

Издается с 1947 г.

Выходит 12 раз в год на русском языке

Կ Մ Բ Վ Գ Դ Յ Կ Ա Ն Կ Ո Լ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բարսյան, Մ. Հ. Բաղանյան, Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Վ. Դավթարյան,  
Մ. Հ. Իճճիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,  
Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանթաշյան, Ս. Գ. Մանյան (գլխ. խմբագրի  
տեղակալ), Ա. Ս. Նորավյան, Ս. Ս. Սահակյան (պատ. քարտուղար),  
Ի. Ա. Վարդանյան, Ս. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабалян, Ш. О. Бадалян, И. А. Варданян,  
С. А. Вартанян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,  
М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантян,  
С. Г. Мацюян (зам. глав. редактора), А. С. Нораян, С. С. Саякян  
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

ԱՆՈՐԳԱՆԿԱՆ և ԱՆՎԻՅԻԿ ԲԻՄԻԽ

- Հարությունյան Գ. Հ., Գրիգորյան Գ. Հ. — *Նեֆելինային կոնցենտրատի և ալյու-  
մինիումի աղերի լուծույթների փոխազդեցության ուսումնասիրությունը* . . . . . 677
- II. *Ռեակցիայի վերջանյութի ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրությունը* . . . . . 677
- Հարությունյան Գ. Հ., Գրիգորյան Գ. Հ. — *Նեֆելինային կոնցենտրատի և ալյու-  
մինիումի աղերի լուծույթների փոխազդեցության ուսումնասիրությունը* . . . . . 682
- III. *Փոխազդեցության պրոցեսի կենսաիկան* . . . . . 682
- Ղասարյան Ս. Ռ., Կարախանյան Ս. Ս. — *Նատրիումի նիտրատի բյուրեղացման  
պրոցեսի ուսումնասիրությունը կալցիումի նիտրատի խառնուրդի մաքրման  
նպատակով* . . . . . 688
- Վարուժանյան Ա. Ա., Մանուկյան Գ. Գ., Երմուլան Ի. Կ., Տալան Ի. Վ. — *Մելի-  
ցիում օքսիդ (IV) վերամշակվածի ջերմահաղորդականության հետազո-  
տումը նրա ստացման պրոցեսը ինտենսիվացնելու նպատակով* . . . . . 693
- Փիրումյան Գ. Պ., Գրիգորյան Լ. Հ., Մարտիրյան Ա. Ի., Գրիգորյան Ռ. Հ. — *Աճի  
ի թանիչ A2-57-ի որոշման էքստրակցիոն-ֆլյուորիմետրիական եղանակ* . . . . . 696

ՕՐԳԱՆԿԱՆ ԲԻՄԻԽ

- Հովհաննիսյան Ն. Ռ., Գրիգորյան Զ. Վ., Բարսյան Ա. Թ. — *Հետազոտություններ  
ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում*, CCVII.  
*1-Նաֆիլմիթի խումբ պարունակող պոտենցիալ ենամոնիումային աղերի  
վերախմբավորում-ենդոզում* . . . . . 700
- Աղեկյան Ա. Ա., Պիրզեռնով Լ. Ե., Նորավյան Հ. Ս., Մարգարյան Է. Ա. — *Արիլալ-  
կիլամինների անսոցյալներ*, XXV. *Տեղակալված արիլատերաբոնդրոպիլա-  
նիլմիթիլամինների սինթեզը* . . . . . 705
- Ավետիսյան Ա. Ա., Ղազարամանյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս. — *Ուսումնասիրու-  
թյուններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում*, *Ֆունկցիոնալիզացված  
γ- և δ-լակտոնների ռինթեզի ընդհանուր ճանապարհը միջֆազային կա-  
տալիզի սինթոզով* . . . . . 708
- Արզումանյան Մ. Հ., Հարությունյան Ռ. Ս., Հախնազարյան Ա. Հ., Ավետիսյան  
Ա. Ա. — *Մակերեսային ակտիվ նյութերի սինթեզը 2,7-դիալկիլ-2,7-դիօք-  
սիմիթիլ-4-քլոր-1,8-դիօքսի-4-օկտենների և 2,7-դիալկիլ-2,7-դիօքսիմե-  
թիլ-4,5-դիքլոր-1,8-դիօքսի-4-օկտենների բազայի վրա* . . . . . 713
- Հովհաննիսյան Գ. Բ., Մնացականյան Վ. Հ., Գազ-Բայց Է. — *Dracocephalum mul-  
ticaulis բույսի ֆլավոնոիդներ*, I . . . . . 717
- Մաղակյան Վ. Ն., Ղազարյան Ռ. Կ., Մանուկյան Ե. Մ., Կուրաթիկյան Տ. Ս., Ղա-  
զարյան Ն. Վ., Ստեփանյան Ա. Ս., Բոռոյան Ռ. Գ., Օրդյան Մ. Բ. — *Մեզո-  
տերա[3-N-(2'-օքսաէթիլ)պիրիդիլ]պրոֆիրինի նոր ջրայուծ մետաղա-  
կոմպլեքսները և նրանց ֆարմակոլոգիական ակտիվությունը* . . . . . 724
- Խաչատրյան Մ. Հ., Հակոբյան Զ. Հ., Զապիլիցնի Վ. Ն., Պողոսյան Գ. Մ. — *Տրի-  
դինային շաքեի կոորդինացիոն պոլիմերների սինթեզը և հատկությունները* . . . . . 728
- Խառատյան Վ. Հ., Մայիլյան Ն. Ե., Ասատրյան Ռ. Ս., Գասպարյան Մ. Մ., Քի-  
նոյան Ֆ. Ս., Հատրաթյան Գ. Վ., Դարբինյան Է. Գ., Մացոյան Ս. Գ. — *1-  
և 2-մեթիլ-5-վինիլատերազոլների համապոլիմերումը ակրիլոնիտրիլի հետ* . . . . . 736

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Арутюнян Г. А., Григорян Г. О.</i> — Исследование взаимодействия нефелинового концентрата с растворами солей алюминия. II. Физико-химические исследования продуктов . . . . .	677
<i>Арутюнян Г. А., Григорян Г. О.</i> — Исследование взаимодействия нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия. II. Кинетика взаимодействия . . . . .	682
<i>Касабян С. Р., Караханян С. С.</i> — Изучение процесса кристаллизации нитрата натрия из растворов с целью очистки от примеси нитрата кальция . . . . .	688
<i>Варужанян А. А., Манукян Г. Г., Ермолаев И. К., Талаев И. В.</i> — Исследование теплопроводности кремния оксида (IV) переработанного с целью интенсификации процесса его получения . . . . .	692
<i>Пирумян Г. П., Григорян Л. А., Мартирян А. И., Григорян Р. А.</i> — Экстракционно-флуориметрический метод определения стимулятора роста А <sup>3</sup> -57 в воде . . . . .	696

## Органическая химия

<i>Оганесян Н. Р., Григорян Дж. В., Бабаян А. Т.</i> — Исследования в области винилов и аммониевых соединений. ССVII. Перегруппировка-расщепление потенциальных енаммониевых солей, содержащих 1-нафтилметильную группу . . . . .	700
<i>Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Нораян О. С., Маркарян Э. А.</i> — Производные ариалкиламинов. XXV. Синтез замещенных арилтетрагидропиранилэтиламинов . . . . .	705
<i>Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Общий путь синтеза функционально замещенных $\gamma$ - и $\delta$ -лактонов методом межфазного катализа . . . . .	708
<i>Арзуманян М. Г., Арутюнян Р. С., Ахназарян А. А., Аветисян А. А.</i> — Поверхностно-активные соединения на базе 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор-1,8-диокси-4-октенов и 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4,5-дихлор-1,8-диокси-4-октенов . . . . .	713
<i>Оганесян Г. Б., Мнацаканян В. А., Гач-Байтц Э.</i> — Флавоноиды <i>Dracoserhalum multicaule</i> . I. . . . .	717
<i>Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Манукян Ш. М., Куртикян Т. С., Казарян Н. В., Степанян А. С., Бороян Р. Г., Ордян М. Б.</i> — Новые водорастворимые металлокомплексы мезо-тетра[3-N-(2'-оксиптил)пиридил]порфирина и их фармакологическая активность . . . . .	724
<i>Хачатрян М. А., Акопян Э. А., Запашиний В. Н., Погосян Г. М.</i> — Синтез и свойства координационных полимеров триазинового ряда . . . . .	728
<i>Харатян В. Г., Маилян Н. Ш., Асатрян Р. С., Гаспарян М. Ц., Киноян Ф. С., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г.</i> — Сополнмеризация 1-метил-5-винил- и 2-метил-1-винилтетразолов с акрилонитрилом . . . . .	736

# CONTENTS

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Haroutyunian G. H., Grigorian G. H.</i> — A Study of the Reaction of Nepheline Concentrate with the Solutions of Aluminium Salts. II. Physical and Chemical Study of the Interaction Products . . . . .	677
<i>Haroutyunian G. H., Grigorian G. H.</i> — A Study of the Reaction of Nepheline Concentrate with the Solutions of Aluminium Sulfate. III. The Kinetics of the Reaction . . . . .	682
<i>Kasabian S. R., Karakhanian S. S.</i> — A Study of Sodium Nitrate Crystallization as a Removing Technique for Calcium Nitrate Impurities . . . . .	686
<i>Varouzhanian A. A., Manoukian G. G., Yermolayev I. K., Tallayev I. V.</i> — A Study of Heat Conductivity of the Processed Silica in Order to Intensify Its Preparation . . . . .	692
<i>Ploumian G. P., Grigorian L. H., Martirian A. I., Grigorian R. H.</i> — Extractive-Fluorimetric Method of A <sup>2</sup> -57 Growth Stimulator Determination in Water . . . . .	696

## Organic Chemistry

<i>Hovhannisian N. R., Grigorian J. V., Babayan A. T.</i> — Investigation of Amines and Ammonium Compounds. CCVII. The Rearrangement-Cleavage Reaction of the Potential Enammonium Salts Containing 1-Naphthylmethyl Group . . . . .	700
<i>Aghekian A. A., Pirjanov L. Sh., Noravtan H. S., Markarian E. A.</i> — Arylalkylamines Derivatives. XXV. Synthesis of Substituted Aryltetrahydropyranylethylamines . . . . .	705
<i>Avetissian A. A., Kahgramanlan A. A., Melikian G. S.</i> — Investigations of Unsaturated Lactones. The General Method of Functionalized $\gamma$ - and $\delta$ -Lactones Preparation under the Conditions of Interfase Catalysis . . . . .	708
<i>Arzoumanian M. H., Haroutyunian R. S., Akhnazarian A. H., Avetissian A. A.</i> — The Surfactants on the Basis of 2,7-Dialkyl-2,7-dioxymethyl-4-chloro-1,8-dioxy-4-octenes and 2,7-Dialkyl-2,7-dioxymethyl-4,5-dichloro-1,8-dioxy-4-octenes . . . . .	713
<i>Hovhannisian G. B., Mnatsakanian V. A., Gacs-Baitz E.</i> — Dracocephalum multicaule Flavonoids. I. . . . .	717
<i>Madakian V. N., Kazarian R. K., Manoukian Sh. M., Kurtikian T. S., Kazarian N. V., Stepanian A. S., Boroyan R. G., Ordian M. B.</i> — New Water Soluble Metal Complexes of Mezo-Tetra[3-N-(2'-Oxyethyl)Pyrroldi]Porphyrins and their Pharmacological Activity . . . . .	724
<i>Khachatrian M. H., Hakopian Z. H., Zaplishni V. N., Poghosian G. M.</i> — Synthesis and Properties of Coordination Polymers of Triazine Series . . . . .	728
<i>Kharatian V. H., Maillan N. Sh., Asatrian R. S., Gasparian M. Ts., Kinoyan F. S., Hasratian G. V., Darbinian E. G., Matsoyan S. G.</i> — Copolymerization of 1- and 2-Methyl-5-vinyltetrazoles with Acrylonitrile . . . . .	736

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

### II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 III 1988

Изучены состав и свойства осадков, полученных при взаимодействии нефелинового концентрата с сульфатом алюминия методами химического, кристаллооптического, электронно-микроскопического, рентгенографического, термографического и ИК спектроскопического анализов. Показано, что продукт взаимодействия—легкая фракция представляет собой аморфный неорганический полимер (алюмосиликат), практически не содержащий  $R_2O$  и нейтральных включений. Определены скорости осаждения легкой (3—10  $\mu\text{к}$ ) и тяжелой (100—150  $\mu\text{к}$ ) фракций, отличающиеся в 100 раз (1,25 и 125 м/ч, соответственно).

Рис. 5, табл. 1, библ. ссылок 5.

В работе [1] нами исследовано взаимодействие нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия, определены оптимальные условия процесса, обеспечивающие максимальное выщелачивание окислов щелочных металлов в виде сульфатов в раствор и получение продукта, необходимого для синтеза коагулянта и наполнителя.

Целью данного исследования являлось изучение состава и свойств осадков, получаемых при взаимодействии нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия, а также возможности их практического разделения.

Исследованию подвергались образцы, высушенные при 100—105°.

а) *Легкая фракция.* Кристаллооптический анализ этой фракции показал, что основная масса представлена зернами аморфного соединения. Они бесформенны, сгруппированы по 2—3 частицы, реже по несколько, размеры их достигают 3—10  $\mu\text{к}$ , 5—7% препарата составляет исходный нефелиновый концентрат, выраженный зернами нефелина, размерами 30—100  $\mu\text{к}$ . Остальные 93—95% образца составляют легкую фракцию (рис. 1).

Рентгенографические снимки подтвердили аморфность структуры. Дебаэграммы, снятые для легкой фракции, обожженной при 700, 900 и 1200°, показали, что образец, обожженный при 700°, рентгеноаморфен. С 900° начинается кристаллизация и уже при 1200° появляются четкие линии с межплоскостными расстояниями  $d/n$ —3,430; 2,550; 2,210; 1,605; 1,585; 1,415; 1,404 Å, совпадающие с  $d/n$  муллита ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).

На кривой ДТА (рис. 2) дериватограммы наблюдается эффект от 30—300°. В этом интервале температур удаляется основная масса

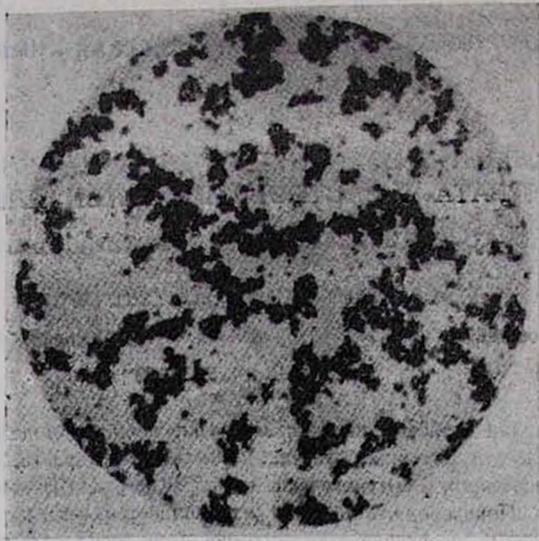


Рис. 1. Микрофотография легкой фракции. Ув.  $\times 96$ .

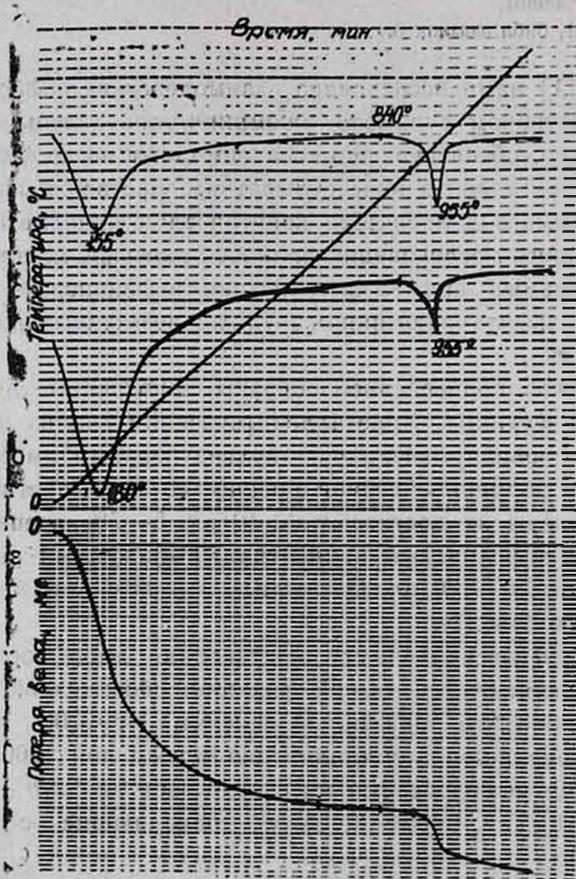


Рис. 2. Дериватограмма легкой фракции.

воды (~ 20% от веса образца). При 840—1160° происходит разложение сульфатных фаз. Максимальная скорость наблюдается при 955°, что не совпадает с температурой разложения сульфатов, входящих в образец элементов (Na, K, Al, Fe). Вероятно, здесь происходит разложение сульфата алюминия, устойчивость которого несколько повышена в результате взаимодействия с основным каркасом алюмосиликата. Потеря веса в интервале 840—1160° составляет ~ 9% от веса образца.

Исходя из данных химического анализа, в легкой фракции содержится ~ 15%  $\text{SO}_4^{2-}$ . Сделана попытка извлечь  $\text{SO}_4^{2-}$  раствором аммиака. Получены удовлетворительные данные, т. е. ~ 85%  $\text{SO}_4^{2-}$  связывается с аммиаком в виде сульфата аммония. При нагревании осадка до 900° не замечается термического разложения, т. е. в легкой фракции имеется основной сульфат алюминия, что подтверждается данными ИК спектра, спектр (рис. 3) поглощения нефелина характеризуется полосами в областях 472, 513, 582, 700, 1000, 1090  $\text{см}^{-1}$ .

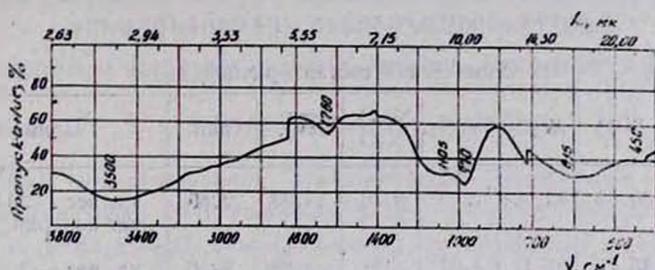


Рис. 3. ИК спектр легкой фракции.

В спектре поглощения легкой фракции диапазон 3400—3600  $\text{см}^{-1}$  соответствует конституционной воде  $\text{OH}^-$ , область 1660  $\text{см}^{-1}$  — деформационным колебаниям  $\text{H—OH}$ , полоса поглощения 1105  $\text{см}^{-1}$  — колебаниям иона  $\text{SO}_4^{2-}$ , а 970  $\text{см}^{-1}$  —  $\text{Al—O}$ . В области 500—400 и 1000—1200  $\text{см}^{-1}$  проявляются деформационные колебания  $\text{—Si—O—}$  [2, 3].

Электронно-микроскопическое исследование показало, что легкая фракция представляет собой рыхлоупакованную губчатую структуру (рис. 4), образованную в основном из агрегатов размером 2500 Å, в ряде случаев достигающих 10000 Å (центр снимка). Каждый из агрегатов состоит из отдельных «сросшихся» и сильно деформированных глобул размером 600—650 Å. Между агрегатами, образующими губчатый скелет, видны поры (светлые участки) размером 600—1200 Å и поры полости (впадины между агрегатами), лежащие в различных плоскостях (1000—1200 Å).

б) Тяжелая фракция, включающая в себя темноцветные минералы, в процессе выщелачивания не участвует. Она легко отделяется от легкой фракции. Химический состав приведен в таблице.

Исследован процесс отстаивания нефелинового концентрата, легкой и тяжелой фракций по методике, описанной в работах [4, 5].

В градуированные цилиндры помещают суспензии с определенным Ж:Т (6:1). После интенсивного перемешивания частицы фракций под действием силы тяжести образуют на дне осадок.



Рис. 4. Микрофотография легкой фракции. Увел.  $\times 17000$ .

Таблица

Химический состав фракций, %

Фракции	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	ппп	Примечание
Легкая	30,60	35,70	1,53	0,30	14,90	22,60	уд. вес — 2,170 г/см <sup>3</sup> уд. поверхн. — 7—8 м <sup>2</sup> /г
Тяжелая	45,70	27,1	3,57	7,91	3,80	9,10	уд. вес — 2,52 г/см <sup>3</sup>

Кривые осаждения суспензии—высота осветленной части как функция времени представлена на рис. 5.

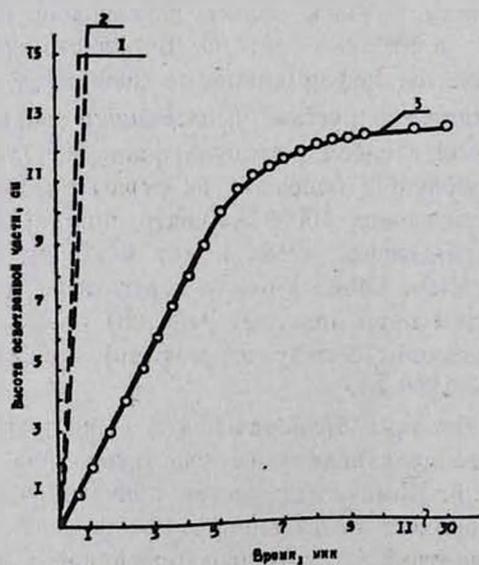


Рис. 5. Кривые осаждения суспензии нефелинового концентрата (кр. 1), тяжелой (кр. 2) и легкой (кр. 3) фракций при соотношении Ж:Т=6:1.

Кривые 1, 2 (пунктир, рис. 5) соответствуют нефелиновому концентрату и тяжелой фракции, показывают высокую скорость осаждения частиц, соответственно равную 101 и 125 м/ч. Кривая 3 (рис. 5), показывающая осветление легкой фракции, имеет прямолинейный участок, соответствующий критическому времени, в течение которого образующийся осадок стремится к наименьшей порозности со скоростью осаждения 1,25 м/ч. Ж:Т легкой фракции в уплотненном слое 1:1, тяжелой и исходной фракций нефелинового концентрата—0,5:1.

Таким образом, на основании проведенных исследований выявлена возможность практического разделения легкой фракции от тяжелой.

По данным кристаллооптического, электронно-микроскопического, рентгенографического, ИК спектроскопического и химического методов анализа показано, что легкая фракция аморфна, состоит из алюмосиликата и основного сульфата алюминия, практически не содержащего  $R_2O$ .

**ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**II. ՌԵԱԿՏԱՅԻ ՎԵՐՋԱՆՑՈՒԹԻ ՅԻՋԻԿԱՋԵՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Գ. 2. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. 2. ԳԻՐԳՐՑԱՆ**

*Քիմիական, բյուրեղաօպտիկ, էլեկտրոնային միկրոսկոպի, ռենտգենոգրաֆիկ, թերմոգրաֆիկ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված են նեֆելինային կոնցենտրատի և ալյումինիումի սուլֆատի փոխազդեցությունից ստացված նստվածքի բաղադրությունը և հատկությունները: Ցույց է տրված, որ վերջանյութի թեթև ֆրակցիան իրենից ներկայացնում է անօրգանական ամորֆ պոլիմեր (ալյումոսիլիկատ), որը գործնականորեն չի պարունակում  $R_2O$  և չեզոք ներամփոփումներ:*

*Որոշված են թեթև (3—10  $\mu$ k) և ծանր (100—150  $\mu$ k) ֆրակցիաների նստեցման արագությունները, որոնք իրարից տարբերվում են 100 անգամ (1,25 և 125 մ/ժամ, համապատասխանաբար):*

**A STUDY OF THE REACTION OF NEPHELINE CONCENTRATE WITH THE SOLUTIONS OF ALUMINIUM SALTS**

**II. PHYSICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE INTERACTION PRODUCTS**

G. H. HAROUTYUNIAN and G. H. GRIGORIAN

The composition and properties of the precipitates, obtained by the reaction of nepheline concentrate with aluminium sulfate, have been studied by chemical, crystalloptical, electron-microscopic, as well as X-ray, thermographical and UR-analysis.

It has been shown that the light fraction of the reaction product is an amorphous inorganic polymer (aluminosilicate) which doesn't contain either  $R_2O$  or other neutral components.

The rates of sedimentation determined for the light fraction (3—10  $\mu$ c) and the heavy one (100—150  $\mu$ c) differs from one another by 100 times accounting for 1,25 m/h and 125 m/h correspondingly.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арутюнян Г. А., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 624.
2. Плюснина И. И. — Инфракрасные спектры силикатов. М., Госуниверситет, 1967, с. 112.
3. Накамото Е. — Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1966, с. 215.
4. Перри Дж. — Справочник инженера-химика. М., Госхимиздат, 1947, т. 2, с. 274.
5. Циберовский Я. — Основы процессов химической технологии. Л., Химия, 1967, с. 126.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 682—688 (1989 г.)*

УДК 553.6:546.621

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕФЕЛИНОВОГО КОНЦЕНТРАТА С РАСТВОРОМ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

#### III. КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР. Ереван

Поступило 14 III 1988

Изучена кинетика взаимодействия нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия. Показано, что процесс протекает по сложному механизму, охватывая три области: кинетическую (до 1,6 мин), переходную (до 10 мин) и основную диффузионную (более 10 мин взаимодействия). В кинетической области порядок реакции равен двум, энергия активации (E) 24,95, в диффузионной—15,68 кДж/моль. Определены константы скорости реакций. Показано, что в реальных условиях осуществления процесса (время взаимодействия 90 мин) процесс лимитируется диффузией и для расчетов процесса может быть применено видоизмененное уравнение Дроздова и Ротиняна.

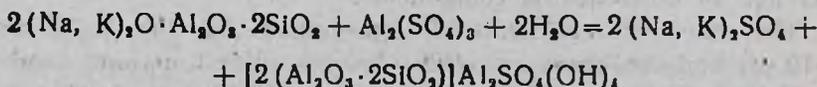
$$K = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_p}{\tau}$$

Рис. 5, табл. 3, библиографические ссылки 7.

В работах [1, 2] определены оптимальные условия взаимодействия нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия и изучены физико-химические свойства полученных осадков.

В данной работе изучена кинетика этого процесса. Исследования проводились в термостатированном реакторе, снабженном мешалкой (окружная скорость мешалки 0,4—0,45 м/с), обратным холодильником и термометром. Скорость процесса контролировалась по изменению концентрации Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O в растворе.

Исходя из балансового опыта, проведенного в оптимальных условиях, взаимодействие нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия можно представить следующим уравнением:



С целью выявления механизма процесса и установления его кинетических параметров изучена зависимость степени извлечения  $R_2O$  ( $Na_2O + K_2O$  в пересчете на  $Na_2O$ ) от продолжительности процесса в интервале температур  $40-80^\circ$ .

Результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что извлечение  $R_2O$  из нефелинового концентрата при действии раствора сульфата алюминия происходит неравномерно. Оно идет интенсивно в начальный период, а затем заметно замедляется.

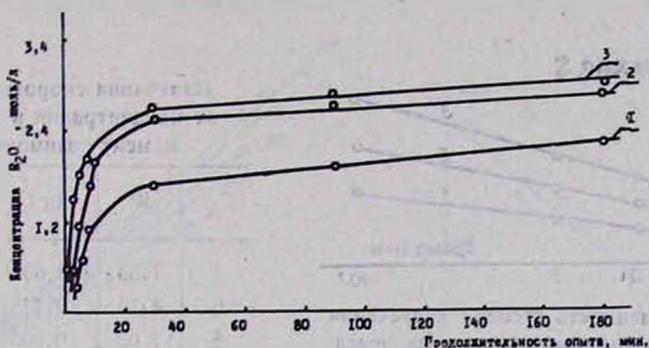


Рис. 1. Кинетика выщелачивания  $R_2O$  при температурах:  $40^\circ$  (кр. 1),  $60^\circ$  (кр. 2),  $80^\circ$  (кр. 3).

Взаимодействие нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия является процессом гетерогенным. С целью определения порядка реакции один из компонентов, в частности нефелиновый концентрат, взят в избытке. Скорость реакции в этих условиях пропорциональна концентрации сульфата алюминия в растворе и выражается зависимостью [3, 4]:

$$W = KC_A^n, \quad (1)$$

где  $C_A$  — концентрация  $Al_2(SO_4)_3$  в растворе,  $n$  — порядок реакции по сульфату алюминия.

После логарифмирования уравнение принимает вид:

$$\lg W = \lg K + n \lg C_A \quad (2)$$

Оно в дальнейшем используется для определения порядка реакции по  $Al_2(SO_4)_3$  графическим методом.

Опыты проводились с растворами, в которых начальная концентрация сульфата алюминия составляла в пересчете на  $Al_2O_3$  4,6 и 8 г/л при  $t = 80^\circ$ .

Результаты по кинетике извлечения  $R_2O$  при трех вышеуказанных начальных концентрациях  $Al_2O_3$  представлены на рис. 2.

С помощью зависимости степени извлечения  $R_2O$  от продолжительности опыта при концентрациях исходного раствора  $Al_2(SO_4)_3$  4,6 и 8 г/л по  $Al_2O_3$  (рис. 2) по тангенсу угла наклона касательных к оси абсцисс определены скорости реакции.

Для примера в табл. 1 приведены данные, относящиеся по времени взаимодействия 1 мин.

На рис. 3 представлена функция  $\lg W = f(\lg C_A)$ , из которой следует, что порядок реакции ( $n$ ) равен  $\sim 2$ . Этот порядок реакции имеет место в интервале времени взаимодействия 0—1,6 мин. Затем он начинает уменьшаться до 1,25, что объясняется переходом процесса в диффузионную область в связи с торможением, возникающим вследствие осаждения продуктов реакции на частичках нефелина и вторичных процессов (образование различных продуктов гидролиза сульфата алюминия, взаимодействие продуктов гидролиза с нефелином и др.).

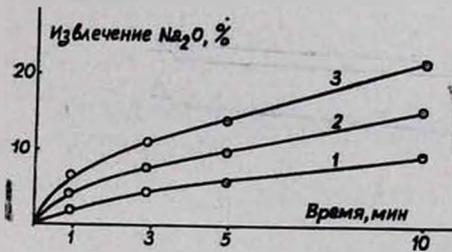


Рис. 2. Зависимость степени извлечения  $\text{Na}_2\text{O}$  от продолжительности процесса: кр. 1 — 4 г/л  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кр. 2 — 6 г/л, кр. 3 — 8 г/л.

Таблица 1

Изменения скорости реакции от концентрации в начальный момент взаимодействия

$C_A$	$W$	$\lg C_A$	$\lg W$
4	1,59	0,6021	0,2014
6	4,19	0,7782	0,6224
8	7,00	0,9031	0,8451

В дальнейшем для определения области взаимодействия, в которой процесс тормозится диффузией, проведена серия опытов, при которой изменялась продолжительность опыта от 10 до 180 мин при различных температурах (20—80°) и постоянном соотношении  $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1,2$  (табл. 2).

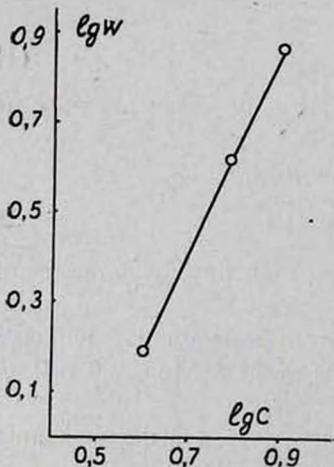


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости реакции от логарифма концентрации.

Таблица 2

Зависимость степени извлечения  $\text{R}_2\text{O}$  от температуры и продолжительности опыта при соотношении  $\text{R}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1,2$

Температура, °C	Степень извлечения $\text{R}_2\text{O}$ , %			
	10	30	90	180
20	21,0	28,0	33,0	38,0
30	31,0	39,5	46,5	52,5
40	40,0	50,0	59,0	66,5
60	56,0	65,0	72,0	76,0
70	62,5	69,0	75,0	78,0
80	67,0	71,0	77,0	79,0

В этой области процесс протекает с самоторможением, возникающим благодаря осаждению основного сульфата алюминия на поверхности частичек нефелина, что затрудняет диффузию ионов водорода и

щелочей. Для таких процессов Дроздовым и Ротиняном [5, 6] предложено выражение, согласно которому константа скорости реакции определяется по уравнению:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - K_p} - \beta \frac{K_0}{\tau}, \quad (3)$$

где  $K$  — суммарная константа скорости реакции;  $K_p$  — степень извлечения  $R_2O$ , %;  $\beta$  — коэффициент торможения в долях единицы;  $\tau$  — продолжительность процесса, мин.

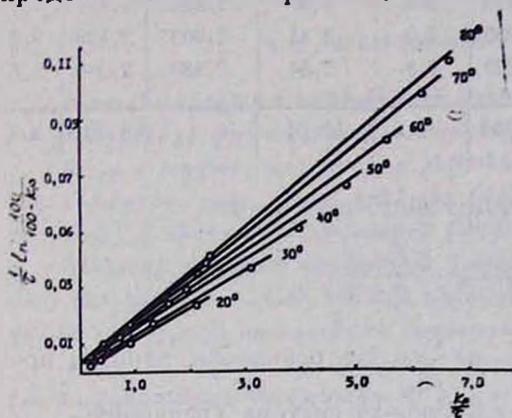


Рис. 4. Зависимость  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - K_p}$  от  $\frac{K_p}{\tau}$  при различных температурах.

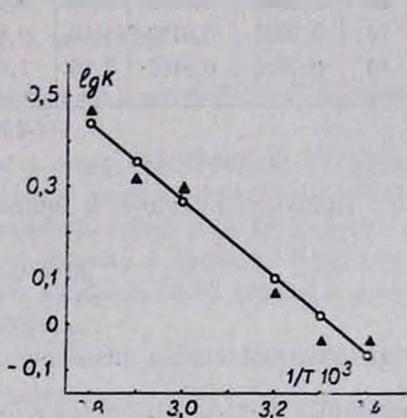


Рис. 5. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры.

Данные по кинетике, представленные в табл. 2, были обработаны в соответствии с уравнением (3). В координатах  $\frac{1}{\tau} \ln \frac{100}{100 - K_p}$  и  $\frac{K_p}{\tau}$  (рис. 4) экспериментальные точки в интервале 10—180 мин укладываются на прямые линии. Точки же, соответствующие 3 и 5 мин (при 80°), на прямой не укладываются. Отклонение опытов предыдущей серии в точках  $\tau > 1,6$  мин от порядка реакции, равное двум, а также в данной серии для времени  $< 10$  мин от уравнения Дроздова и Ротиняна указывает на существование переходной области в интервале 1,6—10 мин, когда процесс от чисто кинетического переходит в диффузионный.

В реальных условиях процесса, когда время взаимодействия  $> 10$  мин, он протекает в диффузионной области, и для расчетов следует пользоваться уравнением (3). Для этой области из данных рис. 4 и табл. 3 рассчитаны средние константы скорости реакции при различных температурах.

Зависимость константы скорости реакции от абсолютной температуры выражается показательной функцией:

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (4)$$

Константы скорости реакции, коэффициенты торможения и диффузии

$t, ^\circ\text{C}$	Коэффициент диффузии, Д	$\beta$	$K \cdot 10^3$	$\ln K$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\left(\frac{1}{T}\right)^2 \cdot 10^6$	$K_{\text{пидч}} \cdot 10^3$	$\Delta, \%$		
20	0,0835	0,0168	0,90	-0,1055	3,4	11,56	-0,358	0,968	7,5	
30	0,0840	0,0110	0,99	-0,0101	3,3	10,89	-0,033	1,027	3,7	
40	0,1095	0,0128	1,20	0,1820	3,2	10,24	0,582	1,234	2,8	
60	0,1320	0,9143	1,90	0,6420	3,0	9,00	1,926	1,811	4,7	
70	0,1260	0,0159	2,00	0,6930	2,9	8,41	2,000	2,198	9,9	
80	0,1720	0,0162	2,80	1,0290	2,8	7,84	2,880	2,616	5,5	
					2,4304	18,6	57,94		6,9967	5,7

Приводя функцию к линейному виду, получаем:

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Найдены численные значения  $K_0$  и  $\frac{E}{R}$ . На основании данных, приведенных в табл. 3, составлена следующая система уравнений:

$$2,4304 = 6 \ln K_0 - 18,6 \cdot 10^{-3} \frac{E}{R}$$

$$6,9967 \cdot 10^{-3} = 18,6 \cdot 10^{-3} \ln K_0 - 57,94 \cdot 10^{-6} \frac{E}{R}$$

Обозначая  $\ln K_0 = x$  и  $-\frac{E}{R} = y$ , получаем:

$$2,4304 = 6x - 18,6 \cdot 10^{-3} y$$

$$6,9967 \cdot 10^{-3} = 18,6 \cdot 10^{-3} x - 57,94 \cdot 10^{-6} y$$

Решая уравнение с двумя неизвестными, находим:  $y = 7,9$ ;  $x = 6,2727$ . Тогда  $\ln K_0 = 6,2767$ ,  $K_0 = 5,314 \cdot 10^2$ ,  $-\frac{E}{R} = 7,9$ . Подставив значения  $K_0$  и  $\frac{E}{R}$  в уравнение (4), получим формулу, выражающую зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$K = 5,314 \cdot 10^2 e^{-\frac{7,9}{T}}$$

В координатах логарифма константы скорости реакции от обратного значения температуры (рис. 5), построенных по способу наименьших квадратов [7], рассчитана энергия активации процесса в диффузионной области, численно равная 15,68, а в кинетической области — 24,95 кДж/моль.

Таким образом, исследования по кинетике взаимодействия нефелинового концентрата с раствором сульфата алюминия показали, что оно протекает по сложному механизму, охватывая три области: кинетическую (начальный период от 0 до 1,6 мин), переходную (от 3 до 10 мин) и диффузионную ( $> 10$  мин).

### ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԱՂԵՐԻ ԼՈՒՍՈՒՅՔՆԵՐԻ ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

#### III. ՓՈՒԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԳՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱ

#### Գ. 2. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՆԱՆ և Գ. 2. ԳՐԻԳՈՐԻԱՆ

Ուսումնասիրված է նեֆելինային կոնցենտրատի և այլումինիումի սուլֆատի լուծույթների փոխազդեցության կինետիկան:

Ցույց է տրված, որ պրոցեսը ընթանում է բարդ մեխանիզմով, ընդգրկելով 3 մարզեր. շատ փոքր՝ կինետիկ (մինչև 1,6 րոպե), անցումային (մինչև 10 րոպե) և հիմնական՝ դիֆուզիոն (փոխազդման ավելի քան 10 րոպե):

Կինետիկ մարզում  $E = 24,95$  կՋ/մոլ, դիֆուզիոն մարզում  $16,65$  կՋ/մոլ և որոշվել են  $n$ -ը և  $k_p$ -ը արագության հաստատունները:

Ցույց է տրված, որ պրոցեսի իրականացման  $n$ -ը պայմաններում (փոխազդեցության ժամանակը 90 րոպե) պրոցեսը սահմանավորվում է դիֆուզիայով և պրոցեսի հաշվարկման համար կարելի է օգտագործել Դրոզդովի և Ռոտինյանի ձևափոխված հավասարումը՝

$$k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - k_p} - \beta \frac{k_p}{\tau}$$

### A STUDY OF THE REACTION OF NEPHELINE CONCENTRATE WITH THE SOLUTIONS OF ALUMINIUM SULFATE

#### III. THE KINETICS OF THE REACTION

G. H. HAROUTYUNIAN and G. H. GRIGORIAN

The kinetics of the title reaction have been studied.

It has been shown the process has complex mechanism spreading over three areas; 1) the very little kinetic one (up to 1,6 min), 2) the transitional one (up to 10 min) and 3) the main diffusion one (over 10 min of the reaction time).

In the kinetic area the reaction order is two, the activation energy ( $E$ ) is 24,95 KJoule/mol, in the diffusion area the latter accounts for 15,88 KJoule/mol. The reaction rate constants have been determined.

It has been shown that under real conditions (the reaction time is 90 min) the process is limited by diffusion, and the modified equation

of Drozdov and Rotinian  $k = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{100}{100 - k_p} - \beta \frac{k_p}{\tau}$  can be applied

for calculation of the process.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян Г. А., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 10, с. 624.
2. Арутюнян Г. А., Григорян Г. О. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 11, с. 677.
3. Практикум по физической химии (под ред. С. В. Горбачева). М., Высшая школа, 1966, с. 379.
4. Каралетьянц М. Х. — Введение в теорию химических процессов. М., Высшая школа, 1970, 288 с.
5. Дроздов Б. В. — Труды II Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии. Киев, 1949, с. 106.
6. Ротинян А. Л., Дроздов Б. В. — ЖОХ, 1949, т. 19, вып. 10, с. 1843.
7. Батунер Л. М., Позин М. Е. — Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1963, с. 499.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 688—692 (1989 г.)*

УДК 661.833:65.065.511

### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИТРАТА НАТРИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ЦЕЛЬЮ ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСИ НИТРАТА КАЛЬЦИЯ

С. Р. КАСАБЯН и С. С. КАРАХАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Изучены условия кристаллизации нитрата натрия с целью очистки его от примесного нитрата кальция в процессе изогидрической кристаллизации. Показано, что перемешивание при кристаллизации способствует получению мелкокристаллического продукта с меньшим включением маточного раствора. Для эффективной очистки необходимо процесс кристаллизации осуществлять при массовом соотношении примеси к основному веществу в интервале 0,025—0,12.

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

При получении углекислого кальция [1], основанном на взаимодействии азотнокислого кальция и соды, получают одновременно раствор нитрата натрия. При этом раствор нитрата натрия может быть загрязнен либо ионом кальция, либо карбонатом.

Из четверной системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  [2] видно, что целесообразнее разделять раствор нитрата натрия, загрязненный нитратом кальция, чем содой, ввиду значительно большего поля кристаллизации соды в этой системе.

Целью настоящей работы является изучение условий кристаллизации нитрата натрия с целью очистки его от примесного нитрата кальция в процессе изогидрической кристаллизации.

Независимо от способа получения нитрата натрия процесс кристаллизации является обязательной ступенью производства [3, 4]. Особенности кристаллизации нитрата натрия подробно представлены в работе [4]. Он кристаллизуется в виде безводной соли, почти не гигроскопичен в чистом виде и хорошо растворим в воде. Судя по растворимости, а также исходя из эмпирического правила Вант-Гоффа, он

должен обладать умеренной склонностью к образованию пересыщенных растворов [5]. Значения предельных абсолютных пересыщений растворов нитрата натрия в температурном интервале 20—80° заключены в пределах 4,4—3,3 г/100 г H<sub>2</sub>O.

Известно [6], что при изогидрической кристаллизации увеличение скорости охлаждения увеличивает скорость образования кристаллических зародышей и скорость роста кристаллов, но при этом получается мелкокристаллический продукт. С повышением начальной температуры кристаллизации раствора размер зерен возрастает, т. е. скорость роста кристаллов начинает несколько обгонять скорость образования зародышей [7].

Указывают также [5], что переход от кристаллизации в покое к кристаллизации с размешиванием раствора, а также повышение интенсивности перемешивания ведут к систематическому уменьшению содержания неизоморфных примесей в продукте, причем большая часть маточного раствора с содержащимися в нем примесями сосредоточена на поверхности полученных кристаллов. Чем меньше размер кристаллов, тем больше их удельная поверхность и, следовательно, больше маточного раствора приходится на единицу массы кристаллов. К тому же мелкокристаллический продукт значительно труднее отделяется от раствора, поскольку он обладает большим удельным сопротивлением фильтрации. Поэтому целесообразно разделять суспензию на центрифуге [5].

В работах [8, 9] показано, что введение затравки мало влияет на процесс кристаллизации нитрата натрия.

В отличие от нитрата натрия нитрат кальция кристаллизуется в виде нескольких кристаллогидратов, легко образует пересыщенные растворы, т. е. он относится к труднокристаллизующимся солям [4]. По способности неорганических солей к образованию пересыщенных растворов [5] нитрат натрия относится к I группе, а нитрат кальция—к VI группе (стабильность пересыщенных растворов возрастает от I к VI группе).

Исходя из вышеизложенного представляется возможным изучить разделение примесного Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> от NaNO<sub>3</sub> путем изогидрической кристаллизации.

Растворы нитрата натрия с содержанием NaNO<sub>3</sub> 160—175 и нитрата кальция от 1,5 до 37,1 г/л выпаривались при 100° до получения раствора, близкого к насыщению. После этого проводилась изогидрическая кристаллизация путем охлаждения раствора до 25°, как без перемешивания, так и с перемешиванием на магнитной мешалке в течение 1 ч. Полученные кристаллы отделялись от маточного раствора на центрифуге со скоростью 2000 об/мин в течение 15 мин.

Анализ растворов и кристаллического продукта проводился известными методами: Na определялся пламенно-фотометрическим методом, Ca—трилонометрическим титрованием [10]. В таблице представлены результаты экспериментов.

При кристаллизации с перемешиванием получается мелкокристаллический продукт с размерами кристаллов 65—85 × 85—160 мкм, а

без перемешивания—крупнокристаллический агрегированный продукт с размерами агрегатов 500—850 мкм и более. Во втором случае содержание влаги в кристаллах выше, что свидетельствует о большем включении маточного раствора в агрегаты. Из рис. 1 видно, что при малом соотношении  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$  исх. кривые 1 и 2 мало отличаются друг от друга, но с увеличением этого соотношения перемешивание более существенно сказывается на переходе примеси в маточный раствор, по сравнению с кристаллизацией в покое.

Таблица

Состав исходных растворов и продуктов кристаллизации растворов нитрата натрия

Состав исходного раствора			Кристаллизация без перемешивания			Кристаллизация с перемешиванием		
$\text{NaNO}_3$ , г/л	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , г/л	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , %	состав кристаллов, масс. %		$K_{\text{кр}}$	состав кристаллов, масс. %		$K_{\text{кр}}$
			$\text{NaNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$		$\text{NaNO}_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	
166,0	1,5	0,13	98,72	0,055	16	98,72	0,055	16
175,5	3,36	0,29	98,55	0,102	18,4	99,78	0,094	20,2
175,5	4,76	0,41	99,78	0,144	18,8	99,78	0,094	28,8
173,4	10,91	0,95	98,95	0,246	25,0	98,55	0,219	28,2
170,0	18,45	1,60	99,78	0,480	22,6	99,78	0,390	27,8
164,2	27,06	2,35	99,77	0,841	19,5	99,77	0,635	25,9
160,2	37,1	3,23	98,55	2,316	9,8	—	—	—

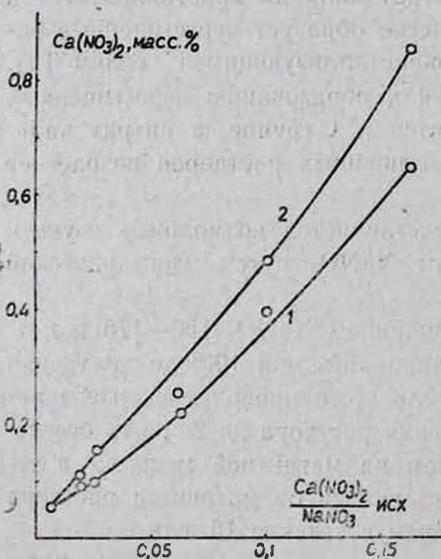


Рис. 1. Зависимость содержания нитрата кальция в кристаллах  $\text{NaNO}_3$  от соотношения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$  в исходном растворе: 1—с перемешиванием, 2—без перемешивания.

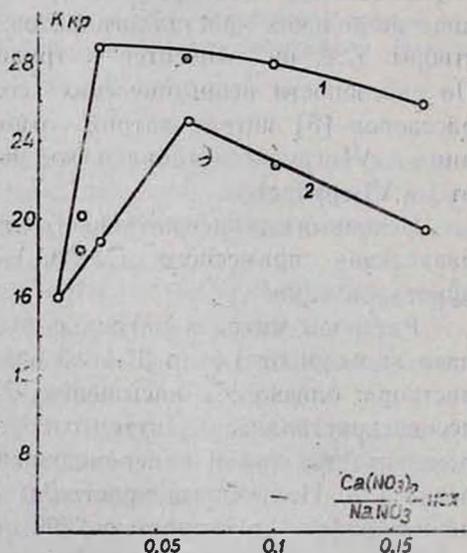


Рис. 2. Зависимость коэффициента очистки кристаллов от соотношения  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3$  в исходном растворе: 1—с перемешиванием, 2—без перемешивания.

Рассчитаны величины коэффициента очистки кристаллов ( $K_{кр}$ ) на основании непосредственных анализов исходного раствора и кристаллического продукта [11]:

$$K_{кр} = \frac{a_{исх}}{c_{исх}} : \frac{a_{кр}}{c_{кр}},$$

где  $a_{исх}$  — концентрация в исходном растворе  $[Ca(NO_3)_2]$ ,  $c_{исх}$  — концентрация в исходном растворе  $[NaNO_3]$ ,  $a_{кр}$  — концентрация в кристаллическом продукте  $[Ca(NO_3)_2]$ ,  $c_{кр}$  — концентрация в кристаллическом продукте  $[NaNO_3]$ .

Ход кривых, представленных на рис. 2, говорит о том, что наиболее эффективная очистка продукта от примеси достигается при соотношении  $Ca(NO_3)_2/NaNO_3$  исх. в пределах 0,025—0,12. Отметим также, что  $K_{кр}$  при перемешивании раствора на всем изученном участке лежит выше кривой без перемешивания, что еще раз подтверждает положительное влияние перемешивания на процесс очистки.

Таким образом, для эффективного осуществления процесса очистки нитрата натрия от нитрата кальция при изогидрической кристаллизации необходимо процесс кристаллизации осуществлять при перемешивании и поддерживать в исходном растворе массовое соотношение примеси к основному веществу в интервале 0,025—0,12.

## ՆԱՏՐՈՒՄԻ ՆԻՏՐԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՆԻՏՐԱՏԻ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ՄԱՔՐՄԱՆ ՆՊԱՏԱԿՈՎ

Ս. Ռ. ԴԱՍԱԲՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Իզոհիդրիկ բյուրեղացման պրոցեսում կալցիումի նիտրատի խառնուրդներից մաքրելու նպատակով ուսումնասիրվել են նատրիումի նիտրատի բյուրեղացման պայմանները:

Ցույց է տրված, որ եթե բյուրեղացումը տարվել է խառնելով, ապա դա նպաստել է մանրաբյուրեղ ելանյութի ստացմանը՝ մայր լուծույթի քիչ պարունակությամբ: Մաքրումը ավելի է ֆեկտիվ իրազործելու համար անհրաժեշտ է բյուրեղացման պրոցեսը կատարել այնպես, որպեսզի խառնուրդի և հիմնական նյութի մասսայական հարաբերությունը ընդգրկվի 0,025—0,12 ինտերվալում:

## A STUDY OF SODIUM NITRATE CRYSTALLIZATION AS A REMOVING TECHNIQUE FOR CALCIUM NITRATE IMPURITIES

S. R. KASABIAN and S. S. KARAKHANIAN

The conditions of crystallization of sodium nitrate in order to remove the impurities of calcium nitrate in the process of isohydric crystallization have been investigated. It has been shown that the agitation throughout the crystallization promotes the formation of fine crystalline product with small insertion of mother liquor. The effective purification takes place at 0,025—0,12 proportion range of impurity weight to the main compound weight.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Авт. свид. 988772 (1982), СССР/Караханян С. С., Киракосян Р. М., Саямян Э. А., Егиазарян Дж. П., Мирзоян Г. Т. — Бюлл. изобр. 1983, № 2.
2. Караханян С. С., Саямян Э. А., Егиазарян Дж. П., Карапетян Т. И., Мирзоян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 252.
3. Позин М. Е. — Технология минеральных солей. Л., Химия, т. II, 1970, 1556 с.
4. Хамский Е. В. — Кристаллизация в химической промышленности. М., Химия, 1979, 342 с.
5. Матусевич Л. Н. — Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., Химия, 1968, с. 304.
6. Матусевич Л. Н., Блинова Н. П. — ЖПХ, 1964, т. 37, № 10, с. 2310.
7. Матусевич Л. Н., Блинова Н. П. — ЖПХ, 1964, т. 37, № 4, с. 710.
8. Матусевич Л. Н. — ЖПХ, 1961, т. 34, № 5, с. 986.
9. Матусевич Л. Н. — ЖПХ, 1962, т. 35, № 8, с. 1640.
10. Пономарев А. И. — Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., АН СССР, 1961, 412 с.
11. Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. Э., Курдюмов Г. М., Оглоблина И. П. — Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., Химия, 1963, 479 с.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 692—696 (1989 г.)*

УДК 536.21:666.192

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЯ ОКСИДА (IV) ПЕРЕРАБОТАННОГО С ЦЕЛЬЮ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

А. А. ВАРУЖАНЯН, Г. Г. МАНУКЯН, И. К. ЕРМОЛАЕВ и И. В. ТАЛАЕВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1987

Исследована теплопроводность кремния оксида (IV) переработанного с целью интенсификации процесса его получения. Показано, что с ростом температуры теплопроводность материала возрастает, обуславливая спекание частиц. Проведенные исследования подтверждают правильность закономерности изменения значения  $\lambda$  от  $t$  и дают возможность выявить корреляцию теплопроводности, объемной массы и температуры спекания с происходящими структурными изменениями.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Использование кремния оксида (IV) переработанного (КОП) особой чистоты, получаемого по методу [1], в производстве оптических и жаропрочных кварцевых стекол приобретает все большее значение.

Диоксид кремния, получаемый из метасиликата натрия, представляет собой полидисперсный порошок с развитой микропористой и удельной поверхностью, что делает материал технологически не пригодным. С целью придания полидисперсному диоксиду кремния необходимых качеств, требуемых в оптическом и кварцевом стекловарении, необходима его дальнейшая переработка.

Процесс переработки, который заключается в тепловой обработке при различных режимах, приводит к образованию КОП с кристалли-

ческой, аморфно-пористой или аморфно-стекловидной структурами, каждая из которых предпочтительна в зависимости от конкретных целевых назначений.

В настоящей работе приводятся результаты исследования теплопроводности кремния оксида (IV) переработанного методом горячей проволоки, подробно описанным в работе [2], который заключается в измерении изменения температуры при пропускании тока постоянной мощности в течение 12—15 мин через тонкую проволоку диаметром, не превышающим 0,5 мм, помещенную в исследуемую среду. Этим методом удобно определять теплопроводность зернистых и порошкообразных материалов. Определение теплопроводности проводилось на измерителе теплопроводности—426 фирмы «Netzsch» (ФРГ). Это прецизионный прибор для точного определения теплопроводности в пределах от 0,05 до 5,00 Вт/мК. Относительная погрешность определения теплопроводности не превышает  $\pm 3\%$  в интервале температур 303—1773 К. Абсолютная погрешность экспериментальных данных не превышает  $\pm 0,01$  Вт/мК (табл.).

Таблица

$t, \text{ K}$	386	589	860	1123	1181	1475
$\lambda, \text{ Вт/мК}$	0,19	0,20	0,25	0,28	0,29	0,43
	0,19	0,21	0,25	0,29	0,31	0,42

Образцы составлялись из двух брусков в виде параллелепипедов размерами  $160 \times 80 \times 40$  мм, плотно прилегающих один к другому благодаря шлифовке и притирке соприкасающихся поверхностей. Вышеуказанные размеры образцов соответствуют размерам образцов диоксида кремния опытно-заводского производства (содержание примесей равно  $10^{-4}$  масс. %), подвергаемых тепловой обработке. Расчетная формула для определения теплопроводности среды имеет вид:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi l} \cdot \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (1)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность среды (образца), Вт/мК;  $q$  — мощность, Вт/м;  $l$  — длина измерительного участка проволоки, м;  $t_1$  и  $t_2$  — температуры проволоки, К;  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — моменты времени начала включения тока, мин. Величина  $\lambda$ , рассчитанная по измеренным значениям  $q$  и  $t_2 - t_1$ , относится к температуре среды (образца), при которой пропускается ток через проволоку. Следовательно, метод позволяет определить истинную теплопроводность, т. е. отнесенную к определенной температуре среды (образца).

Как видно из рис. 1, значения  $\lambda$  увеличиваются от 0,23 до 0,43 Вт/мК в интервале 473—1473 К.

Применимость метода горячей проволоки в этом случае обусловлена измерением истинной теплопроводности, которая не связана с излучением, в отличие от кварцевого стекла, где быстрый рост теп-

добротности в зависимости от температуры объясняется фононным переносом тепла. Вероятнее всего, в данном случае увеличение теплопроводности можно объяснить с точки зрения структурных изменений, происходящих в процессе тепловой обработки.

Вопросы спекания ультрапористой структуры кремнезема, а также процессы, происходящие в результате тепловой обработки (изменение объемной массы и строения кремнеземистого скелета), рассмотрены в работе [3].

Известно, что низкотемпературный прогрев недостаточен для спекания даже того количества ультрапор, которые имеются в исходном кремнеземе [4].

При температурах 473—823 К происходит дегидратация образцов, поэтому на кривой зависимости (рис.) изменения  $\lambda$  незначительны. Резкое повышение температуры в этом интервале с целью ускорения процесса спекания нецелесообразно, т. к. это приводит лишь к разрушению образцов. При температуре выше 873 К из-за удаления гидроксильных групп структура аморфного кремнезема уплотняется, теплопроводность увеличивается,

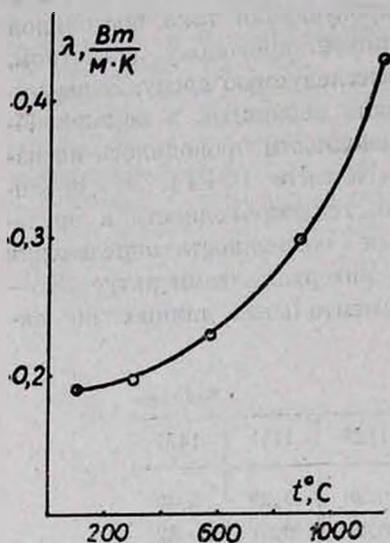


Рис. Зависимость теплопроводности кремния оксида (IV) переработанного от температуры.

приводя к спеканию частиц. Начиная с 1273—1373 К образуется наплавленная оболочка. При этом давление остаточных летучих компонентов в частицах возрастает, нарушается прочность частиц, в результате происходят микровзрывы, вследствие чего образуются игольчатые обломки частиц с большой свободной энергией, произвольно укладываемые и способствующие увеличению объема образца [5]. Получается структура с открытыми порами, которые способствуют удалению летучих компонентов в процессе спекания. Дальнейшее увеличение температуры 1473—1573 К и выше приводит к образованию остеклованных частиц с широкими межзерновыми порами. Известно, что широкие поры способствуют росту теплопроводности за счет газовой среды, находящейся в порах [6].

Несмотря на то, что характер изменения  $\lambda$  КОП в зависимости от температуры аналогичен изменению теплопроводности кварцевого стекла, полученные нами данные в абсолютных значениях намного меньше значений  $\lambda$  кварцевого стекла. Надо отметить, что в отличие от кварцевого стекла, у которого значения  $\lambda$  зависят также от фотонной (лучистой) составляющей, в данном случае теплопроводность обусловлена только фононным (кондуктивным) переносом тепла [7—9].

Таким образом, проведенные нами исследования подтверждают правильность закономерности изменения  $\lambda$  от  $t$  и позволяют выявить корреляцию теплопроводности, объемной массы и температуры спекания со структурными изменениями, а также сделать вывод о возможности увеличения скорости тепловой обработки материала выше 873 К, поскольку высокие значения теплопроводности обуславливают равномерное спекание частиц и увеличение эффективности работы печи.

**ՍԻԼԻՑԻՈՒՄ ՕՔՍԻԴ (IV) ՎԵՐԱՄՇԱԿՎԱԾԻ ԶԵՐՄԱՀԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ  
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԵՐԱ ՍՏԱՅՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԸ  
ԻՆՏԵՆՍԻՎԱՑՆԵԼՈՒ ԵՊԱՏԱԿՈՎ**

Ա. Ա. ՎԱՐՈՒԺԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ի. Կ. ԵՐՄՈՒԼԱԵՎ և Ի. Վ. ՏԱԼԱԵՎ

Հետազոտված է սիլիցիում օքսիդ (IV) վերամշակվածի (ՍՕՎ) շերմահաղորդականությունը ( $\lambda$ ) նրա ստացման պրոցեսը ինտենսիվացնելու նպատակով: Ցույց է տրված, որ նյութի շերմահաղորդականությունը աճում է շերմաստիճանի բարձրացման հետ մեկտեղ, պայմանավորելով մասնիկների հոսակալումը:

Կատարված հետազոտությունները հաստատում են  $\lambda$  և  $t$  արժեքների փոփոխության օրինաչափության ճշմարտությունը և հնարավորություն են տալիս բացահայտելու շերմահաղորդականության, ծավալային մասսայի և հոսակալման շերմաստիճանի փոխադարձ կապը կախված տեղի ունեցող կառուցվածքային փոփոխություններից:

**A STUDY OF HEAT CONDUCTIVITY OF THE PROCESSED SILICA  
IN ORDER TO INTENSIFY ITS PREPARATION**

A. A. VAROUZHANIAN, G. G. MANOUKIAN, I. K. YERMOLAYEV  
and I. V. TALLAYEV

A heat conductivity of the processed silica in order to intensify its preparation has been studied. It has been shown that the temperature rise causes the conductivity increase as well as the caking of the particles.

The data obtained prove the regularities of changes of  $\lambda(T)$  relationship and permit to elucidate the correlations between heat conductivity, volume weight, caking temperature and the structural changes taking place in material.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Авт. свид. 776994 (1978), СССР/Варужанян А. А., Конская Л. В., Карлов Р. П., Оганесян Э. Л. — Бюлл. изобр. 1980, № 41.
2. Ланда Я. А., Литовский Е. Я., Глазачев Б. С., Пучкевич Н. А., Климович А. В. — Огнеупоры, 1978, № 9, с. 30.
3. Манвелян М. Г., Оганесян К. Б. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 4, с. 229.
4. Манвелян М. Г., Оганесян К. Б., Оганесян Э. Б., Варужанян А. А. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 2—3, с. 139.
5. Korzo S., Fujitwaga F., Muroya M. — J. Coll. and Inter. Science, 1976, v. 55, № 2, p. 421.
6. Кингери У. Д. — Введение в керамику. М., Стройиздат, 1967, с. 327.

7. Сергеев О. А., Шашков А. Г., Уманский А. С. — ИФЖ, 1982, т. 43, № 6, с. 960;  
8. Сергеев О. А., Мень А. А. — Теплофизические свойства полупрозрачных материалов, М., Изд. стандартов, 1977, с. 287.  
9. Лeko В. К., Мазурин О. В. — Свойства кварцевого стекла. Л., Наука, 1985. с. 94.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 696—699 (1989 г.)*

УДК 632.95:551.482

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТИМУЛЯТОРА РОСТА А<sup>2</sup>-57 В ВОДЕ

Г. П. ПИРУМЯН, Л. А. ГРИГОРЯН, А. И. МАРТИРЯН и Р. А. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 XII 1988

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств стимулятора роста А<sup>2</sup>-57 эозинном. Экстракция осуществляется из водного раствора с рН 9,5. Предел определения—1,2 мкг/мл. Градуировочный график остается прямолинейным до содержания 140 мкг/мл. Метод применялся для определения А<sup>2</sup>-57 в воде.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Развитие искусственного рыбного производства привело к значительному росту применения ряда биологически активных синтетических веществ. Наряду с лекарственными препаратами важное значение имеют также стимуляторы роста. Применяемые в небольших количествах, эти вещества значительно увеличивают производительность водных бассейнов. Однако, будучи биологически высокоактивными, они активно, в ряде случаев непредсказуемо, влияют на окружающую среду. Изучение их поведения в окружающей среде, миграции в воде, почве, растительных и живых организмах возможно только при наличии высокочувствительных аналитических методов количественного определения.

Испытание в искусственных водоемах республики 3,3-диметил-5-оксипиразолидин-2-карбальдегида (препарат А<sup>2</sup>-57) [1] в качестве биостимулятора роста показало его высокую эффективность. Однако в настоящее время не разработан сколько-нибудь чувствительный аналитический метод определения А<sup>2</sup>-57, что исключает возможность его применения.

Ранее для количественного определения гербицидов использовали эозин, который образует извлекаемый органическими растворителями флуоресцирующий комплекс с ними [2].

Настоящее сообщение посвящено изучению флуоресцентной реакции эозина с А<sup>2</sup>-57 с целью разработки высокочувствительного экспресс-метода определения микрограммовых количеств этого препарата в природных водах с применением эозина в качестве реагента-красителя.

7. Сергеев О. А., Шашков А. Г., Уманский А. С. — ИФЖ, 1982, т. 43, № 6, с. 960;  
8. Сергеев О. А., Мень А. А. — Теплофизические свойства полупрозрачных материалов, М., Изд. стандартов, 1977, с. 287.  
9. Лeko В. К., Мазурин О. В. — Свойства кварцевого стекла. Л., Наука, 1985. с. 94.

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 696—699 (1989 г.)

УДК 632.95:551.482

## ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТИМУЛЯТОРА РОСТА А<sup>2</sup>-57 В ВОДЕ

Г. П. ПИРУМЯН, Л. А. ГРИГОРЯН, А. И. МАРТИРЯН и Р. А. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 29 XII 1988

Разработан экстракционно-флуориметрический метод определения микрограммовых количеств стимулятора роста А<sup>2</sup>-57 эозинном. Экстракция осуществляется из водного раствора с рН 9,5. Предел определения—1,2 мкг/мл. Градуировочный график остается прямолинейным до содержания 140 мкг/мл. Метод применялся для определения А<sup>2</sup>-57 в воде.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Развитие искусственного рыбного производства привело к значительному росту применения ряда биологически активных синтетических веществ. Наряду с лекарственными препаратами важное значение имеют также стимуляторы роста. Применяемые в небольших количествах, эти вещества значительно увеличивают производительность водных бассейнов. Однако, будучи биологически высокоактивными, они активно, в ряде случаев непредсказуемо, влияют на окружающую среду. Изучение их поведения в окружающей среде, миграции в воде, почве, растительных и живых организмах возможно только при наличии высокочувствительных аналитических методов количественного определения.

Испытание в искусственных водоемах республики 3,3-диметил-5-оксипиразолидин-2-карбальдегида (препарат А<sup>2</sup>-57) [1] в качестве биостимулятора роста показало его высокую эффективность. Однако в настоящее время не разработан сколько-нибудь чувствительный аналитический метод определения А<sup>2</sup>-57, что исключает возможность его применения.

Ранее для количественного определения гербицидов использовали эозин, который образует извлекаемый органическими растворителями флуоресцирующий комплекс с ними [2].

Настоящее сообщение посвящено изучению флуоресцентной реакции эозина с А<sup>2</sup>-57 с целью разработки высокочувствительного экспресс-метода определения микрограммовых количеств этого препарата в природных водах с применением эозина в качестве реагента-красителя.

## Экспериментальная часть

Стандартный раствор А<sup>2</sup>-57 и раствор реагента-красителя готовили растворением соответствующих препаратов (А<sup>2</sup>-57 и тетрабромфлуоресцеината) в соответствующем буфере.

Равновесное значение рН водной фазы измеряли стеклянным электродом с применением потенциометра рН-340. Спектры поглощения растворов снимали на спектрофотометре СФ-4А, спектры флуоресценции—на спектрофлуориметре «Perkin-Elmer MPF-43».

Установлено, что препарат А<sup>2</sup>-57 имеет слабую флуоресценцию. Сняты спектры поглощения и флуоресценции препарата в водных растворах и дихлорэтано. Максимумы на спектрах поглощения и флуоресценции в водных растворах находятся при 395 и 504 нм, а в дихлорэтано—при 424 и 458 нм, соответственно (рис. 1).

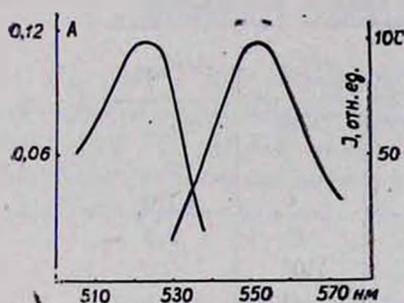


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) дихлорэтанового экстракта комплекса А<sup>2</sup>-57 с эозином.

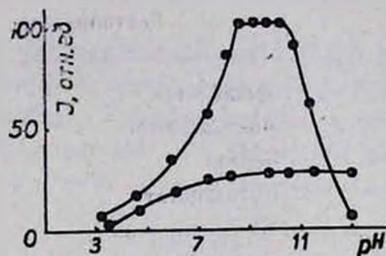


Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции дихлорэтановых экстрактов комплекса А<sup>2</sup>-57 с эозином (1) и эозина (2) от кислотности водной фазы. ( $C_{A^{2-57}} = 2,2 \cdot 10^{-6}$  М,  $C_{\text{эозин}} = 3,0 \cdot 10^{-4}$  М,  $V_{H_2O} = V_{\text{орг}} = 5$  мл).

А<sup>2</sup>-57 образует комплексное соединение с эозином, которое экстрагируется органическим растворителем. Соответствующие максимумы на спектрах дихлорэтановых экстрактов полученных комплексных соединений находятся при 523 и 549 нм.

Выбор оптимального растворителя осуществлен по значению отношения дифференциальной и фоновой интенсивности флуоресценции экстрактов (табл. 1). Максимальное извлечение комплекса А<sup>2</sup>-57 с эозином при сравнительно низком извлечении простой соли красителя имеет место при экстракции 1,2-дихлорэтаном. Дихлорэтановые экстракты комплекса имеют желто-зеленую флуоресценцию, интенсивность которой зависит от концентрации А<sup>2</sup>-57 в водной фазе. Зависимость интенсивности флуоресценции от кислотности водной фазы изучена в интервале рН 3—13. Из полученных результатов (рис. 2) видно, что постоянное и максимальное значение дифференциальной интенсивности флуоресценции имеют экстракты, полученные из растворов с рН 8,7—10,2. В дальнейшей работе экстракцию проводили из водных фаз с рН 9,5 (глицин-гидроксидный буфер). При этих значе-

ниях рН эозин находится в форме  $R^{2-}$  [3, 4]. Максимальное извлечение комплекса  $A^{2-}57$  с эозином имеет место при содержании не менее 12-кратного избытка эозина по отношению к  $A^{2-}57$  в водной фазе. Дальнейшее повышение концентрации красителя не приводит к изменению дифференциальной интенсивности флуоресценции экстрактов. Фактор извлечения ( $R$ ) соединения был определен методом повторного экстрагирования [5]. При однократной экстракции в установленных оптимальных условиях и при равных объемах водной и органической фаз  $R = 0,82$ . Равновесное распределение ионного ассоциата между контактирующими фазами наступает при совместном встряхивании в течение 2 мин.

Таблица 1  
Зависимость интенсивности флуоресценции экстрактов комплекса  $A^{2-}57$  с эозином от природы растворителя

Растворитель	$\Delta J, \%$	$\Delta J/J_{хол.}$
Амиллацетат	6	1,2
Ацетилацетон	3	0
Бензол	6	1,0
Бутилацетат	78	2,5
1,2-Дихлорэтан	100	6,3
Изоамилацетат	46	1,5
Толуол	3	0,7
Хлороформ	0	0
Четыреххлористый углерод	0	0
Этилацетат	84	3,3

Интенсивность флуоресценции экстрактов остается неизменной в течение 6 ч. Предел обнаружения, определенный по  $3s$ -критерию ( $n = 20$ ), составляет 1,2  $\mu\text{кг/мл}$ . Градуировочный график остается прямолинейным до содержания 140  $\mu\text{кг/мл}$  ( $n = 6$ ,  $s_r = 0,09$ ).

На основании полученных результатов был разработан метод экстракционно-флуориметрического определения  $A^{2-}57$  в водах природных и искусственных водоемов.

Таблица 2  
Определение содержания  $A^{2-}57$  в воде методом добавок ( $n = 6$ ,  $p = 0,95$ )

Стандартный раствор, $C$ , $\mu\text{г/л}$	$A^{2-}57$ , $\mu\text{кг}$		$s$	$\left( C \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \right)$ , $\mu\text{г/л}$
	добавлено	найдено		
2,2	15	36,2	0,08	$2,12 \pm 0,08$
	20	43,1	0,10	$2,31 \pm 0,10$
	25	46,4	0,11	$2,14 \pm 0,11$
	30	51,3	0,13	$2,13 \pm 0,13$

*Методика определения А<sup>2</sup>-57 в воде.* Для извлечения А<sup>2</sup>-57 10—50 мл анализируемой воды помещают в делительную воронку, добавляют 10 мл буферного раствора (рН 9,5), 10 мл 0,1% раствора эозина, 5 мл дихлорэтана и встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз к водной фазе добавляют 5 мл дихлорэтана, опять встряхивают в течение 2 мин. Объединенные экстракты обезвоживают, пропуская через слой безводного сульфата натрия. Измеряют интенсивность флуоресценции обезвоженного экстракта. Аналогично готовят холостые растворы. Содержание А<sup>2</sup>-57 определяют методом добавок или по градуировочному графику (табл. 2).

**ԱճԻ ԽԹԱՆԻՉ Ա<sup>2</sup>-57-Ի ՈՐՈՇՄԱՆ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԼՅՈՒՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿ**

Գ. Գ. ՓԻՐՈՒՄՅԱՆ, Լ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ և Ռ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

*Մշակված է աճի խթանիչ А<sup>2</sup>-57-ի միկրոգրամային քանակների էոզինով որոշման էքստրակցիոն-ֆլյուորիմետրիկ եղանակ: էքստրակցիան իրականացվում է рН 9,5 ջրային լուծույթից: Հայտնաբերման սահմանը՝ 1,2 մկգ/մլ է: Աստիճանավորման գրաֆիկը գծային է մինչև 140 մկգ/մլ պարունակությունը: Եղանակը կիրառվել է А<sup>2</sup>-57-ը ջրում որոշելու համար:*

**EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC METHOD OF A<sup>2</sup>-57 GROWTH STIMULATOR DETERMINATION IN WATER**

G. P. PIROUMIAN, L. H. GRIGORIAN, A. I. MARTIRIAN and R. H. GRIGORIAN

An extractive-fluorimetric method for determination of growth stimulator A<sup>2</sup>-57 by eozine has been worked out. pH of water phase is recommended to be 9.5. The limit of the detection 1,2 mcg/ml. The calibration diagram is linear un to 140 mcg/ml. The method has been applied for A<sup>2</sup>-57 determination in water.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Пирумян Г. П., Мартирян А. И., Скурлатов Ю. И., Петросян Дж. А., Ахназарян А. А., Арутюнян В. С. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 10, с. 609.
2. Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г., Григорян Л. А., Бабаян М. А. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 409.
3. Матвеец М. А., Щербов Д. Б., Ахметова С. Д. — ЖАХ, 1979, т. 39, № 6, с. 409.
4. Мчедлов-Петросян И. О., Адамович Л. П., Никитина П. Е. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 8, с. 14.
5. Блюм И. А. — Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей. М., Наука, 1970, с. 34.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.947+547.333+547.656+547.657

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ

ССВП. ПЕРЕГРУППИРОВКА-РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ  
ЕНАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ  
1-НАФТИЛМЕТИЛЬНУЮ ГРУППУ

Н. Р. ОГАНЕСЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

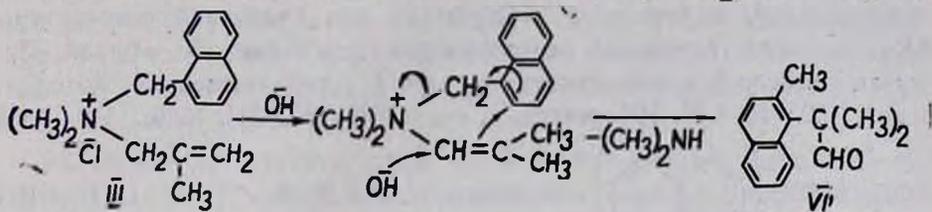
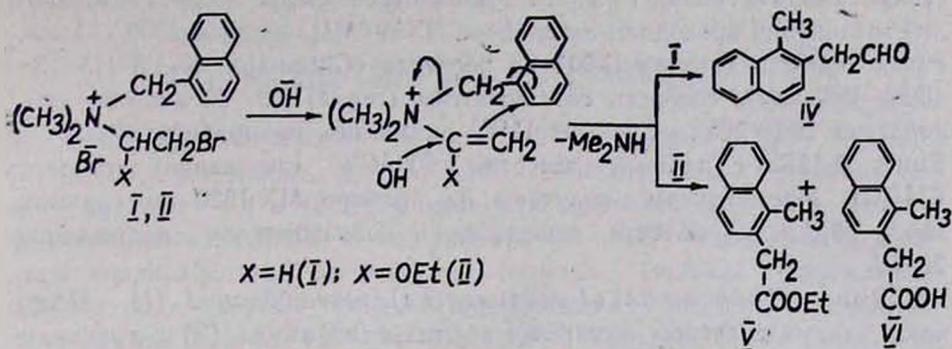
Поступило 24 II 1989

На примере потенциальных енаммониевых солей, содержащих 1-нафтилметильную группу, показано, что перегруппировка-расщепление происходит по шестицентровому циклическому механизму с участием ароматического кольца, т. е. имеет место ароматическое нуклеофильное замещение.

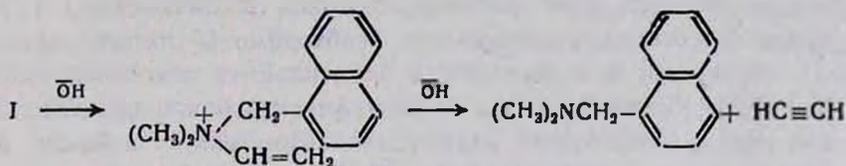
Библ. ссылки 5.

Ранее было показано, что потенциальные енаммониевые соли, содержащие бензильную или 1-метилбензильную группу, подвергаются перегруппировке-расщеплению по четырехцентровому циклическому механизму, т. е. без участия ароматического кольца [1]. Далее было показано [2], что фурфурильная и тенильная группы, в отличие от бензильной, вовлекаются в перегруппировку-расщепление по шестицентровому циклическому механизму, т. е. с участием ароматического кольца. Это, по-видимому, объясняется меньшей ароматичностью фурфурильной и тенильной групп по сравнению с бензильной. Можно было ожидать, что 1-нафтилметильная группа также войдет в реакцию с участием ароматического кольца. И действительно, в настоящей работе установлено, что соли, содержащие наряду с 1-нафтилметильной потенциальную винильную группу [2-бромэтильную (I), 1-этокси-2-бромэтильную (II) или метилэтильную (III)], вовлекаются в перегруппировку-расщепление по шестицентровому циклическому механизму.

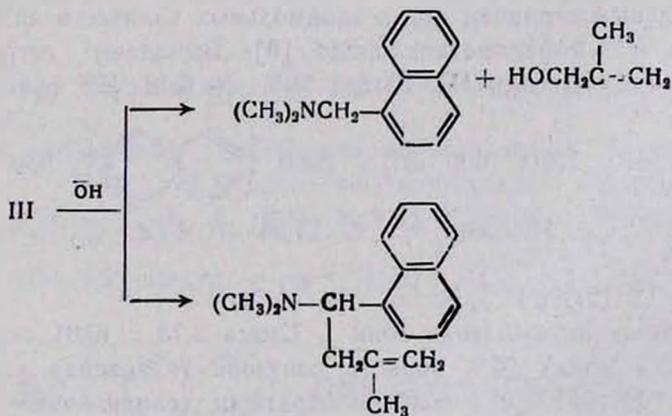
При взаимодействии солей I и II с 25% водным раствором едкого кали при 90—92° образуются диметиламин и производные уксусного альдегида или уксусной кислоты, соответственно содержащие в  $\alpha$ -положении 1-метилнафтильную группу. Соль III при 100—105° приводит к аналогичному производному изомаляного альдегида.



В случае соли I наряду с перегруппировкой-расщеплением имеет место в небольшой степени отщепление ацетилена с образованием диметилнафтиламина.



В случае соли III реакция сопровождается нуклеофильным замещением и перегруппировкой Стивенса.

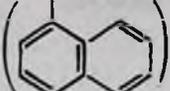


### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в вазелиновом масле или в виде брикетов с KBr. ТСХ четвертичных аммониевых солей проводили на пластинках «Silufol UV-254», элюент—бутанол:этанол:ук-

сусная кислота: вода, 1:7:6:4. Проявитель—пары йода. ГЖХ анализ соединений проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка 2000 × 3 мм, силиконовый эластомер Е-301 на носителе «Chromaton N-AW-HMDS» (0,20—0,25 мм), скорость газа-носителя (гелий) 60—80 мл/мин, температура 200—220°. Спектры ПМР снимались на приборе «Perkin—Elmer R-12В» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт ГМДС). Масс-спектры получены на приборе МХ-1320 при прямом вводе образца в область ионизации и ионизационном напряжении 70 эВ.

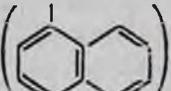
*Диметил(2-бромэтил)(1-нафтилметил)аммонийбромид (I)*. Получают взаимодействием диметил(1-нафтилметил)амин [3] с трехкратным мольным количеством дибромэтана при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, несколько раз промывают абс. эфиром. Получают светло-бежевые кристаллы соли I с количественным выходом, т. пл. 162°,  $R_f$  0,46. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 730, 760, 790, 1520, 1580, 1600,

3025, 3060 ). Найдено, %:  $\overline{Br}$  21,28; N 3,62. C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NBr<sub>2</sub>.

Вычислено, %:  $\overline{Br}$  21,45; N 3,75.

*Диметил(1-этокси-2-бромэтил)(1-нафтилметил)аммонийбромид (II)*. Получают медленным прикапыванием диметил(1-нафтилметил)амин к охлаждаемому до -10° раствору 1-этокси-1,2-дибромэтана [4] в абс. эфире (на 0,1 моля компонентов необходимо 30 мл абс. эфира). Соль II образуется в виде смеси с бромгидратом исходного амина,  $R_f$  0,35 и 0,61. Количество соли в смеси устанавливали определенном среднего молекулярного веса (341,5) и по элементному анализу. Выход соли II в смеси 50%. Найдено, %:  $\overline{Br}$  23,38; N 4,00. Вычислено, %:  $\overline{Br}$  23,42; N 4,09.

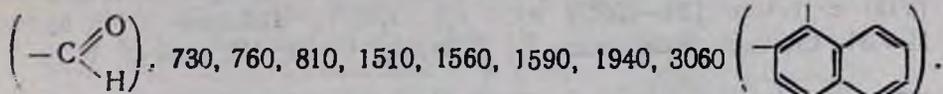
*Диметилметаллил(1-нафтилметил)аммонийхлорид (III)*. Получают длительным стоянием смеси эквимольных количеств диметилметаллиламина и 1-нафтилметилхлорида [5]. Выпадают гигроскопичные белые кристаллы соли III. Выход 90%,  $R_f$  0,48. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>:

730, 790, 1520, 1580, 1600, 3015, 3050 , 930, 990, 1655,

3090 (—C=CH<sub>2</sub>). Найдено, %:  $\overline{Cl}$  13,04; N 4,68. C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>NCl. Вычислено, %:  $\overline{Cl}$  12,89; N 5,08.

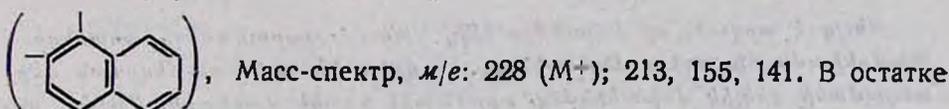
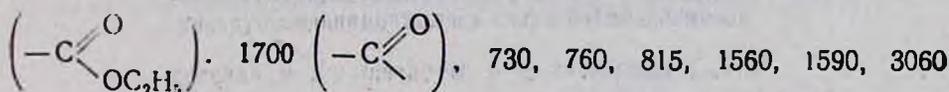
*Щелочное расщепление соли I*. Смесь 3,73 г (0,01 моля) соли и 1,4 г (0,025 моля) 25% водного раствора гидроксида калия нагревают при 90—92° 3 ч в колбе с обратным холодильником, соединенным последовательно со склянками Тищенко, содержащими титрованный раствор соляной кислоты и раствор Илловская. После этого реакционную смесь экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт подкисляют соляной кислотой, отделяют эфирный слой, сушат. После этгонки эфира получают 1,2 г (65,2%) 2-(1-метил)нафтилуксусного альдегида (IV) с т. пл. 192°. Найдено, %: C 84,45; H 6,40. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O.

Вычислено, %: С 84,78; Н,6,52. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1720, 2720



2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл.  $119^\circ$ . Найдено, %: N 15,20.  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$ . Вычислено, %: N 15,38. Подщелочением солянокислого слоя выделяют 0,4 г (21,5%) диметил(1-нафтилметил)амина, идентифицированного по ГЖХ, т. пл. пикрата  $121\text{--}122^\circ$ . Обратным титрованием солянокислого раствора из склянки Тищенко обнаружили 0,00569 моля (56,9%) амина. Подщелочением последнего получают диметиламин с т. пл. пикрата  $154\text{--}155^\circ$ . Пикраты обоих аминов не дают депрессии температуры плавления в смеси с известными образцами. Во время реакции выделяется ацетилен, дающий темно-красный осадок с раствором Илловская. В остатке из реакционной колбы титрованием обнаружено 0,00956 г-ат ионного брома.

*Щелочное расщепление соли II.* К 20,9 г смеси, состоящей из 0,03 моля соли II и 0,03 моля бромгидрата диметил(1-нафтилметил)амина, добавляют 5,88 г (0,105 моля) гидроксида калия в 17,6 мл воды и встряхивают. Затем экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт сушат сульфатом магния. После отгонки эфира выделяют 5,5 г (0,0297 моля) диметил(1-нафтилметил)амина с т. кип.  $120\text{--}121^\circ/2 \text{ мм}$ ;  $n_D^{20}$  1,5990. Оставшуюся в реакционной колбе четвертичную аммониевую соль нагревают при  $90\text{--}92^\circ$  3 ч. Обработку проводят аналогично предыдущему опыту. Выделяют 0,0152 моля (50,5%) диметиламина, 1,8 г (36,6%) этилового эфира 2-(1-метил)-нафтилуксусной кислоты (V) с т. пл.  $214\text{--}215^\circ$ . Найдено, %: С 78,57; Н 6,76.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 78,94; Н 7,02. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1100—1200



титрованием обнаружено 0,0267 г-ат ионного брома. Подкислением получают 1 г (17%) 2-(1-метил)нафтилуксусной кислоты (VI) с т. пл.  $132^\circ$ . Найдено, %: С 78,35; Н 6,38.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Вычислено, %:

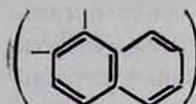
С 78,00; Н 6,00. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1700  $\left( -\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{array} \right), 720, 750, 810,$

1560, 1600, 3600  $\left( -\text{C}_6\text{H}_4\text{-} \right)$ . ПМР спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 2,6 с (3H,  $\text{CH}_3\text{Ar}$ ); 2,8 с (2H, Ar,  $\text{CH}_2\text{-}$ ); 7,1—8,1 м (6H, аромат.); 9,8 ш (1H,  $\text{COOH}$ ). Масс-спектр,  $m/e$ : 200 ( $M^+$ ); 185, 155, 141.

*Щелочное расщепление III.* Опыт проводят аналогично предыдущему с той лишь разницей, что реакционную смесь нагревают на песочной бане  $100\text{--}105^\circ$  в течение 6 ч. Из 16,6 г (0,06 моля) соли по-

лучают 5,5 г (43,2%) 2-(1-метил)нафтилдиметилуксусного альдегида (VII) с т. кип. 150—152°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,6071. Найдено, %: С 84,70; Н 7,81.  $C_{15}H_{16}O$ . Вычислено, %: С 84,90; Н 7,34. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ :

1725, 2725  $\left( -C \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right)$ , 725, 750, 810, 1520, 1585, 1600, 1940, 3060

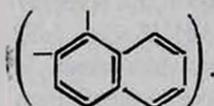


ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 2,73 с (3H,  $CH_3Ar$ );

7,0—8,2 м (6H, аромат.): 1,04 с (6H,  $CH_2$ ): 9,68 с  $\left( 1H, C \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \right)$ .

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 115°. Найдено, %: N 14,32.  $C_{21}H_{20}N_4O_4$ . Вычислено, %: N 14,28. Выделяют также 0,0264 моля (47%) диметиламина, 2,3 г (20,7%) диметил(1-нафтилметил)амина с т. кип. 120—122°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5995 (т. пл. пикрата 120—122°) и 0,1 г продукта перегруппировки Стивенса с т. кип. 143—145°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5995. Молекулярный вес титрованием 235. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ :

920, 1655, 3090  $\left( -C=CH_2 \right)$ , 730, 750, 790, 1580, 1600, 3069



**ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ**

CCVII. 1-ՆԱՓԻԼՄԵԹԻԼ ԿՈՒՄԱ ԳԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈՏԵՆՑԻԱԿ ԵՆԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՎԵՐԱԿՄԵՐԱՎՈՐՈՒՄ-ՃԵՂՔՈՒՄԸ

Ն. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Զ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Բ. ԲԱԲԱՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ 1-նաֆթիլմեթիլ խումբ պարունակող պոտենցիալ ենամոնիումային աղերը ենթարկվում են վերախմբավորման-ճեղքման վեցանդամանի ցիկլիկ մեխանիզմով արոմատիկ օղակի մասնակցությամբ, այսինքն, տեղի է ունենում արոմատիկ նուկլեոֆիլ տեղակալում:

**INVESTIGATION OF AMINES AND AMMONIUM COMPOUNDS**

**CCVII. THE REARRANGEMENT-CLEAVAGE REACTION OF THE POTENTIAL ENAMMONIUM SALTS CONTAINING 1-NAPHTHYLMETHYL GROUP**

N. R. HOVHANNISSIAN, J. V. GRIGORIAN and A. T. BABAYAN

It has been shown established that potential enammonium salts containing 1-naphtylmethyl group undergo rearrangement cleavage reaction by 6-centric cyclic mechanism with participation of aromatic ring, thus aromatic nucleophylic substitution takes place.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Инджикян М. Г., Минасян Р. Б., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 344.

2. Бабалян А. Т., Инджикян М. Г., Минасян Р. Б., Григорян А. А. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 6, с. 517.  
 3. Graup M. V. — Ber., 1973, В. 56, р. 2169.  
 4. Agens J. F. — Res. trav. chim., 1955, v. 74, р. 273.  
 5. Органические реакции/под ред. Р. М. Адамс, М., ИЛ, 1948, сб. 1, с. 91.

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 705—708 (1989 г.)

УДК 547.233.2+547.59

## ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ

### XXV. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛТЕТРАГИДРОПИРАНИЛЭТИЛАМИНОВ.

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ, О. С. НОРАВЯН и Э. А. МАРКАРЯН

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

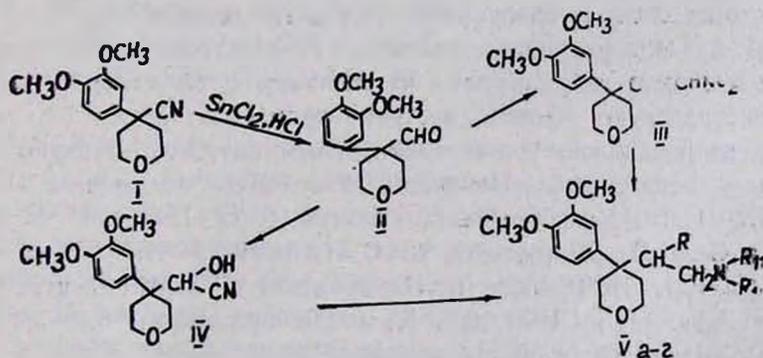
Поступило 13 I 1989

На основе 4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранилкарбальдегида через циангидрин и нитровинильное производное получены первичные амины, переведенные реакцией Эшвейлера-Кларка в третичные.

Библ. ссылок 4.

Исследование фармакологических свойств синтезированных ранее замещенных фенилциклопентил(циклогексил)этиламинов показало, что они обладают слабым адренолитическим действием [1].

В продолжение исследований в этой области нами проведен синтез производных арилалкиламинов структуры V, содержащих в циклоалкановом фрагменте атом кислорода, по следующей схеме:



Vа.  $\text{R}=\text{R}_1=\text{H}$ ; Vб.  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ; Vв.  $\text{R}=\text{OH}$ ,  $\text{R}_1=\text{H}$ ; Vг.  $\text{R}=\text{OH}$ ,  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ .

Как видно из схемы, ключевым продуктом для синтеза аминов V служил 4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропиран-4-карбальдегид (II), полученный из нитрила I [2] реакцией Стефена [3]. Конденсацией альдегида II с нитрометаном выделено нитровинильное производное III. Необходимый в синтезе аминоспиртов V в, г циангидрин IV получен из того же альдегида II взаимодействием его с цианистым калием в присутствии соляной кислоты.

Восстановление нитровинильного производного III и циангидрина IV алюмогидридом лития приводит к аминам Va и Vb, соответственно. Взаимодействием последних с муравьиной кислотой и формалином [4] получены третичные амины Vб и Vг, в ПМР спектрах которых имеются сигналы, соответствующие протонам двух метильных групп у азота.

Чистота синтезированных соединений подтверждена хроматографически, строение—данными ИК и ПМР спектров.

Фармакологические исследования солей аминов Va—г показали, что они не влияют на коронарное кровообращение, на проведение возбуждения через постганглионарные симпатические нервы и не обладают противосудорожной активностью. Исследование адrenoблокирующих свойств выявило наличие слабой  $\beta$ -адrenoблокирующей активности; наиболее активным в этом отношении оказался гидрохлорид Vв, который при внутривенном введении в дозе 5 мг/кг вызывает блокаду  $\beta_1$ -адrenoрецепторов сердца крыс на 48,4%.

### Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода, подвижная фаза для аминов—бензол-ацетон, 1:1, пары аммиака. ИК спектры снимались в вазелиновом масле на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на «Varian T-60» (внутренний стандарт ТМС).

4-(3,4-Диметоксифенил)-4-тетрагидропиранилкарбальдегид (II). К 20 г (0,08 моля) нитрила 4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранилкарбоновой кислоты (I) в 100 мл этилацетата, насыщенного хлористым водородом при 0°, добавляют 17 г (0,09 моля) безводного хлористого олова и пропускают хлористый водород при —5° в течение 32 ч. Образующийся комплекс отфильтровывают, промывают этилацетатом и гидролизуют нагреванием с 50 мл воды в течение 5 ч. Экстрагируют эфиром, экстракт промывают 50 мл 5% раствора едкого натра, водой, сушат сернокислым натрием, отгоняют растворитель и перегоняют. Получают 12 г (60%) соединения II, т. кип. 180—182°/1 мм;  $R_f$  0,65 (бензол—ацетон, 2:1). Найдено, %: С 67,35; Н 6,97.  $C_{14}H_{18}O_4$ . Вычислено, %: С 67,18; Н 7,2. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1710 (C=O); 1590, 1600 (C=C ароматич.). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д. ( $CCl_4$ ): 8,2 с (1H, CHO), 6,6—6,5 м (3H ароматич.); 3,7—3,2 м (10H,  $2CH_3O$ ,  $CH_2OCH_2$ ); 2,05—1,7 м (4H,  $2CH_2$ ).

2-[4-(3,4-Диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил]-1-нитроэтилен (III). К смеси 20 г (0,08 моля) альдегида II и 9,5 г (0,16 моля) нитрометана в 100 мл абс. спирта прибавляют по каплям при 10—12° раствор 8 г едкого натра в 150 мл спирта, охлажденного до 5°. Затем прибавляют ледяную воду до полного растворения образовавшегося осадка. Раствор прибавляют к 96 мл концентрированной соляной кислоты в 144 мл воды при 10—15°, оставляют на 6 ч при комнатной температуре. Экстрагируют бензолом, экстракт промывают водой, сушат сернокислым натрием и отгоняют растворитель. Ос-

таток кристаллизуется в эфире. Получают 14 г (60,6%) соединения III, т. пл. 142—144°;  $R_f$  0,67 (бензол—ацетон, 2:1). Найдено, %: С 60,94; Н 6,94; N 4,93.  $C_{15}H_{19}NO_5$ . Вычислено, %: С 61,48; Н 6,47; N 4,43. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1640 (C=C), 1610, 1600 (C=C ароматич.).

**Нитрил 2-1/4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил/-2-оксисусной кислоты (IV).** К смеси 20 г (0,08 моля) альдегида II и 7,8 г (0,12 моля) цианистого калия в 5 мл воды при  $-5^\circ$  прибавляют по каплям концентрированную соляную кислоту до кислой реакции. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из спирта. Получают 18 г (81,4%) оксинитрила IV, т. пл. 123—124°;  $R_f$  0,5 (бензол—ацетон, 1:1). Найдено, %: С 65,27; Н 6,55; N 5,04.  $C_{15}H_{19}NO_4$ . Вычислено, %: С 64,96; Н 6,90; N 5,05. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3400—3100 (ОН); 2250 (C≡N); 1600. 1590 (C=C ароматич.).

**Гидрохлориды 2-1/4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил/-этиламина (Va HCl) и 1-1/4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил/-2-аминоэтанола (Vn HCl).** К 0,8 г (0,02 моля) алюмогидрида лития в 50 мл абс. эфира прибавляют по каплям 0,01 моля нитросоединения III (или циангидрина IV) в 50 мл бензола и смесь кипятят 20 ч. Разлагают холодной водой, отфильтровывают, фильтрат отгоняют. Остаток растворяют в эфире и подкисляют эфирным раствором хлористого водорода. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают.

Va·HCl. Выход 63,4%; т. пл. 226—228° (спирт);  $R_f$  0,51. Найдено, %: N 4,40; Cl 12,00.  $C_{15}H_{23}NO_3 \cdot HCl$ . Вычислено, %: N 4,64; Cl 11,75. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3200, 3130  $cm^{-1}$  ( $NH_2$ ).

Vb·HCl. Выход 60%; т. пл. 171—173° (спирт);  $R_f$  0,45. Найдено, %: N 4,18; Cl 10,86.  $C_{15}H_{23}NO_4 \cdot HCl$ . Вычислено, %: N 4,40; Cl 11,17. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3360 (ОН); 3150 и 3110 ( $NH_2$ ). ПМР спектр ( $D_2O$ ),  $\delta$ , м. д.: 6,95 м (3H ароматич.); 3,95—3,65 м (11H,  $2CH_3O$ ;  $(CH_2)_2O$ ,  $CH-O-$ ); 3,2—3,8 м (2H,  $CH_2N$ ); 2,2—1,9 м (4H,  $2CH_2$ ).

**N,N-Диметил-2-1/4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил/-этиламин (V6) и N,N-диметил-1-1/4-(3,4-диметоксифенил)-4-тетрагидропиранил/-2-аминоэтанол (Vg).** Смесь 0,03 моля амина Va (или Vb), 14 г 85% муравьиной кислоты и 13 г 20% формалина нагревают на масляной бане при  $120^\circ$  10 ч. Отгоняют растворитель, остаток растворяют в 15 мл воды, добавляют 40% раствор едкого кали до щелочной реакции, экстрагируют бензолом, сушат сернокислым натрием, отгоняют растворитель, остаток перегоняют.

V6. Выход 73%; т. кип. 155—158°/1 мм;  $R_f$  0,47. Найдено, %: С 69,28; Н 8,97; N 5,04.  $C_{17}H_{27}NO_3$ . Вычислено, %: С 69,59; Н 9,27; N 4,77. ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 6,8—6,65 м (3H, ароматич.); 3,8—3,4 м (10H,  $2CH_3O$ ,  $(CH_2)_2O$ ); 2,0—1,9 м (8H,  $N(CH_3)_2$ ;  $NCH_2$ ); 1,9—1,7 м (6H,  $3CH_2$ ). Т. пл. гидрохлорида 178—180° (спирт).

Vg. Выход 62,5%; т. кип. 162—164°/0,8 мм;  $R_f$  0,41. Найдено, %: С 65,56; Н 8,70; N 5,02.  $C_{17}H_{27}NO_4$ . Вычислено, %: С 65,99; Н 8,79; N 4,52. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3420 (ОН); 1610, 1590 (C=C ароматич.).

ПМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 6,8—6,6 м (3H, ароматич.); 3,8—3,65 м (7H,  $2\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH—O—}$ ); 3,6—3,2 м (6H,  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 2,0 с (6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 1,9—1,7 м (4H,  $2\text{CH}_2$ ). Т.пл. оксалата 100—101° (из спирта).

### ԱՐԻԼԱԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՍԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

#### XXV. ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ ԱՐԻՏԵՏՐԱԷԻԴՐՈԳԻՐԱՆԻԼԵԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍՈՒԹԵԶԸ

Ա. Ա. ԱՂԵԿԻԱՆ, Լ. Շ. ՊԻՐԺԱՆՈՎ, Զ. Ս. ՆՈՐԱՎԻԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԿԱՐԻԱՆ

*4-(3,4-Դիմեթօքսիֆենիլ)-4-տետրահիդրոպիրանիլկարբալդեհիդի հիման վրա համապատասխան ցիանհիդրինի և նիտրովինիլի ածանցյալների անցման ճանապարհով ստացված են ամիններ, որոնք էջվելիեր-Վլարկի ռեակցիայի պայմաններում վերածված են  $\text{N}_1\text{N}$ -դիմեթիլ ածանցյալների:*

### ARYLALKYLAMINES DERIVATIVES

#### XXV. SYNTHESIS OF SUBSTITUTED ARYL TETRAHYDROPIRANYLETHYLAMINES

A. A. AGHEKIAN, L. Sh. PIRJANOV, H. S. NORAVIAN and E. A. MARKARIAN

On the basis of 4-(3,4-dimethoxyphenyl)-4-tetrahydropyranilcarbaldehyde, through its cyanohydrin and nitrovinyl derivative the corresponding amines have been synthesized. The latter by Eschweiler—Clarke reaction have been transformed into N,N-dimethyl derivatives.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Агекян А. А., Пирджанов Л. Ш., Маркарян Э. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, с. 692.
2. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркарян К. Ж. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 7, с. 591.
3. Stephen T., Stephen H. — J. Chem. Soc., 1956, p. 4695.
4. Yashiro T., Yamada K., Shiral H. — Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 23, p. 2054.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 708—712 (1989 г.)*

УДК 547.724.3

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ. ОБЩИЙ ПУТЬ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ $\gamma$ - И $\delta$ -ЛАКТОНОВ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

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

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1988

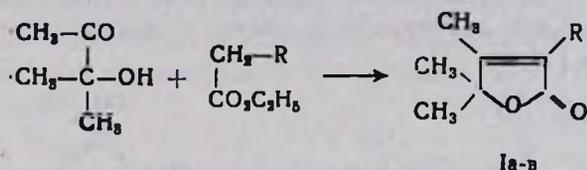
Методом межфазного катализа с использованием диметилбензилалкиламмоний-хлорида (катализ АВ) синтезированы функционально замещенные  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны на базе  $\alpha$ - и  $\beta$ -кетоспиртов. Показано преимущество данного метода.

Табл. 1, библи., ссылок 13.

Функционально замещенные  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактоны обладают определенной биологической активностью [1—3]. Ранее были проведены исследования по синтезу  $\gamma$ - и  $\delta$ -лактонов конденсаций  $\alpha$ - и  $\beta$ -кетоспиртов с соединениями, содержащими активные метиленовые группы в присутствии катализаторов основного характера (этилат натрия, амины, карбонат калия и т. д.) [4—9].

В связи с выявлением у синтезированных лактонов выраженных ростостимулирующих свойств, а также наличия альгицидной и бактериостатической активности, что делает их перспективными в плане практического применения в сельском хозяйстве и в рыбоводстве, возникла необходимость разработки более доступных методов их получения. В настоящей работе установлена возможность получения аналогичных соединений методом межфазного катализа с применением катамина АБ. Применение этого метода позволило существенно сократить время проведения реакции и использовать в качестве оснований водные растворы щелочей, что устранило необходимость использования безводных сред.

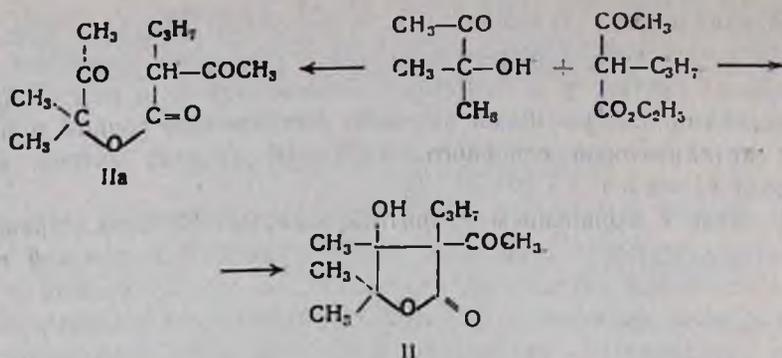
Найдено, что при взаимодействии диметилацетилкарбинола с циануксусным, малоновым и ацетоуксусным эфирами в присутствии катамина АБ образуются целевые 4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолиды с функциональными заместителями при  $C_{(3)}$  с выходами 70—80% (табл.) [4, 5].



Ia. R = CN; Ib. R = COCH<sub>3</sub>; Ic. R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Разработаны оптимальные условия реакции (соотношение реагентов, количество катализатора и температура). В межфазных условиях проведения реакции, видимо, как и при применении этилата натрия, имеет место переэтерификация с последующей внутримолекулярной конденсацией. При использовании этилового эфира фенолуксусной кислоты в тех же условиях в результате гидролиза выделена фенолуксусная кислота вместо ожидаемого 3-фенил-4,5,5-триметил- $\Delta^3$ -бутенолида.

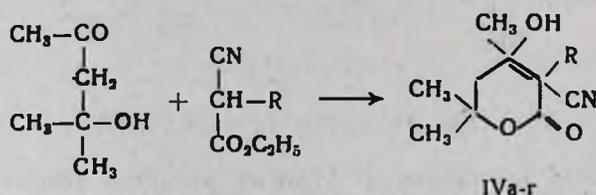
Реакция была применена также для получения 3-ацетил-3-пропил-4-окси-4,5,5-триметилбутиролактона (II) взаимодействием диметилацетилкарбинола с этиловым эфиром пропилацетоуксусной кислоты. При проведении реакции в присутствии поташа выделен только промежуточный продукт IIa.



Преимущество метода межфазного катализа в синтезе  $\gamma$ -лактонов на основе диметилацетилкарбинола и сложных эфиров с активной метиленовой группой по сравнению с обычными методами видно из данных, приведенных в таблице.

Ранее нагреванием при 120—130° в течение 30—35 ч диацетонового спирта с циануксусным эфиром в присутствии ацетата аммония был получен 3-циан-4,6,6-триметилпирон-2 (III) с выходом 65% [8]. Нам удалось синтезировать этот лактон в условиях межфазного катализа с 80% выходом при 60° в течение 4 ч.

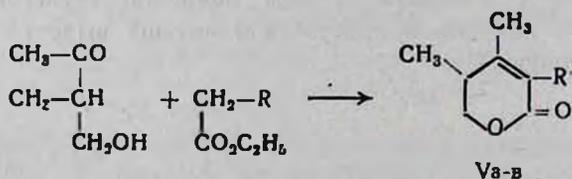
Положительный эффект метода межфазного катализа отчетливо проявляется и при получении 4-окси-3-циан-3-алкил-4,6,6-триметилпиронов-2 реакцией диацетонового спирта с замещенными циануксусными эфирами [7].



IVa. R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; IVб. R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; IVв. R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IVг. R=C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.

Отметим, что полученные функционально замещенные  $\delta$ -лактоны IV являются производными мевалонолактона, который представляет практический интерес [10—13].

Повышение выходов целевых продуктов наблюдалось нами также при получении 3-функционально замещенных 4,5-диметил-5,6-дигидропиронов-2 (V а-в) [9], исходя из 2-метил-3-оксобутанола и циануксусного, ацетоуксусного и малонового эфиров (табл.).



Va. R=CN; Vб. R=COCH<sub>3</sub>; Vв. R≡CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Синтезированные пироны V а-в являются ростостимуляторами лука, моркови и томатов.

Таблица

γ- и δ-лактоны I—V

Условия реакции	Соединения											
	Ia	Iб	Iв	II	III	IVa	IVб	IVв	IVг	Va	Vб	Vв
Этилат натрия. 80°												
Выход, %	81,3	60,0	65,6	—	65*					46,5	29	13
Время, ч	4	4	4		30—35					25—40	25—40	25—40
Поташ												
Выход, %	—	—	—	—		47	50	47	48			
Время, ч						12	12	12	12			
Кат. АБ, КОН 60°, 4 ч												
Выход, %	80	74	71	65	80	68	67	65	66	51,4	47,5	31,8

\* 120—130°, ацетат аммония.

Таким образом, разработанный метод синтеза функционально замещенных Δ<sup>3</sup>-бутенолидов и пиринов-2 в условиях межфазного катализа позволяет значительно сократить время проведения реакции, исключить высокую температуру и значительно повысить выходы целевых продуктов.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в тонком слое. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254», проявитель—пары йода.

*Общая методика синтеза γ- и δ-лактонов (I—V).* Раствор 0,1 моля кетоспирта и 0,1 моля сложного эфира добавляют к смеси 20 мл бензола, 20 мл 5% водного раствора гидроокиси калия, 4 мл катамина АБ и перемешивают 4 ч при 60°. Экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат над безводным сульфатом магния, фракционируют или перекристаллизовывают после отгонки растворителей.

Физико-химические константы, данные ИК и ПМР спектров идентичны аналогичным показателям полученных ранее веществ.

*Получение эфира II а.* Смесь 0,1 моля диметилацетилкарбинола, 0,1 моля пропилацетоуксусного эфира и 10 г сухого карбоната калия перемешивают 9 ч при 120—130°. Подкисляют разбавленной (1:1) соляной кислотой, экстрагируют эфиром, сушат и фракционируют.

Получают 1,5 г (68%) соединения IIa с т. кип. 102—104°/3 мм. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1700 (C=O), 1720 (—CO—O—). Найдено. %: С 63,20; Н 8,57; С<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 63,20; Н 8,77.

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶՐԱՄԱՆՅԱՆ Ե Ք. Ս. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

*Մշակված է ֆունկցիոնալիզացված  $\gamma$ - և  $\delta$ -լակտոնների սինթեզի ընդհանուր մեթոդ  $\alpha$ - և  $\beta$ -կետոսպիրտների հիման վրա միջֆազային կատալիզի մեթոդով:*

## INVESTIGATIONS OF UNSATURATED LACTONES

### THE GENERAL METHOD OF FUNCTIONALIZED $\gamma$ - AND $\delta$ -LACTONES PREPARATIONS UNDER THE CONDITIONS OF INTERFASE CATALYSIS

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

The functionalized  $\gamma$ - and  $\delta$ -lactones on the basis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -keto-alcohols have been synthesized under conditions of interface catalysis in the presence of dimethylbenzylalkylammonium chloride (catamine AB), and the advantages of the method have been shown.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Ավետիսյան Ա. Ա., Դանգյան Մ. Դ.* — Усп. хим., 1977, т. 46, № 7, с. 1250.
2. *Ավետիսյան Ա. Ա., Կոչմաճյան Գ. Գ.* — ХГС, 1987, № 6, с. 723.
3. *Шушерина Н. П., Дмитриева Н. Д., Лукьянец Е. Л., Левина Р. Я.* — Усп. хим., 1967, т. 36, № 3, с. 437.
4. *Ավետիսյան Ա. Ա., Մանգասարյան Ի. Ա., Մելիկյան Գ. Ս., Դանգյան Մ. Դ.* — ЖОрХ, 1971, № 7, с. 962.
5. *Ավետիսյան Ա. Ա., Կատեվոսյան Գ. Ե., Մանգասարյան Ի. Ա., Մաժոյան Ս. Գ., Դանգյան Մ. Դ.* — ЖОрХ, 1970, № 6, с. 962.
6. *Ավետիսյան Ա. Ա., Կաղրամանյան Ա. Ա., Նազարյան Բ. Ն., Մելիկյան Գ. Ս.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 33.
7. *Ավետիսյան Ա. Ա., Կաղրամանյան Ա. Ա., Նազարյան Բ. Ն., Մելիկյան Գ. Ս.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 4, с. 426.
8. *Ավետիսյան Ա. Ա., Կասարյան Բ. Կ., Ժյանձյանյան Ա. Ն., Դանգյան Մ. Դ.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 5, с. 341.
9. *Ավետիսյան Ա. Ա., Գալստյան Ա. Վ., Խաչատրյան Ն. Գ., Դանգյան Մ. Դ.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 10, с. 872.
10. *Cornforth R. H., Cornforth J. W., Porjak A.* — Tetrah., 1962, v. 18, p. 1351.
11. *Яп. заявка № 61-35987, Бюлл. изобр., 1987, № 10, ч. 2, с. 157.*
12. *Яп. заявка № 61-26518, Бюлл. изобр., 1987, № 10, ч. 2, с. 157.*
13. *Яп. заявка № 61-36834, Бюлл. изобр., 1987, № 10, ч. 2, с. 158.*

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА БАЗЕ  
2,7-ДИАЛКИЛ-2,7-ДИОКСИМЕТИЛ-4-ХЛОР-1,8-ДИОКСИ-4-ОК-  
ТЕНОВ И 2,7-ДИАЛКИЛ-2,7-ДИОКСИМЕТИЛ-4,5-ДИ-  
ХЛОР-1,8-ДИОКСИ-4-ОКТЕНОВ

М. Г. АРЗУМАНЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, А. А. АХНАЗАРЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 XII 1988

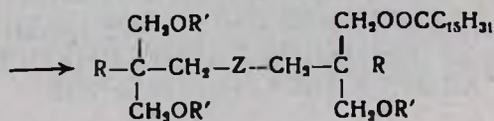
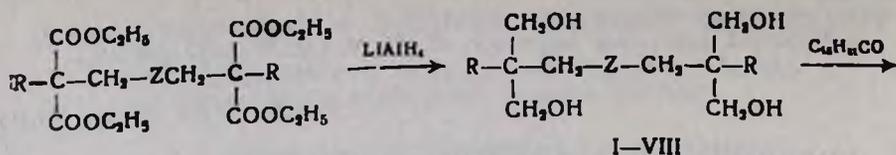
Взаимодействием 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор-/или 4,5-дихлор-/1,8-диокси-4-октенов с хлорангидридом пальмитиновой кислоты получены моно-, три- и тетрапальмитинаты, обладающие поверхностно-активными свойствами.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

Ранее [1] нами было показано, что сложные эфиры 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-1,8-диокси-4-октенов обладают определенными поверхностно-активными свойствами, зависящими как от числа сложноэфирных групп, так и от величины углеводородного радикала в положениях 2 и 7. В продолжение исследований представлялось интересным выяснить влияние атомов хлора при двойной связи на поверхностно-активные свойства сложных эфиров. С этой целью были синтезированы моно-, три- и тетрапальмитинаты 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор- и 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4,5-дихлор-4-октенов.

Изучение межфазного натяжения синтезированных соединений проводилось в тех же условиях, что и в предыдущей работе [1] на границе раздела фаз бензол/вода. Результаты приведены в табл. 2. Сравнение значений ККМ [критическая концентрация мицеллообразования] и поверхностного натяжения  $\delta_{\text{ККМ}}$  показывает, что введение одного атома хлора в этиленовый фрагмент молекулы в случае моноэфира мало меняет их значения, в то время как два атома хлора значительно меняют величину ККМ. При наличии в молекуле трех сложноэфирных групп введение одного атома хлора увеличивает значение ККМ на один порядок, а значения  $\delta_{\text{ККМ}}$  с увеличением числа атомов хлора в этиленовом фрагменте уменьшаются.

Указанные сложные эфиры получены из 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор- и 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4,5-дихлор-1,8-диокси-4-октенов и хлорангидрида пальмитиновой кислоты при мольном соотношении реагентов 1:1, 1:3 и 1:4. Исходные тетролы I—VIII образуются при восстановлении алюмогидридом лития диэтиловых эфиров 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтоксид-4-хлор- и 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтоксид-4,5-дихлор-4-октен-1,8-диовых кислот [2]. Строение полученных соединений доказано ИК спектроскопией, чистота проверена ТСХ.



IX—XVI

Z = —CH=CCl; —CCl=CCl—; R = алкил, R' = H, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>CO.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде жидкой пленки или в вазелиновом масле. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах этанол:хлороформ, 1:2 (А), бензол:четырёххлористый углерод:этанол, 2:1:1 (Б), бензол:ацетон, 4:1 (В). Проявитель—пары йода. Масс-спектры сняты на приборе МХ-1320 с использованием прямого ввода образца в ионный источник.

*2,7-Диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор-(или 4,5-дихлор)-1,8-диокси-4-октены (I—VIII).* К раствору 3,8 г (0,1 моля) алюмогидрида лития в 100 мл абс. эфира при постоянном перемешивании медленно прибавляют раствор 0,04 моля диэтилового эфира 2,7-диалкил-2,7-дикарбэтоксид-4-хлор-(или 4,5-дихлор)-4-октен-1,8-диовой кислоты в 50 мл абс. эфира. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 2 ч при перемешивании, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям ледяную воду до прекращения выделения водорода. Для полного растворения осадка гидроокиси алюминия приливают 220 мл 10% серной кислоты. Оставшийся осадок отфильтровывают, сушат и перекристаллизовывают из дихлорэтана. ИК спектр соединения I,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3400—3350 (ОН),  $m/e$  294. Выходы и физико-химические константы соединений I—VIII приведены в табл. 1.

*Моно-, три- и тетрапальмитинаты 2,7-диалкил-2,7-диоксиметил-4-хлор-(или 4,5-дихлор)-1,8-диокси-4-октенов (IX—XVI).* К бензольному раствору 0,01 моля II, IV или VI прибавляют 2,8 г (0,01 моля) хлорангидрида пальмитиновой кислоты [3]. Смесь нагревают 8 ч, бензол отгоняют, а образовавшиеся монопальмитинаты IX, X и XII очищают фракционированием в вакууме. ИК спектр соединения X,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1740 (C=O сложнэф.); 3400—3200 (ОН).

Аналогично из 0,01 моля соединения II, V, VI или VII и 8,3 г (0,03 моля) хлорангидрида пальмитиновой кислоты получают трипальмитинаты XI, XIII, XIV и XV, которые затем перекристаллизовывают из диоксана.

Таким же образом из 3,85 г (0,01 моля) VI и 16,5 г (0,06 моля) хлорангидрида пальмитиновой кислоты получено 12,4 г (93%) соответствующего тетрапальмитината XVI с т. пл. 34° (из диоксана). Най-

Соединение	Z	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.; т. пл., °C;	$d_4^{20}$
I	CH=CCl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79	195—197/2	1,1065
II	CH=CCl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	82	210—213/1	1,0936
III	CH=CCl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85	225—228/3	1,0689
IV	CH=CCl	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	81	215—218/1	1,0345
V	CCl=CCl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	80	156—158	—
VI	CCl=CCl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	81	152—154	—
VII	CCl=CCl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	81	122—123	—
VIII	CCl=CCl	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	83	134—156	—

Таблица 1

Тетролы I—VIII

$n_D^{20}$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	C	H	Cl		C	H	Cl
1,5020	57,53	9,11	12,57	$C_{14}H_{27}O_4Cl$	57,05	9,17	12,05
1,5010	60,64	9,30	11,12	$C_{16}H_{21}O_4Cl$	59,53	9,61	11,01
1,4950	61,90	9,44	9,98	$C_{18}H_{25}O_4Cl$	61,63	9,98	10,13
1,4880	63,28	10,28	9,12	$C_{20}H_{29}O_4Cl$	63,41	10,30	9,38
—	51,68	8,22	21,05	$C_{14}H_{28}O_4Cl_2$	51,06	7,90	21,58
—	53,70	8,20	20,01	$C_{16}H_{20}O_4Cl_2$	53,78	8,40	19,89
—	55,64	8,37	18,88	$C_{18}H_{24}O_4Cl_2$	56,10	8,63	18,44
—	58,97	9,28	16,97	$C_{20}H_{28}O_4Cl_2$	58,11	9,20	17,19

Соедине- ние	Z	R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм; т. пл., °C	$d_4^{20}$
IX	CH=CCl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	48	198--200/2	0,9918
X	CH=CCl	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	46	220--223/2	0,9900
XI	CH=CCl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO	50	54--56	—
XII	CCl=CCl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	49	223--225/2	1,0572
XIII	CCl=CCl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> CO	51	52	—
XIV	CCl=CCl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO	54	48	—
XV	CCl=CCl	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> CO	50	30--32	—

Таблица 2

## Сложные эфиры IX—XV

$n_D^{20}$	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			$n_f$	ККМ $10^{-3}$ моль/л	$b_{\text{ККМ}}$ дин/см
	С	Н	Cl		С	Н	Cl			
1,4820	68,98	10,81	5,97	$C_{22}H_{61}O_5Cl$	68,51	10,88	6,33	0,51	3,3	10,5
1,4897	70,61	11,33	5,07	$C_{20}H_{59}O_5Cl$	70,07	11,19	5,79	0,55	1,7	18
—	74,53	11,55	4,01	$C_{64}H_{121}O_7Cl$	74,09	11,67	3,43	0,48	0,12	10
1,4980	65,02	10,28	12,35	$C_{22}H_{60}O_5Cl_2$	64,54	10,08	11,93	0,61	8,4	10
—	70,98	11,15	7,12	$C_{63}H_{116}O_7Cl_2$	71,33	11,12	6,81	0,63	0,1	10
—	71,05	11,88	6,97	$C_{64}H_{120}O_7Cl_2$	71,71	11,20	6,63	0,56	0,28	7,4
—	72,88	11,37	6,48	$C_{66}H_{121}O_7Cl_2$	72,07	11,28	6,46	0,55	0,1	7,0

дено, %: С 74,1, Н 12,1, Cl 5,66.  $C_{82}H_{154}O_8Cl_2$ . Вычислено, %: С 73,59, Н 11,51, Cl 5,31.  $R_f$  0,57 (В). Выходы и физико-химические константы соединений IX—XV приведены в табл. 2.

ՄԱԿԵՐԵՍԱՑԻՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ 2,7-ԴԻԱԼԿԻԼ-2,7-ԴԻՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-4-ՔԼՈՐ-1,8-ԴԻՕՔՍԻ-4-ՕԿՏԵՆՆԵՐԻ ԵՎ 2,7-ԴԻԱԼԿԻԼ-2,7-ԴԻՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-4,5-ԴԻՔԼՈՐ-1,8-ԴԻՕՔՍԻ-4-ՕԿՏԵՆՆԵՐԻ ԲԱԶԱՑԻ ՎՐԱ

Մ. Հ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՀԱՆՆԱԶԱՐՅԱՆ և Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ.

2,7-Դիալկիլ-2,7-դիօքսիմեթիլ-4-քլոր-և 2,7-դիալկիլ-2,7-դիօքսիմեթիլ-4,5-դիքլոր-1,8-դիօքսի-4-օկտենների և պալմիտինաթթվի քլորանհիդրիդի փոխազդեցությամբ ստացված են մոնո-, տրի- և տետրաէսթերները, որոնք օժտված են մակերեսային ակտիվ հատկությամբ:

## THE SURFACTANTS ON THE BASIS OF 2,7-DIALKYL-2,7-DIOXY-METHYL-4-CHLORO-1,8-DIOXY-4-OCTENES AND 2,7-DIALKYL-2,7-DIOXYMETHYL-4,5-DICHLORO-1,8-DIOXY-4-OCTENES

M. H. ARZUMANIAN, R. S. HAROUTYUNIAN, A. H. AKHNAZARIAN  
and A. A. AVETISSIAN

Some surfactants on the basis of mono-, three- and tetrapalmitinates have been obtained by the reaction of 2,7-dialkyl-2,7-dioxymethyl-4-chloro- or 2,7-dialkyl-2,7-dioxymethyl-4,5-dichloro-1,8-dioxy-4-octenes with chloroanhydride of palmitic acid.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Арзуманян М. Г., Арутюнян Р. С., Ахназарян А. А., Аветисян А. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 6, с. 381.
2. Хачатрян Л. А., Ахназарян А. А., Манукян М. А., Дангян М. Т. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 35.
3. Органикум. М., Мвр, 1979, т. 2, с. 103.

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 717—724 (1989 г.)

УДК 547.972

## ФЛАВОНОИДЫ DRACOSERPHALUM MULTICAULE. I.

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

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
АН Армянской ССР, Ереван  
Центральный исследовательский институт ВАН, Будапешт

Поступило 23 XI 1988

Из надземной части змееголовника многостебельного (*Dracoserphalum multicaule* Montbr. et Auch. ex Benth., Lamiaceae) выделены 5-гидроксн-3,6,7,8,4'-пентаметоксифлавонон; 5-гидроксн-6,7,8,4'-тетраметоксифлавонон; 5,4'-дигидроксн-3,6,7,8-тетраме-

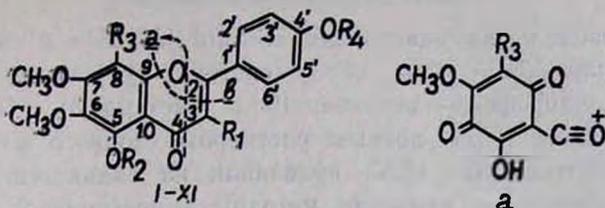
токсифлавои; 5,4'-дигидрокси-3,6,7-триметоксифлавои; 5,4'-дигидрокси-6,7,8-триметоксифлавои и 5,4'-дигидрокси-6,7-диметоксифлавои. Структуры веществ установлены на основании данных УФ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и масс-спектров флавоноидов и ПМР и масс-спектров их ацетатов.

Табл. 2, библ. ссылок 21.

Исследования химического состава растений рода *Dracoscephalum* показали высокое содержание флавоноидов [1, 2], что наряду с применением *D. tanguticum* в тибетской медицине [3] предопределило наш интерес к изучению химического состава произрастающего на территории Армянской ССР и ранее не исследованного змеголовника многостебельного (*Dracoscephalum multicaule* Montbr. et Auch. ex Benth., Lamiaceae).

Из хлороформного экстракта водного извлечения надземной части растения мы выделили (впервые для этого рода) шесть метилированных флавоноидов I—VI. На основании цианидиновой реакции [4] и УФ спектров с диагностическими добавками [5] соединения I, III и IV были отнесены к производным флавонола, а II, V и VI—к флавононам со свободной гидроксильной группой при C-5.

В спектрах ПМР флавоноидов I—VI и их перацетатов VII—XI (табл. 1) в области 7—8 м. д. наблюдается система сигналов типа  $A_2B_2$ , характерная для 4'-замещенных флавоноидов [5]. Наличие в спектрах ацетатов VIII—XI сдвигов ацетилирования для этих сигналов (при этом сигналы орто-протонов имеют больший слабopольный сдвиг) указало на присутствие в флавоноидах III—VI гидроксильной группы при C-4', сигнал которой в спектрах флавоноидов обнаруживается в области 9,2—9,5 м. д. Отсутствие эффектов ацетилирования для системы  $A_2B_2$  в спектре ацетата VII показывало нахождение при C-4' у флавоноида I метоксильной группы. В спектрах флавоноидов I—VI имеется сигнал гидроксильной группы при C-5, обнаруживаемый в более слабом поле ( $\approx 12$  м. д.), чем для C-4'-ОН, что обусловлено, очевидно, образованием внутримолекулярной водородной связи. Аналогичное различие наблюдается и для сигналов протонов ацетильных групп при C-4' и C-5 в спектрах соединений VIII—XI. Приведенные данные с учетом молекулярных масс и количества метоксильных групп в молекулах, установленного по спектрам ПМР, позволили предположить для соединений I—III и V структуры известных флавоноидов: 5-гидрокси-3,6,7,8,4'-пентаметоксифлавои (4'-О-метилкаликоптерин или 5-гидроксиауранетин) (I) [6, 7]; 5-гидрокси-6,7,8,4'-тетраметоксифлавои (гарденин В или десметилтангеретин) (II) [8—10]; 5,4'-дигидрокси-3,6,7,8-тетраметоксифлавои (каликоптерин или тапсин) (III) [11, 12]; 5,4'-дигидрокси-6,7,8-триметоксифлавои (ксантомикрол) (V) [5, 13, 14].



- I.  $R_1=R_3=OCH_3$ ,  $R_2=H$ ,  $R_4=CH_3$ ; II.  $R_1=R_2=H$ ,  $R_3=OCH_3$ ,  $R_4=CH_3$ ;  
 III.  $R_1=R_2=OCH_3$ ,  $R_3=R_4=H$ ; IV.  $R_1=OCH_3$ ,  $R_2=R_3=R_4=H$ ;  
 V.  $R_1=R_2=R_4=H$ ,  $R_3=OCH_3$ ; VI.  $R_1=R_2=R_3=R_4=H$ ;  
 VII.  $R_1=R_3=OCH_3$ ,  $R_2=Ac$ ,  $R_4=CH_3$ ; VIII.  $R_1=R_3=OCH_3$ ,  $R_2=R_4=Ac$ ;  
 IX.  $R_1=OCH_3$ ,  $R_2=R_4=Ac$ ,  $R_3=H$ ; X.  $R_1=H$ ,  $R_2=R_4=Ac$ ,  $R_3=OCH_3$ ;  
 XI.  $R_1=R_3=H$ ,  $R_2=R_4=Ac$ .

Наблюдаемые в спектрах ПМР флавоноидов IV и VI однопротонные синглеты при 6,57 и 6,58 м. д., соответственно, претерпевают при ацетилировании выраженный слабополюный сдвиг (на 0,29 и 0,41 м. д. в спектрах ацетатов IX и XI), что указывает на орто- или пара-положение соответствующих протонов относительно ацетилируемой С-5-ОН, т. е. на С-6 или С-8 положения. Анализ масс-спектров позволил уточнить строение флавоноидов IV и VI и подтвердить структурную идентичность соединений I—III, V с вышеуказанными известными флавоноидами.

Наличие иона а (с  $m/z$  181) и иона а-28 (с  $m/z$  153) в масс-спектрах соединений IV, VI и их ацетатов однозначно показывает присутствие в них С-8-Н. Об этом же свидетельствует и преобладание интенсивности иона  $M^+$  над ионом  $M^+-15$  в масс-спектрах соединения IV ( $M^+$ ,  $m/z$  344, 100% и  $M^+-15$ ,  $m/z$  329, 61%) и VI ( $M^+$ ,  $m/z$  314, 100% и  $M^+-15$ ,  $m/z$  299, 76%), характерное для С-5-ОН, С-6- $OCH_3$  и С-7- $OCH_3$  расположения заместителей в кольце А [15]. В масс-спектрах соединений I, II, III, V также обнаруживаются интенсивные пики диагностических ионов а ( $m/z$  211) и а-28 ( $m/z$  183), указывающие на характер замещения в кольце А [12].

Таким образом, соединения IV и VI структурно идентичны известным 5,4'-дигидрокси-3,6,7-триметоксифлавоу (пендулетину) (IV) [5, 12, 16] и 5,4'-дигидрокси-6,7-диметоксифлавоу (цирсимаритину) (VI) [14, 16, 17].

Слабополюный сдвиг сигналов протонов при С-2' и С-6' в спектрах флавоноидов I, III и IV в сравнении с таковыми, соответственно для II (0,26 м. д.), V (0,27 м. д.) и VI (0,19 м. д.), свидетельствует о наличии в соединениях I, III и IV пространственно взаимодействующей с С-2'-Н и С-6'-Н метоксильной группы при С-3 [18], что подтверждает корректность структурных выводов.

Данные спектров ЯМР  $^{13}C$  соединений I, III—VI (табл. 2) согласуются с предложенными структурами. Отнесение сигналов было сделано на основании корреляции полученных спектров со спектрами других описанных в литературе флавоноидов [19]. Спектры ЯМР  $^{13}C$  соединений I, III—VI описаны нами впервые.

## Экспериментальная часть

ТСХ проводили на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей хлороформ—эфир, 17:3 (система 1); бензол—эфир, 6:1 (система 2); хлороформ—метанол, 19:1 (система 3). Обнаружение пятен в УФ свете и 5% водным раствором хлорного железа. Колоночную хроматографию (КХ) проводили на силикагеле L (ЧССР, 40/100 меш), вещество наносили методом импрегнирования.

УФ спектры снимали на приборе «Specord UV-VIS», масс-спектры—на спектрометре MX-1320, спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР соединений I, II, VII—X сняты в  $\text{CDCl}_3$ , III—VI, XI—в  $\text{CDCl}_3 + \text{DMSO-d}_6$  на спектрометре «Varian XL-100».

Ацетилирование флавоноидов проводили уксусным ангидридом в пиридине в обычных условиях [20]. Данные элементного анализа соответствуют вычисленным.

*Выделение флавоноидов змеголовника многостебельного.* Воздушно-сухую надземную часть растения (2 кг), собранного в окрестностях с. Артаниш Красносельского района АрмССР, настаивали в горячей воде на водяной бане ( $80^\circ$ ), охлажденный водный настой экстрагировали хлороформом. После удаления хлороформа получили 2,88 г зеленовато-коричневой смолки, при растирании ее в метаноле и фильтровании образовалось 0,6 г зеленовато-желтой аморфной массы. Смолку, полученную при сгущении фильтрата (2,05 г), хроматографировали (КХ) системой растворителей хлороформ—эфир (30%). Рехроматографированием в системе бензол—эфир, 6:1, выделили соединения I—III (92,3 мг).

Хроматографированием осадка системой хлороформ—эфир (40%) вымыли соединения III (243 мг), V (97,9 мг) и VI, а рехроматографированием неразделившихся компонентов системой бензол—гексан, 6:1, выделили 7 мг III, 15 мг V и промежуточное по подвижности соединение IV.

*Соединение I.* Выделено 15 мг светло-желтого кристаллического вещества, т. пл.  $120\text{—}122^\circ$  (метанол) (лит. т. пл.  $122\text{—}123^\circ$  (метанол) [6],  $125\text{—}127^\circ$  [7]);  $R_f$  0,53 (система 1); 0,38 (система 2). УФ спектр (здесь и далее с диагностическими добавками) соответствует [6]. Масс-спектр,  $m/z$ , %: 388 ( $M^+$ , 71); 387 ( $M \pm 1,6$ ); 373 ( $M \pm 15, 78$ ); 358 ( $M \pm 29, 7$ ); 340 (10), 300 (6), 285 (15), 252 (10), 239 (9), 223 (15), 211 (ион а, 6), 205 (14), 197 (6), 194 (8), 183 (211—28, 6), 169 (5), 167 (183—15, 9), 152 (38), 149 (167—18, 100), 135 (ион в, 71), 123 (20), 121 (135—15, 19), 111 (16), 110 (11), 107 (135—28, 21), соответствует составу  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_8$ . Ацетат VIII. Из 4,8 мг I получили 5,2 мг бесцветных игольчатых кристаллов. Т. пл.  $129\text{—}132^\circ$  ( $\text{CHCl}_3$ —эфир),  $R_f$  0,51 (система 1); 0,16 (система 2).  $M^+$  430 (масс-спектр) соответствует составу  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9$ .

*Соединение II.* Выделено 6,3 мг светло-желтого кристаллического вещества, т. пл.  $172\text{—}175^\circ$  (метанол) (лит.  $179\text{—}180^\circ$  (ацетон—гексан [9],  $183\text{—}185^\circ$  [10]);  $R_f$  0,50 (система 1); 0,32 (система 2). УФ и масс-спектры соответствуют [9].  $M^+$  358 (масс-спектр) соответствует составу  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_7$ .

Таблица 1

Данные спектров ЯМР  $^1\text{H}$  соединений I—XI\*

Соединение	ОН-5	ОН-4'	Н-2' и Н-6'	Н-3' и Н-5'	Н-8	Н-3	$\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{OCO-5}$	$\text{CH}_3\text{OCO-4'}$
I	12,38	—	8,16 дд	7,05 дд	—	—	4,10; 3,95 (2 $\text{OCH}_3$ ); 3,88 (2 $\text{OCH}_3$ )	—	—
II	12,54	—	7,90 дд	7,02 дд	—	6,59	4,12; 3,97; 3,95; 3,89	—	—
III	12,43	9,22	8,07 дд	7,00 дд	—	—	4,08; 3,93 (2 $\text{OCH}_3$ ); 3,88	—	—
IV	12,70	—	7,97 дд	6,97 дд	6,57	—	3,97; 3,87; 3,85	—	—
V	12,63	9,53	7,80 дд	6,98 дд	—	6,54	4,08; 3,94; 3,92	—	—
VI	12,84	9,58	7,78 дд	6,98 дд	6,58	6,54	3,96; 3,89	—	—
VII	—	—	8,12 дд	7,04 дд	—	—	4,08; 4,02; 3,88 (2 $\text{OCH}_3$ ); 3,81	2,48	—
VIII	—	—	8,20 дд	7,30 дд	—	—	4,11; 4,04; 3,92; 3,86	2,49	2,33
IX	—	—	8,10 дд	7,27 дд	6,86	—	3,97; 3,86; 3,82	2,48	2,32
X	—	—	7,93 дд	7,28 дд	—	6,58	4,09; 4,03; 3,89	2,43	2,32
XI	—	—	7,92 дд	7,29 дд	6,99	6,56	4,00; 3,85	2,43	2,33

\* Сигналы являются синглетами, дд — двойной дублет ( $J=9$  и  $1,5$  Гц для всех соединений).

В литературе приведены неполные данные спектров ПМР флавоноидов I [6], II [10], IV [16], VI [16, 17] и ацетатов VIII [6] и X [13].

*Соединение III.* Выделено 342,6 мг ярко-желтых табличатых кристаллов состава  $C_{19}H_{18}O_8$ . Т. пл. 227—228° (CHCl<sub>3</sub>—эфир) (лит. т. пл. 225—226° (метанол) [6], 226° [11]);  $R_f$  0,29 (система 1); 0,61 (система 1, трехкратное хроматографирование); 0,58 (система 3). УФ и масс-спектры соответствуют [11, 12]. Диацетат VIII. Из 44,3 мг соединения III получили КХ (система 2) 48,5 мг бесцветного кристаллического вещества состава  $C_{23}H_{22}O_{10}$ . Т. пл. 125—126° (лит. 126—127° (этилацетат) [6]);  $R_f$  0,48 (система 1); 0,24 (система 2).  $M^+$  458 (масс-спектр).

Таблица 2  
Данные спектров ЯМР <sup>13</sup>C соединений I, III—VII

Атомы углерода	I	III	IV	V	VI
C-2	156,12	155,72	150,90	164,66	158,53
C-3	138,85	137,12	137,0	102,93	102,81
C-4	179,34	178,18	178,52	182,90	182,27
C-5	152,89	151,67	152,26	153,0	152,47
C-6	132,91	131,83	130,06	132,95	132,06
C-7	145,4	143,84	158,57	146,1	164,33
C-8	136,18	134,92	90,61	136,29	80,93
C-9	149,19	147,91	152,26	149,28	152,85
C-10	107,54	106,33	106,07	106,81	105,48
C-1'	122,83	120,16	120,8	121,72	121,33
C-2'	130,28	129,28	130,06	128,17	126,12
C-3'	114,25	114,88	115,67	116,35	115,05
C-4'	161,82	159,59	160,35	161,55	161,33
C-5'	114,25	114,88	115,67	116,35	115,05
C-6'	130,28	129,28	130,06	128,17	126,12
ОСН <sub>3</sub>	62,10	61,04	60,32	62,02	60,20
	61,70	60,62	59,71	61,58	56,23
	61,14	60,01	56,21	60,95	
	60,09	58,90			
	55,45				

*Соединение IV.* Выделено 18 мг светло-желтого кристаллического вещества. Т. пл. 215—216° (бензол—эфир) (лит. 216—217° [21]; 214° [16]);  $R_f$  0,27 (система 1); 0,57 (система 1, трехкратное хроматографирование). УФ и масс-спектры соответствуют [5, 12, 16].  $M^+$  344 (масс-спектр) соответствует составу  $C_{18}H_{16}O_7$ . Диацетат IX. Из 8,1 мг соединения VI получили 9 мг бесцветного кристаллического вещества, т. пл. 152—154° (метанол) (лит. 157—158° [21]);  $R_f$  0,48 (система 1).  $M^+$  428 (масс-спектр) соответствует составу  $C_{22}H_{20}O_9$ .

*Соединение V.* Выделено 112,9 мг ярко-желтых игольчатых кристаллов состава  $C_{18}H_{16}O_7$ . Т. пл. 230—232° (CHCl<sub>3</sub>—метанол), 236—237° (бензол—эфир) (лит. 227—230° (метанол) [13, 14]);  $R_f$  0,26 (система 1); 0,53 система 1, трехкратное хроматографирование); 0,40

(система 3). УФ и масс-спектры соответствуют [5, 14]. Днацетат X. Из 31,7 мг V получили 42,4 мг бесцветного вещества состава  $C_{22}H_{30}O_9$ . Т. пл. 122—124° (лит. 126,5—128,5° [13]);  $R_f$  0,43 (система 1).  $M^+$  428 (масс-спектр).

*Соединение VI*. Выделено 60 мг слегка желтоватого кристаллического вещества состава  $C_{17}H_{14}O_6$ . Т. пл. 257—258° ( $CHCl_3$ —метанол) (лит. 255—257° (этанол) [14, 17]; 258° [16]);  $R_f$  0,19 (система 1); 0,42 (система 1, трехкратное хроматографирование); 0,32 (система 3). УФ и масс-спектры соответствуют [10, 17]. Сравнение с аутентичным образцом (т. пл. пробы смешения, ТСХ, УФ и масс-спектры) подтвердило идентичность VI цирсимаритину.

## DRACOCEPHALUM MULTICAULE ԲՈՒՅՄԻ ՁԼԱՎՈՆՈՒԻԴՆԵՐ: I

Գ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ և Է. ԳԱՉ-ԲԱԻՏ

*Dracocephalum multicaule* Montbr. et Auch. ex Benth. (Lamiaceae) բույսի վերերկրյա մասից առաջին անգամ այդ բույսի համար անըստված են վեց մեթօքսիլացված ֆլավոնոիդներ՝ 5-հիդրօքսի-3,6,7,8,4'-պենտամեթօքսիֆլավոն (4'-O-մեթիլկալիկոպտերին կամ 5-հիդրօքսիաուրանետին), 5-հիդրօքսի-6,7,8,4'-տետրամեթօքսիֆլավոն (գարդենին B կամ դեսմեթիլտանգերետին), 5,4'-դիհիդրօքսի-3,6,7,8-տետրամեթօքսիֆլավոն (կալիկոպտերին կամ թապսին), 5,4'-դիհիդրօքսի-3,6,7-տրիմեթօքսիֆլավոն (պենդուլետին), 5,4'-դիհիդրօքսի-6,7,8-տրիմեթօքսիֆլավոն (քսանթոմիկրոլ) և 5,4'-դիհիդրօքսի-6,7-դիմեթօքսիֆլավոն (ցիրսմարտին), որոնց կառուցվածքը որոշված է ֆլավոնոիդների և նրանց ացետատների ֆիզիկա-քիմիական ուսումնասիրության միջոցով (ՈՒՄ,  $^1H$ ,  $^{13}C$  ՄՄՈՒ սպեկտրոսկոպիայի և մասս-սպեկտրոմետրիայի) տվյալների հիման վրա:

## DRACOCEPHALUM MULTICAULE FLAVONIDS. I

G. B. HOVHANNISSIAN, V. A. MNATSAKIAN and E. GACS-BAITZ

Six methoxylated flavonoids: 5-hydroxy-3,6,7,8,4'-pentamethoxyflavone (4'-O-methylcalycopterin or 5-hydroxyauranetin), 5-hydroxy-6,7,8,4'-tetramethoxyflavone (gardenin B or desmethyltangeretin), 5,4'-dihydroxy-3,6,7,8-tetramethoxyflavone (calycopterin or thapsin); 5,4'-dihydroxy-3,6,7-trimethoxyflavone (penduletin), 5,4'-dihydroxy-6,7,8-trimethoxyflavone (xanthomicrol) and 5,4'-dihydroxy-6,7-dimethoxyflavone (cirsimaritin) have been isolated for the first time from the above the ground part of *Dracocephalum multicaule* Montbr. et Auch. ex Benth. (Lamiaceae). The structure of these flavonoids and of their acetates has been determined by spectral analysis (UV,  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR-spectroscopy and mass-spectroscopy).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Волхонская Т. А., Ханмиңчун В. М., Фролова О. М. — Растительные ресурсы, 1983, т. 19, № 4, с. 455.

2. Деникеева М. Ф., Алмбаева П. К., Гаммерман А. Ф. — Растительные ресурсы, 1967, т. 3, № 1, с. 47.
3. Zhang Zh., Liu Zh., Zhu Y., Li C. — Zhongsaoyao, 1983, v. 14, № 12, p. 538 [С. А., 1984, v. 100, 109201a).
4. Оганесян Э. Т., Симолян А. В., Шинкаренко А. Л. — Использование цианидиновой реакции в анализе флавоноидов. Методические рекомендации Главного управления НИИ и координации научных исследований МЗ РСФСР. Пятигорск, 1976, 23 с.
5. Mabry T. J., Markham K. R., Thomas M. B. — The Systematic Identification of Flavonoids, N.-Y.—Heidelberg—Berlin, Springer Verlag, 1970, 354p.
6. Gupta S. R., Seshadri T. R., Sood G. R. — Phytochemistry, 1973, v. 12, № 10, p. 2539.
7. Sarin P. S., Seshadri T. R. — Tetrah., 1960, v. 8, p. 64.
8. Chaltha B. P., Sastry G. P., Rao P. K. — Tetrah., 1965, v. 21, № 6, p. 1441.
9. Rodriguez B., Panizo F. M. — Anales de Quimica, 1979, v. 75, № 5, p. 431.
10. Patwardhan S. A., Gupta A. S. — Indian J. Chem. Sec. B., 1981, v. 20B, № 7, p. 627.
11. Rodriguez E., Vander Velde G., Mabry T. J., Sankara Subramanian S., Nair A. G. R. — Phytochemistry, 1972, v. 11, № 7, p. 2311.
12. De Pascual T. J., Diaz F., Sanchez F. J., Hernandez J. M., Grande M. — Planta med., 1980, v. 38, № 3, p. 271.
13. Stout G. H., Stout V. F. — Tetrah., 1961, v. 14, № 3—4, p. 296.
14. Adzet T., Martinez-Verges F. — Plant. méd. et phytothér., 1980, v. 14, № 1, p. 8.
15. Goudard M., Favre-Bonvin J., Strelitsky J., Nogradl M., Chopin J. — Phytochemistry, 1979, v.18, № 1, p. 186.
16. Raffauf R. F., Menachery M. D., Le Quesne P. W., Arnold E. V., Clardy J. — J. Org. Chem., 1981, v. 46, № 6, p. 1094.
17. Brieskorn C. H., Blechle W. — Tetrah. Lett., 1969, № 31, p. 2603.
18. Jacman L. M., Sternhell S. — Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Oxford—London—N.-Y., Pergamon Press, 1969, p. 71.
19. Agrawal P. K., Rastogy R. P. — Heterocycles, 1981, v. 16, № 12, p. 2181—2236.
20. Оганесян Г. Б., Мицаканян В. А. — Химия природ. соединений, 1977, № 2, с. 215.
21. Flores S. E., Herran J. — Tetrah., 1958, v. 2, p. 308 [С. А., 1958, v. 52, 18390g).

Армянский химический журнал, т. 42, № 11, стр. 724—728 (1989 г.)

УДК 547.979.733

## НОВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ МЕЗО-ТЕТРА[3-N-(2'-ОКСИЭТИЛ)ПИРИДИЛПОРФИРИНА И ИХ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

В. Н. МАДАКЯН, Р. К. КАЗАРЯН, Ш. М. МАНУКЯН, Т. С. КУРТИКЯН,  
Н. В. КАЗАРЯН, А. С. СТЕПАНЯН, Р. Г. БОРОЯН и М. Б. ОРДЯН

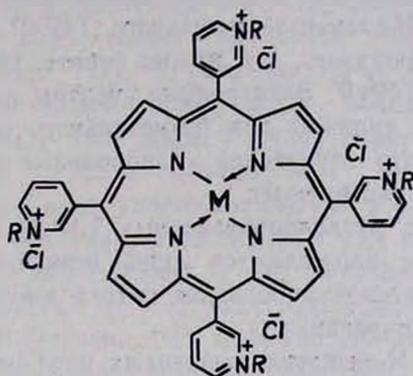
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило 5 X 1988

С целью изучения фармакологической активности мезо-замещенных порфиринов получены новые водорастворимые металлокомплексы мезо-тетра[3-N-(2'-оксиэтил)пиридил]порфирина. Синтезированные соединения обладают заметным гипотензивным эффектом и сопутствующим анальгетическим действием.

Рис. 1, библиограф. ссылки 4.

Разнообразие физиологических функций, которыми обладают природные порфирины, явилось предпосылкой синтеза новых водорастворимых металлокомплексов (Co, Cu, Zn) на основе тетрахлорида мезо-тетра[3-N-(2'-оксиэтил)пиридил]порфина (I) и исследования их фармакологической активности.



R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; I. M = 2H; II. M = Co; III. M = Cu; IV. M = Zn.

Взаимодействием мезо-тетра(3-пиридил)порфина (ТЗРуР) [1] с этиленхлоргидрином в течение 2 ч с количественным выходом получен порфирин I (ход реакции контролировался хроматографически). Соответствующие металлокомплексы II—IV получены обработкой свободного порфина I хлоридами металлов в воде (спектрофотометрический контроль).

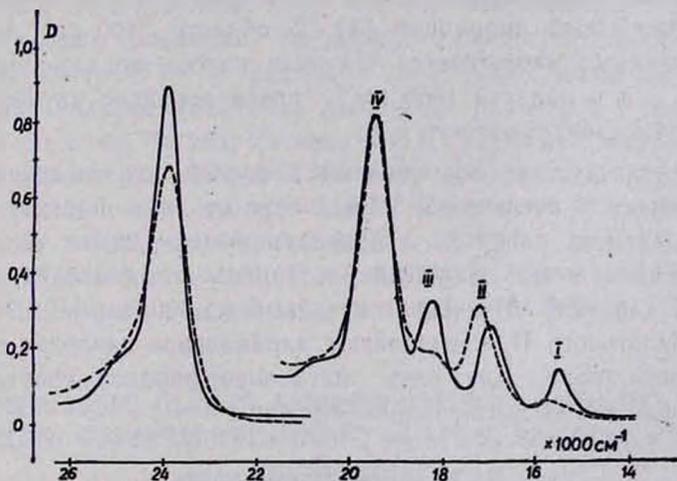


Рис. Электронные спектры поглощения в области 350—700 нм:  
 — ТЗРуР в CHCl<sub>3</sub>, а)  $c = 2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л, б)  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  
 $l = 1$  см; — I в H<sub>2</sub>O, а)  $c = 2,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л, б)  $c = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  
 $l = 1$  см.

В электронных спектрах поглощения при переходе от ТЗРуР к соединению I происходят существенные изменения (рис. 1). Длинноволновые полосы поглощения претерпевают заметный гипсохромный

сдвиг. Спектр ТЗРуР, представляющий типичный этнотип [2] с убывающей интенсивностью полос в видимой области, обозначаемой символической записью [IV, III, II, I], переходит в филлотип [IV, II, III, I]. Согласно имеющимся данным, филлотип обычно наблюдается у порфиринов с некоторой асимметрией системы боковых заместителей, что может иметь место в случае производных ТЗРуР. В случае полученного ранее N-оксиэтилзамещенного Т4РуР [3] таких изменений спектра не наблюдалось, что можно понять, учитывая симметричность производных Т4РуР. Электронные спектры поглощения соединения I тем не менее типичны для безметалльного порфирина и свидетельствуют о том, что внутренние (пиррольные и пирроленниновые) атомы азота не кватернизируются.

При переходе от металлопроизводных ТЗРуР к соответствующим оксиэтилпроизводным наблюдаются лишь незначительные изменения спектра, проявляющиеся в небольшом батохромном сдвиге полос (до 8 нм) и их слабом уширении.

В ИК спектрах N-оксиэтилзамещенных порфиринов по сравнению с исходными порфиринами наблюдаются спектральные изменения, свидетельствующие, с одной стороны, о кватернизации пиридинного азота, а с другой—о наличии оксиэтильной группы. Наиболее ярким спектральным проявлением образования четвертичного атома азота является появление в области  $1620\text{ см}^{-1}$  интенсивной полосы, соответствующей скелетному колебанию пиридинного кольца, располагающемуся в ТЗРуР и его металлокомплексах в области  $1570\text{ см}^{-1}$  и претерпевающему сильный сдвиг в область высоких частот. Такая картина ранее наблюдалась и для солей Т4РуР [3] и описана в литературе для солей пиридиния [4]. В области  $3400\text{ см}^{-1}$  оксиэтильных производных наблюдается широкая полоса поглощения, связанная с  $\nu_{\text{OH}}$ , а в области  $1060\text{ см}^{-1}$ —новая довольно интенсивная полоса, которую следует отнести к  $\nu_{\text{C-O}}$ .

Фармакологические исследования показали, что соединения I—IV при внутривенном введении в зависимости от дозы понижают системное артериальное давление с одновременным резким уменьшением кровоснабжения мозга. Снижение артериального давления имеет необратимый характер. Медный и цинковый комплексы III, IV, в отличие от кобальтового II, увеличивают парциальное давление кислорода артериальной крови. Для всех металлопорфиринов сопутствующим является общий анальгезирующий эффект.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры образцов в области  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$  сняты на спектрофотометре UR-20 в виде таблеток с КВг и суспензии в вазелиновом масле. Электронные спектры в области  $380\text{—}800\text{ нм}$  получены на спектрофотометре «Specord UV-Vis». В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

*Тетрахлорид мезо-тетра[3-N-(2'-оксиэтил)пиридил]порфина (I).* Смесь 5,0 г (0,0081 моля) ТЗРуР и 500 г (6,2 моля) этиленхлор-

гидрина кипятят 2 ч. Раствор упаривают досуха в вакууме, остаток промывают эфиром (500 мл), затем хлороформом (600 мл) и перекристаллизовывают из смеси вода—ацетон, 1:10. Получают 7,2 г (94,7%) соединения I. Найдено, %: С 60,45; Н 5,34; N 11,72; Cl 14,82.  $C_{48}H_{46}N_5O_4Cl$ . Вычислено, %: С 61,28; Н 4,89; N 11,91; Cl 15,11. Электронный спектр в воде,  $\lambda_{max}$ , нм: 418; 515; 548; 580; 636.

*Пентахлорид кобальтового комплекса мезо-тетра[3-N-(2'-оксиэтил)пиридил]порфина (II)*. К раствору 1,0 г (0,001 моля) соединения I в 60 мл дистиллированной воды добавляют раствор 1,0 г (0,0077 моля)  $CoCl_2$  в 5 мл воды. Раствор кипятят 2 ч с одновременной отгонкой воды до 25 мл объема (ход реакции контролируется спектрофотометрически) и упаривают досуха в вакууме. Остаток промывают ацетоном (60 мл), затем эфиром (15 мл) и перекристаллизовывают из смеси вода—этанол, 1:10. Получают 1,0 г (91,0%) соединения II. Найдено, %: С 55,11; Н 4,85; N 10,57; Cl 16,81.  $C_{48}H_{44}N_5O_4Cl_5Co$ . Вычислено, %: С 55,79; Н 4,26; N 10,85; Cl 17,19. Электронный спектр в воде,  $\lambda_{max}$ , нм: 430; 547.

*Тетрахлорид медного комплекса мезо-тетра[3-N-(2'-оксиэтил)пиридил]порфина (III)*. К раствору 1,0 г (0,001 моля) соединения I в 60 мл дистиллированной воды добавляют раствор 1,0 г (0,0074 моля)  $CuCl_2$  в 5 мл воды. Через 5 мин раствор упаривают досуха в вакууме, остаток промывают ацетоном (50 мл), эфиром (35 мл) и перекристаллизовывают из смеси вода—ацетон, 1:10. Получают 1,0 г (93,9%) соединения III. Найдено, %: С 56,83; Н 4,95; N 10,92; Cl 14,65.  $C_{48}H_{44}N_5O_4Cl_4Cu$ . Вычислено, %: С 57,51; Н 4,39; N 11,18; Cl 14,18. Электронный спектр в воде,  $\lambda_{max}$ , нм: 422; 548; 580 нм.

*Тетрахлорид цинкового комплекса мезо-тетра[3-N-(2'-оксиэтил)пиридил]порфина (IV)*. К раствору 1,0 г (0,001 моля) соединения I в 50 мл дистиллированной воды добавляют раствор 2 г (0,0147 моля)  $ZnCl_2$  в 4 мл воды. Раствор кипятят 3 ч и упаривают досуха в вакууме. Остаток промывают эфиром (100 мл), дважды перекристаллизовывают из смеси вода—этанол, 1:10. Получают 1,0 г (93,7%) соединения IV. Найдено, %: С 56,72; Н 4,71; N 10,87; Cl 14,80.  $C_{48}H_{44}N_5O_4Cl_4Zn$ . Вычислено, %: С 57,40; Н 4,38; N 11,16; Cl 14,15. Электронный спектр в воде,  $\lambda_{max}$ , нм: 428, 561, 592 нм.

**ՄԵԶՈ-ՏԵՏՐԱ [3-N-(2'-ՕՔՍԻԷԹԻԼ ՊԻՐԻԴԻԼ)] ՊՈՐՖԻՐԻՆԻ ԵՈՐ  
ԶՐԱԼՈՒԹ ՄԵՏԱՂԱԿՈՄՊԼԵՔՍԵՆԵՐԸ ԵՎ ԵՐԱՆՅ ՅԱՐՄԱԿՈՂՈԳԻԱԿԱՆ  
ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Վ. Ե. ՄԱԿԱՉԱՆ, Ռ. Կ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Շ. Մ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Տ. Ս. ԿՈՐՅԻԿՅԱՆ,  
Ե. Վ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ռ. Գ. ՐՈՌՈՅԱՆ Ե Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ

*Մեզո-տեղակալված պորֆիրինների ֆարմակոլոգիական ակտիվությունը ուսումնասիրելու նպատակով ստացվել են նոր ջրալուծ մեզո-տետրա-[3-N-(2'-օքսիէթիլ)պիրիդիլ]պորֆիրինի մետաղակոմպլեքսները: Մինթեզված միացությունները ցուցաբերում են տեսանելի հիպոտենզիվ ակտիվություն և ուղեկցող անալգետիկ ներգործություն:*

# NEW WATER SOLUBLE METAL COMPLEXES OF MEZO-TETRA [3-N-(2'-OXYETHYL)PYRIDIL]PORPHYRINS AND THEIR PHARMACOLOGICAL ACTIVITY

V. N. MADAKIAN, R. K. KAZARIAN, Sh. M. MANOUKIAN, T. S. KURTIKIAN,  
N. V. KAZARIAN, A. S. STEPANIAN, R. G. BOROYAN and M. B. ORDIAN

New water soluble metal complexes of mezo-tetra[3-N-(2'-oxyethyl)-pyridil]porphyrins have been prepared in order to investigate the pharmacological activity of mezo-substituted porphyrins.

Synthesized compounds show hypotensive and accompanying analgetic activities.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Sugata S., Jamanouchi Sh., Matsushita Y. — Chem. Pharm. Bull., 1977, v. 25, 884.
2. Гуринович Г. П., Савченко А. Н., Соловьев К. Н. — Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, Наука и техника, 1968, с. 170.
3. Мадакян В. Н., Казарян Р. К., Степанян А. С., Куртикян Т. С., Бороян Р. Г., Ордян М. Б. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 386.
4. Gill N. S., Nutall R. H., Scatfe D. F., Sharp D. W. A. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 18, 79.

Армянский химический журнал. т. 42, № 11, стр. 728—735 (1989 г.)

УДК 54+541.49/678.686:536.495

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТРИАЗИНОВОГО РЯДА

М. А. ХАЧАТРЯН, З. А. АКОПЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и Г. М. ПОГОСЯН

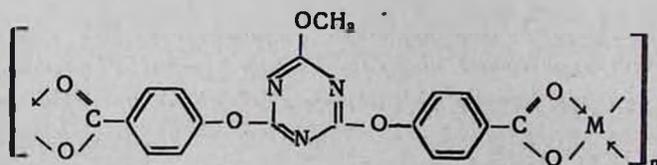
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 6 IX 1988

Осуществлен синтез новых полихелатов триазинового ряда, изучены их свойства, показана возможность применения.

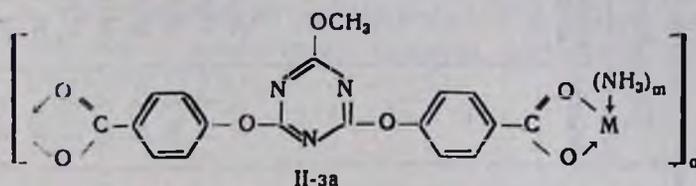
Рис. 1, табл. 4, библи. ссылок 6.

Ранее нами были описаны металламиачные комплексы *симм*-триазиносодержащей монокарбоновой кислоты и теплостойкие эпоксидные клеи, содержащие эти комплексы в качестве отвердителей [1, 2]. В настоящей работе на основе 2-метокси-4,6-бис(4'-карбоксифенокси)-*симм*-триазина (МКФТ) и солей двухвалентных металлов синтезирован ряд новых триазиносодержащих комплексных полимерных солей (полихелатов) строения:



где M=Co (Ia), Mn (Iб), Cd (Iв), Sn (Iг), Ni (Iд), Ba (Iе), Cu (Iж), Zn (Iз).

Поликоординация гладко протекает в водных растворах в присутствии едкого натра при 20—25° и в строго эквимольных количествах исходных компонентов, завершаясь образованием осадков полихелатов I. Обработкой последних избытком водного раствора аммиака с последующим упариванием и высушиванием остатков получен ряд новых аммиачных комплексов полихелатов II строения:



где M — те же, что и у полихелатов I,  $m=1-3$ .

Полученные таким образом полихелаты I и их аммиачные комплексы II — белые или окрашенные порошки, неплавкие и не растворимые в воде и органических растворителях, что не позволило определить мол. массы и значения  $n$ . Их состав и строение подтверждены результатами элементного анализа и титриметрически, а также данными ИК спектров и ДТА.

В ИК спектрах соединений I и II обнаружены поглощения при 1500—1580 и 1360—1380 ( $C=C$ ,  $C=N_{\text{сопр.}}$  и циануратного цикла), 1020—1230 ( $C-O-C$ ) и 820—810  $cm^{-1}$  (деформационные колебания 1,4-дизамещенного бензола). В отличие от исходных МКФТ, в спектрах полихелатов I отсутствуют поглощения валентных колебаний кислотного карбонила, но имеются сильные полосы при 1605—1600 и слабые при 518—660  $cm^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связей  $COO^-$  и  $O-M$  [3, 4]. При этом в спектрах аммиачных комплексов II области поглощения, характерные  $\nu_{COO^-}$ , на 5—15  $cm^{-1}$  сдвинуты в область более низких частот. Кроме того, в спектрах комплексов II появляются поглощения слабой интенсивности, характерные  $\nu_{N-M}$  (405—490  $cm^{-1}$ ), и уширенные сильные полосы, характерные  $\nu_{N-H}$  (3320—3375  $cm^{-1}$ ). Последние находятся в области более низких частот, чем  $\nu_{N-H}$  в несвязанном аммиаке (3420  $cm^{-1}$  [3]), что свидетельствует об участии молекул аммиака в комплексообразовании. Из данных обратного титрования установлено, что в зависимости от природы металла на каждое звено комплекса II приходится от одной до двух координированных молекул  $NH_3$  (табл. 1).

Методом ДТГА установлено, что интенсивная потеря массы полихелатов I на воздухе начинается при 210—260° (табл. 1), а наиболее термостоек полихелат марганца. Началу интенсивной потери массы образцов полихелатов предшествует небольшая (не более 5—6%) область уменьшения массы, затем кривая ТГ выходит на горизонтальное плато, отделяющее указанную область от интенсивной потери массы (рис.). Специальными опытами (длительным нагреванием полихелата кобальта в изотермических условиях при 150°) установлено, что единственным выделяющимся при этом продуктом является

## Полихелаты I и их амниач

Соедине- ние	Цвет	Выход, %	Термостойкость			Найдено, %	
			G <sub>B1</sub>	G <sub>B2</sub>	G <sub>B3</sub>	N	M
Ia	темно-сирен.	45		150	240	9,3	13,1
Iб	белый	44		155	250	9,5	12,5
Iв	белый	78		150	240	8,4	22,8
Iг	светло-лимон.	70		138	220	8,2	23,5
Iд	салатовый	60		130	235	9,6	13,5
Ie	белый	56		145	250	8,3	26,6
Iж	бирюзовый	84		155	210	9,6	14,0
Iз	белый	68		150	225	9,5	14,8
IIa	темно-коричн.	95	175	190	225	14,5	12,5
IIб	коричневый	95	140	175	230	12,5	12,2
IIв	белый	96	—	—	—	13,5	21,5
IIг	светло-желт.	96	155	170	210	10,7	23,1
IIд	светло-зелен.	96	130	150	200	14,6	12,2
IIe	белый	95	135	165	215	10,3	25,6
IIж	серый	96	140	170	235	14,5	13,1
IIз	белый	95	—	—	—	14,7	13,5

Брутто- формула эл. звена	Вычислено, %		NH <sub>3</sub> , 2-моль		т
	N	M	найдено	вычис- лено	
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Co	9,6	13,1	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Mn	9,6	12,6	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Cd	8,5	22,7	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Sn	8,4	23,7	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Ni	9,5	13,3	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Ba	8,1	26,5	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Cu	9,5	14,3	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Zn	9,4	14,6	—	—	—
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Co	14,8	12,4	32,5	34,1	2
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Mn	12,4	12,1	18,5	17,0	1
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cd	13,3	21,3	35,5	34,1	2
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Sn	10,8	22,9	19,1	17,0	1
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Ni	14,8	12,4	37,7	34,1	2
C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> Ba	10,5	25,6	16,1	17,0	1
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Cu	14,6	13,2	36,7	34,1	2
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Zn	14,6	13,6	31,5	34,1	2

вода. Это указывает на то, что полихелаты I содержат воду, по-видимому, в адсорбированном виде. В случае же аммиачных комплексов II началу их интенсивного разложения предшествуют две небольшой интенсивности области потери массы, разделенные двумя горизонтальными плато (рис.). Первая из них (выраженная менее четко), вероятно, связана с потерей воды, а вторая (в области 130—190°)—с потерей координированного аммиака. Причем второй горизонтальный изгиб (рис. А, кр. 3) кривой ТГ соответствует 7% потере массы, что хорошо согласуется с содержанием аммиака, найденным из данных обратного титрования (7,3%).

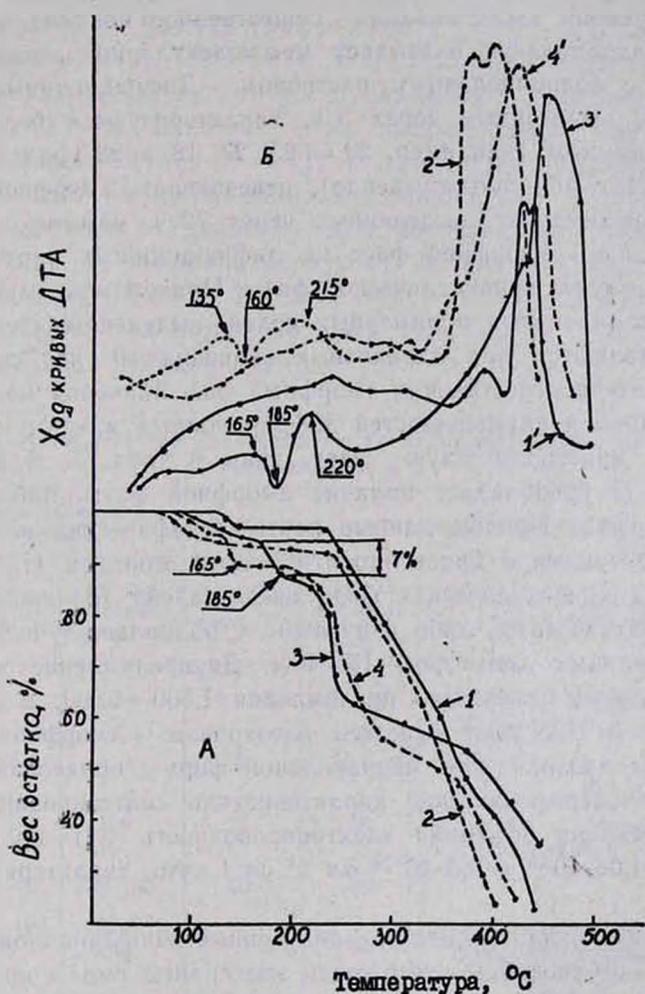


Рис. Кривые ТГ и ДТА (А и Б. соответственно) полихелатов Ie и Id (кр. 1 и 2) и их аммиачных комплексов IIe и IId (кр. 3 и 4).

На кривых ДТА (рис. Б) аммиачных комплексов четко выражены эндотермические эффекты, связанные с потерей координационно-связанного аммиака, отсутствующие в случае полихелатов I. Начало и максимум эндотермических эффектов кривых ДТА совпадают с на-

чалом и концом второй области потери массы кривых ТГ, соответствующих выделению аммиака.

Рентгенографические исследования полученных координационных полимеров проводились на примере полихелатов Iб-ж и их аммиачных комплексов. Оказалось, что формирование кристаллической фазы зависит от способа получения. Так, в полихелатах, выделенных через 3—4 ч после синтеза, обнаружены лишь следы кристаллическости. Дополнительное выдерживание их в растворе без выделения в течение 72 ч приводит к значительному увеличению содержания кристаллической фазы в полимере (табл. 2), которое в случае полихелатов марганца и кадмия достигает 90—100%. По-видимому, с увеличением времени выдерживания существенное влияние на процесс упаковки макромолекул оказывает межмолекулярное взаимодействие полихелата с водно-щелочным раствором. Дифракционные картины полихелатов, выделенных через 3 ч, характеризуются большим широким максимумом (например,  $2\theta = 25, 27, 18$  и  $28$  град для соединений Iж, IIв, IIб, соответственно), отвечающим аморфной фазе. В случае же полимеров, выделенных через 72 ч, помимо максимума, соответствующего аморфной фазе на дифракционных картинах, имеются и максимумы кристаллической фазы. Причем максимумы аморфной фазы комплексных полимерных солей, выделенных через разное время, проявляются при одинаковых значениях  $\theta$ , что свидетельствует об идентичности строения аморфных фаз. Значения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных максимумов, характеризующих кристаллическую фазу, даны в табл. 3. В аммиачных комплексах II преобладает наличие аморфной фазы, либо они полностью аморфны. Причем данные рентгенографических исследований хорошо согласуются с кристаллооптическими данными (табл. 2). Во всех случаях кристаллическая фаза представлена хорошо образованными призматическими, либо округлыми с радиально-лучистым строением кристаллами диаметром 15—45  $\mu$ . Двупреломление таких кристаллов высокое, показатель преломления 1,560—1,660; в случае полимеров Iж и IIж ярко выражен плеохроизм. Аморфная же фаза представлена прозрачными, неправильной формы образованиями. Исследованы электрофизические характеристики синтезированных полихелатов. Удельная объемная электропроводность ( $\rho_v$ ) полихелатов I составляет  $1,08 \cdot 10^{-13} - 9,0 \cdot 10^{-14}$   $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ , что характерно для диэлектриков.

Как и следовало ожидать, полученные координационные полимеры I и II не способны отверждать эпоксидные смолы при обычных (20—30°) температурах, но легко отверждают их при 180—200°. Судя по значениям прочности клеевых соединений Ст.-3 при сдвиге ( $\sigma_{сд}$ ), аммиачные комплексы II как отвердители несколько эффективнее полихелатов I. Из данных табл. 4 видно также, что активность отвердителей зависит от природы лигандообразователя. Наиболее эффективен аммиачный комплекс олова IIг.

Таким образом, показана целесообразность применения синтезированных координационных полимеров в качестве отвердителей эпоксидных клеев конструкционного назначения.

### Экспериментальная часть

ИК спектры соединений I и II сняты на спектрофотометре UR-20 в таблетках КВг. ДТГА комплексов проводили на приборе МОМ-102 нагреванием навесок на воздухе от 20 до 500° (5°/мин). Количество связанных молекул аммиака в комплексах II (из расчета на элементарное звено) определяли из данных обратного титрования, проведенного согласно [5], с использованием в качестве контроля навески полихелатов I. Рентгенографическое изучение образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного неотфильтрованного излучения, при точности измерения углов дифракционных максимумов 0,2 мм; наиболее четко дифракционная картина проявляется в интервале углов  $2\theta = 11-41$  град. Кристаллооптическое изучение проведено на поляризационном микроскопе МИН-8 в иммерсионных жидкостях. Удельную электропроводность запрессованных под давлением 14—15 МПа образцов полихелатов определяли при помощи омметра Щ-34 с использованием пасты из амальгамы серебра в качестве электропроводящей подложки. Синтез исходной МКФТ проводили согласно методу [6].

Таблица 2

Результаты рентгенографического и кристаллооптического изучения комплексов I и II

Соединение	Рентгенографические данные		Кристаллооптические данные		
	аморфная фаза, %	кристаллическая фаза, %	аморфная фаза, %	кристаллическая фаза, %	Внешний вид кристаллов и показатель преломления
Iб	0	100	5—10	90—95	округлые с радиально-лучистым строением $N_{ср.} = 1,55$
IIб	100	0	95	5	$N_{ср.} = 1,55$
Iв	0	100	10	90	округлые с радиально-лучистым строением $N_{ср.} = 1,60$
IIв	40—45	55—60	40	60	.
Iж*	95—100	0—5	—	—	призматические кристаллы с выраженным плеохроизмом $N_{ср.} = 1,61$
IIж	55	45	50	50	
IIж	80	20	85—90	10—15	$N_{ср.} = 1,61$

Iж\* — полихелат, полученный и выделенный за 3 ч при 20°

Поли[4'-(2-метокси-1,3,5-триазинил-4,6-диоксифенилкарбоксилат)-кадмия] (Iв). К раствору 4,8 г (0,12 моля) едкого натра в 80 мл воды прибавляли 25 г (0,06 моля) МКФТ и нагревали смесь на во-

дяной бане до полной гомогенизации. Охлаждали реакционную смесь до 20°, при перемешивании прибавляли 16,52 г (0,06 моля)  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в 20 мл воды и выдерживали при этой температуре 4 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали при 80° до постоянной массы. Получено 25,1 г (77,95%) соединения Iв. Остальные полихелаты I синтезированы в аналогичных условиях, их выходы и некоторые свойства представлены в табл. 1.

Таблица 3  
Межплоскостные расстояния ( $d/n$ ) и интенсивности дифракционных максимумов ( $J$ ) кристаллических фаз

Iж		Iв		IIв		Iб	
$d/n$	$J$	$d/n$	$J$	$d/n$	$J$	$d/n$	$J$
5,7	6	7,9	7	4,19	2	7,8	6
5,4	5	6,4	2	3,79	7	6,3	1
4,7	1	5,9	1	3,27	3	5,8	7
4,1	3	5,6	1	2,95	10	5,1	2
3,68	10	5,4	6	2,74	1	4,5	2
3,51	6	5,1	7	2,47	4	4,1	3
3,30	4	4,2	1	8,29	1	3,90	6
3,21	3	3,99	2	2,25	1	3,68	10
3,15	3	3,63	10	2,07	3	3,52	3
		3,23	1	2,03	2	3,19	3
		3,16	2	1,90	2	3,00	2
		2,85	2	1,82	4	2,89	3
		2,80	1	1,58	2	2,82	3
		2,64	1	1,50	2	2,59	2
				1,43	1	2,53	1

Таблица 4  
Прочности клеевых соединений стали-3 на основе композиций ЭД-20: триазинсодержащей. отвердитель = 100:10; режим отверждения 4 ч при 195°

Отвердитель	$\sigma$ сд., МПа	Отвердитель	$\sigma$ сд., МПа
Ia	6,8	IIa	23,1
Iб	21,0	IIб	28,3
Iв	12,3	IIв	24,0
Iг	27,9	IIг	31,2
Iд	3,0	IIд	15,8
Ie	5,5	IIe	16,7
Iж	21,8	IIж	27,6
Iз	17,4	IIз	27,7

Поли[4'-(2-метокси-1,3,5-триазинил-4,6-диоксифенилкарбоксилат)-моноамина кадмия] (IIв). К 5 г (0,01 моля) соединения Iв прибавляли 20 мл 10% водного аммиака (0,11 моля) и перемешивали до полного растворения. Реакционную смесь выдерживали при 20° 4 ч, затем высушивали остаток до постоянной массы при 60—65°. Получили 5,1 г (95,0%) соединения IIв—белый порошок, разлагающийся при 130°. После высушивания вещество не растворяется в растворителях, разлагается в растворах минеральных кислот и щелочей.

Остальные соединения II синтезированы в аналогичных условиях, их выходы и некоторые свойства представлены в табл. 1 и 2. Исходные клеевые композиции готовили путем тщательного перемешивания навесок мелкоизмельченных отвердителей с эпоксиолигомером. В качестве последнего использовали эпоксидную смолу ЭД-20. Подготовку пластин Ст.-3 к склеиванию, процесс склеивания и определение  $\sigma_{ск}$  проводили аналогично [2].

**ՏՐԻԱԶԻՆԱՑԻՆ ՇԱՐՔԻ ԿՈՈՐԴԻՆԱՑԻՈՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ  
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Մ. Հ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ, Զ. Հ. ՀԱԿՈՅԱՆ, Վ. Ն. ՀԱՊԼԻՇՆԻ Լ Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

*Իրականացված է տրիազինային շարքի նոր պոլիխելատների սինթեզը՝ Ուսումնասիրված են նրանց հատկությունները և կիրառման հնարավորությունները:*

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF COORDINATION  
POLYMERS OF TRIAZINE SERIES**

M. H. KHACHATRIAN, Z. H. HAKOPIAN, V. N. ZAPLISHNI  
and G. M. POGHOSSIAN

The new polychelates of triazine series have been prepared, their properties as well as usability have been studied.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Хачатрян М. А., Аташян С. М., Заплишный В. Н., Погосян Г. М. — Коорд. химия, 1985, т. 11, № 8, с. 1050.
2. Погосян Г. М., Заплишный В. Н., Хачатрян С. М., Аташян С. М. — ЖПХ, 1986, т. 59, № 3, с. 638.
3. Накамото К. — ИК спектры неорганических и координационных соединений. М., Мир, с. 124.
4. Беллами Л. — Новые данные по ИК спектрам молекул. М., Мир, 1971.
5. Климова В. А. — Основные микрометоды анализа органических соединений. М., Химия, 1975.
6. Погосян Г. М., Асатуриян И. А., Заплишный В. Н. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 11, с. 963.

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-МЕТИЛ-5-ВИНИЛ- И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ С АКРИЛОНИТРИЛОМ

В. Г. ХАРАТЯН, Н. Ш. МАИЛЯН, Р. С. АСАТРЯН, М. Ц. ГАСПАРЯН,  
Ф. С. КИНОЯН, Г. В. АСРАТЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 IX 1988

Исследованы закономерности радикальной сополимеризации 1-метил-5-винилтетразола и его структурного изомера 2-метил-5-винилтетразола с акрилонитрилом. Определены константы сополимеризации, параметры Алфрея-Прайса, а также проведены теоретические расчеты в рамках метода ССП МО ЛКАО в полуэлектронном приближении ППДП/2. Показано, что имеет место симбатность между значениями  $\Delta E_p$  и  $\Delta I/r_2$ .

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Ранее было показано [1], что при сополимеризации с хлоропреном (ХП) присоединение радикала ХП-носителя цепи к 1-метил-5-винилтетразолу (1-МВТ) протекает значительно активнее, чем к 2-метил-5-винилтетразолу (2-МВТ). Подобное явление находится в согласии с выводом, основанным на расчетах электронной структуры винилтетразольных мономеров [2], о том, что плотность электронов на винильной связи претерпевает существенное изменение при перемещении метильной группы из положения 1 в положение 2 тетразольного кольца.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей сополимеризации указанных изомерных винилтетразолов с акрилонитрилом (АН).

Наряду с экспериментальной оценкой реакционной способности 1- и 2-МВТ проведены теоретические расчеты в рамках метода ССП МО ЛКАО в полуэлектронном приближении ППДП/2.

### Экспериментальная часть

1-МВТ и 2-МВТ получены по методике [3], очищены многократной перегонкой в вакууме. Чистоту мономеров контролировали методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД. Константы очищенных мономеров приведены в работе [1]. АН и растворители очищали стандартными методами.

Сополимеризацию осуществляли в запаянных стеклянных ампулах при 333 К в ДМФА в присутствии ДАК (0,5 вес% от суммы мономеров), суммарная концентрация мономеров 5 моль/л. Реакционную смесь в ампулах многократно вакуумировали и под давлением азота размораживали. Давление азота в ампулах перед запаиванием составляло 266 Н/м<sup>2</sup>. Процесс полимеризации прерывали при превращении не более 15%. Сополимеры выделяли и очищали двук-

ратным пересажением в метаноле из раствора в ДМФА. ИК спектры сняты в виде пленок на приборе UR-20 и сопоставлены со спектрами ПАН и синтезированных нами гомополимеров на основе 1- и 2-МВТ. Турбидиметрическое титрование осуществляли на приборе ФЕТ-1 с применением растворителя ДМФА и осадителя метанол—вода (80:20). Вязкость сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббеллоде в ДМФА при 293 К. Состав сополимеров определяли с помощью ИК спектроскопии. Спектры растворов сополимеров в ДМСО снимали на спектрофотометре «SPECORD-751». Калибровочные кривые  $D/d = f(c)$  ( $d$ —толщина кюветы, см,  $c$ —концентрация соответствующего гомополимера, моль/л) получали для растворов поли-1-МВТ и ПАН при характеристических поглощениях 1520 и 2245  $см^{-1}$ , соответственно. Разработанная методика проверена на искусственных смесях гомополимеров в ДМСО. Состав сополимеров оценивали, определяя содержание 1-МВТ или АН в навеске растворяемого образца (50 г/л) по оптическим плотностям раствора, используя калибровочные зависимости. Для сополимера 1-МВТ-АН состав определяли по поглощению звеньев как 1-МВТ, так и АН (они практически совпадают) (рис. 2, кр. 1 и 1'), для сополимера 2-МВТ-АН по поглощению звеньев АН, т. к. базовая линия поглощения 2-МВТ в области 1495  $см^{-1}$  перекрывается полосой поглощения растворителя. Константы сополимеризации  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  находили по методу Файнемана-Росса [4]. Экспериментальные данные обрабатывали на ЭВМ с помощью метода наименьших квадратов.

### Обсуждение результатов

При сополимеризации 1-МВТ с АН образуется хрупкий продукт белого цвета, а сополимер 2-МВТ-АН—стеклообразный, жесткий и прозрачный. По данным ИК спектров, сополимеры содержат звенья обоих мономеров (полосы поглощения тетразольного кольца при 1070, 1260, 1525  $см^{-1}$ , 2-МВТ при 1045, 1255, 1490  $см^{-1}$  и полоса поглощения  $C \equiv N$  группы при 2235  $см^{-1}$ ). Нетрудно заметить, что в сополимерах наблюдается смещение характеристических полос на 5—10  $см^{-1}$  по сравнению с поглощениями соответствующих гомополимеров. Образование сополимеров подтверждается также результатами турбидиметрического титрования. Как видно из рис. 1, сополимер 1-МВТ-АН осаждается при меньшей объемной доле осадителя, что, по-видимому, связано с большей гидрофобностью 1-МВТ. Полученные сополимеры, согласно данным ( $\eta$ ) (табл. 1), имеют высокие ММ, с увеличением содержания АН наблюдается незначительное уменьшение ( $\eta$ ). Из данных табл. 1 видно, что при сополимеризации с АН более активным является 1-МВТ. Вид кривых состава сополимера 1-МВТ—АН (рис. 2) указывает, что в обоих случаях наблюдается образование сополимера азеотропного состава из исходной смеси, содержащей 0,85 мол. доли 1-МВТ и 0,45 мол. доли 2-МВТ. Константы сополимеризации 1-МВТ, по сравнению с 2-МВТ (табл. 2), подтверждают повышенную реакционную способность 1-МВТ. Отметим, что произве-

дение  $r_1 \cdot r_2 \ll 1$ , что, по-видимому, свидетельствует о склонности со-  
мономеров к чередованию в макромолекулярной цепи.

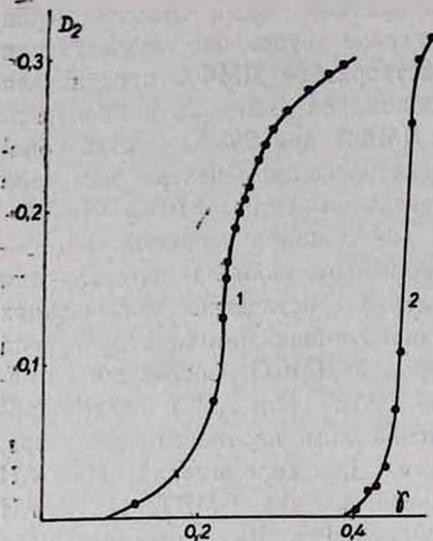


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования сополимеров 1-МВТ—АН (1), 2-МВТ—АН (2), содержащие 0,68 и 0,45 мол. долей 1-МВТ и 2-МВТ, соответственно.

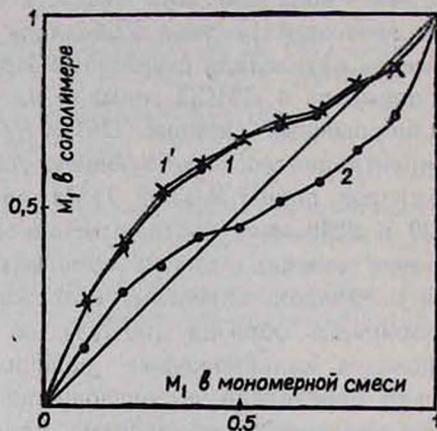


Рис. 2. Зависимость состава сополимеров 1-МВТ ( $M_1$ ) с АН (1, 1') и 2-МВТ ( $M_1$ ) с АН (2) от состава исходной мономерной смеси.

Для объяснения относительной реакционной способности виниловых мономеров (в том числе, гетероциклических) в радикальной сополимеризации в работе [5] с помощью  $\pi$ -приближения Хюккеля проведены расчеты энергии локализации электрона на  $\beta$ -углеродном атоме винильной связи мономера ( $L_\beta$ ), и показано наличие антибатности между  $L_\beta$  и активностью мономера в реакциях с полимерным радикалом ( $1/r_2$ ). С другой стороны, реакционную способность мономера к полимерному радикалу в рамках метода ССП/МО ЛК-АО в полуэлектронном приближении ППДП/2 можно охарактеризовать величиной  $\Delta E = E_R - E_M$ , где  $E_R$  и  $E_M$  — полные энергии радикала и мономера, соответственно [6]. Исходя из того, что при полимеризации винилтетразолов присоединение радикала протекает через  $\beta$ -углеродный атом винильной группы, нами были выполнены аналогичные работе [6] расчеты величины  $\Delta E_\beta$  для 1- и 2-МВТ. Связь величин  $\Delta E_\beta$  и  $L_\beta$  можно представить следующим выражением:  $\Delta E_\beta = \Delta E_\sigma - L_\beta$ , где  $\Delta E_\sigma$  — изменение электронной энергии, связанное с образованием новой  $\sigma$ -связи. В приближении, использованном в работе [5], величина  $\Delta E_\sigma$  считается постоянной в ряду виниловых мономеров. Рассчитанные значения  $\Delta E_\beta$  и величины  $1/r_2$  для 1- и 2-МВТ приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что между значениями  $\Delta E_\beta$  и активностью присоединения данного мономера к полимерному радикалу с АН концевым звеном, характеризующейся величиной  $1/r_2$ , наблюдается симбатность: чем выше значение  $\Delta E_\beta$ , тем более активен мономер в реакции присоединения к полимерному радикалу.

Полученные данные еще раз подтверждают существенное влияние положения метильного заместителя в гетероцикле на относительную реакционную способность изомерных винилтетразолов.

Таблица 1

Сополимеризация 1-МВТ ( $M_1$ ) и 2-МВТ ( $M_2$ ) с АН

Содержание 1-МВТ в исходной смеси ( $M_1$ ), мол. доли	Выход, %	Содержание звеньев 1-МВТ в сополимере, мол. доли		$[\eta]$ , дл/г, в ДМФА	Содержание 2-МВТ в исходной смеси ( $M_2$ ), мол. доли	Выход, %	Содержание звеньев 2-МВТ в сополимере по АН, мол. доли	$[\eta]$ , дл/г, в ДМФА
		по 1-МВТ	по АН					
0,10	13,15	0,27	0,27	1,30	0,10	6,71	0,14	—
0,20	11,09	0,40	0,41	1,35	0,20	15,17	0,29	1,61
0,30	4,88	0,53	0,55	1,36	0,30	6,77	0,35	1,62
0,40	3,40	0,60	0,62	1,41	0,40	7,60	0,44	1,72
0,50	6,21	0,68	0,68	1,75	0,50	15,16	0,45	1,76
0,60	7,05	0,71	0,72	1,79	0,60	6,03	0,52	1,92
0,70	15,35	0,74	0,75	2,00	0,70	4,23	0,58	1,96
0,80	13,76	0,82	0,83	2,02	0,80	6,02	0,66	2,20
0,90	8,67	0,87	0,87	2,00	0,90	2,88	0,74	—

Таблица 2

Константы относительной активности, значения энергии  $\Delta E_\beta$  и параметры Алфрея—Прайса изомерных винилтетразолов

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$\Delta E_\beta$	$e$	$Q^*$	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$
1-МВТ	АН	$0,99 \pm 0,04$	$0,068 \pm 0,05$	0,712	-0,44	1,23	14,7	0,067
2-МВТ	АН	$0,22 \pm 0,007$	$0,37 \pm 0,07$	0,708	-0,36	0,24	2,7	0,081

\* Значения  $Q$  и  $e$  для АН взяты из [7] и равны 0,60 и 1,20, соответственно.

### 1- ԵՎ 2-ՄԵԹԻԼ-5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԵՏ

Վ. Հ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ, Ե. Շ. ՄԱՑԻՆՅԱՆ, Ռ. Ս. ԱՍԱՐՅԱՆ, Մ. Մ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ,  
Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Է. Գ. ԳԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված են 1-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (1-ՄՎՏ) և նրա կառուցվածքային իզոմեր 2-մեթիլ-5-վինիլտետրազոլի (2-ՄՎՏ) ակրիլոնիտրիլի հետ ուղղակալային համապոլիմերման օրինաչափությունները:

Ցայնեման-Ռոսսի մեթոդով որոշված են համապոլիմերման  $r_1$  և  $r_2$  հաստատունները և նրանց հիման վրա Ալֆրեյ-Պրայսի պարամետրերը:

1-ՄՎՏ և 2-ՄՎՏ ռեակցիոնունակության փորձնական գնահատմանը զուգահեռ կատարված են տեսական հաշվարկներ SCF MO LCAO մեթոդի սահմաններում կիսաէլեկտրոնային CNPO/2 մոտավորությամբ:  $\Delta E_\beta$  և  $1/r_2$  արժեքների միջև գոյություն ունի սիմբատություն:

# COPOLYMERIZATION OF 1- AND 2-METHYL-5-VINYLTETRAZOLES WITH ACRYLONITRILE

V. H. KHARATIAN, N. Sh. MAILIAN, R. S. ASATRIAN, M. Ts. GASPARIAN,  
F. S. KINOYAN, G. V. HASRATIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

The regularities of copolymerization of 1-methyl-5-vinyltetrazole (1-MVT) and its structural isomer 2-methyl-5-vinyltetrazole (2-MVT) with acrylonitrile (AN) have been studied. Copolymerization constants  $r_1$  and  $r_2$  have been determined by Finemann--Ross method:  $r_1 = 0,99 \pm 0,04$ ,  $r_2 = 0,068 \pm 0,05$  for 1-MVT--AN couple and  $r_1 = 0,22 \pm 0,07$ ,  $r_2 = 0,37 \pm 0,07$  for 2-MVT--AN couple. Alfrey-Price parameters have been estimated, as well. Besides that experimental estimation of the reactivity of 1-MVT and 2-MVT the theoretical calculation using SCF MO L CAO semiempirical method has been carried out. The correlation between  $\Delta E_p$  and  $1/r_2$  values has been shown.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Асратян Г. В., Симонян Л. Х., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 491.
2. Харатян В. Г., Гавалян В. Б., Маилян Н. Ш., Асратян Г. В., Бубель О. Н., Рахманько Е. М., Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 12, с. 751.
3. Ненгу Р. А. — Pat. 3351627 (USA) — РЖХим, 1969, 23Н231П.
4. Финетан М., Росс С. Д. — J. Polym. Sci., 1950, v. 5, № 2, p. 259.
5. Андреева Л. И., Барановский В. Ю., Кабанов В. А. — Вестник МГУ, Химия, 1986, № 4, с. 417.
6. Асатрян Р. С., Абронин И. А. — Вестник МГУ, Химия, 1980, № 6, с. 584.
7. Хем Д. — Сополимеризация. М., Химия, 1971, с. 603.