

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.64 : 542.952

**МОДИФИКАЦИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ПОРФИРИН- И МЕТАЛЛОПОРФИРИНСОДЕР-
ЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ**

Г. Г. БАЛАЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, А. Г. БАЛЕКАЕВ и Л. Э. ТКАЧЕНКО

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (374-10)285291, E-mail: balg@arminco.com

Поступило 30 III 2009

Осуществлена модификация силикагеля полиакрилоилхлоридом с целью дальнейшей функционализации хелатообразующими порфиринсодержащими группами. Изучены радикальная полимеризация акрилоилхлорида на силикагеле и дальнейшие реакции иммобилизованного полиакрилоилхлорида с нуклеофильными реагентами: анилином, метанолом и мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирин тетрахлоридом. Исследована модификация силикагеля полимеризацией многофункциональных мономеров акрилатного типа, полученных реакцией мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина и его металлокомплексов с Cu^{2+} и Zn^{2+} с акрилоилхлоридом. Впервые осуществлены полимеризация порфиринов в присутствии йода и модификация силикагеля полученными полимерами. На основании данных ИК- и ЭПР-спектров показано, что полученные полимерные комплексы с йодом имеют полисопряженную структуру. Полученные композитные сорбенты тестированы на задержку ионов меди.

Рис. 2, библ. ссылок 13.

Порфирины и металлопорфирины содержат сопряженную систему π -связей, благодаря чему, обладая фоточувствительностью и электронной проводимостью, они являются перспективными материалами для оптоэлектроники. Однако в последние годы возрос интерес к порфиринам как потенциальным материалам для разделения нуклеиновых кислот в биохроматографии [1-3]. Так как порфирины – относительно дорогостоящие соединения, практическое их применение в хроматографии возможно в виде фиксированной с подложкой (неорганической или полимерной) фазой.

Известно, что молекулы порфиринов имеют плоскую структуру и обычно ассоциированы вследствие образования водородных связей. Фиксация порфирина на поверхности подложки, в частности силикагеля, вероятно, происходит за счет образования многоцентровых водородных связей между молекулами порфирина и силанольными группами, и поэтому наиболее прочно связанными с подложкой оказываются молекулы порфиринов, находящиеся в мономолекулярном слое. При отмывке сорбента имеет место вымывание неассоциированных или слабо ассоциированных с поверхностью силикагеля молекул порфиринов. По этой причине получение композитов, включающих неорганическую подложку и полипорфириновые молекулы, прочно связанные с подложкой через ковалентные связи или физадсорбцией, представляется интересной и актуальной задачей.

Известно, что порфирины и металлопорфирины – ароматические структуры, и их полимеризация представляет собой сложную задачу. В литературе известны немногочисленные примеры получения полимеров порфирина, например, электрохимической полимеризацией тетра(2-аминофенил)порфирина [4], фотополимеризацией металлопорфиринов типа М-тетракис(х-аминофенил)порфирина, где х=2, 3 или 4, М= Zn(II) или Ni(II), протекающей по катион-радикальному механизму [5], или получение координационного полимера, содержащего ~80 элементарных звеньев бис(имидазолпорфирина), связанных друг с другом через цинк-имидазол координационные связи [6].

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза порфирин- и металлопорфиринсодержащих полимеров и создание композитных сорбентов модификацией силикагеля полученными полимерами.

Экспериментальная часть

Мезо-тетра(4-пиридил)порфирин, мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил) порфирин тетрахлорид, мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина тетрахлорид и металлокомплексы порфиринов с Cu^{2+} и Zn^{2+} были синтезированы по методике [7,8]*. Использовали свежеперегнанный акрилоилхлорид фирмы Aldrich. Очистку и получение безводных ДМФ, диоксана и метанола проводили по известным методикам [9]. Полимеризацию акрилоилхлорида проводили в сухом диоксане в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН) по методике, описанной в [10]. Раствор полиакрилоилхлорида в диоксане использовали без выделения полимера во избежание гидролиза полиакрилоилхлорида на воздухе. Использовали силикагель со средним размером частиц 100-160 μm , с удельным объемом пор по бензолу 0.92 cm^3/g и удельной поверхностью ~70 m^2/g . Задержку ионов меди композитными сорбентами определяли по методике, описанной нами ранее [11]. ИК-спектры снимали на спектрометре "FTIR Avatar Nicolet", спектры ЭПР – на "E-3 Varian". Эталон служил дифенилпикрил-гидразил.

Нанесение полиакрилоилхлорида на силикагель. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 10 г силикагеля и 100 мл сухого диоксана и добавляли раствор ~2 г полиакрилоилхлорида ($[\eta]=0.21$ дл/г, хлороформ, 30°C) в 3 мл диоксана. Смесь перемешивали при 80°C в течение 5 ч. Затем содержимое колбы переносили в роторный испаритель и испаряли диоксан в вакууме 200 мм рт ст при температуре водяной бани 60-70°C. Полученный композит во избежание гидролиза хранили в эксикаторе над хлористым кальцием.

Полимеризация акрилоилхлорида на силикагеле. 2 г силикагеля помещали в раствор 12 мл диоксана, содержащий 1.5 мл акрилоилхлорида и 0.0083 г АИБН, нагревали в колбе с обратным холодильником в атмосфере инертного газа (аргона) при 70-80°C в течение 8 ч. Затем раствор диоксана сливали, модифицированный силикагель быстро промывали (2(10 мл) сухим петролейным эфиром и сушили в вакууме при 50°C/10 мм рт ст.

Модификация силикагеля реакцией иммобилизованного на подложке полиакрилоилхлорида с нуклеофильными реагентами. В раствор сухого ДМФ с 2 г силикагеля с иммобилизованным полиакрилоилхлоридом, полученным по одной из вышеописанных методик, прибавляли 0.065 г мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина тетрахлорида или 5 мл перегнанного анилина/метанола и 1.5 мл триэтиламина (в случае анилина). Смесь выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. По истечении этого времени модифицированный силикагель отфильтровывали, отмывали выдержкой 24 ч в метаноле, затем отмывали дистиллированной водой, этанолом и сушили в сушильном шкафу при 100°C до постоянного веса.

Модификация силикагеля полимеризацией мономеров акрилатного типа, содержащих порфириновый и металлопорфириновый циклы. В колбу Эрленмейера, снабженную обратным холодильником, помещали 60 мл сухого ДМФ и при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 0.150 г мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина тетрахлорида или его металлокомплекс с Cu^{2+} или Zn^{2+} , 3.0 мл акрилоилхлорида и перемешивали в течение 5 ч при 30-40°C. Затем реакцию смесь перенесли в круглодонную колбу, отгоняли непрореагировавший акрилоилхлорид в вакууме 200 мм рт ст при 40°C.

5 г силикагеля помещали в 50 мл полученной смеси, добавляли 0.1 г перекиси бензоила (ПБ) и нагревали в колбе с обратным холодильником при 80-100°C в течение 7 ч. Модифицированный силикагель отфильтровывали и нагревали в термошкафу при 180-190°C в течение 10 ч и затем отмывали спиртом, ДМФ, спиртом, дистиллированной водой и снова спиртом. Полученный сорбент сушили в сушильном шкафу при 100°C до постоянного веса.

Полимеризация мезо-тетра(4-пиридил)порфирина. 0.065 г мезо-тетра(4-пиридил)порфирина и 0.65 г йода растворили при перемешивании на магнитной мешалке в 50 мл метанола. Затем реакцию смесь перенесли в фарфоровую чашку и на во-

дяной бане выпаривали метанол, затем возгоняли избыток йода. После этого остаток нагревали в термощкафу при 180°C в течение 12 ч. Затем отмывали этанолом (2x20 мл) и сушили при 100°C до постоянного веса. Полимер получен в виде порошка черного цвета.

Полимеризация мезо-тетра(4-пиридил)порфирина на силикагеле. 0.065 г мезо-тетра(4-пиридил)порфирина и 0.60 г йода растворили при перемешивании на магнитной мешалке в 100 мл метанола. Затем реакционную смесь перенесли в фарфоровую чашку и поместили в раствор 2 г силикагеля. На водяной бане выпаривали метанол, затем возгоняли избыток йода. После этого модифицированный силикагель нагревали в термощкафу при 100-110°C 2 ч при 120-180°C в течение 2 ч и при 180-190°C в течение 15 ч, отмывали горячим спиртом, дистиллированной водой и снова спиртом. Полученный сорбент сушили в термощкафу при 100°C до постоянного веса.

Полимеризация мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина. 0.120 г мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина и 1.350 г йода растворили при перемешивании на магнитной мешалке в 120 мл метанола. Затем 30 мл реакционной смеси перенесли в фарфоровую чашку, и на водяной бане выпаривали метанол, затем возгоняли избыток йода. После этого остаток нагревали в термощкафу при 160-200°C в течение 10 ч. Затем отмывали этанолом (2x20 мл) и сушили при 100°C до постоянного веса. Полимер получен в виде порошка черного цвета.

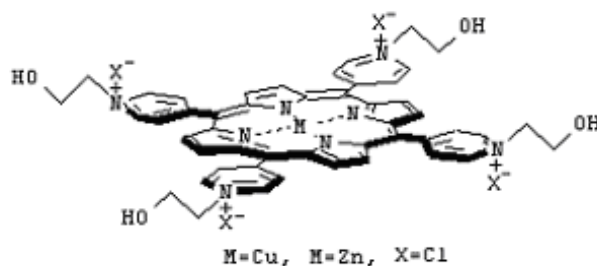
Полимеризация мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина на силикагеле. В остаток реакционной смеси из предыдущего опыта (90 мл) помещали 2 г силикагеля и на водяной бане выпаривали метанол, затем возгоняли избыток йода. После этого модифицированный силикагель нагревали в термощкафу при 180-190°C в течение 12 ч, отмывали горячим спиртом, дистиллированной водой и снова спиртом. Полученный сорбент сушили в термощкафу при 100°C до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

Для получения силикагелей, содержащих иммобилизованные полипорфириновые молекулы, нами выбраны три направления: (1) получение порфирин- и металлопорфиринсодержащих многофункциональных полимеризационноспособных мономеров, содержащих акрилатные группы; (2) нанесение поли(акрилоилхлорида) на поверхность силикагеля или полимеризация мономерного акрилоилхлорида на поверхности силикагеля и дальнейшая реакция полимера, иммобилизованного на поверхности матрицы, с гидроксилсодержащими порфиринами по механизму нуклеофильного замещения; (3) полимеризация порфиринов на поверхности силикагеля в присутствии йода с образованием полимерных комплексов с переносом заряда с га-логеном.

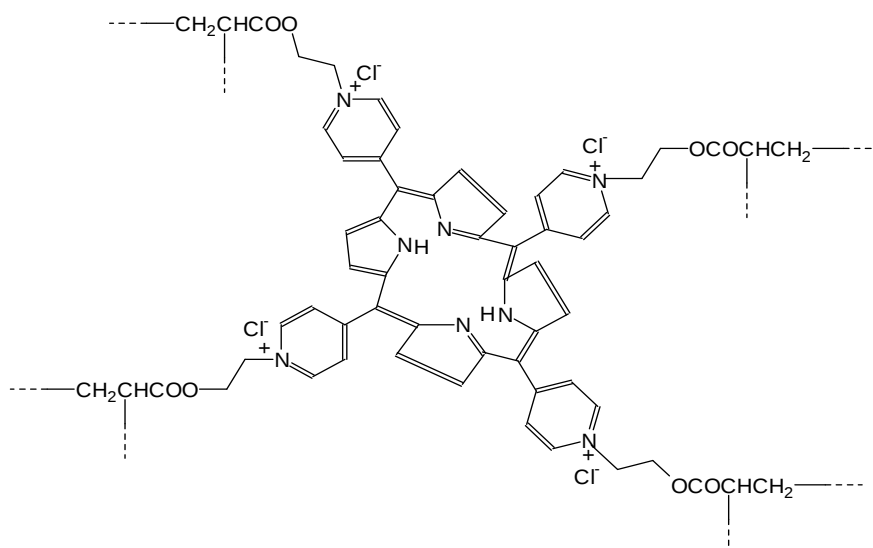
В работе использовали мезо-тетра(4-пиридил)-, мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)-, мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфины и металлокомплексы порфиринов с Cu^{2+} и Zn^{2+} .

С целью получения полимеризационноспособных многофункциональных мономеров акрилатного типа, содержащих порфириновый и металлопорфириновые циклы, и дальнейшей модификации силикагеля полимерами на их основе, проведены реакции акрилоилхлорида в среде сухого ДМФ с мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирином тетрахлоридом и его металлокомплексами (структура приведена ниже), являющимися нуклеофильными реагентами.



Затем в полученный раствор добавляли инициатор полимеризации –перекись бензоила, и при 80-100°C проводили полимеризацию образовавшегося акрилатного производного порфирина. Аналогичным образом проводили полимеризацию полученного акрилатного производного порфирина на силикагеле. По окончании полимеризации полученный композит подвергали термообработке при 180-190°C для дальнейшей полимеризации и сушки от растворителя, а затем отмывали последовательно этанолом, ДМФ, этанолом, дистиллированной водой, снова этанолом и окончательно сушили при 100°C до постоянного веса. В ИК-спектре полимера присутствуют сильная полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ связи сложноэфирной группы в области 1720 см^{-1} , полоса поглощения, характерная для порфиринового цикла в области 1630 см^{-1} , которая присутствует также в спектре исходного мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина. В спектре мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфина присутствует полоса поглощения OH -группы в области 3300-3400 см^{-1} и полоса поглощения $\text{N}-\text{H}$ на широкой полосе $\text{O}-\text{H}$ в области 3320 см^{-1} . В случае полимера присутствие значительно более слабой полосы поглощения OH -групп связано с остаточными оксиэтильными группами, не вступившими во взаимодействие с акрилоилхлоридом.

Тестирование композитного сорбента в Н-форме показало 80% задержку ионов меди. Возможная структура полимера представлена ниже.



Другим методом модификации силикагеля порфириносодержащими полимерами является нанесение полиакрилоилхлорида на поверхность силикагеля (случай а) или полимеризация мономерного акрилоилхлорида на поверхности силикагеля (случай б) и дальнейшая реакция полимера, фиксированного на поверхности матрицы, с мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфин тетрахлоридом по механизму нуклеофильного замещения. Радикальную полимеризацию акрилоилхлорида, в том числе на силикагеле, проводили в среде сухого диоксана в присутствии АИБН в качестве инициатора.

В обоих случаях имела место реакция полимерного хлорангидрида с силанольными группами силикагеля с образованием привитого к поверхности силикагеля полиакрилоилхлорида. Схема получения силикагеля с привитым полимером приведена на рис. 1:

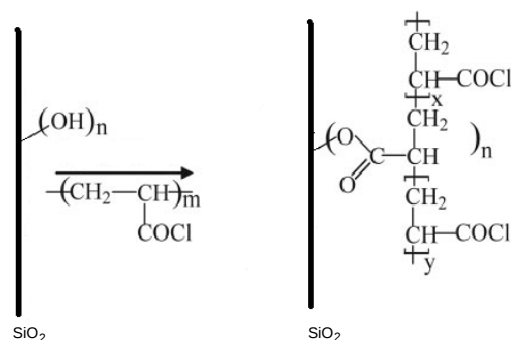


Рис. 1. Схема прививки полиакрилоилхлорида к поверхности силикагеля.

Проведена реакция ненанесенного на силикагель полиакрилоилхлорида с нуклеофильными реагентами – метанолом и анилином. В ИК-спектре полимера на ос-

нове полиакрилоилхлорида, который был подвергнут дальнейшей реакции функционализации с анилином, присутствуют полосы поглощения замещенного бензольного кольца в областях $1598, 758\text{ см}^{-1}$, полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ и амидной групп в областях 1716 и 1598 см^{-1} (рис. 2).

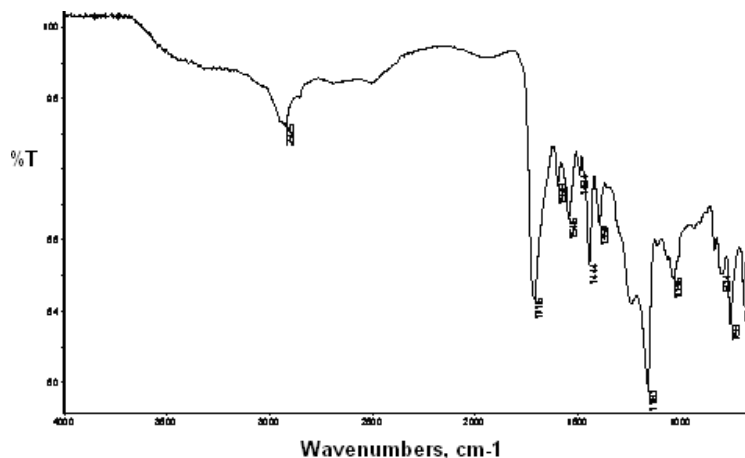
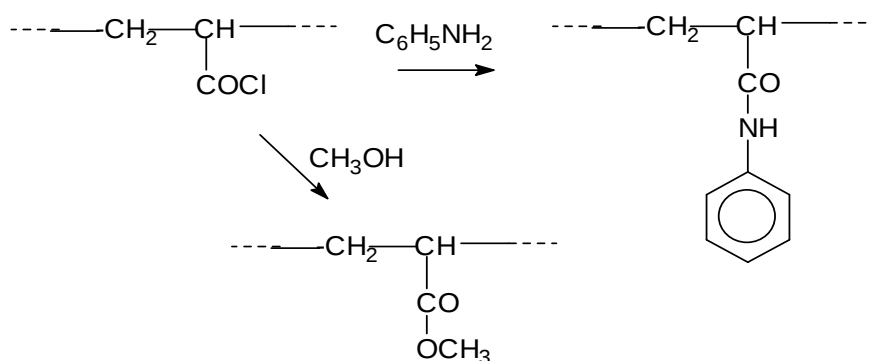


Рис. 2 ИК-спектр с Фурье преобразованием функционализованного анилином полиакрилоилхлорида, иммобилизованного на силикагеле.

Схема реакции приводится ниже.



Реакция полиакрилоилхлорида, полученного в растворе диоксана, с метанолом с образованием полиметилакрилата использована для определения выхода и молекулярной массы полиакрилоилхлорида. По величине средневязкостной молекулярной массы полиметилакрилата по уравнению Марка-Хаувинка $[\eta]=3.221 \cdot 10^{-4} M^{0.678}$ оценивали молекулярную массу полиакрилоилхлорида (30°C , хлороформ), которая составляла ~ 15000 [12]. Полученные данные свидетельствуют о том, что иммобилизованный полиакрилоилхлорид на керамической подложке может служить хорошей и активной матрицей для дальнейшей функционализации хелатообразующими лиганда-

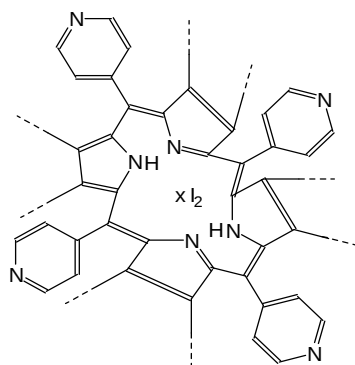
ми, в том числе порфиринами, содержащими нуклеофильные группы, в частности спиртовый гидроксил.

Реакцию полиакрилоилхлорида, иммобилизованного на поверхности силикагеля, с мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирин тетрахлоридом проводили в растворе сухого ДМФ. По окончании реакции полученный композит отмывали метанолом, дистиллированной водой, спиртом и сушили до постоянного веса. В результате реакции получали композит со структурой, близкой к структуре композита, полученного на основе мономера, синтезированного по реакции мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфин тетрахлорида с акрилоилхлоридом. В ИК-спектре полимера, как и в спектре исходного мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина, присутствуют полосы поглощения, характерная для порфиринового цикла в области 1630 см^{-1} , сильная полоса поглощения C=O связи сложноэфирной группы в области 1722 см^{-1} , полоса поглощения OH-групп в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, полоса поглощения N-H на широкой полосе O-H в области 3320 см^{-1} . Присутствие полосы поглощения OH-групп связано с остаточными OH-группами исходного порфирина, не вступившими во взаимодействие с полиакрилоилхлоридом. Тестирование композитного сорбента в Н-форме показало 75-80% задержку ионов меди.

Проведена модификация поверхности силикагеля полипорфиринами полимеризацией порфиринов в присутствии йода с образованием полимерных комплексов с переносом заряда (КПЗ) с йодом. Для исследования полимеризации и модификации подложки полипорфиринами использовали мезо-тетра(4-пиридил)порфирин и мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина тетрахлорид.

Ранее Матнишяном и сотр. была показана возможность полимеризации ароматических соединений и, в частности пиррола, в присутствии йода с образованием полимерных КПЗ с йодом [13]. Поскольку порфирины содержат сопряженные в цикле пиррольные фрагменты, естественно было предположить, что полимеризация вышеуказанных порфиринов в присутствии йода будет протекать довольно активно. Полимеризацию порфиринов, в том числе и на силикагеле, осуществляли в присутствии многократного избытка йода при 180°C с дальнейшей тщательной отмывкой полученного полимерного КПЗ диметилформамидом, этанолом и дистиллированной водой от непрореагировавшего порфирина и йода.

Возможная структура полисопряженного полимера мезо-тетрапиридилпорфирина в виде КПЗ с йодом представлена ниже. В пользу полисопряженной структуры полимера говорит присутствие в полученном полимерном композите одиночного узкого сигнала ЭПР ($\Delta H=12.5\text{ Ое}$, с g фактором, близким к значению для свободного электрона 2.0023) и значительное увеличение концентрации неспаренных электронов с $2.4\cdot 10^{16}$ до $5.7\cdot 10^{18}\text{ спин/г}$ в полимере по сравнению с исходным мезо-тетра(4-пиридил)порфирином. По данным анализа содержания йода в полимере, на одно элементарное звено в среднем приходится четыре атома йода.



Тестирование полученного композитного сорбента в Н-форме показало 65-70% задержку ионов меди.

Аналогично проводили полимеризацию мезо-тетра(4-*N*-аллилпиридил)порфирина тетрахлорида в присутствии йода. При сравнении ИК- спектров исходного мезо-тетра(4-*N*-аллилпиридил)порфирина тетрахлорида и его полимерного комплекса с йодом обнаружено почти полное исчезновение сильной полосы поглощения C=C связей аллильной группы в области 1633 см^{-1} и появление в спектре полимера слабой размытой полосы поглощения сопряженных двойных связей с максимумом в области 1620 см^{-1} . Полосы поглощения в областях 1594 , 972 и 722 см^{-1} более слабо выражены, чем в спектре исходного мономера, причем спектр полимера имеет сильное фоновое поглощение, что, вероятно, связано с образованием комплекса с переносом заряда йода с образовавшимся в результате полимеризации полисопряженным полимером. По всей вероятности, высокотемпературная полимеризация мезо-тетра(4-*N*-аллилпиридил)порфирина тетрахлорида в присутствии йода также протекает по механизму с участием пиррольных групп порфиринового цикла с образованием сопряженных полипорфириновых структур, о чем также свидетельствует повышение на два порядка концентрации парамагнитных центров в ЭПР спектре полимера по сравнению с исходным мономером. Исчезновение полосы поглощения C=C связей аллильной группы свидетельствует о параллельном протекании полимеризации с раскрытием двойных связей аллильной группы, приводящей, по всей вероятности, к дополнительному упрочнению полимерных покрытий. Тестирование сорбента в Н-форме показало 80% задержку ионов меди.

Авторы выражают признательность Р.Казаряну, любезно предоставившему исходные порфирины для исследований.

ՍԻԼԻԿԱԺԵԼԻ ՍՈՂԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ՊՈՐՖԻՐԻՆ ԵՎ ՄԵՏԱԴՊՈՐՖԻՐԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՎ

Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԲԱԼԵԿԱԵՎ և Լ. Է. ՏԿԱՉԵՆԿՈ

Կատարված է սիլիկաժելի մոդիֆիկացումը պոլիակրիլոիլքլորիդով, նպատակ ունենալով հետագա ֆունկցիանալիզացիան քելատոյացնող պորֆիրին պարունակող խմբերի հետ: Ուսումնասիրված է սիլիկաժելի մոդիֆիկացիան բազմաֆունկցիոնալ ակրիլատ տիպի մոնոմերների պոլիմերիզացիայով, որոնք ստացված են եղել մեզո-տետրա(4-N-օքսիէթիլպիրիդիլ)պորֆիրինի և վերջինիս Cu^{2+} և Zn^{2+} պարունակող մետաղակոմպլեքսների ռեակցիայով ակրիլոիլ քլորիդի հետ: Առաջին անգամ իրականացվել է պորֆիրինների պոլիմերիզացիան յոդի առկայությամբ և սիլիկաժելի մոդիֆիկացիան ստացված պոլիմերներով: ԻԿ և ԷՊՐ սպեկտրալ տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ ստացված պոլիմերներն ունեն պոլիգուգորդված կառուցվածք: Ստացված կոմպոզիտ սորբենտները թեստավորված են նրանց պղնձի իոնների պահելու ունակությամբ:

SILICA GEL MODIFICATION BY PORPHYRIN- AND METALLOPORPHYRIN-CONTAINING POLYMERS

H. G. BALAYAN, S. G. GRIGORYAN, A. G. BALEKAYEV and L. E. TKACHENKO

The Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan ave., Yerevan, 0014, Armenia
Fax: (374 – 10)285291, E – mail: balg@arminco.com

Silica gel modification with poly(acryloylchloride) was carried out for further functionalization by porphyrin containing chelating groups. Acryloyl chloride radical polymerization on silica gel and further reactions of the resultant poly(acryloylchloride) with nucleophilic reagents: aniline, methanol and meso-tetra(4-N-hydroxyethylpyridyl) porphyrin tetrachloride have been studied. Silica gel modification was carried out by polymerization of acrylate type multifunctional monomers obtained by the reaction of meso-tetra(4-N-hydroxyethylpyridyl)porphyrin and its Cu^{2+} and Zn^{2+} metal complexes with acryloyl chloride. For the first time porphyrins polymerization in the presence of iodine and silica gel modification by the synthesized polymers were carried out. On the basis of FTIR and ESR spectral data it has been shown that the obtained polymer complexes with iodine have polyconjugated structure. The synthesized composite sorbents were tested on copper ions retention.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Uno T., Hamasaki K., Tanigawa M., Shimbayashi S. // Inorg. Chem., 1997, v. 36, p.1676.
- [2] Amirshahi N., Orlova M. // Chromatographia, 2008, v. 68, №3-4, p. 295.
- [3] Morales-Royas H., Kool E. // Org. Letters, 2002, v.25, №4, p. 4377.
- [4] Bettelheim A., Soifer L., Korin E. // J. Electroanalytical Chemistry, 2004, v.571, p. 265.
- [5] Armijo F., Ferraudi G., Isaacs F., Aguirre M.J., Costamagna J. // Inorg. Chim. Acta, 2006, v. 359, p. 2281.
- [6] US Patent 6429310, 2002.

- [7] *Longo F.R., Finarelli M.G., Kim J.B.* // J.Heterocycl.Chem., 1969, v. 6, p. 927.
- [8] Патент РА №1714, 2006.
- [9] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М., Мир, 1972, с. 437.
- [10] *Сёренсен У., Кемпбел Т.* Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 220.
- [11] *Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Мартиросян Р.С., Айвазян Г.М., Ткаченко Л.Э.* // ЖПХ, 2008, т.81, №5, с. 809.
- [12].*Егорова Г.Г., Мигунова И.И., Мухина И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю.* // ЖПХ, 2002, т. 75, №1, с. 125.
- [13] *Матнишян А.А., Григорян С.Г., Арзуманян А.М., Никогосов В.Н., Григорян Л.С., Арутюнян И.Л., Асатрян Р.С., Айвазян Т.М., Манукян А.Л., Матевосян Р.О.* // Арм.хим.ж., 1985, т.38, №9, с.590.