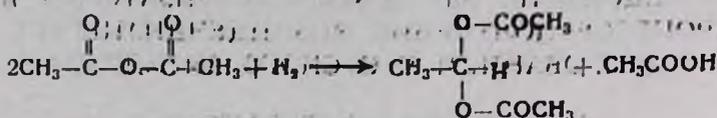
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Способы предварительной обработки носителя, приготовление катализаторов и условия их восстановления описаны в [5, 6].

В интегральный реактор Ф 17 мм, наполненный 10 см³ катализатора, сверху подавали смесь тщательно очищенного и высушенного водорода с УА в соотношении 3:1, с добавкой активатора CH₃J. Скорость подачи водорода составила 1 л/ч, температура гидрирования

160°. Полученный катализат конденсировался в холодильнике, соби-
рался в бюксе и через каждые 60 мин подвергался хроматографиче-
скому анализу на стальной колонке с насадкой хроматон N—AW,
покрытый неподвижной фазой 15% ПМС-100 (метилсиликоновое
масло)*.

Процесс гидрирования УА происходит по уравнению:



Наряду с основной реакцией обычно происходят и конкурирую-
щие реакции, приводящие к образованию других продуктов (ацетальде-
гид, этилацетат), из-за чего ухудшается выход ЭДА [7]. Поэтому,
кроме активности катализаторов, важна и их селективность по по-
лучению ЭДА. Результаты испытанной нами серии катализаторов
Pd (0,3%)—Ag/SiO₂ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и активность Pd—Ag/SiO₂ катализаторов в процессе гидрирования
уксусного ангидрида

Состав катализатора	Соотношение Pd, Ag	Каталитическая активность, моль/ч·г Pd			Выход ЭДА, % на 1 г Pd	Селектив- ность ЭДА, мол. %	
		общая	по CH ₃ COOH	по CH ₃ COH			по ЭДА
0,3% Pd/SiO ₂	—	0,3169	0,2000	0,0900	0,0269	4,00	8,4
0,3% Pd—4 ат. % Ag/SiO ₂	24:1	0,6815	0,6523	0,0000	0,0292	4,26	4,2
0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO ₂	12:1	0,7042	0,6743	0,0000	0,0310	4,52	4,4
0,3% Pd—15 ат. % Ag/SiO ₂	6:1	0,5955	0,1653	0,4200	0,0133	1,94	2,2
0,3% Pd—20 ат. % Ag/SiO ₂	4:1	0,2297	0,2102	0,0167	0,0028	0,41	1,2

Механизм реакции гидрокарбонилирования УА пока изучен не
полностью, но известно, что гидрокарбонилирование дает экономию
УА в 2 раза по сравнению с простым гидрированием. Результаты
испытаний серии катализаторов 0,3% Pd—Ag/SiO₂ при гидрокарбни-
лировании (CH₃J—20%) УА приведены в табл. 2.

Экспериментальные данные показывают, что добавление серебра
к 0,3% Pd/SiO₂ катализатору приводит к увеличению общей катали-
тической активности гидрирования и гидрокарбонилирования УА, кото-
рая достигает максимального значения при 8 ат. % Ag, причем в слу-
чае гидрирования этот проматрирующий эффект серебра более яркий
(табл. 1 и 2). Однако увеличение активности при гидрировании УА
происходит в основном за счет увеличения выхода уксусной кислоты

Авторы приносят свою благодарность Мамяну В. А. за предоставленную воз-
можность проводить испытание катализаторов в НИО «Наирит».

(почти в 3,5 раза), тогда как выход ЭДА увеличивается незначительно (табл. 1). При гидрокарбонилировании общая активность катализатора увеличивается незначительно, но резко увеличивается выход ЭДА (почти в 6 раз), в основном за счет уменьшения выхода уксусной кислоты (табл. 2). Примерно такое увеличение активности за счет добавления 8 ат. % Ag наблюдалось и в случае гидрирования бензола [7] (кр. 2 рис. 2 и кр. 3 рис. 1), причем общие каталитические активности 0,3% Pd/SiO₂ катализатора при гидрировании и гидрокарбонилировании УА и гидрировании бензола соизмеримы и составляют 0,2—0,4 моль/ч на 1 г палладия.

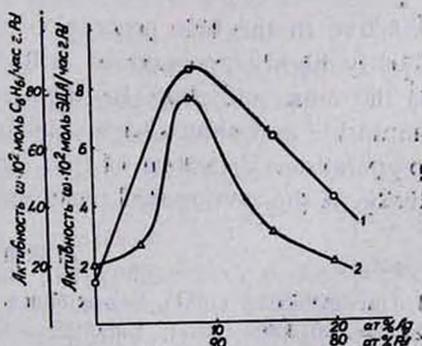
Таблица 2

Состав и активность Pd—Ag/SiO₂ катализаторов в процессе гидрокарбонилирования УА

Состав катализатора	СО, %	Соотношение Pd:Ag	Каталитическая активность, моль/ч·г Pd			Выход ЭДА, г на 1 г Pd	Селективность ЭДА, мол. %	
			общая	по CH ₃ COOH	по CH ₃ CONH ₂			по ЭДА
0,3% Pd/SiO ₂	10,0	—	0,3531	0,3387	0,0000	0,0145	2,21	4,09
0,3% Pd—8 ат. % Ag/SiO ₂	10,0	12:1	0,3856	0,2990	0,0000	0,0866	12,64	22,4
0,3% Pd—15 ат. % Ag/SiO ₂	10,0	6:1	0,2808	0,1775	0,0394	0,0639	9,33	22,7
0,3% Pd—20 ат. % Ag/SiO ₂	10,0	4:1	0,1723	0,0392	0,0413	0,0418	6,12	24,2

Дальнейшее увеличение количества серебра (более 8 ат. % Ag) приводит к уменьшению и общей каталитической активности, и активности по ЭДА, однако увеличивается активность по уксусному альдегиду (табл. 1 и 2), т. е. изменение содержания серебра не только изменяет общую каталитическую активность, проводя ее через максимум, но и придает катализатору, разную селективность при различных содержаниях серебра.

Рис. Зависимость активности 0,3% Pd—Ag/SiO₂ катализаторов от состава: 1 — активность по ЭДА при гидрокарбонилировании УА, 2 — активность по гидрированию бензола.



Симбатное изменение активностей 0,3% Pd—Ag/SiO₂ катализаторов, одинаковый состав катализатора максимальной активности, соизмеримые начальные активности для всех трех реакций подтверждают ранее сделанный вывод о том, что причиной активации нанесенных серебром палладиевых катализаторов является увеличение активной

поверхности палладия. Однако увеличение селективности катализатора в реакции получения ЭДА при содержаниях серебра до ~ 10 и уксусного альдегида при содержаниях 15—20 ат. % серебра показывает, что на поверхности катализаторов в зависимости от содержания серебра образуются активные центры различных составов.

В процессе гидрирования бензола, протекающего до образования циклогексана, где нет сопряженных реакций, это не проявлялось.

Наблюдаемое явление открывает широкие возможности для применения Pd—Ag/носитель катализаторов в сопряженных реакциях гидрирования. Изменением соотношения Pd:Ag можно регулировать селективность катализатора и ускорить нужную реакцию.

**Pd—Ag/SiO₂ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՔԱՑԱԽԱՆՀԻԴՐԻԴԻ ՀԻԴՐՄԱՄԲ ԷԹԻԼԻԴԵՆԴԻԱՑԵՏԱՏԻ
ՍՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ**

Ա. Մ. ՀԱՅԿԱԶՅԱՆ Լ. Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ քացախանհիդրիդի հիդրման պրոցեսի համար ոչ ակտիվ արծաթի փոքր քանակները մեծացնում են 0,3 % Pd/SiO₂ կատալիզատորի ակտիվությունը: Ակտիվացնող ազդեցությունը ամենից ուժեղ է արտահայտվում 8-ատ. % Ag պարունակության դեպքում: Կատալիզատորը առավել էֆեկտիվ է քացախանհիդրիդի հիդրոկարբոնիլացման պրոցեսում և հանդես է բերում էթիլիդենդիացետատի ստացման լավ ընտրողականություն: Pd:Ag հարաբերության փոփոխությունը փոխում է կատալիզատորի ընտրողականությունը զուգորդված ռեակցիաների նկատմամբ:

**THE STUDY OF Pd—Ag/SiO₂ CATALYSTS IN THE PROCCESS OF
ETHYLIDENEDIACETATE PREPARATION BY HYDROGENATION
OF ACETIC ANHYDRIDE**

A. M. HAYKAZIAN and A. Sh. GRIGORIAN

It has been shown that addition of small amounts of catalytically inactive in the title process of silver exerts the promoting effect, particularly highly pronounced at 8 at % concentration of silver. The catalyst is the most effective in the reaction of hydrocarbonylation of acetic anhydride and shows high selectivity in the process of ethylidenediacetate preparation. Variation of Pd:Ag ratio in the catalyst changes its selectivity in the conjugated reactions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 2075508А (1981), Великобритания/Moy David — С. А., 1982, v. 96, 103681.
2. Пат. 0034062 (1981), Европа/Isshiki Tomiga, Ito Akura, Kejima Jasuhiko, Watanabe Takayuki — С. А., 1982, v. 96, 34596.
3. Пат. 4374265 (1983), США/Larkins Thomas H. — С. А., 1983, v. 98, 142979.
4. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Израелян В. Р. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 386.
5. Алчуджян А. А., Мантикян М. А. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 4, с. 780.
6. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Кривоштурян Е. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 278.
7. Пат. 3579566 (1971), США/Fenton Donald M. — С. А., 1971, v. 75, 36976.

ДИСПЕРСНОСТЬ И УДЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ Ni И Ni/SiO₂ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ФОРМИАТА НИКЕЛЯ

М. А. МЕЛКУМОВ, А. Ш. ГРИГОРЯН и В. М. САФРОНОВ

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 15 II 1988

В реакции гидрирования бензола установлена определенная незначительная зависимость удельной каталитической активности от условий получения Ni и Ni/SiO₂ катализаторов из формиата никеля в интервале достаточно крупной дисперсности, что связано с ограниченной возможностью различной координации. Установлено влияние условий получения на величину дисперсности катализаторов и процентное содержание частиц по размерам.

Полученные результаты подтверждают представление о том, что при достижении критического размера дисперсности катализатора удельная каталитическая активность мало зависит от условий его получения.

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

Известно, что в зависимости от условий приготовления катализатора данного химического состава его удельная каталитическая активность (УКА) в одних случаях переменная величина, в других — постоянная. Согласно существующим представлениям, одна из причин отклонения УКА от постоянства связана с достижением некоторой критической дисперсности.

Условия приготовления влияют на распределение металла, что должно влиять на его дисперсность [1]. Количество же поверхностных атомов, их расположение и координационное число зависят от размеров кристаллов.

В связи с этим, а также учитывая представления об электронном строении металла, можно ожидать зависимости УКА от дисперсности катализатора данного химического состава, связанной с условиями его приготовления. Эта зависимость должна обуславливаться возможностью различной координации поверхностных атомов.

Если размер частиц больше некоторого критического, соответствующего завершенному кристаллу, возможность различной координации ограничивается и УКА должна мало зависеть от дисперсности, т. е. координация атомов практически одинакова.

В интервале же достаточно высокой дисперсности, в особенности, когда кристалл незавершен и его размер меньше критического, возможность различной координации, в зависимости от условий приготовления, дающих разную степень незавершенности, возрастает. Тогда можно ожидать зависимости УКА от дисперсности.

В работах [1, 2] указано, что наиболее вероятная зависимость УКА от условий получения должна быть в интервале дисперсности частиц $0.10^{-10} - 4 \cdot 10^{-9}$ м.

Согласно работе [3], УКА не зависит от размеров частиц в интервале $8 \cdot 10^{-10}$ — $6,5 \cdot 10^{-9}$, а в работе [2] указывается на постоянство УКА при размере частиц больше $3 \cdot 10^{-9}$ м.

Как видим, существующие в литературе сведения по этому вопросу неоднозначны и порой противоречивы, вопрос же о воздействии дисперсности металла на УКА требует дальнейшего изучения.

В настоящей работе изучено влияние дисперсности на УКА широко применяемых в гидрогенизационной промышленности Ni и Ni/SiO₂ катализаторов, полученных из формиата никеля, в реакции гидрирования бензола.

Экспериментальная часть

Исследование активности катализаторов проводилось в реакции парофазного гидрирования бензола в интервале, достаточно крупной дисперсности. Способ приготовления катализаторов и метод изучения активности описаны в работах [4, 5]. Степень заполнения поверхности носителя никелем 0,18.

Определены дисперсность ранее изученных [4, 6] Ni и Ni/SiO₂ катализаторов и распределение частиц в зависимости от их диаметров, а также взаимосвязь между дисперсностью и УКА в зависимости от условий приготовления. Размеры частиц определены электронно-микроскопическим методом (электронный микроскоп марки ЭВМ-100 ДМ), а процентное распределение частиц по размерам—методом кондуктометрии¹.

Данные по распределению частиц получены с помощью математической вычислительной машины Coultronics TA П. Диаметры частиц определялись диаметрами проточных каналов, каждый из которых имел свой размер. Для контроля правильности результатов для каждого образца сделаны по три параллельных измерения с последующей обработкой ультразвуком—для предотвращения возможного слипания частиц. Каждое измерение отличалось величиной навески образца.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, при всех условиях получения катализаторов 95% составляют частицы с размером от $0,75 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ м, для металлического Ni—частицы от $4 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ м, а для Ni/SiO₂—от $0,75 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-6}$ м. С увеличением скорости продувания газов размер частиц максимального содержания на Ni/SiO₂ уменьшается. Таким образом, размер частиц максимального содержания зависит от наличия носителя и условий приготовления катализатора: от природы газов и скорости их продувания.

¹ Определение проведено в лаборатории А. Б. Фасмана в Институте органического катализа и электрохимии АН КазССР, в чем выражаем благодарность.

Как видим, помимо других факторов, условия приготовления катализаторов также влияют на дисперсность частиц, в частности, на размер частиц максимального содержания, а следовательно, должны влиять и на активность катализаторов.

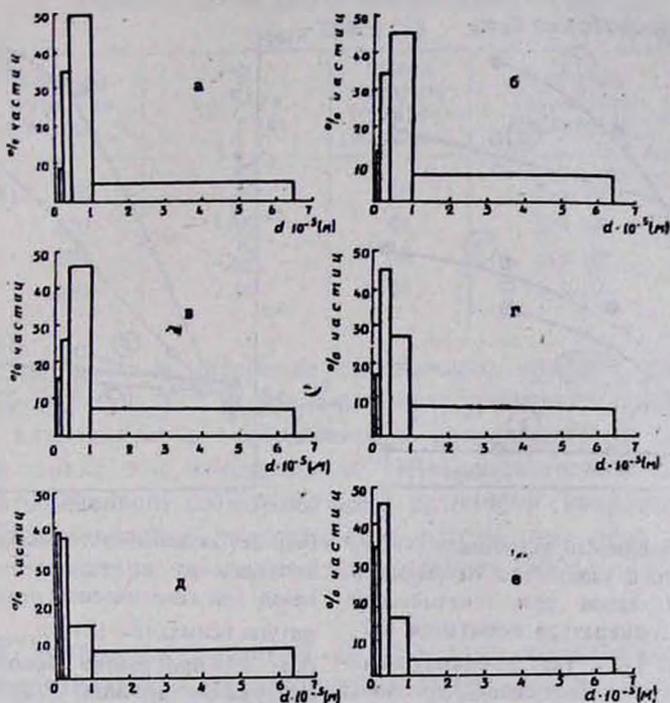


Рис. 1. Процентное содержание частиц по размерам:
 (а) — Ni, полученный при $v_{H_2} = 2,00$ л/ч и $t = 240^\circ$;
 (б) — Ni, полученный при $v_{H_2} = 2,00$ л/ч и $t = 300^\circ$;
 (в) — Ni, полученный при $v_{H_2} = 2,00$ л/ч и $t = 240^\circ$;
 (г) — Ni/SiO₂, полученный при $v_{H_2} = 0,25$ л/ч и $t = 300^\circ$;
 (д) — Ni/SiO₂, полученный при $v_{H_2} = 2,00$ л/ч и $t = 300^\circ$;
 (е) — Ni/SiO₂, полученный при $v_{H_2} = 2,00$ л/ч и $t = 300^\circ$.

Известно, что отклонения¹ от постоянства УКА могут быть связаны как с малой скоростью достижения стационарного состава катализатора, так и с достижением некоторой критической дисперсности. Поэтому для выяснения роли дисперсности изучение активности катализаторов проводилось нами в условиях малой скорости достижения стационарного состава, когда имеются предпосылки к изменению УКА в связи с условиями получения.

Нами была ранее определена температурная область (120°), в которой установлена малая скорость достижения стационарного состава Ni и Ni/SiO₂ катализаторов в реакции гидрирования бензола [6]. Было установлено влияние условий получения на УКА Ni и Ni/SiO₂ катализаторов и сделана попытка установить связь между УКА и дисперсностью этих катализаторов.

На рис. 2 и 3 приведены данные относительно влияния условий получения на общую активность Ni и Ni/SiO₂ катализаторов. При расчете УКА были использованы данные работ [4, 6].

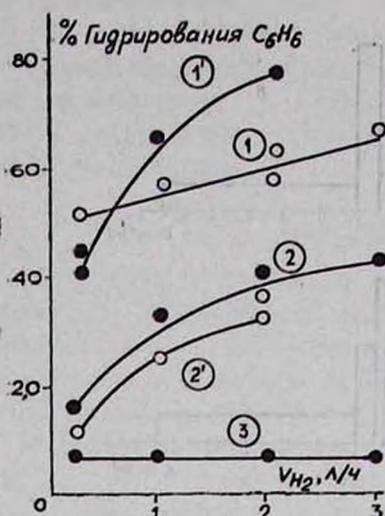


Рис. 2. Зависимость активности Ni-металлического катализатора от скорости продувания газов при генетической реакции (температура испытания 120°, $v_{\text{смеси}} 21367 \text{ ч}^{-1}$). (кр. 1 — продувание водородом, 1' — продувание аргоном, $t 240^\circ$; 2 — продувание водородом, 2' — продувание аргоном, $t 300^\circ$; 3 — продувание водородом, $t 350^\circ$).

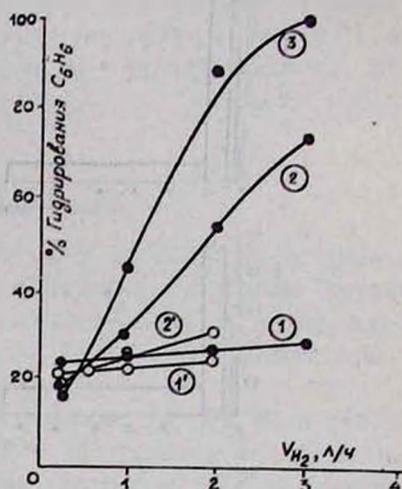


Рис. 3. Зависимость активности Ni/SiO₂ катализатора от скорости продувания газов при генетической реакции (температура испытания 120°, $v_{\text{смеси}} 2848 \text{ ч}^{-1}$). (кр. 1 — продувание водородом, 1' — продувание аргоном, $t 240^\circ$; 2 — продувание водородом, 2' — продувание аргоном, $t 300^\circ$; 3 — продувание водородом, $t 350^\circ$).

Сопоставление данных табл. 1 и 2 относительно влияния газовой среды и скорости продувания газов при получении катализаторов на их УКА позволяет заключить, что УКА Ni-металлического катализатора заметно зависит от условий получения: с увеличением скорости продувания газов она растет, а с увеличением температуры уменьшается. В случае Ni/SiO₂ катализаторов изменения УКА незначительны.

Таблица 1

Зависимость удельной каталитической активности Ni-металлического катализатора от скорости продувания водорода, аргона и температуры при разложении формиата никеля (масса никеля 0,453 г, $t 120^\circ$, $v_{\text{смеси}} 21367 \text{ ч}^{-1}$)

Температура разложения, °C	Удельная активность						
	Скорость продувания водорода, л/ч				Скорость продувания аргона, л/ч		
	0,25	1,00	2,00	3,00	0,25	1,00	2,00
240	1,5	1,44	2,34	2,25	1,1	1,9	3,1
300	0,6	1,4	1,8	—	0,5	0,92	1,5
350	—	0,41	—	0,41	—	—	—

Таблица 2

Зависимость удельной каталитической активности катализатора от скорости продувания водорода и температуры при разложении нанесенного на силикагель формиата никеля (масса никеля 0,118 г, t 120°)

Усмеси 2848 $г^{-1}$

Температура разложения, °C	v_{H_2} , л/ч	Выход продукта (% превращения)	Удельная активность (условная)
350	0,25	18	$2,3 \cdot 10^3$
350	1,00	45	$3,0 \cdot 10^3$
350	2,00	90	$3,3 \cdot 10^3$
240	2,00	24	$3,3 \cdot 10^3$

Таким образом, в интервале достаточно крупной дисперсности частиц $0,75 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^{-5}$ м удельная каталитическая активность Ni и Ni/SiO₂ катализаторов изменяется в зависимости от условий их получения, однако эти изменения не столь значительны, вероятно, в связи с ограниченной возможностью различной координации, подтверждая существующее представление о том, что при достижении критического размера дисперсности изменения УКА маловероятны.

ՆԻԿԵԼԻ ՃՈՐՄԻԱՏԻՑ ՍՏԱՑՎԱԾ Ni եՎ Ni/SiO₂ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԴԻՍԳԵՐՍԿԱՏՈՒԹՅՈՒՆՆ ՈՒ ՏԵՍԱԿԱՐԱՐ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆՆԸ

Մ. Ա. ՄԵԼԿՈՄՈՎ, Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Վ. Մ. ՍԱԽՈՆՈՎ

Ցույց է տրված, որ Ni և Ni/SiO₂ կատալիզատորների տեսակարար կատալիտիկ ակտիվությունը բնզոլի հիդրման ռեակցիայում խոշոր դիսպերսվածության տիրույթում որոշ չափով կախված է նրանց պատրաստման պայմաններից: Դա կապված է տարբեր կոորդինացման սահմանափակ հնարավորության հետ: Պարզված է ստացման պայմանների ազդեցությունը կատալիզատորների դիսպերսվածության վրա և հատիկների տոկոսային պարունակությունը ըստ չափերի: Ստացված տվյալները հաստատում են այն պատկերացումը, որ դիսպերսվածության կրիտիկական չափերին հասնելիս կատալիզատորի տեսակարար կատալիտիկ ակտիվությունը քիչ է կախված նրա ստացման պայմաններից:

THE DISPERSITY AND SPECIFIC CATALYTIC ACTIVITY OF Ni AND Ni/SiO₂ CATALYSTS OBTAINED FROM FORMIATE OF NICKEL

M. A. MELKUMOV, A. Sh. GRIGORIAN and V. M. SAKHONOV

It has been shown that within the area of large dispersity the specific catalytic activity shows low dependence from preparation conditions.

The influence of preparation conditions on dispersity of catalysts and distribution of particles by their size has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Закумблева Г. Д., Закарина Н. А., Бекетаева Л. А., Найдик Н. А. — Металлические катализаторы. Алма-Ата, Наука, 1982, 288 с.
2. Маршинева В. И., Боресков Г. К., Панкратов Г. А., Соломенников А. А. — Кин. и кат., 1982, т. 23, № 6, с. 1349.
3. Борисова М. С., Кузнецов Б. Н., Дзиско В. А. — Кин. и кат., 1975, т. 16, № 4, с. 1028.
4. Алчуджян А. А., Мелкумов М. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 4, с. 332.
5. Алчуджян А. А., Мелкумов М. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 12, с. 979.
6. Григорян А. Ш., Алчуджян А. А., Мелкумов М. А. — Тезисы докладов второго республиканского совещания по неорганической химии, Ереван, 1973, с. 31.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 624—629 (1989 г.)

УДК 553.6:546.621

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

I. УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1988

Показано, что при взаимодействии нефелинового концентрата с сульфатом алюминия (при использовании нитрата и хлорида алюминия образуется гелеобразная масса) натрий и калий из нефелина переходят в раствор в виде сульфатов, а осадок расслаивается на легкую (продукт реакции) и тяжелую фракции.

Установлены оптимальные параметры процесса: концентрация раствора сульфата алюминия 48—50 г/л, температура 80°, продолжительность процесса 90 мин и соотношение $R_2O : Al_2O_3$ (где R_2O —сумма оксидов натрия и калия в пересчете на Na_2O).

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 7.

Сульфат алюминия широко используется в текстильной, бумажной, кожевенной отраслях промышленности, а также для очистки вод в качестве коагулянта [1].

В связи с развитием промышленности и ростом городов увеличивается водопотребление, а следовательно, предъявляются жесткие требования к качеству сточных и питьевых вод. На этой основе расширяется сфера применения коагулянтов, в частности, сульфата алюминия.

В настоящее время сульфат алюминия в основном получают из серной кислоты и гидроокиси алюминия.

Ограниченность ресурсов бокситов и растущее потребление алюминия делают гидроокись алюминия дефицитным продуктом. Поэтому необходимость разработки новых технологических процессов получения сульфата алюминия с использованием доступного природного материала—нефелинового концентрата—является актуальной задачей.

В связи с этим изучалось взаимодействие нефелина с растворами солей алюминия с целью перевода натрия и калия из нефелина в раствор и разделения осадка на легкую и тяжелую фракции. Легкая фракция в основном содержит соединения алюминия (70% алюминия из концентрата переходит в легкую фракцию) и кремния, а тяжелая фракция — диоксид кремния, темноклетчатые минералы (эгирин, сфен, титаномагнетит), не участвующие в процессе. Разложением легкой фракции серной кислотой предусматривается получить очищенный сульфат алюминия и высокодисперсный адсорбент (наполнитель).

Таким образом, нефелиновый концентрат используется практически комплексно с получением сульфатов натрия, калия, сульфата алюминия, а также аморфного силикагеля в качестве наполнителя и адсорбента [2, 3].

В исследованиях использован нефелиновый концентрат, полученный из комбината «Апатит» им. С. М. Кирова, следующего химического состава, %: SiO_2 — 44,70; Al_2O_3 — 29,60; Fe_2O_3 — 3,26; Na_2O — 12,25; K_2O — 5,41; CaO — 2,10; ппп — 1,11; прочее — 1,35.

Экспериментальная часть

Солевые растворы готовились из солей $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» (ГОСТ 3759-65), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» (ГОСТ 3757-65), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.» (ГОСТ 3785-65). Количество раствора для реакции определено исходя из стехиометрического соотношения $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$, где R_2O — сумма Na_2O , K_2O (в пересчете на Na_2O) в концентрате, Al_2O_3 — в растворе сульфата алюминия.

Опыты по взаимодействию нефелинового концентрата с сульфатом алюминия проведены в круглодонном реакторе, помещенном в термостат, снабженный обратным холодильником, термометром и пропеллерной мешалкой (330—380 об/мин, окружная скорость 0,4—0,45 м/с).

К отмеренному количеству раствора сульфата алюминия при интенсивном перемешивании добавлялся нефелиновый концентрат определенного количества (из расчета обеспечения определенного заданного соотношения $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$).

Анализ нефелинового концентрата и продуктов реакции проводился по методике разложения силикатных пород [4]. Количество Al_2O_3 определялось методом комплексометрического титрования [5], натрий, калий — пламенной фотометрией [6]. Степень извлечения R_2O (Na_2O , K_2O) определялась из соотношения $Q \cdot \sqrt{V/a}$, где Q — количество R_2O в растворе, определенное с точностью $\pm 0,02$ г, V — объем фильтрата с точностью $\pm 0,05$ мл, a — исходное количество R_2O в нефелине с точностью $\pm 0,01$ г. Относительная ошибка, рассчитанная по методике [7], — 6,2%.

а) *Взаимодействие с хлористым алюминием.* Опыты проводились при 80° , соотношении $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ и концентрации AlCl_3 25 и 50 г/л. Наблюдалось затвердевание смеси, что делало невозможным

перемешивание реакционной массы. При 25° фильтрация затруднялась и в фильтрат переходило значительное количество SiO_2 и Al_2O_3 .

б) *Взаимодействие с азотнокислым алюминием* проводилось при соотношении $\text{R}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$, концентрации $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 48 г/л, при температурах 20, 40, 60°. При 60° замечено затвердевание реакционной массы, при 40 и 20° это явление отсутствует. Однако полученная реакционная масса фильтруется плохо, фильтрат содержит Al_2O_3 — 24,1 (при 40°) и 12,4 г/л (при 20°); SiO_2 — 22,96 и 8,81 г/л, соответственно. Эти эксперименты проводились при соотношениях $\text{R}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:2$; 1:1,5. Во всех случаях образовавшаяся пульпа фильтровалась плохо, фильтрат содержал 15—16 г/л Al_2O_3 и 5—6 г/л SiO_2 .

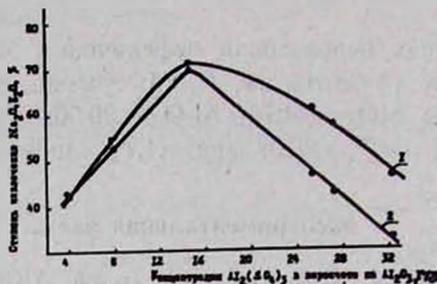


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Na_2O (1), K_2O (2) от концентрации сульфата алюминия.

При взаимодействии нефелинового концентрата с соевыми растворами AlCl_3 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ концентрат разлагается ими и образует труднофильтруемую гелеобразную массу, в дальнейшем приводящую к большим затруднениям при осуществлении процесса. Эти явления отсутствовали при взаимодействии концентрата с сульфатом алюминия. В этом случае продукты взаимодействия—сульфаты натрия и калия переходят в раствор и хорошо отделяются фильтрацией от твердого осадка, который, в свою очередь, легко разделяется на две фазы—легкую и тяжелую благодаря высокой разности в скоростях осаждения.

Влияние концентрации сульфата алюминия (в г/л Al_2O_3) на степень извлечения Na_2O , K_2O изучено при 80°, продолжительности 30 мин, соотношении $\text{R}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:0,95$ (рис. 1). С повышением концентрации раствора сульфата алюминия до 14—15 г/л по Al_2O_3 степень извлечения повышается и составляет соответственно: Na_2O —71,4, K_2O —69,6%. Дальнейшее повышение концентрации приводит к снижению степени извлечения Na_2O , K_2O , что объясняется торможением, возникающим вследствие осаждения продуктов реакции на частичках нефелина и вторичных процессов (образование продуктов гидролиза сульфата алюминия, взаимодействие продуктов гидролиза с нефелином и др.).

Влияние температуры изучено при соотношении $\text{R}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:0,95$ (от стехиометрического), продолжительности 30 и 90 мин

(рис. 2). Как видно из рисунка, повышение температуры и продолжительности процесса способствуют повышению степени извлечения R_2O . Так, при продолжительности 30 мин степень извлечения Na_2O —71,8, K_2O —69,7%; при продолжительности 90 мин—71,50 и 74,0%, соответственно. Содержание SiO_2 и Al_2O_3 в фильтрате колеблется в пределах 0,3—0,6 г/л.

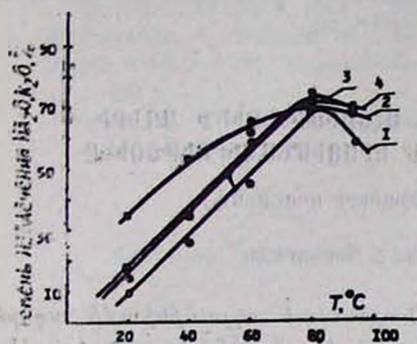


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Na_2O (1, 3), K_2O (2, 4) от температуры опыта: кр. 1, 2—при $\tau = 30$ мин, кр. 3, 4—при $\tau = 90$ мин.

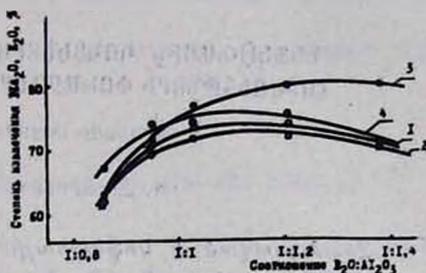


Рис. 3. Зависимость степени извлечения Na_2O (1, 3), K_2O (2, 4) от соотношения $R_2O:Al_2O_3$: кр. 1, 2—при $\tau = 30$ мин, кр. 3, 4—при $\tau = 90$ мин.

Влияние продолжительности опыта на степень извлечения Na_2O , K_2O изучалось при 80° , соотношениях $R_2O:Al_2O_3 = 1:1,03$; $1:1,21$ (табл. 1). Из таблицы видно, что с повышением продолжительности опыта до 90 мин степень извлечения Na_2O , K_2O повышается. Так, при соотношении $R_2O:Al_2O_3 = 1:1,03$ степень извлечения Na_2O составляет 70,0, K_2O —74%. при соотношении $1:1,21$ соответственно 81,5 и 75,7%. Количество SiO_2 и Al_2O_3 в фильтрате колеблется в пределах 0,5—0,8 г/л.

Таблица
Зависимость количества извлекаемых Na_2O , K_2O от продолжительности опыта при соотношениях $R_2O:Al_2O_3 = 1:1,03$; $1:1,21$

Соотношение $R_2O:Al_2O_3$	Время, мин	Фильтрат, г/л		Объем фильтрата, мл	Фильтрат, г		Степень извлечения, %	
		Na_2O	K_2O		Na_2O	K_2O	Na_2O	K_2O
1:1,03	10	9,40	3,92	135	1,27	0,53	51,80	49,0
	30	12,35	5,52	132	1,66	0,73	66,50	67,0
	90	12,95	6,06	132	1,71	0,80	70,0	74,0
	180	12,71	6,06	132	1,68	0,80	68,6	74,3
1:1,2	10	12,15	5,30	68	0,83	0,36	67,4	67,4
	30	13,12	5,65	69	0,91	0,39	73,9	72,0
	90	12,85	5,77	135	2,01	0,90	81,5	75,7
	180	14,50	5,88	68	0,99	0,40	80,7	75,7

Влияние соотношения $R_2O:Al_2O_3$ на степень извлечения Na_2O , K_2O изучено при 80° , продолжительности 30 и 90 мин, концентрации сульфата алюминия 48—50 г/л (рис. 3). Максимальная степень извле-

чения $\text{Na}_2\text{O} - 81,5$, $\text{K}_2\text{O} - 75,7\%$ достигается при 90° и соотношении $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1,2$ (от стех.).

Таким образом, установлены оптимальные параметры взаимодействия раствора сульфата алюминия с нефелиновым концентратом, позволяющие перевести натрий и калий нефелина в раствор, а основное количество алюминия — в легкую фракцию, дальнейшее разложение которой серной кислотой обеспечивает получение очищенного сульфата алюминия и аморфного силикагеля.

ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ (ՈՐՏՈՒՅՔԼԵՐԻ ՓՈԽԱԶԳԻՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

ԳՐՈՑՆՍԻ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Գ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հետազոտված է նեֆելինային կոնցենտրատի և ալյումինիումի աղերի լուծույթների փոխազդեցությունը: Ցույց է տրված, որ նեֆելինային կոնցենտրատի և ալյումինիումի սուլֆատի փոխազդեցության ժամանակ (ալյումինիումի քլորիդի և նիտրատի օգտագործման դեպքում առաջանում է դանդաղանման մասսա) նատրիումը և կալիումը նեֆելինից անցնում են լուծույթ սուլֆատների ձևով, իսկ նստվածքը շերտավորվում է 2 ֆրակցիայի՝ թեթև (ռեակցիայի վերջանյութ) և ծանր:

Որոշվել են պրոցեսի օպտիմալ պարամետրերը, ալյումինիումի սուլֆատի լուծույթի կոնցենտրացիան՝ $48/50$ գ/լ, շերտաստիճանը՝ 80° , պրոցեսի տևողությունը՝ 90 րոպե և $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ հարաբերությունը (որտեղ R_2O -ն Na-ի և K-ի օքսիդների գումարն է վերահաշվարկված Na_2O -ի):

THE INVESTIGATION OF INTERACTION BETWEEN NEPHELINE CONCENTRATE AND SOLUTIONS OF ALUMINIUM SALTS

I. DETERMINATION OF OPTIMUM PARAMETERS OF THE PROCESS

G. H. HAROUTYUNIAN and G. H. CRIGORIAN

The interaction between nepheline concentrate and solutions of aluminium salts has been studied.

It has been shown, that on interaction between nepheline concentrate and aluminium sulfate (when aluminium nitrate and chloride are used a gel-like mass is formed) sodium and potassium transfer from nepheline to the solution in the form of sulfates, and the precipitate forms two phases: the light (the reaction product) and the heavy one.

The optimum parameters of the process have been determined: the concentration of the solution of aluminium sulfate ($48-50$ g/l). The temperature (80°C), duration of the process (90 min), and the ratio of $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ (where R_2O is the sum of sodium and potassium oxides on the basis of Na_2O).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабенков Е. Д. — Очистка воды коагулянтами. М., Наука, 1977.
2. Авт. свид. 823281 (1977), СССР/Григорян Г. О., Арутюнян Г. А. — Бюлл. изобр., 1981, № 15.
3. Григорян Г. О., Арутюнян Г. А., Азнаурян Ж. А., Григорян С. Е. — Промышл. Армении, 1978, № 2, с. 62.
4. Пономарев А. И. — Методы химического анализа силикатных и горных пород. М., Изд. АН СССР, 1961, с. 21, 311.
5. Шварценбах Г., Пришл Р. — Комплексометрия. М., Госхимиздат, 1958.
6. Бурриель-Марти Ф., Рамирес-Муньос Х. — Фотометрия пламени. М., ИЛ, 1962, с. 408.
7. Ляликов Ю. С. — Физико-химические методы анализа. М., Госхимиздат, 1960, с. 18.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 629—632 (1989 г.)

УДК 543.062+546.791

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОГРАММОВЫХ КОЛИЧЕСТВ УРАНА АКРИФЛАВИНОМ

МУНЕИР АБДЕЛЬФАТТАХ и Е. Н. ОВСЕПЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 22 XII 1988

Исследовано взаимодействие бензоатного анионного комплекса уранила с акрифлавином. Образующееся соединение экстрагируется дихлорэтаном при pH 5,3—5,8. Кажущийся молярный коэффициент поглощения $\epsilon_{460} = 5,4 \cdot 10^4$. Анион бензоата уранила взаимодействует с акрифлавином в мольном соотношении 1:1. Изучена избирательность экстракции по отношению к ряду ионов.

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

Ранее нами была показана возможность применения акридиновых красителей для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств некоторых элементов [1—3]. Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия урана (VI) с акрифлавином экстракционно-фотометрическим методом.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Исходный раствор урана (VI) готовили растворением точной навески соли нитрата уранила (99,99%) производства «Johnson Matthey» (США) в дистиллированной воде. Разбавлением исходного раствора получали растворы урана (V) заданной концентрации. Раствор акрифлавина готовили растворением навески препарата квалификации «ч.д.а.», в дистиллированной воде. Дихлорэтан квалификации «ч.» дополнительно обрабатывали конц. серной кислотой и перегоняли.

Равновесные значения pH водной фазы контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-111-04 с использованием потенциометра ЛПУ-01. Оптическую плотность измеряли спектрофотометром СФ-16.

В качестве экстрагента наиболее пригоден дихлорэтан. Максимум светопоглощения дихлорэтановых экстрактов образующегося соединения и реагента—акрифлавина (АФ) наблюдается при одной и той же длине волны $\lambda = 460$ мμ (рис. 1).

Для практически полной экстракции образующегося ионного ассоциата достаточно однократного экстрагирования в течение 1—3 мин. Оптимальное соотношение объемов органической и водной фаз от 1:1 до 1:3. Интервал значений рН по серной кислоте, в котором наблюдаются сравнительно низкие значения оптической плотности «холостого» экстракта ($\leq 0,03$) и высокие—изучаемого соединения, от 5,3 до 5,8 (рис. 2).

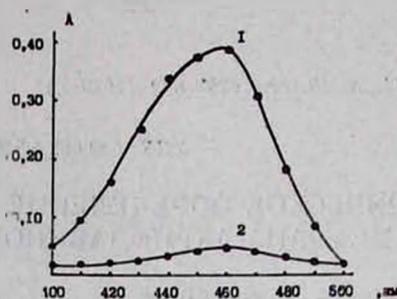


Рис. 1. Электронные спектры дихлорэтановых экстрактов: (1) — соединения, (2) — АФ. Сурина — $1,2 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{АФ}} = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{бензоата}} = 5,56 \cdot 10^{-3}$ М; $l = 0,3$ см; рН 5,5.

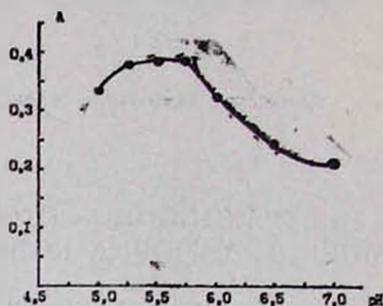


Рис. 2. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов соединения от рН водной фазы. Сурина — $1,2 \cdot 10^{-6}$ М; $C_{\text{АФ}} = 1,66 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{бензоата}} = 5,56 \cdot 10^{-3}$ М; $l = 0,3$ см.

Практически полное извлечение уранилбензоата с акрифлавином в органическую фазу имеет место при концентрации бензоата натрия $(4,9—5,6) \cdot 10^{-3}$ М и АФ— $(1,1—3,3) \cdot 10^{-4}$ М.

Оптическая плотность экстрактов зависит от порядка сливания растворов. Оптимальный порядок сливания: раствор урана (VI), кислота, бензоат натрия, раствор АФ.

Оптическую плотность экстрактов соединения и холодого экстракта измеряли сразу после встряхивания и отделения от водной фазы. В полученных оптимальных для экстракции условиях, при эффективной длине волны график зависимости $A = f(C)$ прямолинеен до концентрации $14,4$ мкг урана/мл ($S_r = 0,08$). Нижняя граница определяемых концентраций составляет $0,06$ мкг урана/мл ($S_r = 0,09$). Предел обнаружения при $P = 0,95$ и $n = 20$, рассчитанный по $3S$ -критерию, равен $0,018$ мкг урана/мл. Среднее значение молярного коэффициента поглощения $\epsilon_{460} = 5,48 \cdot 10^4$.

Молярное отношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате установлено тремя независимыми спектрофотометрическими методами. Кривые $\frac{1}{V \cdot n} = f\left(\frac{1}{m \cdot l}\right)$, построенные для n , равных 1 и 2 (рис. 3в), показывают, что только $n = 1$ удовлетворяет условию прямолинейности. Аналогичные результаты получены методом изомоляр-

ных серий (рис. 3 а) и сдвига равновесия (рис. 3 б). Таким образом, в оптимальных условиях бензоатный анионный комплекс урана (VI) взаимодействует с катионом АФ в отношении 1:1.

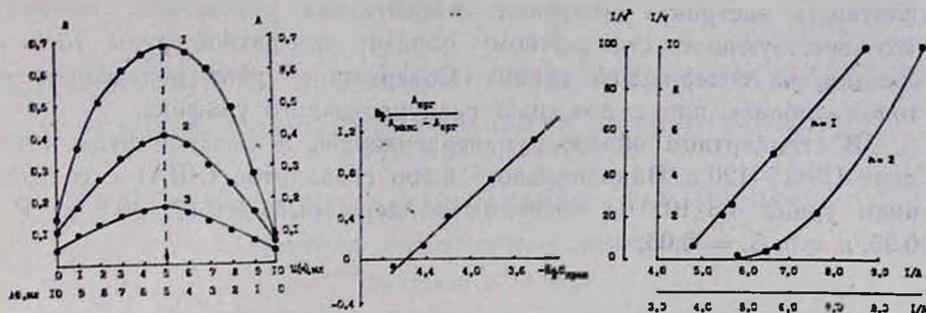


Рис. 3. Определение мольного отношения аниона уранилбензоата к катиону АФ методами: а — изомольных серий, $C_{\text{урана}} + C_{\text{АФ}}$: 1 — $2 \cdot 10^{-4}$ М; 2 — $1 \cdot 10^{-4}$ М; 3 — $5 \cdot 10^{-5}$ М; б — сдвига равновесия: $C_{\text{урана}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; рН 5,5; в — прямой линии Асмуса: $C_{\text{урана}} = 1 \cdot 10^{-6}$ М; рН 5,5.

Изучено также влияние ряда катионов и анионов на избирательность экстракции урана (VI) (табл.).

Таблица

Допустимые количества ионов при экстракционно-фотометрическом определении 4,0 мкг урана (VI).

$C_{\text{бензоата}} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{АФ}} = 2,2 \cdot 10^{-1}$ М, $l = 0,3$ см

Сопутствующий ион	$K = C_{\text{ион}}/C_{\text{уран}}$	Сопутствующий ион	K
Ca^{2+}	$2,5 \cdot 10^4$	Ni^{2+}	$3,5 \cdot 10^4$
Fe^{3+}	$1,0 \cdot 10^6$	Zn^{2+}	$5,0 \cdot 10^4$
Co^{2+}	$7,0 \cdot 10^4$	NO_3^-	$6,0 \cdot 10^4$
Cd^{2+}	$7,5 \cdot 10^4$	CH_3COO^-	$6,0 \cdot 10^4$
Ce (IV)	$8,2 \cdot 10^3$	PO_4^{3-}	$1,0 \cdot 10^3$
Pb (II)	$1,4 \cdot 10^3$	Zr (IV)	10
Mn^{2+}	$4,0 \cdot 10^4$		

На основании полученных данных была разработана методика определения урана акрифлавином в фосфатных рудах.

Выполнение определения. Навеску тонкоизмельченной фосфатной руды массой 0,5 г переносят в химический стакан вместимостью 100 мл, смачивают дистиллированной водой, добавляют 10 мл конц. азотной кислоты, 2 мл соляной кислоты и выпаривают на водяной бане почти досуха, добавляют 10 мл воды и вновь выпаривают. Эту операцию повторяют дважды. Выпаривают почти досуха, добавляют дистиллированную воду и после полного растворения солей переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем водой до метки. Аликвотную часть (3,0 мл) переносят в делительную воронку,

добавляют 2,0 мл 0,01 н серной кислоты, 2 мл 0,2% раствора бензоата натрия, 0,5 мл 0,05% раствора АФ, 5 мл дихлорэтана, встряхивают в течение 2 мин и отделяют органическую фазу. Оптическую плотность экстракта измеряют относительно «холостого» экстракта (соответствующего стандартному образцу фосфатной руды того же состава, не содержащей урана). Содержание урана определяют методом добавок или с помощью градуировочного графика.

В стандартном образце урансодержащей фосфатной руды (стандарт USGS 120-а Национального бюро стандартов США) с содержанием урана $4,8 \cdot 10^{-3}$ % массовых найдено $(4,74 \pm 0,17) \cdot 10^{-3}$ %; $P = 0,95$, $n = 5$, $S_r = 0,03$.

ՈՒՐԱՆԻ ՄԻԿՐՈՓՐԱՄԱՅԻՆ ՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԿՐԻՖԼԱՎԻՆՈՎ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

ՄՈՒՆԻԵՐ ԱՌԳԵԼՖԱՏԱՆ Ե Ն. Ն. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ

Հետազոտված է ուրանի միկրոգրամային քանակների էքստրակցիան ակրիֆլավինի հետ դիքլորէթանով рН 5,3—5,8 սահմաններում: Հաստատված են նատրիումի բենզոնատի, ակրիֆլավինի օպտիմալ կոնցենտրացիաները: Իննական ասոցիատի թվացող մարման մոլյար գործակցի արժեքը $5,4 \cdot 10^4$: Մշակված մեթոդիկան կիրառված է ֆոսֆորային հանքերում ուրանի որոշման համար:

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNTS OF URANIUM WITH ACRIFLAVINE

MOUNIER ABDELFATTAH and E. N. HOVSEPIAN

An extraction-photometric method has been developed to determine uranium as uranium benzoate after extraction with acriflavine. The method has been used to determine uranium in ores.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — Уч. зап. ЕГУ, 1970, № 2, с. 32.
2. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Петросян А. Н. — Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 10, с. 966.
3. Овсепян Е. Н., Арцруни В. Ж., Тараян В. М. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 9, с. 819.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ РЕАКЦИИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ И ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЯ В РЯДУ γ - И β -ЛАКТОНОВ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. КАГРАМАНЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

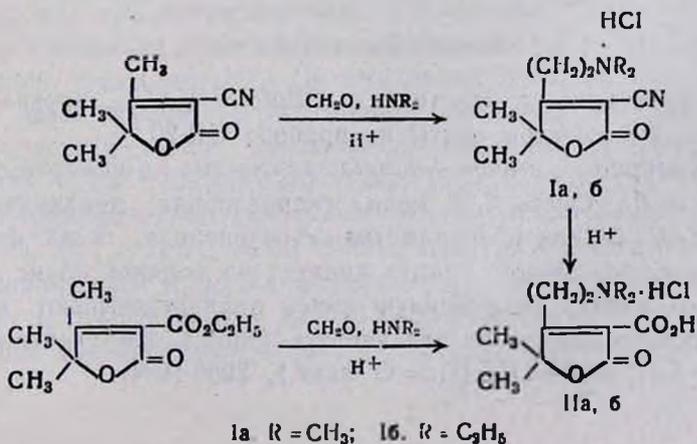
Поступило 9 XI 1988

Показана способность 3-циан- и 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды вступать в реакцию Манниха по метильной группе при двойной связи. Синтезированы новые азотсодержащие производные 3-циан-4,6,6-триметилдигидропиран-2-она.

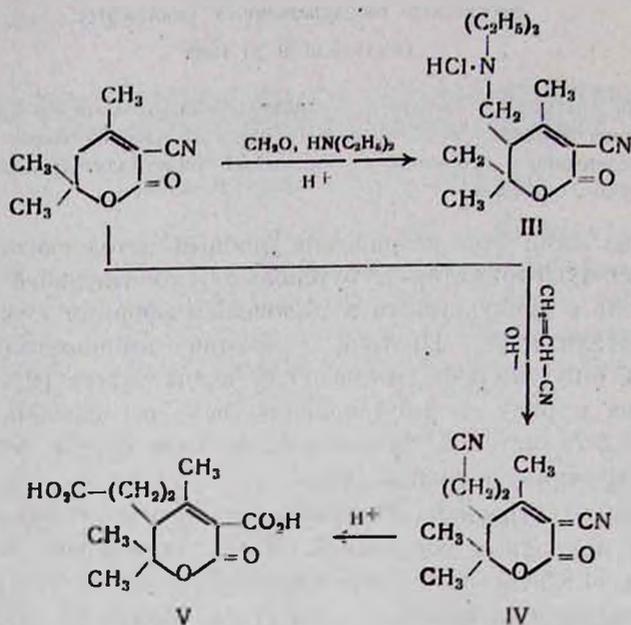
Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Недавно нами был разработан удобный метод синтеза 3-циан- и 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов конденсацией диметилацетилкарбинола с циануксусным и малоновым эфирами в условиях межфазного катализа [1]. Примеры реакций аминометилирования по Манниху β , γ -бутенолидов встречаются в литературе [2], а аналогичная реакция в ряду α , β -бутенолидов была исследована только для 3-ацетил-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, в этом случае она протекала с участием ацетильной группы [3].

Известно, что реакция Манниха представляет собой ценный путь биосинтеза природных соединений. Нами установлено, что 3-циан- и 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолиды вступают в эту реакцию в условиях кислотного катализа с участием метильной группы в положении С(4) цикла с образованием гидрохлоридов 4-диалкиламиноэтильных производных. В случае 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида реакция сопровождается гидролизом сложноэфирной группы в положении С(3) с образованием гидрохлорида 3-карбокси-4-диалкиламиноэтил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида, который был получен нами также из 3-циан-4-диалкиламиноэтил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида кислотным гидролизом.



С целью получения новых производных δ -лактонов реакция Маннинга была распространена на 3-циан-4,6,6-триметилдигидропиран-2-он, обладающий биологической активностью. Особенности строения последнего [4] обуславливают высокую СН-кислотность метиленовой группы цикла, что проявляется в их способности вступать в реакции цианэтилирования и аминометилирования по Маннингу. Не исключено протекание указанных реакций по метильной группе в положении С(4) гетероцикла. Однако обнаружить соответствующие продукты нам не удалось. Установлено, что дигидропиран-2-оны в условиях кислотного катализа реагируют и с акрилонитрилом.



Строение полученных новых производных δ - и γ -лактонов было установлено данными ИК спектров, встречным синтезом и химическими превращениями.

В результате кислотного гидролиза обеих нитрильных групп соединения IV образуется 3-карбокси-4,6,6-триметил-5-(2'-карбоксиэтил)дигидропиран-2-он (V).

Экспериментальная часть

ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявление—парами йода. ИК спектры сняты на приборе UR-20.

Гидрохлориды 3-циан-4-диалкиламиноэтил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолидов (I а, б). Смесь 0,02 моля гидрохлорида диалкиламина, 3 г (0,02 моля) 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолида, 4 мл формальдегида в 35 мл этилового спирта кипятят на водяной бане в течение 5 ч. По окончании реакцию смесь отфильтровывают, кристаллы перекристаллизовывают из этилацетата (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1660 (C=C), 1750—1755 (C=O лакт.), 2250 (CN).

*Гидрохлориды 3-карбокси-4-диалкиламиноэтил-5,5-диметил- Δ^3 -бу-
тенолидов (II а, б). Метод А.* Смесь 2 мл диалкиламина, 4 мл конц.
соляной кислоты, 4 г (0,02 моля) 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бу-
тенолида, 7 мл формальдегида в 35 мл этилового спирта кипятят на
водяной бане 5 ч. По окончании реакцию смесь отфильтровывают,
кристаллы перекристаллизовывают из гексана (табл.). ИК спектры,
 ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1755 (C=O лакт.), 1700 (COOH). *Метод Б.*
Смесь 2 г гидрохлорида 3-циан-4-алкиламино-5,5-диметилбутенолида
и 10 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты нагревают 3—4 ч на
водяной бане. После отгонки растворителя реакцию смесь пере-
кристаллизовывают из гексана (табл.).

Таблица

Замещенные γ - и δ -лактоны I—V

Соедине- ние	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %				Вычислено, %			
			C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
Ia	78	45—46	54,19	7,30	11,74	14,70	53,98	7,02	11,45	14,48
Iб	81	190—192	56,88	7,45	10,46	13,25	57,23	7,77	10,27	12,99
IIa	76	82—84	50,42	7,12	15,08	13,08	50,09	6,89	5,31	13,44
IIб	78	99—100	53,31	7,98	4,63	12,52	53,50	7,61	4,80	12,15
III	84	188—190	55,85	7,11	11,26	14,06	55,69	7,42	10,83	13,70
IV	72	86—88	65,74	6,80	13,17	—	66,03	6,48	12,84	—
V	85	202—204	59,49	6,38	—	—	59,98	6,73	—	—

*Гидрохлорид 3-циан-4,6,6-триметил-5-диэтиламинометилдигидропи-
ран-2-она (III).* Смесь 2,2 г (0,02 моля) диэтиламина солянокислого,
3,3 г (0,02 моля) 3-циан-4,6,6-триметилдигидропиран-2-она, 12 мл
10% раствора формальдегида в 35 мл этилового спирта кипятят на
водяной бане 4—5 ч. По окончании реакцию смесь перекристал-
лизуют из ацетона (табл.). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255 (CN),
1665 (C=C), 1740 (CO лакт.).

3-Циан-4,6,6-триметил-5(2'-цианоэтил)дигидропиран-2-он (IV). К
3,3 г (0,02 моля) 3-циан-4,6,6-триметилдигидропиран-2-она и 1,1 мл
акрилонитрила при перемешивании прикапывают 10 мл метилата нат-
рия. Перемешивание продолжают в течение 4—5 ч при температуре
реакционной среды 45—50°. По окончании реакцию смесь под-
кисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, а образовавшуюся
кристаллическую массу перекристаллизовывают из спирта (табл.).
ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255—2260 (CN), 1660 (C=C), 1740 (CO лакт.).

*3-Карбокси-4,6,6-триметил-5(2'-карбоксиэтил)дигидропиран-2-он
(V).* Смесь 2,17 г (0,01 моля) 3-циан-4,6,6-триметил-5-(2'-цианоэтил)-
дигидропиран-2-она и 15 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты
нагревают в течение 3—4 ч при 80—85°. После отгонки растворителя
оставшуюся кристаллическую массу перекристаллизовывают из спир-
та (табл.).

ԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼԱՑՄԱՆ ԵՎ ՑԻԱՆԷԹԻԼԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ γ - ԵՎ δ -ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ՇԱՐՔՈՒՄ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱՀՐԱՄԱՆՅԱՆ և Գ. Ս. ՄԵԼԻՔՅԱՆ

Ցույց է տրված 3-ցիան- և 3-կարբոէթօքսի-4,5,5-տրիմեթիլ- Δ^3 -բուտե- նոլիդների լրնդունակությունը Մաննիխի ռեակցիայի նկատմամբ մեթիլային խմբի համադրկրկնակի կապի մոտ: Սինթեզված են 3-ցիան-4,6,6-տրիմեթիլ- դիհիդրոպիրան-2-օնի նոր ազոտ պարունակող ածանցյալներ:

INVESTIGATIONS OF UNSATURATED LACTONES.
AMINOMETHYLATION AND CYANOETHYLATION REACTIONS
IN γ - AND δ -LACTONES SERIES

A. A. AVETISSIAN, A. A. GHARAMANIAN and G. S. MELIKIAN

It has been shown that 3-cyano- and 3-carbethoxy-4,5,5-trimethyl- Δ^3 -butenolides undergo Mannich reaction with participation of methyl groups connected with double bond. A number of new nitrogen con- tained derivatives of 3-cyano-4,6,6-trimethylidihydropyran-2-one has been prepared.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 335.
2. Седавкина В. А., Морозова Н. А., Егорова А. Ю., Остроумов И. Г. — ХГС, 1987, № 4, с. 451.
3. Аветисян А. А., Джанджапанян А. Н., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 10, с. 841.
4. Аветисян А. А., Гаспарян Б. К., Джанджапанян А. Н., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36 № 5, с. 341.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 636—641 (1989 г.)

УДК 547.831.836.715.832

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2-ОКСО(ТИОКСО)-4-МЕТИЛХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН, И. Л. АЛЕКСАНЫАН и А. А. АВЕТИСЯН

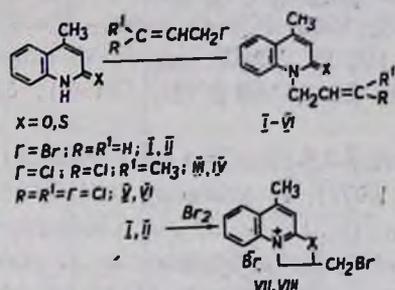
Ереванский государственный университет

Поступило 9 XI 1988

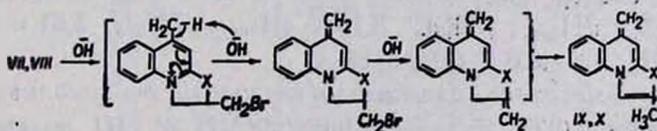
На основе N-аллильных производных 2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолинов получены соответствующие ангидрооснования оксазоло-, тиазолохинолинового рядов. Табл. 2, библи. ссылок 5.

С целью синтеза новых гетеротрициклических соединений нами исследована реакция электрофильной внутримолекулярной гетероциклизации N-аллил-(I, II), N-(3-хлор-2-бутенил)-(III, IV) [1] и N-(3,3-

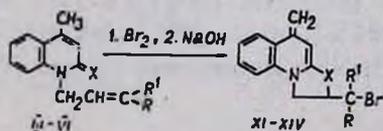
дихлораллил)-(V, VI [1] производных 2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолинов с использованием в качестве электрофильного реагента брома в среде хлороформа при комнатной температуре. Реакция протекает, по-видимому, путем внутримолекулярного взаимодействия мезомерного карбкатиона или несимметричного бромоний-иона, образующегося при взаимодействии брома с кратной связью, с группировкой N—C=X цикла. В результате этой реакции из N-аллил-4-метил-2-оксо(тиоксо)хинолинов (I, II) получают бромиды 2-бромметил-5-метил-4.5-дигидрооксазоло(тиазоло)/3,2-а/хинолиния (VII, VIII) с выходами 95—96%. В ПМР спектрах последних имеются сигналы характерных протонов (δ , м. д.): 4,96/5,22 д (4,75/5,15 д ($N_{акс}/N_{экв.}$, CH_2); 7,20 с (6,90 с) (H, CH); 4,08 д (3,82 д) (2H, CH_2Br). В ИК спектрах отсутствуют поглощения двойной связи и амидной (тиоамидной) группы.



Образовавшийся четвертичный атом азота, участвуя в образовании трициклических ароматических систем VII, VIII, действием щелочи переходит из четвертичной соли в основание, которое путем отщепления воды превращается в ангидрооснование, т. е. происходит специфическая изомеризация с образованием хромофорной группы, с участием внешней метильной группы. Таким образом, при подщелачивании водных растворов бромидов оксазоло- и тиазолохинолинов VII, VIII образуются 2-метил-5-метил(ен)(1, 3)оксазоло(тиазоло)/3,2-а/хинолины (IX, X) по схеме, включающей в себя 1,4-расщепление аммониевого катиона и дегидробромирование.



Аналогичная реакция соединений III—VI с бромом протекает с низкими выходами: после обработки щелочью они превращаются в соединения XI—XIV. Структура ангидрооснований IX—XIV установлена на основании ПМР спектров, в которых имеются сигналы протонов (δ , м. д.): 4,60 с (4,69 с; 5,03 с) (2H, 5— CH_2).



Исследованиями последних лет в ряду ангидрооснований открыты многие биологически активные препараты гипотензивного, противовоспалительного, анальгетического действия [2—4].

Экспериментальная часть

ПМР спектры сняты на приборе «Varian» с рабочей частотой 60 МГц, в качестве внутреннего стандарта использован ТМС или ГМДС. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле. Чистота полученных соединений установлена методом ТСХ (на окиси алюминия II степени активности, проявитель—пары иода).

N-Аллил-, *N*-(3-хлор-2-бутенил)- и *N*-(3,3-дихлораллил)-2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолины (I—VI). Получены по [1], взаимодействием 2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолинов [5] с бромистым аллилом, 1,3-дихлор-2-бутеном и 1,1,3-трихлор-1-пропеном (табл. 1). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640, 1645, 1655, 1660 ($\text{C}=\text{O}$ амид., $\text{C}=\text{C}$) I, III, V и 1290 ($\text{C}=\text{S}$ тиоамид.) II, IV, VI. ПМР спектр V (ацетон), δ , м. д.: 2,45 с (3H, CH_3); 5,0 д (2H, CH_2); 6,0 т (H, $\text{CH}=\text{}$); 6,5 с (H, CH); 7,3—7,8 м (4H, аром.).

2-Бромметил-5-метил-4,5-дигидро(1,3)оксазоло(тиазоло)/3,2-а/хинолиний бромиды (VII, VIII). К раствору 0,01 моля *N*-аллил-2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолина (I, II) в 30 мл хлороформа при комнатной температуре и перемешивании добавляют по каплям 20 мл (0,01 моля) 0,5 М раствора брома в хлороформе. Полученный осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

VII—выход 3,4 г (95%), т. пл. 235° (этилацетат-спирт, 1:1), R_f 0,68 (хлороформ—гексан, 1:1). Найдено, %: С 43,58; Н 3,77; Вг 44,36; N 4,04. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NO}$. Вычислено, %: С 43,45; Н 3,62; Вг 44,57; N 3,90. ПМР спектр (D_2O), δ , м. д.: 2,89 с (3H, CH_3); 4,08 д (2H, CH_2Br); 4,96 д ($\text{H}_{\text{вх.}}$, CH_2); 5,22 д ($\text{H}_{\text{вх.}}$, CH_2); 6,0 м (H, CH); 7,20 с (H, CH); 7,8—8,2 м (4H, аром.).

VIII—выход 3,6 г (96%), т. пл. 215° (хлороформ), R_f 0,77 (хлороформ-гексан, 1:1). Найдено, %: С 41,75; Н 3,59; Вг 42,84; N 3,84; S 8,41. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{NS}$. Вычислено, %: С 41,60; Н 3,47; Вг 42,67; N 3,73; S 8,53. ПМР спектр (CF_3COOH), δ , м. д.: 2,8 с (3H, CH_3); 3,82 д (2H, CH_2Br); 4,75 д ($\text{H}_{\text{вх.}}$, CH_2); 5,15 д ($\text{H}_{\text{вх.}}$, CH_2); 5,51 м (H, CH); 6,92 с (H, CH); 7,4—8,0 м (4H, аром.).

2-Метил-5-метилек(1,3)оксазоло(тиазоло)/3,2-а/хинолины (IX, X). Водные растворы 0,01 моля соединений VII и VIII подщелачивают, полученные осадки отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.

IX—выход 1,83 г (93%), т. пл. 155—156°. Найдено, %: С 79,00; Н 5,74; N 7,00. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}$. Вычислено, %: С 79,19; Н 5,58; N 7,11. ПМР спектр (CDCl_3), δ , м. д.: 2,45 с (3H, CH_3); 4,60 с (2H, $\text{CH}_2=\text{}$); 6,60 с (H, CH); 7,20 с (H, CH); 7,5—7,8 м (4H, аром.).

X—выход 2,0 г (94%), т. пл. 190°. Найдено, %: С 73,48; Н 5,31; N 6,48; S 14,93. $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NS}$. Вычислено, %: С 73,24; Н 5,16; N 6,57; S 15,02.

Таблица 1

N-Аллил-, N-(3-хлор-2-бутенил)- и N-(3,3-дихлораллил)-2-оксо(тиоксо)-4-метилхинолины I—VI

Соединение	R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °С	R _f *	Найдено, %					Вычислено, %					Литература
							C	H	N	Cl	S	C	H	N	Cl	S	
I	H	H	O	84	73—74	0,60	78,54	6,74	7,10	—	—	78,39	6,53	7,03	—	—	—
II	H	H	S	74	45—46	0,57	72,74	5,91	6,67	—	15,02	72,56	6,05	6,51	—	14,88	—
III	Cl	CH ₃	O	82	144—145	0,61	68,01	5,78	5,59	14,50	—	67,88	5,66	5,66	14,34	—	1
IV	Cl	CH ₃	S	68	101—102	0,68	63,95	5,48	5,32	13,79	12,33	63,76	5,31	5,31	13,47	12,14	—
V	Cl	Cl	O	80	136—137	0,64	58,09	4,20	5,30	26,34	—	58,21	4,10	5,22	26,49	—	1
VI	Cl	Cl	S	71	82—83	0,62	55,08	3,99	4,78	24,70	11,12	54,93	3,87	4,93	25,00	11,27	—

* ТСХ для соединений I, III и V в системе спирт—бензол, 1:1;
для соединений II, IV и VI в системе хлороформ—гексан, 1:1.

Таблица 2

2-(1-Хлор-1-бромэтил)-(XI, XII) и 2-дихлорбромметил-(XIII, XIV) 5-метилен-4,5-дигидро(1,3)оксазоло(тиазоло)/3,2-а/хинолины

Соедине- ние	R	R'	X	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %					Вычислено, %				
						C	H	Cl + Br	N	S	C	H	Cl + Br	N	S
XI	Cl	CH ₃	O	45	167—168	51,27	4,08	35,68	4,46	—	51,45	3,98	35,37	4,29	—
XII	Cl	CH ₃	S	50	171—172	48,84	3,91	33,87	4,15	9,47	49,05	3,79	33,72	4,09	9,34
XIII	Cl	Cl	O	30	208	45,16	3,04	43,86	4,11	—	44,96	2,88	43,51	4,03	—
XIV	Cl	Cl	S	35	212	43,09	3,01	41,87	3,95	8,98	42,97	2,75	41,60	3,86	8,81

2-(1-Хлор-1-бромэтил)-(XI, XII) и 2-дихлорбромметил-(XIII, XIV), 5-метилен-4,5-дигидро(1,3)оксазоло(тиазоло)/3,2-а/хинолины. К раствору 0,01 моля соединений III—VI в 50 мл хлороформа при комнатной температуре и перемешивании прибавляют по каплям 20 мл (0,01 моля) 0,5 М раствора брома в хлороформе. Раствор перемешивают еще 30 мин. Затем хлороформ отгоняют, остаток обрабатывают 150 мл воды, водный раствор нейтрализуют щелочью, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 50% спирта (табл. 2). ПМР спектр XII (CDCl_3), δ , м. д.: 2,50 с (3H, CH_3); 4,68, 4,81 д (2H, CH_2): 5,03 с (2H, $\text{CH}_2=$); 5,60 т (H, CH); 7,12 с (H, CH); 7,5—8,0 м (4H, аром.). ПМР спектр XIII (DMCO), δ , м. д.: 4,69 с (2H, $\text{CH}_2=$); 4,86, 5,06 д (2H, CH_2); 5,28 т (H, CH); 7,02 с (H, CH); 7,60—7,90 м (4H аром.).

2-ՕՔՍՈ(ԹԻՕՔՍՈ)-4-ՄԵԹԻԼՔԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ N-ԱԼԻԼԱՑԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Լ. Վ. ԳՅՈՒԲՈՒԴԱԴՅԱՆ, Ի. Լ. ԱԼԵՔՍԱՆԻԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է 2-օքսո(թիօքսո)-4-մեթիլքինոլինների N-ալիլ-, N-(3-քլոր-2-բուտենիլ)- և N-(3,3-դիքլորալիլ) ածանցյալների ներմոլեկուլային էլեկտրոֆիլ հետերոցիկլացման ռեակցիան բրոմի ազդեցությամբ: Ստացված օքսազոլո- և թիազոլոքինոլինային բրոմիդների շրային լուծույթները ալկալիացնելով անջատվել են համապատասխան անհիդրոնիումային հիմքերը՝ 2-մեթիլ-5-մեթիլեն (1,3) օքսազոլո(թիազոլո) [3,2-ա]քինոլիններ:

SOME TRANSFORMATIONS OF N-ALLYL DERIVATIVES OF 2-OXO(TIOXO)-4-METHYLQUINOLINES

L. V. GYULBUDAGHIAN, I. L. ALEXANIAN and A. A. AVETISSIAN

The intermolecular electrophilic heterocyclization of N-allyl-, N-(3-chloro-1-butenyl) and N-(3,3-dichloroallyl) derivatives of 2-oxo-(thioxo)-4-methylquinoline has been investigated. By basifying of the resulting oxazolo- and thiazoloquinolinium bromides the corresponding anhydrobases—2-methyl-5-methylane (1,3) oxazolo(thiazolo)/3,2-a/quinolines have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гюльбудаян Л. В., Алексанян И. Л. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 338.
2. Татевосян Г. Т. — Ангидрониевые основания карболинового ряда. Ереван, АН АрмССР, 1966, с. 11.
3. Ступникова Т. В., Земский Б. П., Сагитуллин Р. С., Кост А. Н. — ХГС, 1982, № 3, с. 291.
4. Ступникова Т. В., Земский Б. П., Высоцкий Ю. Б., Сагитуллин Р. С., Лопатинская Х. Я. — ХГС, 1980, № 7, с. 954.
5. Kaslov S. E., Lauer W. M. — Org. Synt. (Coll. vol.), 1967, v. 3, p. 580.

НЕКОТОРЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ МЕЗО-ТЕТРА(3-N-ЗАМЕЩЕННЫХ)ПИРИДИЛПОРФИРИНОВ И ИХ БИОАКТИВНОСТЬ

В. Н. МАДАКЯН, Р. К. КАЗАРЯН, Ш. М. МАНУКЯН, Т. С. КУРТИКЯН,
В. И. ХАЧОЯН, Э. А. ГРИГОРЯН, Т. Д. КАРАПЕТЯН и М. Б. ОРДЯН

Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 2 III 1988

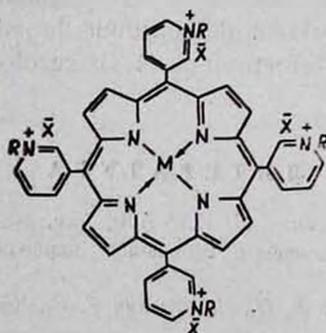
С целью изучения протистоцидной и антибактериальной активности получены новые водорастворимые металлокомплексы мезо-тетра (3-N-замещенных)пиридилпорфиринов. Выявлена выраженная противомикробная активность, возрастающая в ряду Ni → Co → Cu → Zn.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Ранее в работах [1, 2] было показано, что металлокомплексы мезо-тетра (4-N-замещенных)пиридилпорфиринов обладают выраженной протистоцидной и антибактериальной активностью.

В продолжение исследований по синтезу биологически активных мезо-замещенных порфиринов и для сравнительной оценки биологической активности с ранее изученными производными нами получены новые водорастворимые металлокомплексы мезо-тетра (3-N-замещенных)пиридилпорфиринов. Взаимодействием металлокомплексов мезо-тетра (3-пиридил)порфина (МТЗРyP) (M = 2H, Co, Cu, Ni, Zn) [3] с 300-кратным избытком бутилиодида в кипящем ДМФА в течение 1,5 ч в токе азота получены соответствующие мезо-тетра (3-N-бутилзамещенные)металлопорфирины. Кипячением диметилформамидного раствора CuТЗРyP с 60-кратным избытком бензилхлорида выделен тетрахлорид медного комплекса мезо-тетра (3-N-бензилпиридил)порфина.

Как видно из таблицы, алкилирование порфиринов не затраги-



- I. R=C₆H₅, X=J, M=2H; II. R=C₆H₅, X=J, M=Co; III. R=C₆H₅, X=J, M=Cu;
IV. R=C₆H₅, X=J, M=Ni; V. R=C₆H₅, X=J, M=Zn;
VI. R=CH₂C₆H₅, X=Cl, M=Cu.

вает характерных особенностей их спектров [4]—наличия интенсивной полосы Core в ближней УФ области в четырех либо двух полос

поглощения в видимой области для безметалльного и металлсодержащих комплексов, соответственно (в случае Со-порфирина (II) длинно-волновое плечо Q полосы не разрешается). Спектральные изменения при переходе от ТЗРуР и его металлокомплексов к соответствующим производным I—VI можно проследить на примере ТЗРуР и его медного комплекса, поскольку спектральная картина изменений для других металлокомплексов носит аналогичный характер.

Таблица

Мезо-тетра-N-замещенные МТЗРуР I—VI

Соединение	Выход, %	Брутто-формула	Вычислено, % ¹				Найдено, %				Электронный спектр поглощения, λ _{max} , мμ (×10 ⁻³)
			С	Н	N	X	С	Н	N	X	
I	63,6	C ₅₈ H ₆₂ N ₈ J ₄	49,63	4,58	8,27	37,52	49,12	4,83	7,78	37,13	423 (194), 518 (13), 548 (3), 585 (4,6), 645 (1,2)
II	75,0	C ₅₈ H ₆₀ N ₈ J ₄ Co	47,63	4,25	7,94	36,00	47,24	4,53	7,65	35,81	435 (93), 550 (13)
III	71,4	C ₅₈ H ₆₀ N ₈ J ₄ Cu	47,47	4,24	7,91	35,89	47,13	4,56	7,57	35,47	421 (220), 542 (15,2), 575 (7,8)
IV	80,0	C ₅₈ H ₆₀ N ₈ J ₄ Ni	47,64	4,25	7,94	36,01	47,21	3,92	7,63	35,86	416 (90), 530 (7,3), 560 (4,2)
V	67,3	C ₅₈ H ₆₀ N ₈ J ₄ Zn	47,41	4,23	7,90	35,84	47,03	3,92	7,57	35,61	432 (230), 562 (15,8), 598 (2,8)
VI	58,8	C ₆₈ H ₄₄ N ₈ Cl ₄ Cu	69,06	4,06	9,48	12,02	68,78	4,44	9,11	11,84	420 (210), 543 (15,5), 575 (7,6)

При переходе от ТЗРуР к соединению I и от CuТЗРуР к III в ИК спектрах появляются новые полосы поглощения в областях 2800—3000 и 1300—1500 см⁻¹, связанные с валентными и деформационными колебаниями алкильных групп. Изменения претерпевают также колебания пиридинного фрагмента, выражаемые, прежде всего, появлением в области 1620 см⁻¹ новой полосы, связанной со скелетными колебаниями пиридинового кольца с кватернизированным азотом. Такая картина нами наблюдалась ранее в случае алкилпроизводных Т4РуР [1] и описана в литературе для пиридиниевых солей [5].

В электронных спектрах поглощения при переходе от ТЗРуР к соединению I происходят существенные изменения относительной интенсивности полос в видимой области. Понижение интенсивности полос I и III (рис.) приводит к изменению типа спектра. Спектр ТЗРуР, принадлежащий к этнотипу и характеризующийся следующей символической записью (IV, III, II, I), указывающей порядок убывания интенсивности, меняется на филлотип (IV, II, III, I) [4]. Филлотип

обычно наблюдается у порфиринов с некоторой асимметрией системы боковых заместителей, что может иметь место в производных ТЗРуР, учитывая возможности существования поворотных изомеров относительно связи С—С пиридинового кольца с метиновым мостиком. Отметим, что при переходе от Т4РуР к его алкилпроизводным таких изменений в спектре не наблюдается [1], что можно объяснить симметричным характером Т4РуР и его N-замещенных производных.

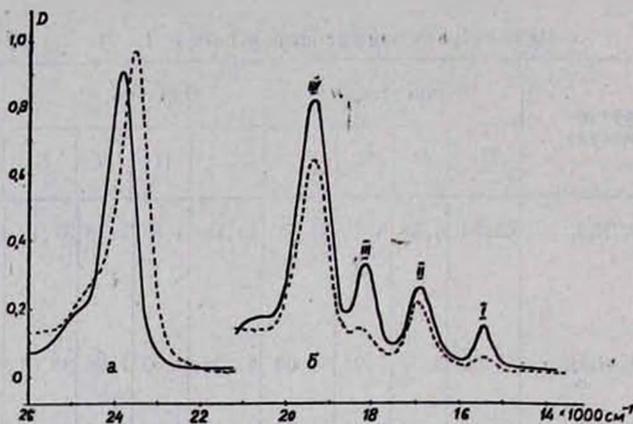


Рис. Электронные спектры поглощения в кюветах толщиной; а — 0,1 см, б — 1 см: — ТЗРуР в хлороформе; --- | в дистиллированной воде

Электронные спектры поглощения при переходе от CuT3RuP к соединению III изменяются незначительно. Полосы в видимой области не показывают заметных смещений, полоса Соре претерпевает батохромный сдвиг на 5 μm . При переходе от CuT3RuP к соединению VI в ИК спектре появляются новые полосы, характерные для монозамещенного бензольного кольца—690, 752 cm^{-1} ν (CH), 1496, 1580 и 1600 cm^{-1} ν (CC). Указанное выше скелетное колебание пиридинового кольца проявляется при 1625 cm^{-1} . Электронные спектры поглощения претерпевают те же изменения, что и при переходе от CuT3RuP к соединению III.

Исследование биоактивности синтезированных соединений показало, что в разведениях от 1:100 до 1:2600 металлопорфирины II—VI обладают выраженными протистоцидными и антибактериальными свойствами, возрастающими в ряду $\text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn}$. (В качестве тест-объектов использованы титрованные трехдневные культуры амёбы Машковского и крысиной трипаномы, а из бактерий—свежие культуры кишечной палочки, вульгарного протей и стрептококка). Наименьшей протистоцидной и антибактериальной активностью обладает никелевый комплекс IV; наибольшую антибактериальную активность проявляет медный комплекс III; сравнительно высокую протистоцидную активность в этом ряду имеет цинковый комплекс V; безметалльный тетрапиридилпорфин I не проявляет антимикробной активности. Однако в сравнительном аспекте соответствующие производ-

ные мезо-тетра(4-пиридил)порфины обладали более выраженной биоактивностью [1].

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов измерены на приборе UR-20 в виде таблеток с КВг либо суспензии в вазелиновом масле. Ход реакции контролировался на спектрофотометре СФ-26, электронные спектры в области 350—800 нм получены на спектрофотометре «Specord UV-vis». В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Тетраиодиды металлокомплексов мезо-тетра(3-N-бутилпиридил)-порфинов (I—V). К 0,1 г (0,15 ммоль) $MTZPyP$ ($M = 2H, Co, Cu, Ni, Zn$) в 20 мл ДМФА добавляют 8,3 г (45 ммоль) бутилиодида и кипятят в токе азота в течение 1,5 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтруют, упаривают досуха на роторном испарителе, остаток кристаллизуют смесью ацетон-эфир, 3:1. Выход и аналитические данные приведены в таблице.

Тетрахлорид медного комплекса мезо-тетра(3-N-бензилпиридил)-порфина (VI). К 0,1 г (0,15 ммоль) $CuTZPyP$ в 20 мл ДМФА добавляют 1,1 г (8,7 ммоль) бензилхлорида и кипятят в токе азота 2 ч. Обработку проводят аналогично вышеописанному. Выход и аналитические данные приведены в таблице.

Մեջո-ՏԵՏՐԱ(3-N-ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ)ՊԻՐԻԴԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՄԵՏԱՂԱԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ն. ՄԱԴԱԿՅԱՆ, Բ. Կ. ԴԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Թ. Ս. ԿՈՒՐՏԿՅԱՆ,
Վ. Ի. ԽԱՉՈՅԱՆ, Է. Ա. ՓՐԻՔՈՐՅԱՆ, Տ. Դ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ

Մեջո-տեղակալված պորֆիրինների պրոտիստոցիդ և հակամանրեական ակտիվությունը ուսումնասիրելու նպատակով ստացվել են նոր շրջանի մեջո-տետրա(3-N-տեղակալված)պիրիդիլպորֆիրինների մետաղակոմպլեքսները: Ցուցաբերվել է արտահայտված հակամանրեական ակտիվություն, որը աճում է $Ni \rightarrow Co \rightarrow Cu \rightarrow Zn$ շարքում:

SOME METALLOCOMPLEXES OF MEZO-TETRA(3-N-SUBSTITUTED)-PYRIDYLPORPHYRINS AND THEIR BIOACTIVITY

V. N. MADAKIAN, R. K. GhAZARIAN, Sh. M. MANUKIAN, T. S. KURT:KIAN,
V. I. KHACHOYAN, E. A. ORIGORIAN, T. D. KARAPETIAN and M. B. ORDIAN

Having the objective to study protistocid and antibacterial activity of mezo-substituted porphirins, new water soluble metallocomplexes of mezo-tetra(3-N-substituted)pyridylporphirins have been obtained. The pronounced antimicrobial activity increasing in Ni—Co—Cu—Zn series has been revealed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маджян В. Н., Казарян Р. К., Куртикян Т. С., Степанян А. С., Хачоян В. И., Орбян М. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 391.

2. Хачоян В. И., Ордян М. Б., Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Степанян А. С. — Журн. exper. и клинич. медицины, 1985, т. 25, № 1, с. 28.
3. Sugata S., Jantouchi Sh., Matsushima Y. — Chem. Pharm. Bull., 1977, v. 25, p. 884.
4. Гуринович Г. П., Савченко А. Н., Соловьев К. Н. — Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.
5. Gill N. S., Nutall R. H., Scaife D. E., Sharp D. W. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 18, p. 79.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 646—653 (1989 г.)

УДК 547.972

ФЛАВОНОИДНЫЕ ГЛИКОЗИДЫ *TEUCRIUM HYRCANICUM* L.

Г. Б. ОГАНЕСЯН, В. А. МНАЦАКАНЯН, Э. ГАЧ-БАЙТЦ и Л. РАДИЧ

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

Центральный исследовательский институт химии ВАН, Будапешт

Поступило 20 VII 1988

В надземной части дубровника гирканского обнаружены линарин, диосмин и рутинозид пектолинаригенина, выделенные в виде ацетатов и идентифицированные на основании ИК, УФ, ИН, ^{13}C ЯМР и масс-спектров ацетатов и продуктов кислотного гидролиза.

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

Продолжая исследования химического состава дубровника гирканского (*Teucrium hyrcanicum* L., Lamiaceae) [1, 2], мы изучили флавоноидные компоненты осадка, выпавшего из метанольного экстракта растения. В осадке методом ТСХ обнаружили три флавоноида, главный из которых (с R_f 0,35) соответствует неидентифицированному нами ранее гликозиду этилацетатной фракции метанольного экстракта [2].

Осадок трудно растворим в воде и органических растворителях, не содержит ацилированных компонентов (ИК спектр) и для его разделения мы прибегли к ацетилированию. Хроматографическим разделением продуктов ацетилирования получили ацетаты I, II, III и смеси ацетатов I, IV и II, IV.

Кислотным гидролизом соединений I и II установили наличие в них глюкозильного и рамнозильного фрагментов (БХ), а также акацетина (5,7-дигидрокси-4'-метоксифлавоноид) (V), идентифицированного по ИК и УФ (с диагностическими добавками) спектрам [3—5], обнаружением в масс-спектре пиков ионов с m/z 152 и 132, характеризующих замещение в кольцах А и В [6], и по данным масс-спектра и спектра ПМР диацетата агликона (VI).

В масс-спектрах соединений I и II наблюдаются пики ионов, характерных для гексаацетилрамнозильного гликозида (m/z 273, 213, 171, 153, 111 и 229, 169, 129) и акацетина.

В спектре ПМР соединения I наряду с сигналами протонов не-проацетилированного по С-5-ОН акацетина имеются сигналы шести алифатических ацетоксигрупп, а также сигналы, характерные для рутинозида [7], присоединенного β-гликозидной связью по С-7-О агликона [5].

Спектр ПМР соединения II отличается от спектра I отсутствием сигнала протона гидроксильной группы при С-5 и наличием дополнительной (ароматической) ацетоксигруппы (2,40 м. δ). Ацетилованием соединения I уксусным ангидридом в пиридине при нагревании было получено соединение II.

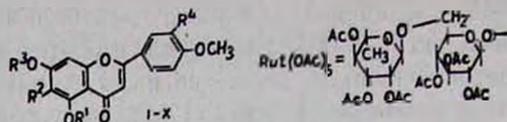
Спектры ЯМР ¹³С соединений I и II и отнесение сигналов в них, сделанное сравнением со спектрами акацетина и линарина (акацетин 7-0-рутинозид) [8, 9] с учетом эффектов ацетилирования, согласуются с приведенными выше данными. Таким образом, ацетаты I и II являются соответственно гекса- и гептаацетатами линарина. Линарин в роде дубровник обнаружен впервые.

Кислотный гидролиз соединения III привел к глюкозе, рамнозе (БХ) и диосметину (5,7,3'-тригидрокси-4'-метоксифлавонон) (VII), идентифицированному на основании данных УФ и масс-спектров (ионы с m/z 153 и 148), а также ПМР и масс-спектров триацетата VIII.

Сравнение спектров (масс-, ¹H и ¹³С ЯМР) соединений I, II и III позволило идентифицировать III как октаацетат диосмина (диосметин 7-0-рутинозид). Диосмин известен как сосудоукрепляющий и антигеморрагический препарат [10]. В дубровнике гирканском диосмин обнаружен впервые.

Ацетат IV хроматографически трудноотделим от соединений I и II. Кислотным гидролизом обеих смесей (I, IV и II, IV) были получены в каждом случае глюкоза и рамноза (БХ), а также смесь двух агликонов, один из которых идентифицирован с акацетином (V). Второй агликон (IX) на основании данных ИК, УФ и масс-спектров (ионы с m/z 167 и 133), а также ПМР и масс-спектров диацетата X был идентифицирован с пектолинаригенином (5,7-дигидрокси-6,4'-метоксифлавонон).

В масс-спектрах смесей I, IV и II, IV наблюдаются пики ионов акацетина, пектолинаригенина и гексаацетилрамноглюкозида. Соотношение акацетина и пектолинаригенина в агликоновых смесях неодинаково, что исключает возможность бифлавоноида. Это подтверждается также соотношением интегральных интенсивностей сигналов протонов сахарной и флавоноидной частей в спектрах ПМР смесей ацетатов I, IV и II, IV. Эти данные показывают, что соединение IV является ацетатом рутинозида пектолинаригенина, возможно, пектолинарина (пектолинаригенин 7-0-рутинозид), ранее не обнаруженного в роде дубровник и обладающего, как и диосмин, антигеморрагическим свойством [11].



- I. $R^1 = R^2 = R^4 = H$, $R^3 = \text{гексаацетилрутинозил} = \text{Rut}(\text{OAc})_6$; II. $R^1 = \text{Ac}$, $R^2 = R^4 = H$, $R^3 = \text{Rut}(\text{OAc})_6$; III. $R^1 = \text{Ac}$, $R^2 = H$, $R^3 = \text{Rut}(\text{OAc})_6$, $R^4 = \text{OAc}$; IV. $R^1(R^2) = \text{Ac}$, $R^3 = \text{OCH}_3$, $R^4(R^3) = \text{Rut}(\text{OAc})_6$, $R^4 = H$; V. $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$; VI. $R^1 = R^2 = \text{Ac}$, $R^3 = R^4 = H$; VII. $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = \text{OH}$; VIII. $R^1 = R^2 = \text{Ac}$, $R^3 = H$, $R^4 = \text{OAc}$; IX. $R^1 = R^2 = R^3 = H$, $R^4 = \text{OCH}_3$; X. $R^1 = R^3 = \text{Ac}$, $R^2 = \text{OCH}_3$, $R^4 = H$.

Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системах растворителей хлороформ—метанол, 19:1 (система 1); гексан—ацетон, 5:4 (система 2); бензол—метанол, 5:1 (система 3); хлороформ—метанол, 9:1 (система 4). Обнаружение пятен УФ светом и 5% водным раствором хлорного железа. Хроматографию сахаров проводили на бумаге марки «С» в системе *n*-бутанол—уксусная кислота—вода, 4:1:5 (система 5) и *n*-бутанол—бензол—пиридин—вода, 5:1:3:3 (система 6). Сахар обнаруживали бензидиновым и авилинфталатным реагентами. Для колоночной хроматографии (КХ) использовали силикагель (СГ) КСК (120/160 меш.) и силикагель L (ЧССР, 40/100 меш.).

Температуру плавления определяли на приборе Бэстиус-72. УФ спектры снимали на приборе «Specord UV—VIS» в метаноле, ИК спектры—на «Specord-751» в КВг, спектры ЯМР—на «Varian VXR-400», XL-100 и T-60 в дейтерохлороформе (хим. сдвиги приведены относительно ТМС в м.д., δ -шкала), масс-спектры—на спектрометре МХ-1320, оптическую активность определяли на приборе «Polamat А». Данные элементного анализа соответствуют вычисленным. Агликоны показывали положительную цианидиновую реакцию на флавоны.

Выделение суммы флавоноидных гликозидов. Сухую измельченную надземную часть собранного в фазу цветения дубровника гирканского (25,85 кг) многократно настаивали с метанолом в перколяторе. Объединенные сливы упарили на вакуумном ротационном испарителе до объема 15 л и оставили при 5—10°. Выпавший после месячного стояния коричневый осадок отфильтровали, промыли последовательно бензолом, хлороформом, эфиром и метанолом. Получили беловато-серый аморфный порошок, растворимый в пиридине и диметилсульфоксиде, а также при нагревании частично в воде и метаноле. ТСХ (этилацетат—метанол—вода—хлороформ, 7:2:1:1): R_f 0,28; 0,35 и 0,41.

Ацетилирование суммы флавоноидных гликозидов. 6 г осадка растворили при нагревании в 180 мл пиридина. К раствору добавили 90 мл уксусного ангидрида, смесь выдержали при комнатной температуре 2 дня, смешали с 500 мл ледяной воды и экстрагировали хлороформом. Экстракт промыли 3 н соляной кислотой, насыщенным раствором NaHCO_3 и водой. Хлороформ отогнали, получили 6,5 г ко-

ричневой смолки, которую делили КХ (СГ КСК). Смесью бензол-ацетон (от I до 15%) элюировали ацетаты I, смесь I и IV, смесь II и IV; II, смесь II и III. Смесь ацетатов II и III рехроматографировали. Смесью хлороформ-эфир (15%) элюировали ацетаты II и III, последний дополнительно очищали препаративной ТСХ в системе 2.

Таблица

Хим. сдвиги ^{13}C ацетатов I, II, III

Атомы углерода	I	II	III	Атомы углерода	I	II	III
C-2	162,79 с	162,40 с	161,22	C-1'''	98,15 д	98,06 д	97,88
C-3	104,45 д	106,99 д	107,23	C-2'''	69,54 д	69,40 д	69,25
C-4	182,49 с	176,24 с	175,93	C-3'''	68,84 д	68,75 д	68,59
C-5	157,40 с	150,72 с	150,46	C-4'''	71,10 д	70,97 д	70,84
C-6	99,88 д	109,10 д	108,94	C-5'''	66,78 д	66,76 д	66,63
C-7	164,53 с	158,38 с	158,01	C-6'''	17,33 к	17,31 к	17,26
C-8	93,33 д	102,30 д	102,15	CH_3COO	20,62 к (4Ac)	20,60 к (3Ac)	20,56 (3Ac)
C-9	161,92 с	159,75 с	159,54		20,75 к (2Ac)	20,68 к (2Ac)	20,58
C-10	106,95 с	112,81 с	112,56			20,72 к	20,65
C-1'	123,42 с	123,41 с	123,54			21,10 к	20,66
C-2'	128,21 д	127,95 д	120,79				20,71
C-3'	114,60 д	114,48 д	139,87				21,04
C-4'	162,42 с	162,45 с	153,76	CH_2COO	169,12 с	169,15 с	168,40
C-5'	114,60 д	114,48 д	112,37		169,40 с	169,36 с	168,87
C-6'	128,21 д	127,95 д	125,17		169,75 с	169,62 с	169,07
OCH_3	55,53 к	55,48 к	56,02		169,99 с	169,73 с	169,30
C-1''	98,05 д	97,82 д	97,60		170,08 с	169,79 с	169,48
C-2''	71,00 д	70,85 д	70,72		170,17 с	169,92 с	169,57
C-3''	72,60 д	72,48 д	72,31			170,12 с	169,64
C-4''	69,00 д	68,98 д	68,86			170,12 с	169,85
C-5''	73,47 д	73,45 д	73,32				
C-6''	66,43 т	66,23 т	66,09				

Ацетат I. 1,16 г светло-желтого вещества состава $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{O}_{20}$. Т. пл. 112—115°, $[\alpha]_D^{20} -35,36 \pm 0,03^\circ$ (с 3,5; хлороформ), R_f 0,42 (система 3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3400 (ОН), 3050—3000 (С—Н Аг), 2855, 1375 (С—Н OCH_3), 1760 (С=О сложн. эфира), 1667 (С=О γ -пирона), 1627, 1580 (С=С γ -пирона), 1613 (—СО—С=С—ОН), 1600, 1500 (С=С Аг), 1260 (С—О—сложн. эфира), 1227 (С—О OCH_3) [3]. Спектр ПМР (100 МГц): 1,18 д (3Н, $J = 7$ Гц, Н-6'''); 1,92 с; 2,01 с; 2,03 с; 2,05 с; 2,06 с; 2,08 с (каждый 3Н, всего 6 OCH_3); 3,89 с (3Н, OCH_3); 3,65—4,15 м (4Н, Н-5'', 2Н-6'', Н-5'''); 4,75 д (1Н, $J = 1,5$ Гц, Н-1'''); 5,00 м (1Н, $W_{1/2} = 10$ Гц, Н-1''); 5,10—5,50 м (6Н, Н-2'', Н-3'', Н-4'', Н-2''', Н-3''', Н-4'''); 6,44 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-6); 6,56 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-8); 6,58 с (1Н, Н-3); 7,05 дд (2Н, $J = 9$ и

1,5 Гц, Н-3' и Н-5'); 7,85 дд (2Н, $J = 9$ и 1,5 Гц, Н-2' и Н-6'); 12,78 с (1Н, ОН).

Ацетат II. 0,8 г бесцветного вещества состава $C_{12}H_{16}O_{21}$. Т. пл. 120—122°, $[\alpha]_D^{20,7} = -36,00 \pm 0,03$ (с 5,16, хлороформ), R_f 0,35 (система 3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3050—3000 (С—Н Аг), 2855, 1375 (С—Н $OSCH_3$), 1760, 1750 пл. (С=О) сложн. эфира), 1653 (С=О γ -пирона), 1620 (С=С γ -пирона), 1580, 1520 (С=С Аг), 1260 (С—О сложн. эфира), 1227 (С—О $OSCH_3$). Спектр ПМР (100 МГц): 1,14 д (3Н, $J = 7$ Гц, Н-6'''); 1,89 с (3Н); 1,99 с (3Н); 2,02 с (6Н); 2,04 с (3Н); 2,06 с (3Н); 2,40 с (3Н) (7Ас); 3,86 с (3Н, $OSCH_3$); 3,55—4,10 м (4Н, Н-5'', 2Н-6'', Н-5'''); 4,73 уш. с. (1Н, Н-1'''); 5,00 м (1Н, $W_{1/2} = 10$ Гц, Н-1''); 5,10—5,38 м (6Н, Н-2'', Н-3'', Н-4'', Н-2''', Н-3''', Н-4'''), 6,51 с (1Н, Н-3); 6,65 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-6); 6,97 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-8); 7,02 дд (2Н, $J = 9$ и 1,5 Гц, Н-3' и Н-5'); 7,79 дд (2Н, $J = 9$ и 1,5 Гц, Н-2' и Н-6').

Ацетилирование ацетата I. К раствору 50 мг I в пиридине добавили 0,5 мл уксусного ангидрида. Смесь нагревали при 60° с обратным холодильником 10 ч. После обычной обработки реакционной смеси получили 38,2 мг ацетата II.

Ацетат III. 0,2 г бесцветного вещества состава $C_{44}H_{48}O_{23}$. Т. пл. 110—112°, $[\alpha]_D^{21,7} = -42,00 \pm 0,03^\circ$ (с 0,86; $CHCl_3$), R_f 0,17 (система 2); 0,37 (система 1). Спектр ПМР (400 МГц): 1,15 д (3Н, $J = 6$ Гц, Н-6'''); 1,92 с (3Н); 2,03 с (3Н); 2,06 с (6Н); 2,07 с (3Н); 2,11 с (3Н); 2,37 с (3Н); 2,44 с (3Н), (8Ас); 3,91 с (3Н, $OSCH_3$); 3,60—4,05 м (4Н, Н-5'', 2Н-6'', Н-5'''); 4,72 с (1Н, Н-1'''); 5,02 м (1Н, $W_{1/2} = 8$ Гц, Н-1''); 5,15—5,38 м (6Н, Н-2'', Н-3'', Н-4'', Н-2''', Н-3''', Н-4'''); 6,52 с (1Н, Н-3); 6,66 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-6); 6,97 д (1Н, $J = 2,3$ Гц, Н-8); 7,08 д (1Н, $J = 8,8$ Гц, Н-5'); 7,56 д (1Н, $J = 2,4$ Гц, Н-2'); 7,73 дд (1Н, $J = 8,8$ и 2,4 Гц, Н-6').

Кислотный гидролиз ацетатов гликозидов. Вещество растворяли в водно-этанольной (3:7) 10% серной кислоте (65 мл на 1 ммоль) и нагревали с обратным холодильником на кипящей водяной бане 6 ч. После охлаждения реакционной смеси агликон экстрагировали хлороформом, экстракт промыли водой, растворитель отогнали. Водно-кислый раствор после подщелачивания $CaCO_3$ отфильтровали, упарили и анализировали БХ со свидетелями. Обнаружены: глюкоза R_f 0,15 (система 5), 0,30 (система 6) и рамноза— R_f 0,38 (система 5); 0,65 (система 6).

Акацетин (5,7-дигидрокси-4'-метоксифлавои) (V). Гидролизом 150 мг соединения I (123 мг II) получили 44,3 мг (35,5 мг) соединения V. $C_{16}H_{12}O_6$, т. пл. 262—264° (метанол), R_f 0,32 (система 1); 0,63 (система 4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3400 (ОН ассоц.), 3160 (СН=С—О), 2850, 1465, 1370 (С—Н $OSCH_3$), 1670, 1655 (С=О γ -пирона), 1620, 1565 (С=С γ -пирона), 1580, 1520, 1430 (С=С Аг), 1300, 1190, 1170, 1040 (С—О фенола), 1245 (С=С— $OSCH_3$). УФ спектр, λ_{max} , $m\mu$: 270, 290 пл., 330; (CH_3COONa) 276, 300 пл., 361; ($CH_3COONa + H_3BO_3$) 270, 303 пл., 333; ($AlCl_3$) 259 пл., 280, 303, 343, 381 пл., ($AlCl_3 + HCl$)

273 пл., 280, 303, 341, 380 пл., (CH_3ONa) 278, 298 пл., 366; (ZrOCl_2) 351; ($\text{ZrOCl}_2 + \text{лимонная кислота}$) 333. Масс-спектр, m/z (%): 284 (M^+ , 100); 241(8), 152(8), 133(7), 132(19). Т. пл., УФ спектр соответствуют такому акацетина [6, 7].

Из 40 мг акацетина V обычным способом получили (КХ на СГ L, CHCl_3) 43 мг диацетата VI, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$, т. пл. 202—204° (хлороформ), R_f 0,55 (система 1); 0,75 (система 4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1765, 1260 ($\text{C}=\text{O}$ сложн. эфира). M^+ 368 (масс-спектр). Спектр ПМР (60 МГц): 2,33 с (3H, OSCOCH_3); 2,43 с (3H, OSCOCH_3); 3,83 с (3H, OCH_3); 6,55 с (1H, H-3); 6,83 д (1H, $J = 2,2$ Гц, H-6); 6,97 дд (2H, $J = 9$ и 1,5 Гц, H-3' и H-5'); 7,33 д (1H, $J = 2,2$ Гц, H-8); 7,80 дд (2H, $J = 9$ и 1,5 Гц, H-2' и H-6').

Диосметин (5,7,3'-тригидрокси-4'-метоксифлавои) (VII). Гидролизом 75 мг соединения III получили (КХ на СГ L, хлороформ—метанол, 19:1) 21 мг соединения VII состава $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$, т. пл. 256—258°, R_f 0,25 (система 1); 0,53 (система 4). УФ спектр, λ_{max} , нм: 241 пл., 252, 267 пл., 270, 292 пл., 345; (CH_3COONa) 273, 277, 322 пл., 370; ($\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_3\text{BO}_3$) 254, 269 пл., 294 пл., 348; (AlCl_3) 260, 272 пл., 278, 296, 355, 388; ($\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$) 258, 272 пл., 278, 296, 350, 383; (CH_3ONa) 238, 272 пл., 305, 383. Масс-спектр, m/z (%): 300 (M^+ 100), 285(6), 271(10), 257(36), 229(24), 153(38), 152(7), 149(10), 148(20), 133(28). Т. пл. и УФ спектр соответствуют такому диосметина [6, 7].

Из 22 мг VII обычным способом получили (КХ на СГ L, хлороформ) 25,1 мг триацетата VIII, $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_9$. Т. пл. 187—189° (метанол), R_f 0,88 (система 1), M^+ 426 (масс-спектр). Спектр ПМР (60 МГц): 2,30 с (6H, 2OSCOCH_3); 2,36 с (3H, OSCOCH_3); 3,86 с (3H, OCH_3); 6,53 с (1H, H-3); 6,80 д (1H, $J = 2$ Гц, H-6); 7,01 д (1H, $J = 9$ Гц, H-5'); 7,31 д (1H, $J = 2$ Гц, H-8); 7,53 д (1H, $J = 2,2$ Гц, H-2'); 7,70 дд (1H, $J = 9$ и 2,2 Гц, H-6').

Пектолинаригенин (5,7-дигидрокси-6,4'-диметоксифлавои) (IX). Гидролизом 820 мг смеси соединений I и IV получили 256 мг смеси двух веществ, которую разделили КХ на СГ КСК. Хлороформом вымыли 88,5 мг акацетина (V) и 60,1 мг IX состава $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6$, т. пл. 205—207° (хлороформ), R_f 0,38 (система 1), 0,70 (система 4). ИК спектр, ν , см^{-1} : 3440 (ОН димер), 3400 (ОН ассоц.), 3080 ($\text{C}-\text{H}$ Аг), 2935, 2840, 1470, 1375 ($\text{C}-\text{H}$ OCH_3), 1660, 1650 ($\text{C}=\text{O}$ γ -пирона), 1630, 1580 ($\text{C}=\text{C}$ γ -пирона), 1605, 1520, 1500, 1430 ($\text{C}=\text{C}$ Аг), 1310, 1175, 1100, 1035 ($\text{C}-\text{O}$ фенолов), 1260 ($\text{C}-\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3$), УФ спектр, λ_{max} , нм: 276, 333; (CH_3COONa) 278, 298 пл., 368; ($\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_3\text{BO}_3$) 278, 298 пл., 337; (AlCl_3) 262 пл., 294 пл., 302, 354; ($\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$) 261 пл., 294 пл., 302, 351; (CH_3ONa) 276, 297 пл., 371; (ZrOCl_2), 364; ($\text{ZrOCl}_2 + \text{лимонная кислота}$) 335. Масс-спектр, m/z (%): 314 (M^+ , 100); 299(63), 296(49), 285(7), 271(41), 268(9), 167(16), 139(18), 133(26), 132(9). Т. пл. и УФ спектр соответствуют такому пектолинаригенина [6].

Из 43 мг соединения IX обычным способом получили (КХ на СГ КСК, хлороформ) 45 мг диацетата X, $C_{21}H_{18}O_6$. Т. пл. 155—157° (хлороформ), R_f 0,55 (система 1); 0,75 (система 4). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1765, 1260 (C=O сложн. эфира). M^+ 398 (масс-спектр). Спектр ПМР (60 МГц); 2,40 с (3H, OCOCH₃); 2,50 с (3H, OCOCH₃); 3,88 с (6H, 2OCH₃); 6,58 с (1H, H-3); 7,03 дд (2H, $J = 9$ и 1,5 Гц, H-3' и H-5'); 7,31 с (1H, H-8); 7,88 дд (2H, $J = 9$ и 1,5 Гц, H-2' и H-6').

Гидролизом 1,02 г смеси соединений II и IV получили 323 мг смеси соединений V и IX. После разделения КХ на СГ КСК получили 79 мг IX и 101 мг V.

TEUCRIUM HYRCANICUM L. ԲՈՒՅՍԻ ՏՆԱՎՈՆՈՒԴԱՅԻՆ ԳԼԻԿՈԶԻԴՆԵՐԸ

Գ. Բ. ՉՈՎՀԱՆՆԻՍԻԱՆ, Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆԻԱՆ, Է. ԳԱՉ-ՐԱՅՑ Ե Լ. ՌԱԴԻՑ

Teucrium hyrcanicum L. (Lamiaceae) բույսի վերերկրյա մասում հայտնաբերված են առաջին անգամ այդ բույսի համար երեք ֆլավոնոնոդային գլիկոզիդներ՝ լինարին, դիոսմին և պեկտոլինարինգենինի 0-ռուտինոզիդ, որոնց կառուցվածքը որոշված է գլիկոզիդների ացետատների, ինչպես նաև այդ ացետատների ԹԹՎային հիդրոլիզի արգասիքների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունների (ԻԿ, ՈՒՄ, ¹H և ¹³C ՄՄՌ-սպեկտրոսկոպիա և մասս-սպեկտրոմետրիա) տվյալների հիման վրա:

FLAVONOID GLYCOSIDES OF TEUCRIUM HYRCANICUM L.

G. B. HOVHANNISSIAN, V. H. MNATSAKANIAN, E. GACS-BAITZ
and L. RADICS

Linarin, diosmin and pectolinarigenin O-rutinoside have been found for the first time in above the ground part of *Teucrium hyrcanicum* L. (Lamiaceae). The structure of those compounds has been determined on the basis of spectral analysis (IR-, UV-, ¹H and ¹³C NMR) of the corresponding acetates as well as of their acid hydrolysis products.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gacs-Baitz S., Radics L., Oganessian G. B., Mnatsakanian V. A. — *Phytochem.* 1978, v. 17, № 11, p. 1967.
2. Օգանեսյան Գ. Բ., Մնատականյան Վ. Ա. — *ХПС*, 1987, № 6, с. 910.
3. Кросс А. — Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М., ИТ, 1961, с. 86.
4. Клышев Л. К., Бандюкова В. А., Алюкина Л. С. — *Флавоноиды растений*. Алма-Ата, Наука, 1978, с. 290.
5. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas M. B. — *The Systematic Identification of Flavonoids*. N-Y—Heidelberg—Berlin, Springer Verlag, 1970, 354p.
6. Briskorn C. H., Biecheler W. — *Tetrah. Leit.*, 1969, № 31, p. 2603.
7. Rösler H., Mabry T. J., Cranmer M. F., Kagan J. — *J. Org. Chem.*, 1965, v. 30, № 12, p. 4346.
8. Itokawa H., Suto K., Takeya K. — *Chem. Pharm. Bull.*, 1981, v. 29, № 6, p. 1771.
9. Charl V. M., Jordan M., Wagner H., Thies P. W. — *Phytochem.*, 1977, v. 16, № 7, p. 1110.

10. *Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma*. 5 Auflage von M. Negwer, Bd. 2, Berlin, Academic Verlag, 1978, s. 1059.
11. *Ishida H., Umino T., Tsuji K., Kosuge T.* — Chem. Pharm. Bull., 1987, v. 35, № 2, p. 861.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 653—656 (1989 г.)

УДК 541.127+547.821

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ

Ш. А. МАРАКАРЯН, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1988

Проведено кинетическое исследование радикальной полимеризации акриламида в смешанном растворителе вода-диалкилсульфоксид в температурном интервале 40°—50°, инициированной персульфатом калия. Показано, что замедление полимеризации обусловлено взаимодействием растущего макрорадикала с диалкилсульфоксидом в акте передачи цепи.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Известно, что диметилсульфоксид (ДМСО) и его гомологи существенным образом действуют на процессы радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров и на свойства полученных полимеров [1—5]. Как полярные и комплексообразующие соединения они влияют на константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей [1, 2]. В работе [1] исследована полимеризация акриламида (АА) в смеси ДМСО-вода. Показано, что ДМСО снижает скорость и среднюю степень полимеризации. Это объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса ДМСО с макрорадикалом, приводящим к уменьшению константы скорости роста цепи. В той же работе сделан вывод о влиянии конформации полимерного клубка на полимеризацию АА.

Нами было показано [5], что при проведении полимеризации метилметакрилата в смешанном растворителе диалкилсульфоксид (ДАСО)-бензол происходит значительное изменение скорости полимеризации. При этом в ряду ДМСО, диэтилсульфоксид (ДЭСО), дибутилсульфоксид (ДБСО) этот эффект из положительного становится отрицательным, что обусловлено увеличением коэффициента передачи цепи на сульфоксид.

Образовавшийся из сульфоксида радикал $\text{—}\overset{\cdot}{\text{C}}\text{—S—}$
 $\text{H} \quad \parallel$ проявляет

малую, по сравнению с макрорадикалом, активность в продолжении кинетической цепи. С целью проверки ингибирующего действия ДАСО на радикальную полимеризацию АА в данном сообщении нами изучены кинетические закономерности полимеризации в смешанных растворителях ДМСО-вода и ДБСО-вода. Показано, что отрицательное

влияние ДАСО на скорость полимеризации АА обусловлено также их участием в акте передачи цепи.

Экспериментальная часть

Скорость полимеризации АА определяли дилатометрически, метод описан в [6]. Средние молекулярные массы полиакриламида рассчитывали из величин характеристической вязкости при 303 К по формуле

$$[\eta] = 0,631 \cdot 10^{-1} \bar{M}^{0,8} [7],$$

предложенной для водных растворов полиакриламида. Полиэлектролитные свойства полиакриламида подавляли добавлением хлорида натрия. При небольших превращениях (до 15%) скоростью передачи цепи на полимер можно пренебречь [8]. В рассматриваемой системе $C_m = 0$, $C_{пк} = 0$, $C_{H_2O}^{2\sigma} = 2 \cdot 10^{-5}$ [8].

В этом случае упрощенное уравнение для определения коэффициентов передачи цепи можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{P} = \text{const} + C_{SH} \frac{[SH]}{[M]}$$

Коэффициенты передачи цепи определяли из тангенса угла наклона прямой линии, полученной в координатах $\frac{1}{P} \div \frac{[SH]}{[M]}$.

Результаты и их обсуждение

Для различных концентраций ДМСО и ДБСО в смеси вода-сульфоксид определяли скорости полимеризации АА и среднюю вязкостную молекулярную массу полученных образцов полиакриламида.

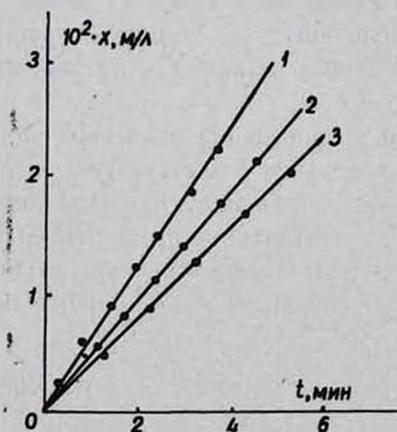


Рис. Кинетические кривые полимеризации акриламида при $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ м/л, $[AA]_0 = 0,25$ м/л, $t = 50^\circ$, в отсутствие ДАСО (1), в присутствии (0,1 м/л) ДМСО (2) и ДБСО (3).

На рисунке представлены кинетические кривые полимеризации АА при 50° . Как видно, при одинаковом содержании сульфоксида (0,1 моль/л) ингибирующее действие у ДБСО сильнее, чем у ДМСО. При увеличении концентрации ДМСО от 0,1 до 2,0 моль/л и концент-

рации ДБСО от 0,05 до 0,15 моль/л в одних и тех же условиях наблюдается снижение скорости полимеризации. В табл. 1 приведены значения скорости полимеризации и средней молекулярной массы при разных концентрациях ДМСО и ДБСО.

Таблица 1
Влияние концентрации ДАСО на характеристики полимеризации АА

	[ДАСО] ₀ моль/л	10 ² · W _{пол.} моль/л · мин	[η], дл/г	10 ⁻⁵ · M̄	10 ⁻⁴ · P̄
[ДМСО] ₀	0,00	0,60	6,2	9,90	1,39
	0,1	0,45	5,8	8,95	1,25
	1,5	0,37	—	—	—
	2,0	0,30	5,0	7,15	1,00
[ДБСО] ₀	0,00	0,60	6,2	9,9	1,39
	0,05	0,45	5,5	8,26	1,16
	0,10	0,40	5,0	7,15	1,00
	0,15	0,35	4,4	5,89	0,82

Было изучено также влияние температуры на эти характеристики при одной и той же концентрации ДАСО, 0,1 моль/л (табл. 2).

Таблица 2
Влияние температуры на скорость полимеризации АА и среднюю вязкостную молекулярную массу полиакриламида в присутствии 0,1 моль/л ДАСО

[ДАСО] ₀	t, °C	10 ² · C _{SH}	10 ² · W _{пол.} моль/л · мин	10 ⁻⁶ · M̄ _η
ДМСО	40	0,35	0,25	1,59
	45	0,40	0,36	1,26
	50	0,42	0,45	0,89
ДБСО	40	8,3	0,14	0,89
	45	10,0	0,26	0,84
	50	11,0	0,40	0,71

Как видно из таблицы, с повышением температуры значения коэффициентов передачи полимерной цепи (C_{SH}) увеличиваются, причем C_{ДБСО} > C_{ДМСО}.

Из приведенных результатов следует, что при увеличении концентрации ДАСО (ДМСО, ДБСО) и температуры снижается средняя молекулярная масса полиакриламида. Одновременно в присутствии ДМСО и ДБСО скорость полимеризации (W_{пол.}) АА и средняя степень полимеризации (P̄) меняются следующим образом:

$$W_{\text{пол.}(H_2O)} > W_{\text{пол.}(H_2O + \text{ДМСО})} > W_{\text{пол.}(H_2O + \text{ДБСО})}$$

и

$$\bar{P}_{(H_2O)} > \bar{P}_{(H_2O + \text{ДМСО})} > \bar{P}_{(H_2O + \text{ДБСО})}$$

Такое явление можно объяснить участием α-метиленовых водородов ДБСО в акте передачи цепи, приводящим к образованию малоактив-

ного сульфоксидного радикала [5]. Следует отметить, что в реакционной системе концентрация персульфата калия по сравнению с остальными компонентами на несколько порядков меньше, что практически исключает его непосредственную реакцию с ДАСО.

Таким образом, ДАСО передает цепь со слабой деградацией.

ԿԻԱԿԻՆՍՈՒՆՕՐՍԻՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԶՐՈՒՄ

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ, Զ. Զ. ՇԵՄԱՐԻՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

Զուգընթաց կինետիկ ֆորսիրդ (ԴԱՍՕ)-դիմիլսուլֆոքսիդ (ԴՄՍՕ), դիբուտիլսուլֆոքսիդ (ԴԲՍՕ) խառնուրդում և 40—50° ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրվել է կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ալրիլամիդի (ԱԱ) պոլիմերման կինետիկան:

Ցույց է տրված, որ պոլիմերման արագության և պոլիմերման միջին աստիճանի փոքրացումը պայմանավորված է մակրոռադիկալի և ԴԱՍՕ-ի փոխազդեցությամբ, որը կրում է թույլ արտահայտված արժեզրկված բնույթ:

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF DIALKYLSULFOXIDES

Sh. A. MARKARIAN, J. H. CHSHMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetic investigation of acrylamide (AA) polymerization in water-dialkylsulfoxide (DASO) (dimethylsulfoxide—DMSO, dibutylsulfoxide—DBSO) solutions initiated by potassium persulfate at 40—50° has been carried out.

It has been shown that the decrease of the polymerization rate is due to an interaction between polyacrylamide radical and DASO.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gromov V. F., Galperina N. J., Osmanov F. O., Khomlkovskii P. M., Abkin A. D.—Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 6, p. 529.
2. Журавлева И. Л., Завьялова Е. Н., Богачев Ю. С., Громов В. Ф.—ВМС, 1986, т. (А) 28, № 4, с. 873.
3. Маркарян Ш. А., Мелик-Оганджянյան Մ. Գ., Դավթյան Վ. Ս., Գրիգորյան Կ. Ք., Բեյլերյան Ն. Մ.—Уч. зап. ЕГУ, 1986, т. 162, № 2, с. 96.
4. Чшмаритян Дж. Г., Тигранян А. Г., Бейлерян Н. М.—Уч. зап. ЕГУ, 1987, т. 166, № 3, с. 99.
5. Դավթյան Վ. Ս., Մարկարյան Մ. Ա., Սիմոնյան Գ. Ս., Մելիքսեյան Ք. Ս., Բեյլերյան Ն. Մ.—Уч. зап. ЕГУ, 1985, т. 158, № 1, с. 81.
6. Чшмаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М.—Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 2, с. 120.
7. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А.—Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова Думка, 1971, с. 373.
8. Чшмаритян Дж. Г.—Системы персульфат калия + ацетилацетаты меди и серебра как источники свободных радикалов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1979, с. 18.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724.3

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ
СИНТЕЗ δ -ЛАКТОНОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

А. А. АВЕТИСЯН, А. В. ГАЛСТЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 9 XI 1988

Ранее был разработан метод синтеза функционально замещенных лактонов конденсацией 2-метил-3-оксобутанола с циануксусным, ацетоуксусным и малоновым эфирами. Полученные соединения оказались эффективными регуляторами роста томатов [1].

С целью получения потенциальных ростостимуляторов—производных дигидропиран-2-онов, содержащих гетероциклические фрагменты в качестве заместителей, в настоящей работе нами синтезирован 3-бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-он (I) бромированием 3-ацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она молекулярным бромом в растворе четыреххлористого углерода при 65—70°.

Изучено взаимодействие 3-бромацетил-4,5-диметилпиран-2-она с тиомочевинной и замещенной тиомочевинной. Установлено, что в результате реакции получают 3-(2'-аминотиазолил-4')-4,5-диметилдигидропиран-2-оны с выходами 45—75%. Синтезирован также гидробромид 3-(2'-тиоимидазолилацетил)-4,5-диметилдигидропиран-2-она реакцией 3-бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она с 2-меркаптоимидазолином в аналогичных условиях.

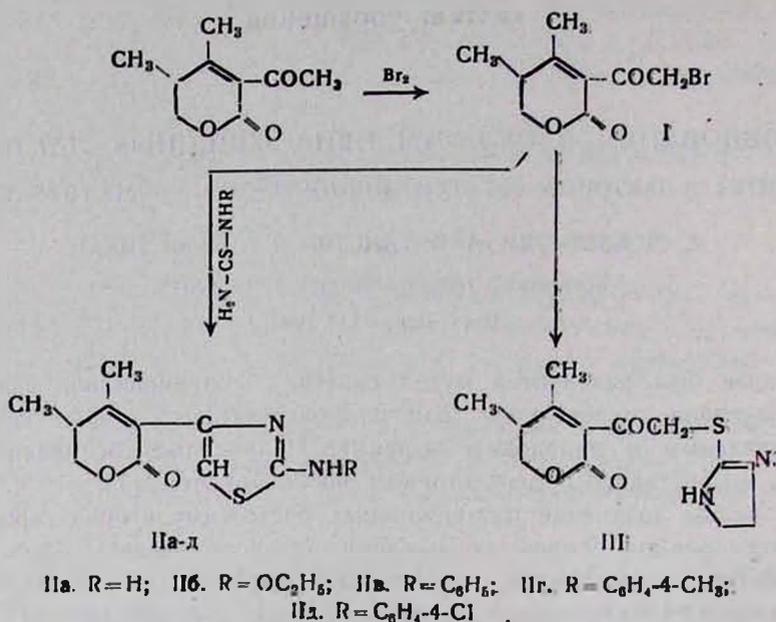
Экспериментальная часть

3-Бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-он (I). К 5,5 г (0,035 моля) 3-ацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она в 30 мл четыреххлористого углерода добавляют 5,60 г (0,35 мля) брома в 30 мл четыреххлористого углерода и реакционную смесь нагревают при 75° до прекращения выделения бромистого водорода. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме (табл.).

3-(2'-Аминотиазолил-4')-4,5-диметилдигидропиран-2-оны (IIa-d). К раствору 0,01 моля тиомочевинны в 15 мл ацетона по каплям добавляют при перемешивании 2,47 г (0,01 моля) 3-бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она в 5 мл ацетона и продолжают перемешивать 4 ч. После отгонки растворителя остаток промывают эфиром и перекристаллизовывают (табл.).

3-(2'-Тиоимидазолилацетил)-4,5-диметилдигидропиран-2-он (III). Смесь 2,47 г (0,01 моля) 3-бромацетил-4,5-диметилдигидропиран-2-она, 1,02 г (0,01 моля) 2-меркаптоимидазолина и 50 мл ацетона переме-

шивают 2 ч, выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают (табл.).



3-Замещенные-4,5-диметиладигидропирин-2-оны (II, III)

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C (Т. кип., °C/мм; п _D ²⁰)	Найдено, %				Вычислено, %			
			C	H	N	S	C	H	N	S
I	25	(159—162/2; 1,5320)	44,02	4,72	—	—	43,74	4,50	—	—
IIa	45	82 вода	53,51	5,80	12,71	14,54	53,56	5,40	12,49	14,27
IIб	47	211—213	56,48	6,07	5,26	12,50	56,67	6,35	5,51	12,59
IIв	50	71—72 ксилол	64,19	5,13	9,22	10,36	63,98	5,38	9,93	10,66
IIг	49	45—46 ксилол	65,23	6,04	9,30	9,89	64,94	5,78	8,91	10,18
IIд	73	130 ксилол	57,11	4,68	8,45	9,68	57,40	4,53	8,37	9,56
						Cl=10,87			Cl=10,59	
III	43	166 ксилол	41,65	5,20	7,78	9,48	41,27	4,92	8,02	9,17

Строение полученных соединений доказано данными элементного анализа и ИК спектроскопии. В ИК-спектрах имеются характерные полосы поглощения в областях 1760 (δ-лакт. кольцо), 1580 (бенз. кольцо), 1620 (C=C), 1660 (C=N), 3250 см⁻¹ (NH). Экспериментальные данные по преимущественному алкилированию меркаптогруппы имидазолина согласуются с литературными [2, 3].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Галстян А. В., Хачатрян И. Г., Дангян М. Т. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 872.
2. Baer J. E., Lockwood R. G. — J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 1162.
3. Easton N. R., Ulynsky A., Foster U. — J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 3507.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 659—660 (1989 г.)

УДК 547.394

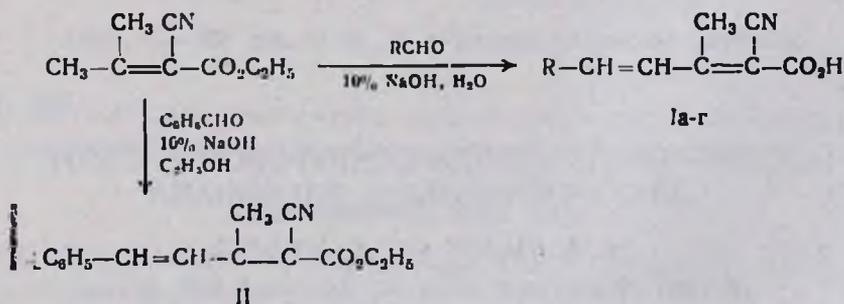
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ
2-ЦИАН-3-МЕТИЛ-2,4-ПЕНТАДИЕНОВЫХ КИСЛОТ

А. А. АВЕТИСЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1988

Известно, что полиненасыщенные карбоновые кислоты представляют интерес как исходное сырье в синтезе азот- и кислородсодержащих гетероциклических соединений, в клеевых композициях, а также в синтезе инсектицидов [1]. Ранее было показано, что 3-циан-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолид легко вступает в реакцию конденсации с ароматическими альдегидами, образуя соответствующие 4-стирилпроизводные [2]. Эта реакция использована нами для синтеза 5-замещенных 2-циан-3-метил-2,4-пентадиеновых кислот с различными заместителями в бензольном кольце. Разработан простой способ получения вышеуказанных диеновых кислот конденсацией этилового эфира изопронилиденциануксусной кислоты с ароматическими и гетероциклическими альдегидами в среде 10% водного раствора гидроокиси натрия при комнатной температуре с хорошими выходами. При проведении реакции в 10% этанольном растворе гидроокиси натрия образуется этиловый эфир кислоты.



Ia. R = C₆H₅; Ib. R = C₆H₄-3-NO₂; Ic. R = C₆H₄-4-Cl; Id. R = Fu.

Экспериментальная часть

Получение замещенных 2-циан-3-метил-2,4-пентадиеновых кислот (I a-g). К 10 мл 10% водного раствора гидроокиси натрия добавляют 0,01 моля этилового эфира изопронилиденциануксусной кислоты II

0,011 моля соответствующего альдегида. Смесь перемешивают 3 ч, подкисляют разбавленным (1:1) раствором соляной кислоты и экстрагируют эфиром. Эфирный слой сушат над безводным сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из спирта (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1580 (C_6H_5), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1705 (CO_2H), 2220 (CN). ПМР спектры, δ , м. д.: 2,5 с (3H, CH_3), 7,2—7,6 м (4H, C_6H_4), 10,3—10,5 м (2H, $2\text{CH}=\text{}$).

Таблица

Замещенные 2,4-пентадиеновые кислоты I, II

Соединение	Выход, %	Т. пл., С	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
Ia	75	200	73,69	5,52	6,44	73,21	5,21	6,57
Iб	73	170	60,86	3,55	10,32	60,46	3,91	10,85
Iв	70	234	63,28	3,80	5,56	63,03	4,08	5,66
Iг	40	184	64,91	5,27	6,53	61,69	4,95	6,86
II	81	111—112	74,93	5,86	6,24	74,66	6,22	5,81

Этиловый эфир 2-циан-3-метил-3-фенилпентадиеновой кислоты (II). Опыт проведен аналогично вышеописанному в этанольном растворе гидроокиси натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Икрина М. А., Симонов В. Д. — Сорбиновая кислота и ее производные, М., Химия, 1977.
2. Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 12, с. 756.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 660—664 (1989 г.)

УДК 547.87

РЕАКЦИЯ ТРИГИДРАЗИДА ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

А. А. БАБАЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 II 1988

Исходя из данных о физиологической активности 2-гидразино-4,6-бис(алкил-, арил- и диалкил-, диарил)-симм-триазинов [1, 2], а также 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов [3] было интересно синтезировать новые гидразинопроизводные симм-триазина. Объектом исследования был избран тригидразид циануровой кислоты, химия которого почти не изучена. В представленном

0,011 моля соответствующего альдегида. Смесь перемешивают 3 ч, подкисляют разбавленным (1:1) раствором соляной кислоты и экстрагируют эфиром. Эфирный слой сушат над безводным сульфатом магния, отгоняют растворитель, остаток перекристаллизовывают из спирта (табл.). ИК спектры, ν , см^{-1} : 1580 (C_6H_5), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1705 (CO_2H), 2220 (CN). ПМР спектры, δ , м. д.: 2,5 с (3H, CH_3), 7,2—7,6 м (4H, C_6H_4), 10,3—10,5 м (2H, $2\text{CH}=\text{}$).

Таблица

Замещенные 2,4-пентадиеновые кислоты I, II

Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
Ia	75	200	73,69	5,52	6,44	73,21	5,21	6,57
Iб	73	170	60,86	3,55	10,32	60,46	3,91	10,85
Iв	70	234	63,28	3,80	5,56	63,03	4,08	5,66
Iг	40	184	64,91	5,27	6,53	61,69	4,95	6,86
II	81	111—112	74,93	5,86	6,24	74,66	6,22	5,81

Этиловый эфир 2-циан-3-метил-3-фенилпентадиеновой кислоты (II). Опыт проведен аналогично вышеописанному в этанольном растворе гидроокиси натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Икрина М. А., Симонов В. Д. — Сорбиновая кислота и ее производные, М., Химия, 1977.
2. Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 12, с. 756.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 660—664 (1989 г.)

УДК 547.87

РЕАКЦИЯ ТРИГИДРАЗИДА ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ ОЛЕФИНАМИ

А. А. БАБАЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

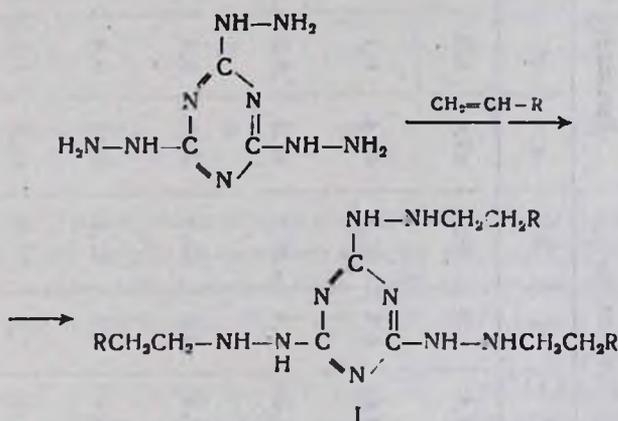
Поступило 4 II 1988

Исходя из данных о физиологической активности 2-гидразино-4,6-бис(алкил-, арил- и диалкил-, диарил)-симм-триазинов [1, 2], а также 2-хлор-4-гидразино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазинов [3] было интересно синтезировать новые гидразинопроизводные симм-триазина. Объектом исследования был избран тригидразид циануровой кислоты, химия которого почти не изучена. В представленном

сообщении приведены результаты исследований по алкилированию гидразида циануровой кислоты рядом электрофильных олефинов.

Алкилированием тригидразида циануровой кислоты с применением эквимольных количеств избытка акриловой кислоты и её производных, а также аллилового спирта синтезированы N,N',N''-тримещённые тригидразиды, содержащие различные функциональные группы (табл. 1). Алкилирование производными акриловой кислоты было осуществлено нагреванием компонентов в присутствии катализатора триэтиламина в отсутствие растворителей или в бензоле. В этих условиях реакцию с акриловой кислотой осуществить не удалось вследствие образования полимера акриловой кислоты. Однако проведение реакции в ацетонитриле привело к образованию 2,4,6-трис-[(β-карбокситетил)гидразино]-симм-триазины. Гидразид последнего получен взаимодействием с гидразингидратом. Алкилирование тригидразида циануровой кислоты аллиловым спиртом проведено в присутствии едкого натра по методу работы [5]. Некоторые производные охарактеризованы в виде гидрохлоридов (табл. 2).

Судя по ИК спектрам соединений I, в которых отсутствуют полосы поглощения NH₂-группы (табл. 1), ориентация реакции алкилирования тригидразида циануровой кислоты по NH₂-группе соответствует закономерности, наблюдаемой для арилгидразинов [6].



Биологическими испытаниями установлено, что ряд синтезированных соединений обладает слабой кардиотропной активностью.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Исходный цианургидразид получен по [5, 7].

2,4,6-трис-[(β-Замещенные этил)гидразино]-симм-триазины. Смесь 3,4 г (0,02 моля) тригидразида циануровой кислоты, 0,06 моля электрофильного олефина (акрилонитрила, акролеина, метилакрилата) и 0,5 мл триэтиламина нагревают на водяной бане 12 ч. После охлаждения к твёрдой массе прибавляют 10 мл этилового спирта, нагревают 20 мин, отфильтровывают осадок, промывают спиртом и сушат

Тригидразиды циануровой кислоты I

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектры, см ⁻¹
			C	H	N	C	H	N	
CN	45,0	98	43,4	5,2	50,0	43,6	5,4	50,9	1580 (C=N), 2280 (C≡N), 3300 (NH)
CHO	73,7	>300	43,0	5,8	37,4	42,4	6,1	37,1	1580 (C=N), 1720, 2720 ($\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$), 3350 (NH)
$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	47,6	120	41,8	6,4	30,0	41,9	6,2	29,3	1580 (C=N), 1730 (C=O), 3280 (NH)
$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	65,0	175—178	36,9	6,5	43,9	37,5	6,2	43,7	1580 (C=N), 1670 (C=O), 3300 (NH) шир.
$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	40,0	88—90	36,9	5,0	32,0	37,2	5,4	32,5	1600—1570 (C=N, COO ⁻), 2300—2500 ($\overset{+}{\text{N}}\leftarrow$), 3280 (NH)
CH ₂ OH	42,3	150	41,8	7,1	37,0	41,7	7,8	36,4	1580 (C=N), 3160—3400 (NH, OH)
$\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}_2$	90,3	105—108	30,4	5,6	43,5	30,1	5,8	44,0	1580, 1670 (C=N, C=O амид), 3180, 3330, 3450 (NH, NH ₂)

на воздухе. Реакцию с амидом акриловой кислоты проводят аналогично, добавив 25 мл бензола (табл. 1).

2,4,6-трис-[(β-Карбоксиэтил)гидразино]-симм-триазин. Смесь 1,71 г (0,01 моля) тригидразида циануровой кислоты и 2,52 г (0,036 моля) акриловой кислоты в 20 мл ацетонитрила нагревают на водяной бане с обратным холодильником 12 ч. После охлаждения отфильтровывают осадок (непрореагировавший тригидразид циануровой кислоты), промывают его ацетонитрилом. Фильтрат упаривают, образовавшийся осадок промывают петролейным эфиром и высушивают на воздухе (табл. 1).

Таблица 2

Гидрохлориды II

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %	Вычислено, %
			Cl	Cl
-CHO	69	> 360	24	23,7
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NH}_2 \end{array}$	60	185	21,6	20,9
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-OH} \end{array}$	60	240	21,8	22,0
-CH ₂ OH	69	205	26,1	25,8
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-NHNH}_2 \end{array}$	80	136	20,8	20,7

2,4,6-трис-[(γ-Гидроксипропил)гидразино]-симм-триазин [5]. К смеси 6,96 г (0,06 моля) аллилового спирта и 0,8 г (0,02 моля) NaOH при перемешивании добавляют 3,42 г (0,02 моля) тригидразида циануровой кислоты и нагревают 10 ч при 105—110°, затем 5 ч при 118—123°.

Охлаждают реакционную смесь до 20°, прибавляют 60 мл воды и фильтруют, осадок промывают водой и сушат на воздухе, затем промывают горячим спиртом (табл. 1).

Гидразид 2,4,6-трис-[(β-карбоксиэтил)гидразино]-симм-триазина. Смесь 1,42 г (0,0033 моля) 2,4,6-трис-[(β-карбометоксиэтил)гидразино]-симм-триазина и 0,96 г (0,02 моля) гидразингидрата в 6 мл этанола кипятят на водяной бане 12 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают и промывают эфиром (табл. 1).

Гидрохлориды N, N', N''-тризамещенных тригидразидов циануровой кислоты (II) получают взаимодействием со спиртовым раствором хлористого водорода; выделенные кристаллы промывают холодным спиртом (табл. 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. 11343927 (1964), Фр.—С. А. 1964, у. 60, р. 8047а.
2. D. Atello G. F., *Malleovarpu L. X.* — *Macromol. Chem.*, 1960, v. 37, № 1, p. 25 (С. А., 1960, v. 54, p. 16914с).
3. Довлатян В. В., Хачатрян Р. Х. — *Арм. хим. ж.*, 1971, т. 24, № 2, с. 168.
4. Яхонтоа Л. Н., Глушков Р. Г. — *Синтетические лекарственные средства. М. Медицина*, 1983, с. 34
5. Finger H. — *J. pr.* [2], 1907, Bd. 75, S. 103.
6. Hinman R. J., Fulton D. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, v. 80, № 8, p. 1895.
7. Naebe Fr. — *J. pr.* [2], 1910, Bd. 82, S. 52.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 664—667 (1989 г.)

УДК 547.783

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ 5,5-ДИМЕТИЛГИДАНТОИНА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН,
К. А. ГАЛОЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 13 IV 1988

Гидантоин и его производные нашли широкое применение в народном хозяйстве [1].

Предлагаемая работа является продолжением исследований по разработке методов синтеза новых неконденсированных бигетероциклических систем—производных 5,5-диметилгидантоина [2, 3] и изучению их биологических свойств.

Взаимодействием эквимольных количеств 3-(2¹-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина (I) [3] с натриевым производным 8-гидроксихинолина в среде апротонного растворителя был получен 3-(8¹-оксихинолин-ноэтил)-5,5-диметилгидантоин (II) с высоким выходом.

Аналогично взаимодействием 3-(2¹-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина с фталимидом калия, с натриевыми производными бензотриазола, 5,5-диметилгидантоина и фенола в диметилформамиде при эквимольных соотношениях реагентов соответственно получены 3-(2¹-фталиминоэтил)-5,5-диметилгидантоин (III), 3-(бензотриазолоэтил)-5,5-диметилгидантоин (IV), 1,2-ди(5,5-диметилгидантоино)этан (V), 3-(2¹-феноксиэтил)-5,5-диметилгидантоин (VI).

Взаимодействие 3-(2¹-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина с роданидом калия при эквимольном соотношении в среде абсолютного этанола привело к 3-(2¹-тиоцианоэтил)-5,5-диметилгидантоину (VII).

(>NH), 3060 (C_6H_5). ПМР спектр (ДМСО- D_6), δ , м. д.: 1,25 с (6H, 2- CH_3); 3,75 м (4H , $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$); 7,9 с м (4H , Ar); 8,25 с (H , >NH).

3-(2'-Бензотриазолоэтил)-5,5-диметилгидантоин (IV). В спиртовой раствор этилата натрия [1,15 г (0,05 г-ат.) металлического натрия в 20 мл этилового спирта] добавляют 6 г (0,05 моля) бензотриазола в 20 мл этанола. Реакционную смесь нагревают 30 мин на кипящей бане. Отгоняют спирт и при комнатной температуре к полученной натриевой соли бензотриазола добавляют 9,5 г (0,05 моля) 3-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина в 30 мл абс. диметилформамида. Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане 4—5 ч. После удаления осадка (2,2 г NaCl) и растворителя остаток подвергают вакуумной перегонке. Получают 3 г (53%) соединения IV с т. кип. 240—250°/3 мм; n_D^{20} 1,5628. Найдено, %: N 25,7. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_5$. Вычислено, %: N 25,45. R_f 0,52 (этанол—тексан, 1:5). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 (Ar), 1725—1780 ($\text{C}=\text{O}$ гидантоинового кольца), 3200 (>NH).

1,2-Ди(5,5-диметилгидантоино)этан (V). К раствору 6,4 г (0,05 моля) 5,5-диметилгидантоина в 50 мл диметилформамида добавляют 1,15 г (0,05 г-ат) мелко раздробленного металлического натрия. Медленно добавляют 9,5 г (0,05 моля) 3-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 6 ч. Осадок фильтруют, удаляют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Получают 9,73 г (69%) соединения V с т. пл. 251—252° (эфир), т. кип. 170—172°/4 мм; n_D^{20} 1,4899. Найдено, %: N 19,12. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$. Вычислено, %: N 19,86. R_f 0,48 (гексан—хлороформ—1,4-диоксан, 7:5:6). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1730—1780 ($\text{C}=\text{O}$ гидантоинового кольца), 3300 (>NH).

3-(2'-Феноксиптил)-5,5-диметилгидантоин (VI). К раствору 4,7 г (0,05 моля) фенола в 50 мл диметилформамида прибавляют 1,15 г (0,05 г-ат) металлического натрия. Добавляют 9,52 г (0,05 моля) 3-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина в 20 мл диметилформамида. Смесь нагревают 8—9 ч. Осадок отфильтровывают и после отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. Получают 11,1 г (89,6%) соединения VI, т. кип. 145—150°/2 мм; n_D^{20} 1,4948. Найдено, %: N 11,04. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$. Вычислено, %: N 11,23. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 (Ar), 1730—1780 ($\text{C}=\text{O}$ гидантоинового кольца), 3300 (>NH).

3-(2'-Тиоцианозтил)-5,5-диметилгидантоин (VII). К раствору 9,53 г (0,05 моля) 3-(2'-хлорэтил)-5,5-диметилгидантоина в 20 мл абс. этанола добавляют 4,85 г (0,05 моля) роданида калия в 20 мл этанола. Смесь нагревают на водяной бане 7 ч. После удаления осадка (2 г KCl) и растворителя остаток подвергают вакуумной перегонке. Получают 5,9 г (55%) соединения VII с т. кип. 208—210°/20 мм; n_D^{20} 1,5255. Найдено, %: S 14,0. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: S 15,0.

$\bar{\nu}_1$ 0,62 (этанол— CCl_4 ; 2:3). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1720—1780 ($\text{C}=\text{O}$ гидантоинового кольца), 3250 (>NH). Наличие ионов SCN^- установлено качественной реакцией с Fe^{3+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2252340 (1975), Фр./Donald E. Macfadyen — Бюлл. изобр., 1975, № 14.
2. Месроbian Э. Г., Мартirosян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Бояджян Ж. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 251.
3. Месроbian Э. Г., Мартirosян Э. В., Амбарцумян Г. Б. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 613.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 667—669 (1989 г.)

УДК 547.236+678.664/678.026.3

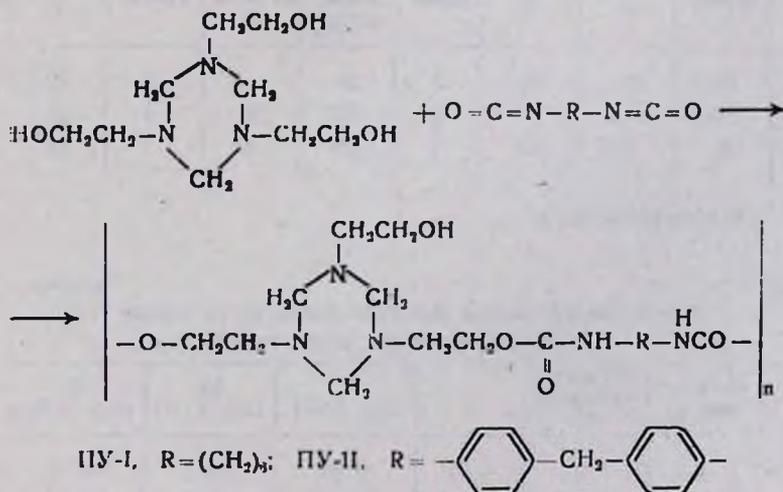
ПОЛИУРЕТАНЫ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ 1,3,5-ТРИ-(β -ОКСИЭТИЛ)ГЕКСАГИДРО-симм-ТРИАЗИНА

Д. Н. ОГАНЕСЯН, А. А. АБРААМЯН, Э. С. АВАНЕСЯН,
А. Т. МКРТЧЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 III 1988

В литературе описаны полиуретаны (ПУ), содержащие в полимерной цепи симм-триазиновые циклы, обладающие ценными свойствами [1, 2], однако нет сведений о ПУ, содержащих гексагидро-симм-триазиновые циклы. Нами осуществлен синтез и изучены свойства ПУ на основе доступного триола—1,3,5-три(β -оксиэтил)гексагидро-симм-триамина [3] по схеме:



Синтез ПУ проводили при эквимольном соотношении компонентов (по $3,73 \cdot 10^{-3}$ моля) в присутствии 0,05% (от общей массы ком-

понентов) дибутилдилаурината олова в среде 11 мл диоксиана нагреванном смеси 1,5 ч при 50° и 3 ч при 70°. Образовавшейся ПУ фильтровали, промывали водой, ацетоном, эфиром и сушили. В ИК спектрах ПУ наблюдается поглощение при 1740 см⁻¹, характерное для уретановой группы.

Полученные ПУ (выходы 92—94%) представляют собой белые порошки, растворимые в *m*-крезоле, муравьиной и серной кислотах и не растворимые в обычных органических растворителях. Т. размягч. и характеристическая вязкость (дл/г, Н₂SO₄, 20°) равны для ПУ-I 190—198, 0,3; ПУ-II 175—185, 0,28, соответственно.

Кривые ДТА ПУ, снятые на дериватографе системы Паулик. Паулик и Эрдей (ОД-102), не содержат четких экстремумов, характерных для фазовых переходов. Следовательно, можно предположить, что они являются аморфными веществами. Термостойкость ПУ-I, определенная по [4], в согласии с литературными данными [5], выше, чем у ПУ-II.

Полиуретановые покрытия на стальных пластинах получали поливом поверхности раствором 3·10⁻⁴ моля триазинового триола, 3,9·10⁻⁴ моля диизоцианата и 0,45·10⁻⁴ моля диэтанолamina в 40 мл хлороформа и отверждением с одновременным удалением растворителя в условиях, приведенных в табл. 1 и 2. Физико-механические свойства определены по [6]. Данные табл. 1 и 2, показывают, что покрытия имеют высокую прочность при ударе, хорошую адгезию, низкую теплостойкость, удовлетворительную водо- (В), щелочо- (Щ) кислотостойкость (К) и плохую солестойкость (С).

Таблица 1

Свойства покрытий на основе ПУ-I

Покр-тия №	Темпе-ратура отверж-дения, °C	Время отверж-дения, ч	Глубина отверж-дения, %	Адге-зия, баллы	Проч-ность при ударе, кг/см ²	Тепло-стой-кость по Вика, °C	Пори-стость, баллы	Жизне-способ-ность, ч	Время высыха-ния до "отлива", ч
1	20	48	92	2	50	—	2	29	5
2	90	0,5	97	1	50	26	1	29	5
3*	90	1,5	93	1	50	39	1	48	2,5

* — без диэтанолamina.

Таблица 2

Противокоррозионные свойства покрытий на основе ПУ-I (продолжительность испытаний 240 ч)

Покр-тия, %	Водопоглощение, %	В	С 15% NaCl	Щ 15% KOH	К 15% H ₂ SO ₄
1	—	0,71	0,03	0,77	0,72
2	203,4	0,75	0,06	0,82	0,79
3	220,5	0,72	0,05	0,79	0,76

Для полученных композиций определяли жизнеспособность (в закрытом сосуде) и время высыхания на подложках до отлипа. Глубину отверждения определяли экстрагированием в среде ацетона в течение 4 ч [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов Д. Ф. — Пласт. массы, 1970, с. 43.
2. Авт. свид. 998469 (1983), СССР/Кутепов Д. Ф., Коригодский А. Р., Трезвов А. В., Беляков В. К., Тарасов А. В., Карачевцев В. Г. — Бюлл. изобр., 1983, № 7.
3. Ragupathi A. M. — *Ver.*, 1949, v. 82, p. 316.
4. Орлов В. А., Тараканов О. Г. — Пласт. массы, 1965, № 5, с. 12; 1965, № 6, с. 11.
5. Tobolsky A. V., Thack K. — *J. Appl. Polymer Sci.*, 1962, № 24, p. 44.
6. Карякина М. И. — Лаб. практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, с. 238.
7. Баженова Н. Н., Пахомова В. И., Жданов А. А., Пшеница В. П., Молотова Н. И. — Пласт. массы, 1976, № 5, с. 13.