



# ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ  
ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ  
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ  
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
АРМЕНИИ  
CHEMICAL JOURNAL  
OF ARMENIA

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ  
ԳԻՏԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Հ ԱՏ ՈՐ **76** ТОМ

**3**

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ  
«ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ» ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУТЮН" НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК РА

Հանդեսը հիմնադրվել է 1947թ.  
Լույս է տեսնում տարեկան 4 համար

Գլխավոր խմբագիր՝ Դանադուլյան Գ.Հ.  
Գլխավոր խմբագրի տեղակալ՝ Խառատյան Ս.Լ.  
Պատասխանատու քարտուղար՝ Շեստերնենկո Ս.Գ.

#### **ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ**

Արսենտե Ա.Դ. (պատասխանատու խմբագիր), Բաբաև Ե.Վ. (ՌԴ), Գևորգյան Վ.Ն. (ԱՄՆ),  
Հանգեռ Պ. (Գերմանիա), Խաչատրյան Հ.Գ., Խորկին Ա.Ի. (ՌԴ), Կնյազյան Ն.Բ.  
(պատասխանատու խմբագիր), Հարությունյան Ս.Ս., Հարությունով Վ.Ս. (ՌԴ),  
Հարությունյան Ա.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), Ղոչիկյան Տ.Վ., Մալեև Վ.Ի. (ՌԴ),  
Մալկով Ա.Վ. (Անգլիա), Նենայդենկո Վ.Գ. (ՌԴ), Շահխատունի Ա.Ա., Փանոսյան Հ.Ա.,  
Քեհեյան Ե. (Իտալիա):

Журнал основан в 1947г.  
Периодичность издания 4 номера в год

Главный редактор **Данагулян Г.Г.**  
Заместитель главного редактора **Харатян С.Л.**  
Ответственный секретарь **Шестерненко С.Г.**

#### **РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ**

Айрапетян С.М., Арсентьев С.Д. (ответственный редактор), Арутюнов В.С. (РФ),  
Арутюнян А.А. (ответственный редактор), Бабаев Е.В. (РФ), Геворкян В.Н. (США), Кегеян  
Е. (Италия), Князян Н.Б. (ответственный редактор), Кочикян Т.В., Лангер П. (Германия),  
Малеев В. И. (РФ), Малков А.В. (Англия), Ненайденко В.Г. (РФ), Паносян Г.А., Хачатрян  
А.Г., Хоркин А.И. (РФ), Шахатуни А.А.

Editor-in-chief **Danagulyan G.G.**  
Deputy Editor **Kharatyan S.L.**  
Responsible Secretary **Shesternenko S.G.**

#### **EDITORIAL BOARD**

Arsentev S.D. (executive editor), Babaev E.V. (Russia), Gevorgyan V.N. (USA),  
Ghochikyan T.V., Hayrapetyan S.M., Harutyunov V.S. (Russia), Harutyunyan A.A. (executive  
editor), Keheyan Ye. (Italy), Khachatryan H.A., Khorkin A.I. (Russia), Knyazyan N.B. (executive  
editor), Langer P. (Germany), Maleev V.I. (Russia), Malkov A.V. (UK), Nenaidenko V.G.  
(Russia), Panosyan H.A., Shahkhatuni A.A.

*"Химический журнал Армении" реферируется  
в "Chemical Abstracts" (США) и РЖХим (Россия).*

<http://chemjournal.sci.am>  
[www.flib.sci.am](http://www.flib.sci.am)

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ  
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՅ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL  
OF ARMENIA

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ  
ԳԻՏԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՅ

ՀԱՏՈՐ 76 TOM

3

Заказ N

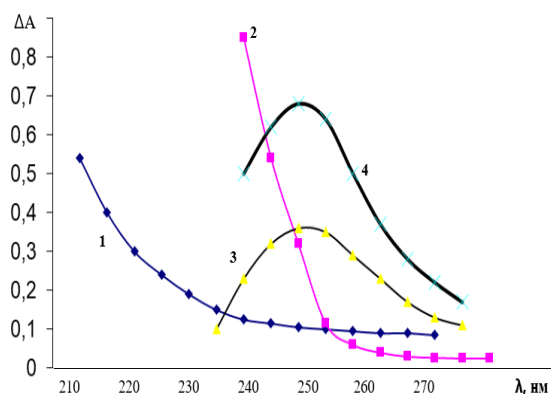
Подписано к печати 2023.  
печ. листов. Тираж 150.  
Типография НАН РА,  
Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24.

## ГРАФИЧЕСКИЕ РЕФЕРАТЫ

### ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

#### О возможности синтеза $\beta$ -“ядра” полиоксимолибдата железа (III) в водных растворах

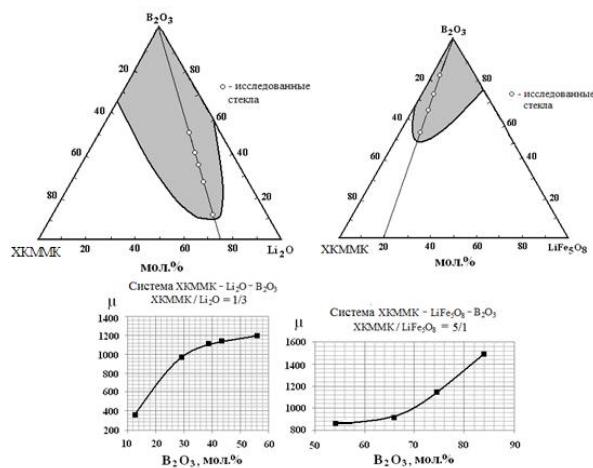
А.А. Карапетян  
Э.Х. Айриян  
Н.А. Оганян  
Л.А. Мирзоян  
Л.С. Багдасарян



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №3, с.191

#### Использование хвостов Каджаранского медно-молибденового комбината (ХКММК) для синтеза стёкол с магнитными свойствами

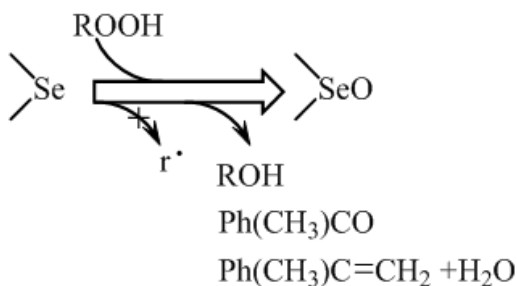
М.А. Погосян  
М.С. Саргсян



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №3, с.199

## Reactions of diphenyl selenide and diphenyl selenoxide with cumene hydroperoxide

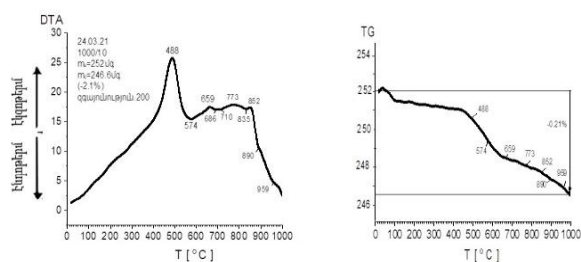
A.D. Sahakyan  
G.H. Kocharyan  
L.A. Tavadyan



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №3, с.212

## Նեֆելինային սիենիտներից կավահողաբելիտային ցեմենտի բաղադրության մշակում

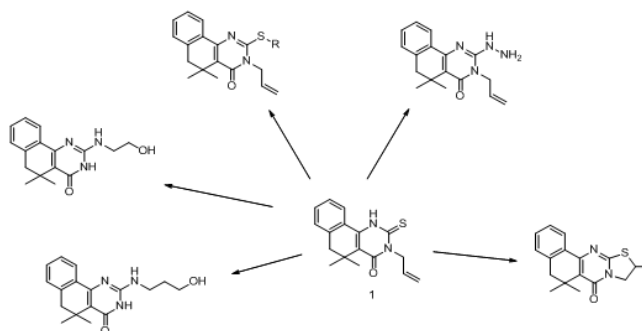
Բ.Վ. Մովսիսյան  
Է.Մ. Մովսեսյան  
Է.Ռ. Առակելովա  
Ռ.Ա. Ավետյան



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №3, с.218

## Синтез и антибактериальная активность производных 3-аллил-5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она

А.И. Маркосян,  
А.С. Айвазян,  
С.А. Габриелян,  
М.Ю. Дангян,  
А.Г. Аракелян

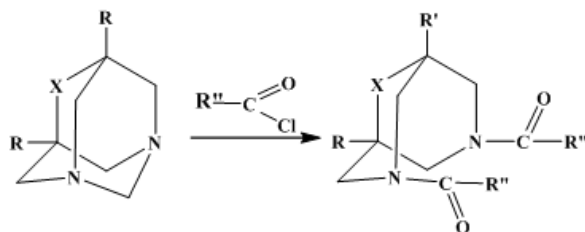


Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №3, с.228

---

**Synthesis and ANTICONVULSIVE activity of new  
1,3-diazaadamantane derivatives**

A. D. Harutyunyan  
K. A. Gevorkyan  
M. V. Galstyan  
R. G. Paronikyan  
I. E. Nazaryan

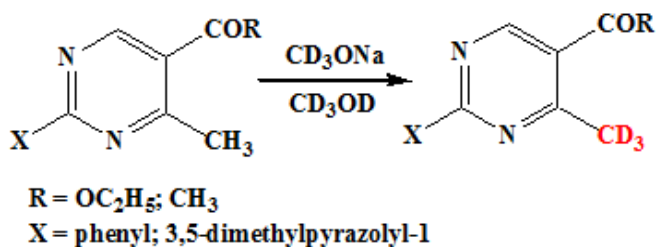


*Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №3, с.239*

---

**Электронное влияние ароматического кольца в положении 2 на Н/D  
обмен метильных протонов в пиримидине**

Г.Г. Данагулян  
В.К. Гарибян  
Г.А. Паносян  
А.Г. Данагулян

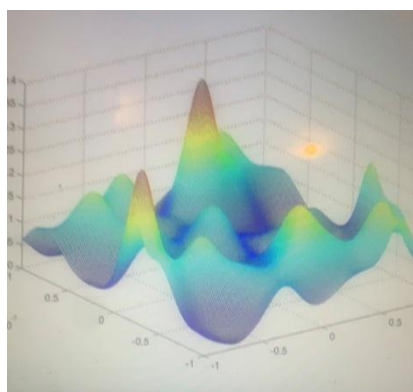


*Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №3, с.249*

---

**Нюансы синтеза полиакриламидных гидрогелей методом  
фронтальной полимеризации в непрерывном режиме**

А.О. Тоноян  
Д.С. Давтян  
А.З. Вардересян  
А.Г. Кетян

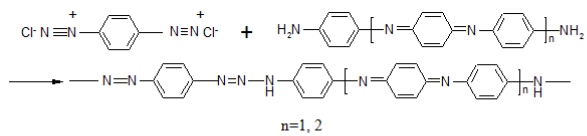


*Хим. ж. Армении, 2023, т.76, № 3, с.257*

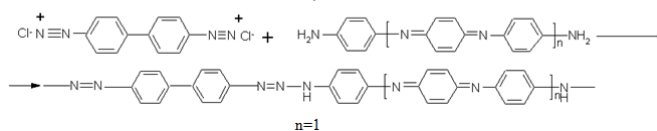
---

---

### Synthesis of aniline fragment containing polymers linked with different groups



M.S. Torosyan  
N.Sh. Martikyan  
N.A. Durgaryan



*Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №3, с.279*

---

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

*Հայաստանի քիմիական հանդես*  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-191

**ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА  $\beta$ -“ЯДРА” ПОЛИОКСИМОЛИБДАТА  
ЖЕЛЕЗА (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**А.А. КАРАПЕТЯН, Э.Х. АЙРИЯН, Н.А. ОГАНЯН, Л.А. МИРЗОЯН,  
Л.С. БАГДАСАРЯН**

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна  
НАН Республики Армения  
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2 пер., д. 10  
Факс: (374 10)231275, e-mail: hairiyanelza@gmail.com  
Поступило: 06.07.23

В данной работе впервые описываются условия синтеза устойчивого в водных растворах  $\beta$ -“ядра” полиоксимолибдата (ПОМ) железа (III) в виде новой молекулярной (“ядерной”) формы в мономерном состоянии. Оптимальные условия образования ПОМ железа (III) устанавливали по светопоглощению продукта взаимодействия молибдата с катионами железа (III) в ультрафиолетовой области спектра. Установлена область светопоглощения ПОМ железа (III), кинетика и оптимальная кислотность по отношению к изменению кислотности, молибдат иону и времени выдержки после его количественного образования. Показано, что ПОМ железа (III) образуется при pH 3,4–5,4, при соотношении исходных количеств  $\nu(\text{FeIII}) : \nu(\text{MoVI}) = 1:6$  и устойчив до 96 часов. Впервые установлено, что ПОМ железа (III) в разработанных оптимальных условиях образует малорастворимый в воде комплексный ассоциат с шестью ассоциированными катионами кристаллического фиолетового (КФ), образуя весьма малорастворимый в воде комплексный ассоциат. Полученные данные свидетельствуют об образовании нового  $\beta$ -“ядра” ПОМ железа (III) состава  $(\text{OH})_6[\text{H}_3\text{FeMo}_6\text{O}_{18}]$ .

Рис. 6, библиографических ссылок 11.

Гетерополиоксиметаллы (ГПОМ) относятся к обширному классу соединений, называемых металл-кислородными кластерами [1]. Они являются комплексными соединениями весьма сложного состава и строения. ГПОМ широко применяются в таких областях, как катализ, аналитическая химия, медицина, электроника, лакокрасочная промышленность.

ленность и др. [2]. Однако, несмотря на большой объем информации по гетерополисоединениям, вопросы о химизме их образования в водных растворах, максимальной основности и внутреннего состава, остаются дискуссионными. Этому имеются объективные причины: многообразие форм полиоксиметаллов, вариации при изменении условий их синтеза, выраженная склонность к поликонденсации и образованию конгломератов в водных растворах [3].

Из простых форм наиболее изучены насыщенные полиоксиметаллы так называемых двенадцатых рядов [4], однако о низких рядах научная информация ограничена.

В данной работе описываются условия синтеза  $\beta$ -“ядра” полиоксимолибдена (ПОМ) железа (III) в водном растворе в виде новой молекулярной (“ядерной”) формы в мономерном состоянии, которая нами представляется комплексным ассоциатом (КА) шестого по молибдену ряда. Полученный КА весьма устойчив длительное время, не подвергается поликонденсации и не образует малорастворимых в воде конгломератных форм.

#### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

**Реагенты, аппаратура и методика исследования.** Использовали 0,01М раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“ч.д.а”), 0,1М раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (“ч.д.а”), 0,1% водный раствор реагента красителя кристаллического фиолетового (КФ) (“ч.д.а”), конц.  $\text{HNO}_3$  (“о.с.ч.”), (пл. 1,41) и ацетон (“ч.д.а”). Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой и хранили в полиэтиленовой посуде. Оптическую плотность (А) исследуемых растворов измеряли спектрофотометром “СФ-26” при  $L = 1,0 \text{ см}$  (где  $L$  толщина кюветы), объем (V) исследуемых растворов доводили водой до 10 мл ( $V = 10 \text{ мл}$ ). Равновесное значение pH водных растворов измеряли потенциометром “pH -340”. Одновременно проводили “холостые” опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов (их оптическая плотность – Ахол.). Осадки соединений отделяли центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛК-1.

**Кислотность и концентриционные условия получения  $\beta$ -“ядра” ПОМ железа(III).** На пути установления химизма образования полиоксиметаллов одним из важных направлений является синтез их первичных структурных единиц-ядер в водных растворах. Однако до настоящего времени нет литературных данных о возможности синтеза ПОМ железа (III) в водных растворах. Описаны лишь кластеры полиоксимолибдатов и полиоксивольфраматов Fe(III) [5,6], которые в виде осадков выделяются из насыщенных растворов и по существу

являются неорганическими полимерами переменного состава, в которых число функциональных гидроксогрупп снижено за счет их участия в реакциях поликонденсации при образовании конгломератных форм. В этих работах не установлен истинный состав соединений, и только представлены предполагаемые формулы. Однако известно, что образовавшиеся в водных растворах ПОМ могут существенно отличаться и составом, и свойствами от ПОМ в твердом состоянии [7,8].

В данной работе впервые описываются условия синтеза устойчивого в водных растворах  $\beta$ -“ядра” ПОМ железа (III), который нами представляется комплексным соединением шестого по молибдену ряда.

Образование полиоксимолибдата железа (III) изучалось в широком интервале pH 0,5÷7,0 при различной исходной концентрации молибдат иона и различной выдержке растворов во времени (от 3 мин до 96 часов). Опыты проводились при комнатной температуре. Одновременно были поставлены контрольные опыты ( $A_{хол} \leq 0,03$ ). Оптимальные условия образования ПОМ железа (III) устанавливали по светопоглощению продукта взаимодействия молибдата с катионами железа (III) в ультрафиолетовой области спектра при соотношении исходных количеств  $\nu(Fe^{III}) : \nu(Mo^{VI}) = 1:6$ .

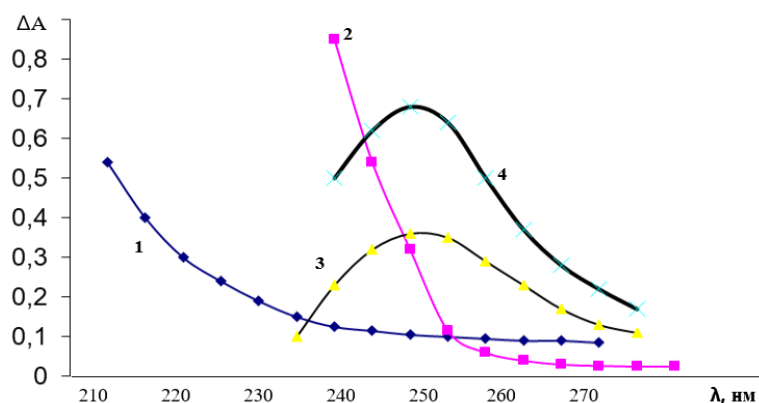


Рис. 1. Кривые светопоглощения водных растворов железа (III) (кр. 1), молибдат иона (кр. 2) и полиоксимолибдата железа (кр. 3 и 4)  $C_{Fe^{III}} = 2 \cdot 10^{-5} M$  (кр. 1 и 3) и  $3 \cdot 10^{-5} M$  (кр. 4);  $C_{Mo^{VI}} = 1,2 \cdot 10^{-4} M$  (кр. 2,3) и  $1,8 \cdot 10^{-5} M$  (кр. 4);  $\nu(Fe^{III}) : \nu(Mo^{VI}) = 1:6$ ,  $L = 1,0$  см;  $V = 10$  мл

Согласно полученным данным, установлено отклонение светопоглощения комплекса от аддитивности. Максимальное светопоглощение комплекса наблюдалось при длине волны 250 нм (рис. 1) и не изменялось при выдержке растворов более часа, что говорит о большой устойчивости новой формы ПОМ железа (III).

Было установлено, что при указанном соотношении компонентов максимальное образование комплекса наблюдалось при pH 3,1÷5,4 (рис. 2).

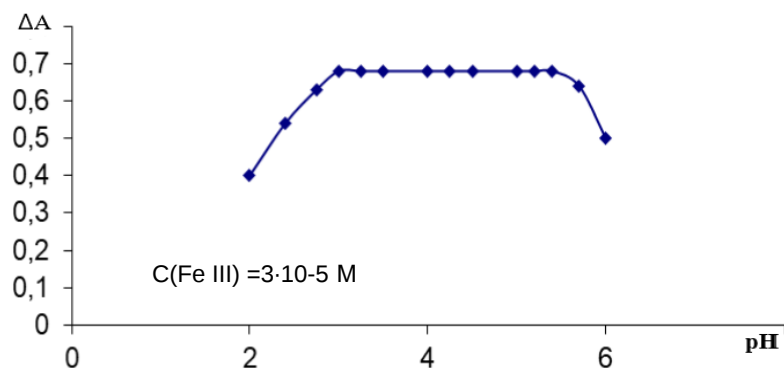


Рис. 2. Зависимость образования полиоксимолибдата железа (III) от кислотности.  
 $C(\text{Fe}^{\text{III}}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $L = 1,0 \text{ см}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ,  $\lambda = 250 \text{ нм}$

По результатам наших исследований при повышении соотношения  $\nu(\text{Mo}^{\text{VI}}) : \nu(\text{Fe}^{\text{III}})$  больше чем 6:1 (12:1 и 24:1) область максимального поглощения на спектре сохранялась и не наблюдался рост интенсивности окраски растворов (рис. 3). Этим данная система отличается от аналогичных систем  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}$  и  $\text{Al}^{\text{III}}$  [9, 10]. Это говорит о том, что, по всей вероятности, в изученных условиях образуется лишь одно соединение с соотношением  $\nu(\text{Fe}^{\text{III}}) : \nu(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1:6$ .

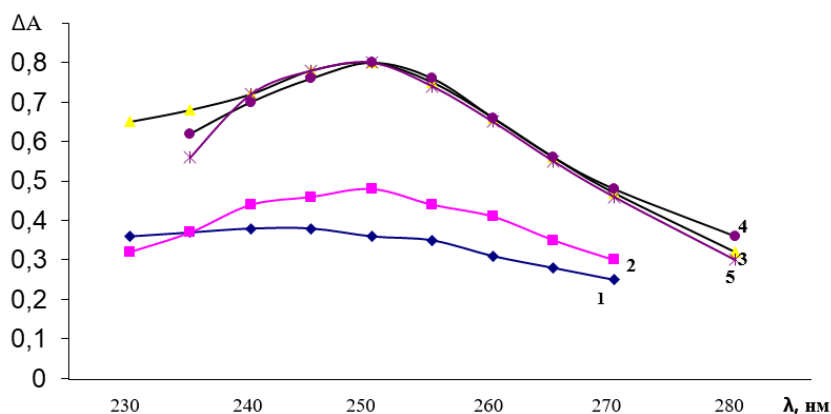


Рис. 3. Кривые светопоглощения полиоксимолибдата железа (III) при различном соотношении исходных количеств  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Mo}^{\text{VI}}$   $C(\text{Fe}^{\text{III}}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  
 $\nu(\text{Fe}^{\text{III}}) : \nu(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1:4$  (кр. 1),  $1:5$  (кр. 2),  $1:6$  (кр. 3),  $1:12$  (кр. 4),  $1:24$  (кр. 5);  
 $L = 1,0 \text{ см}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$

С практической точки зрения важно, что при выдержке растворов ПОМ железа (III) до 96 часов оптическая плотность исследуемых растворов максимальна и постоянна в широком интервале кислотности: pH 3,4÷5,4 (рис. 4).

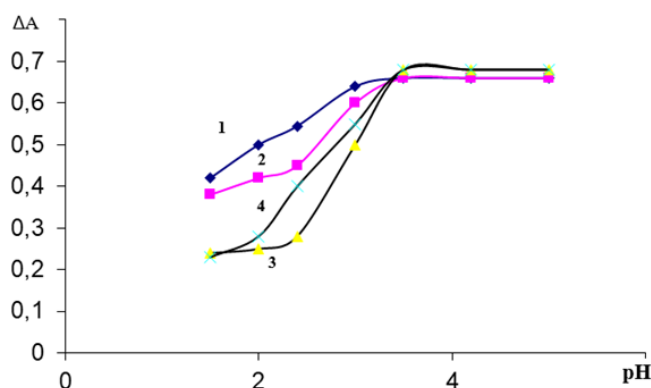


Рис. 4. Кривые светопоглощения водных растворов полиоксимолибдата железа(III) от pH, полученных при различной выдержке растворов во времени ( $\tau$ )

$C(Fe^{III}) = 3 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C(Mo^{VI}) = 1.8 \cdot 10^{-4} M$ ; pH 4.45;  
 $\tau = 1 - 10 \text{ мин}$ ,  $2 - 20 \div 30 \text{ мин}$ ,  $3 - 24 \text{ ч}$ ,  $4 - 96 \text{ ч}$ ;  $L = 1,0 \text{ см}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 250 \text{ нм}$

Были проведены также исследования для определения основности новой формы ПОМ железа (III). Впервые показано, что образующееся комплексное соединение реагирует с катионами основного красителя кристаллического фиолетового, образуя малорастворимый в воде комплексный ассоциат с золотистым блеском. После его выделения центрифугированием и растворением в ацетоне, подкисленном  $HNO_3$ , получается ярко окрашенный истинный раствор. Светопоглощение ацетоновых растворов КА, полученных в результате солеобразования ПОМ железа (III) с КФ можно использовать для определения основности методом насыщения.

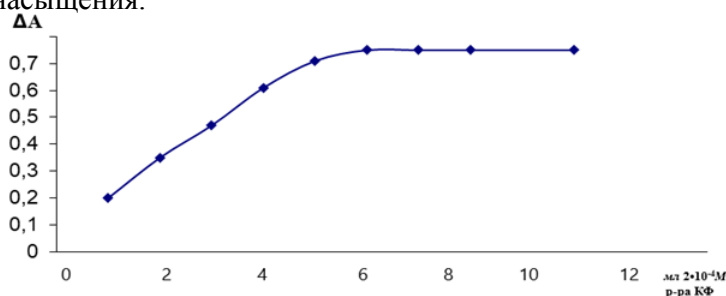


Рис. 5. Кривая насыщения полиоксимолибдата кристаллического фиолетового (КФ)

$C(Fe^{III}) = 3 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C(Mo^{VI}) = 1.2 \cdot 10^{-4} M$ ;  $C_{КФ} = 2 \cdot 10^{-5} M$ ;  
 pH 4.8;  $L = 1,0 \text{ см}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 595 \text{ нм}$ ;  $\nu(\text{компл. аниона}) : \nu(\text{КФ}) = 1:6$

Согласно данным рис. 5 мольное соотношение КФ и ПОМ железа (III) равно 6:1. Это соотношение легко объясняется, если принимать, что в изученных условиях полиоксимолибдат Fe (III) находится в мономерном состоянии. Полученные данные по составу внешней координационной сферы свидетельствуют об образовании нового полиоксимолибдата железа (III) состава  $(\text{OH})_6[\text{H}_3\text{FeMo}_6\text{O}_{18}]$ .

В работе [10] представлена модель новой ПОМ, которая полностью объясняет полученные опытные данные.

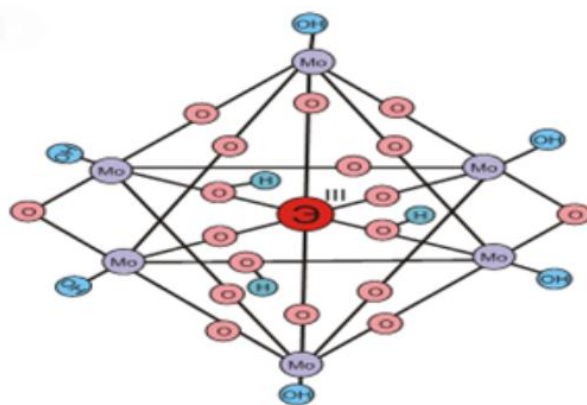


Рис. 6. Модель β-«ядра» ПОМ-а трехвалентного элемента (Э<sup>III</sup>)

Согласно представленной модели, наличие 6-и шестиатомных циклов в синтезированном ПОМ, обуславливают твёрдую структуру и большую его активность. Шесть гидроксогрупп, непосредственно связанных с ядром, обуславливают основность, равную шести, и это те группы, которые участвуют в солеобразующей реакции с катионом КФ. Полученный полиоксимолибдат железа (III) указанного состава является новой уникальной формой, которая как по химическому составу, так и по форме ранее не описана, синтезируется непосредственно в водном растворе в виде новой молекулярной (β-«ядерной») формы в мономерном состоянии, которая в растворе весьма устойчива длительное время, не подвергаясь поликонденсации и не образуя малорастворимых в воде конгломератных форм.

**ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ(III) ՊՈԼԻՕՔՍԻՄՈԼԻԲԴԱՏԻ  
β-«ՄԻՋՈՒԿԻ» ՍԻՆԹԵԶՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Ա.Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Է.Բ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ, Ն.Ա. ՕԳԱՆՅԱՆ, Լ.Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ,  
Լ.Ս. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ**

Առաջին անգամ սինթեզվել է երկաթի (III) պոլիօքսիմոլիբդատի (ՊՕՄ) կա-  
յունը, ջրում լուծելի մոնոմերային ձևը: Երկաթի (III) ՊՕՄ-ի առաջացումը վերա-  
հսկվել է սպեկտրի ուլտրամանուշակագույն մարզում՝ ըստ նրա սեփական լուսա-  
կլանման: Հաստատվել են քանակական առաջացումից հետո  $Fe(III)$ -ի ՊՕՄ-ի  
լուսակլանման մարզի կախվածությունը թթվությունից, ժամանակից և բաղադ-  
րիչների կոնցենտրացիայի փոփոխությունից: Ցույց է տրվել, որ  $Fe(III)$ -ի ՊՕՄ-ը  
քանակապես առաջանում է  $pH\ 3.4\div 5.4$  միջակայքում,  $\nu(Fe^{III}) : \nu(Mo^{VI}) = 1:6$   
հարաբերության դեպքում և կայուն է ավելի քան 96 ժամ:

Առաջին անգամ հաստատվել է, որ նշված միացությունն առաջացման  
օպտիմալ պայմաններում փոխադրում է հիմնային ներկանյութ բյուրեղային մա-  
նուշակագույնի (ԲՄ) վեց կատիոնի հետ՝ առաջացնելով ջրում զժվարալուծ կոմպ-  
լեքսային ասոցիատ (ԿԱ), ինչն էլ թույլ է տվել հավասարակշռության տե-  
ղաշարժի եղանակով որոշել  $Fe(III)$ -ի ՊՕՄ-ի հիմնայնությունը՝ ըստ ԿԱ լուսա-  
կլանման:

Ստացված տվյալները վկայում են, որ նշված պայմաններում առաջանում է  
 $Fe(III)$  պոլիօքսիմոլիբդատ՝ ջրում լուծելի,  $(OH)_6[H_3FeMo_6O_{18}]$  բաղադրու-  
թյամբ կայուն, նոր β-«միջուկային» ձև:

**ON THE POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF THE β-“CORE” OF IRON(III)  
POLYOXYMOLYBDATE IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**A.A. KARAPETYAN, E.Kh. HAYRIYAN, N.A. OGANYAN, L.A. MIRZOYAN,  
L.S. BAGHDASARYAN**

This work describes for the first time the conditions for synthesizing a stable form  
of β-“core” iron (III) polyoxymolybdate (POM) in aqueous solutions in the form of a  
new molecular (“nuclear”) state in a monomeric state.

The optimal conditions for the formation of iron (III) POMs were determined from  
the light absorption of the product of the interaction of molybdate with iron (III) cations  
in the ultraviolet region of the spectrum.

The range of light absorption of POM iron (III), kinetics and optimal acidity  
concerning changes in acidity, molybdate ion and exposure time after its quantitative  
formation were established.

It has been shown that POM of iron (III) is formed at  $pH\ 3.4\div 5.4$ , with the ratio of  
initial amounts  $\nu(Fe^{III}) : \nu(Mo^{VI}) = 1:6$  and is stable up to 96 hours.

It has been established for the first time that, under the developed optimal  
conditions, iron(III) POM forms a complex associate with a low water solubility with  
six associated crystal violet (CV) cations, forming a very low water soluble complex  
associate. The obtained data indicate the formation of a new “β-core” of iron (III)  
POM with the composition  $(OH)_6[H_3FeMo_6O_{18}]$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Pope M.T., Muller A.* – Polyoxometalate Chemistry: An old field with new dimension in several disciplines // *Angev. Chem. Int Ed. Engl.*, 1991, v. 30, p. 34.
- [2] *Чернов Е.Б., Чернова Е.Е., Плотников В.М., Сидоренкова И. В.* - Синтез и исследование свойств гетерополисоединений декамолибдо-, декавольффрамогерманатов состава  $XZ_{10}O_{36}n$ -, где X - Ge, Z - Mo, W// *Известия Томского политех. Университета*, 2006, т. 309, № 1, с. 94.
- [3] *Максимов Г.М.* – Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучение гетерополиоксидов // *Успехи химии*, 1995, т. 64, с. 480.
- [4] *Nagaraju P., Nayeem Pasha, Sai Prasad P.S. and Lingaiah N.* – Iron and vanadium containing molybdophosphoric acid catalyst for selective oxidation of alcohols with molecular oxygen // *Green Chem.*, 2007, v. 9, p. 1126.
- [5] *De-Liang Long, Paul Kögerler, Louis J. Tarrugia and L. Cronin* – Reactions of a  $\{Mo_{16}\}$ -type polyoxometalate cluster with electrophiles: a synthetic, theoretical and magnetic investigation // *Dalton Trans* 2005, p. 1372.
- [6] *John Fielden, Yurii Malaestean, Ellin A., Kögerler P.* - Inducing molecular growth in a  $\{Mo_{57}Fe_6\}$ -type nanocluster: synthesis, structure and properties of  $\{Mo_{57}(Mo)_2Fe_6^{III}\}$ - // *J.Clast. Sci.*, 2006, v. 17.
- [7] *Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А., Оганян Н.А.* – Проявление более трех основности 12-молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты в ее реакции с основным красителем фуксином // *Хим. ж. Армении*, 2011, № 4, с. 484.
- [8] *Карапетян А.А.* - Сравнительное изучение взаимодействия молибдониобиевой гетерополиоксидной кислоты с красителями тиазинового ряда//ж. Банбер, 2014, № 1, с. 311.
- [9] *Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Багдасарян Л.С.*, - Условия синтеза и свойства устойчивого в водных растворах  $\beta$ -ядра полиоксимолибдата галлия (III) // *Хим. ж. Армении*, 2021, т. 74, с. 217.
- [10] *F.V.Mirzoyan* - The method of obtaining of molibdoaluminic heteropolicomounds by Mirzoyan / patent № 2225, 2008.
- [11] *Mirzoyan F.V.* - New understanding about formation chemistry of heteropolyacids in dilute aqueous solutions; International Polyoxometalate Symposium, Jacobs University, Bremen, Germany, 28 July – 1 August, 2009, p. 44.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-199

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХВОСТОВ КАДЖАРАНСКОГО  
МЕДНО-МОЛИБДЕНОВОГО КОМБИНАТА (ХКММК) ДЛЯ  
СИНТЕЗА СТЕКОЛ С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М.А. ПОГОСЯН, М.С. САРГСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА,  
Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., 10  
E-mail: pogosyanmanuk01@gmail.com

Поступило: 31.05.23

Изучена область стеклообразования в системах ХКММК -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  и ХКММК -  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Определены наиболее интересные составы и исследованы плотность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол. Выявлено, что стекла слабоманитные. Исследование магнитной проницаемости закристаллизованных образцов стекол показало, что кристаллизация сильно усиливает магнитные свойства, достигающих до значений практического применения благодаря выпадению литиевого феррошпинеля в образцах. Исследование удельного объемного электросопротивления закристаллизованных образцов литий-ферритной системы показало, что они имеют ярко выраженные позисторные эффекты при разных температурах, что позволит использовать их в датчиках различного назначения. Проведенная работа показывает, что хвосты Каджаранского медно-молибденового комбината могут быть успешно использованы для получения электронных материалов.

Библ. ссылок 6, рис. 11.

**Ключевые слова:** хвосты, стекло, магнитная проницаемость, литиевый феррошпинель, позистор.

Охрана и эффективное использование недр является одной из актуальнейших проблем современности. По данным некоторых открытых источников, например, в [1, 2], есть информация о существовании в Армении 19 хранилищ хвостов, которые образовались от переработки медно-молибденовых и других месторождений. В частности, в Каджаранском медно-молибденовом комбинате имеется 4 хранилища

хвостов, из которых самое крупное Арцваникское содержит 95 млн. м<sup>3</sup> хвостов. Из сказанного очевидно, что утилизация этих отходов является очень важным экологическим, природоохранным мероприятием.

Ниже, в таблице 1 представлен примерный химический состав этих хвостов, что с некоторыми несущественными различиями выражает полную картину химических составов всех имеющих хвостов.

Таблица 1

| Компонент           | Mo    | Cu                            | Fe  | FeO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  |
|---------------------|-------|-------------------------------|-----|-----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|
| Содержание, масс. % | 0,013 | 0,13                          | 9,0 | 3,2 | 3,89                           | 54-57            | 16-18                          | 1,45 | 2,98 |
| Компонент           | MnO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S   |     |                                |                  |                                |      |      |
| Содержание, масс. % | 0,12  | 0,12                          | 2,1 |     |                                |                  |                                |      |      |

Можно констатировать, что основные компоненты состава представлены в виде оксидов кремния, алюминия, железа, кальция, магния и серы. Также надо отметить, что хвосты содержат значительное количество таких элементов как рений, висмут, селен, теллур, серебро и золото, которые очень важны для полупроводниковой техники.

Без дополнительной корректировки состава эти хвосты при температуре 1500-1550 °C образуют стекло, которое можно использовать для утилизации ядерных отходов, для получения стекловолокна и стекловаты.

Однако, как видно из таблицы, хвосты содержат около 10 масс. % оксида железа в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это дает основание предполагать, что их можно использовать для получения стекол и стеклокомпозитов с магнитными свойствами, которые в настоящее время становятся важными материалами для развития современной области электроники - спинтроники (магнетроники).

Целью настоящей работы явилось исследование стеклообразования, магнитных и ряд физико-химических свойств стекол систем ХКММК - Li<sub>2</sub>O - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ХКММК - LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Синтез стекол проводили с использованием хвостов Каджаранского медно-молибденового комбината, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> марки «Б» (ГОСТ 18704-787), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> марки «ХЧ» (ТУ 6-09-3728-74). В системе ХКММК - LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взяли Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «Ч» (ТУ 6-09-563-74) и предварительно синтезировали LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> по методу, описанному в работе [3], из Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в молекулярном соотношении 1/5 в корундовых тиглях при температуре 1100 °C с выдержкой 2 часа.

Варку стекол в количестве 35-40 г. проводили в электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями в корундовых тиглях, при

температуре 1350 °С, с выдержкой 25-30 мин. Образцы стекол для исследования получали путем отливки расплавов в стальные формы и отжигали в муфельной печи при температурах 500-550 °С.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол измеряли на dilatометре ДКВ5-А по стандартной методике (погрешность измерений  $\pm 3 \cdot 10^{-7}$  град.<sup>-1</sup>) Температуру начала деформации определяли из dilatометрических кривых.

Плотность стекол определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде согласно ГОСТ 9553-2017. Молярные объемы рассчитывали по известной формуле на основе данных плотностей и молекулярных составов соответствующих стекол. Измерения магнитной проницаемости образцов проводили по методу магнитных весов Фарадея в поле постоянного магнита с индукцией поля 10 мТл. В качестве эталонного образца служил феррит 2000НМ. Дериватографические исследования проводили на дериватографе марки Q-1500. Навеска образцов составила 700-1000 мг, скорость нагрева 10 °С/мин. Рентгенофазовый анализ закристаллизованных образцов стекол был проведен с использованием дифрактометра ДРОН-1,5 при комнатной температуре. Использовалось медное излучение ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ), отфильтрованное через Ni – фильтр. Скорость счетчика составляла 2 °/мин.

Температурную зависимость электросопротивления в твердом состоянии измеряли по общепринятой методике при помощи тераомметра Е6-13 на компьютеризированной установке. Образцы прессованных термообработанных таблеток, изготовленных в виде плоскопараллельных дисков толщиной 1-2 мм и диаметром 7-8 мм покрывали серебряными электродами методом вакуумного напыления на установке ВУП-2К, на обе стороны. Расчет электросопротивления проводили по формуле:

$$\rho_v = R_v \cdot S / b,$$

где:  $\rho_v$  - удельное объемное сопротивление в Ом.см;  $R_v$  - объемное сопротивление в Ом;  $S$  - поверхность электродов в см<sup>2</sup>;  $b$  - толщина образцов в см.

Диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери образцов измеряли в автоматическом режиме записи на прецизионном LCR метре модели 1920 фирмы Quad Tech США одновременно на частоте 10<sup>2</sup> Гц. Величина диэлектрической проницаемости диэлектрика оценивали как отношение емкости конденсатора  $C_x$ , между обкладками которого находился данный диэлектрик, к емкости конденсатора  $C$ , обкладки которого разделены воздухом (точнее вакуумом, т.к.  $\epsilon_{\text{воздуха}} = 1.0006$ ):

$$\epsilon = C_x / C$$

Т.е. реально измерялась только емкость исследуемого диэлектрика, принимая  $\epsilon_{\text{воздуха}} \sim 1$ . Использовали образцы, приготовленные для изме-

рения электросопротивления. Диэлектрические потери, а чаще всего угол диэлектрических потерь или тангенс этого угла, принято считать отношением величины рассеянной мощности единицы объема конденсатора к напряжению, частоте и емкости того же конденсатора:

$$\operatorname{tg} \delta = Q/U^2 \nu C,$$

где:  $Q$  - мощность, поглощенная конденсатором в  $\kappa\text{вт}$ ;  $U$  - напряжение поля в  $\kappa\text{В}$ ;  $C$  - емкость конденсатора,  $\text{нФ}$ ;  $\nu$  - частота электрического поля,  $\text{Гц}$ .

На рис. 1 представлена область стеклообразования в системе ХКММК -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Область стеклообразования в двойной системе  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  взята из работы [4]. Как видно, при принятых условиях определения (см. методику проведения эксперимента) область стеклообразования в псевдодвухкомпонентной системе ХКММК -  $\text{B}_2\text{O}_3$  ограничивается содержанием ХКММК порядка 35  $\text{мол.}\%$ . Совместное присутствие ХКММК и  $\text{Li}_2\text{O}$  при их молекулярном соотношении 1/3, в принятых нами условиях исследования стеклообразования, позволяет получить стекло с минимальным содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$ , порядка 10-12  $\text{мол.}\%$ .

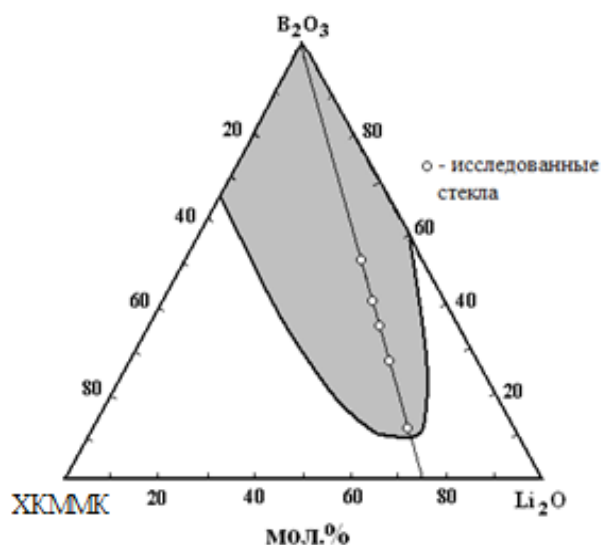


Рис. 1. Область стеклообразования в системе ХКММК -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2 представлены изменения плотности и молярного объема стекол системы ХКММК -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  по разрезу ХКММК/ $\text{Li}_2\text{O}$ =1/3. Как видно, и величина плотности, и величина молярного объема стекол с увеличением концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  увеличиваются.

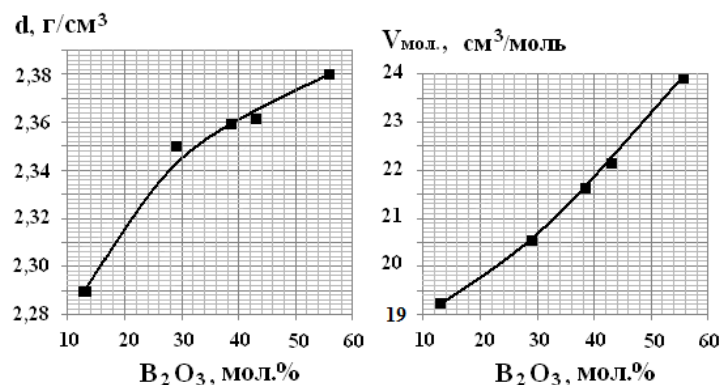


Рис. 3.1.2. Плотность и молярный объем стекол системы ХКММК -  $Li_2O$  -  $B_2O_3$  по разрезу ХКММК/ $Li_2O$ =1/3.

Очевидно это связано с тем, что относительно малому изменению плотности от исходного состава до конечного (всего 0,09 единиц) соответствует довольно резкое увеличение молекулярного веса стекол от значения 44,5 до 57,1 единиц. Таким образом, можно констатировать, что некоторое увеличение плотности не приводит к уплотнению структуры с увеличением концентрации  $B_2O_3$ . Об этом свидетельствуют также изменения ТКЛР и температуры начала деформации ( $t_{\text{нд}}$ ) этих стекол, приведенных на рис. 3.

Уменьшение ТКЛР стекол с увеличением концентрации  $B_2O_3$  свидетельствует об упрочнении химических связей в структуре. С другой стороны, уменьшение ТКЛР должно сопровождаться увеличением тем-

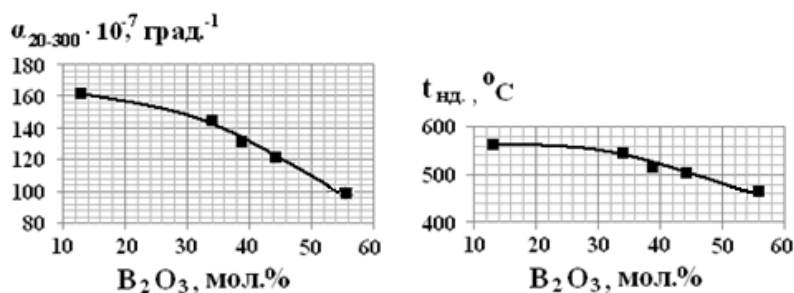


Рис. 3. Изменение ТКЛР и температуры начала деформации стекол системы ХКММК -  $Li_2O$  -  $B_2O_3$  по разрезу ХКММК / $Li_2O$ =1/3.

ператур начала деформации стекол. Однако, как видно из рис. 3, температура начала деформации стекол по мере увеличения концентрации  $B_2O_3$  уменьшается. Этот факт можно объяснить тем, что несмотря на некоторое упрочнение структуры и усиление сил связи между атомами с увеличением содержания  $B_2O_3$ , как это отмечается во многих работах,

так и в классической работе Аппена [5], структура стекол из трехмерно-сшитых  $[\text{VO}]_4$  тетраэдров постепенно переходит в двумерно связанную цепь, структурной единицей которой являются треугольники  $[\text{VO}]_3$ , между слоями которых связи несколько ослаблены. Как указанный структурный фактор, так и фактор аддитивного вклада более легкоплавкого  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводят к некоторому снижению температур деформации стекол. Такой характер изменения ТКЛР и температуры начала деформации может быть желательным при решении таких задач, где нужно сочетать низкое значение ТКЛР с легкоплавкостью.

Исследование магнитной проницаемости данного разреза показало, что эти стекла немагнитные. Этот факт свидетельствует о том, что при синтезе стекол взаимодействие между оксидом железа, содержащимся в ХКММК, и компонентом  $\text{Li}_2\text{O}$  по этому разрезу составов не сопровождается образованием магнитной фазы. Поэтому для придания стеклам магнитных свойств в дальнейшем была исследована стеклообразующая система ХКММК –  $\text{B}_2\text{O}_3$  –  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ . На рис. 4. представлена область стеклообразования в системе ХКММК –  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

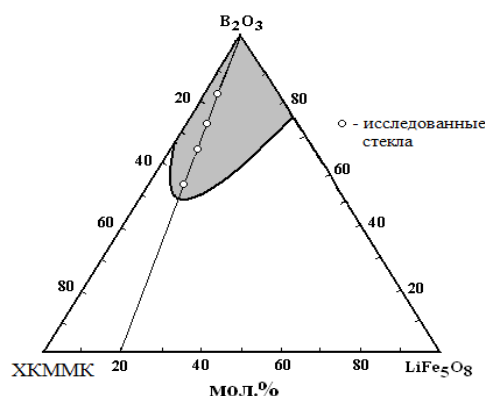


Рис. 4. Область стеклообразования в системе ХКММК –  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Стеклообразование в двойной системе  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$  ограничивается содержанием литиевого феррита 25 *мол%*. Замена  $\text{Li}_2\text{O}$  на  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  значительно сужает область стеклообразования. Более того, она получается вытянутой в сторону ХКММК и максимальное количество совместного присутствия ХКММК с  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  совпадает с их соотношением 5/1, при этом содержание  $\text{B}_2\text{O}_3$  составляет порядка 50 *мол%*. Все это происходит из-за высокой тугоплавкости  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  (порядка  $1600 \pm 15$  °C согласно [6]) по сравнению с другими компонентами.

При исследовании физико-химических свойств в этой системе

наиболее оптимальными оказались стекла разреза ХКМ/ $\text{LiFe}_5\text{O}_8=5/1$ . Составы исследованных стекол на диаграмме стеклообразования указаны прозрачными точками на линии данного разреза. Максимальное количество  $\text{B}_2\text{O}_3$  в этих стеклах составляло порядка 83-85 мол. %, выше этого содержания уже имели место ликвационные процессы.

На рис. 5. представлены изменения плотности и мольного объема стекол системы ХКММК –  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 - \text{B}_2\text{O}_3$  по разрезу с молекулярным соотношением ХКММК/ $\text{LiFe}_5\text{O}_8 = 5/1$ .

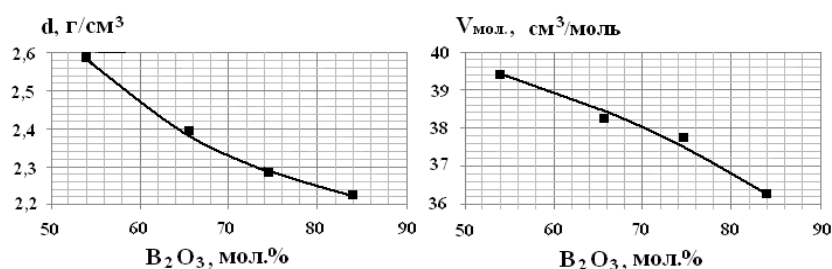


Рис. 5. Плотность и мольный объем стекол системы ХКММК –  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 - \text{B}_2\text{O}_3$  по разрезу ХКММК/ $\text{LiFe}_5\text{O}_8 = 5/1$ .

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  плотность уменьшается, уменьшается также мольный объем, что связано не уплотнением структуры, а значительным уменьшением молекулярного веса стекол (с 96,6 до 79,6).

Изменение ТКЛР и температур начала деформации ( $t_{\text{нд.}}$ ) стекол системы ХКММК -  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 - \text{B}_2\text{O}_3$  по разрезу ХКММК / $\text{LiFe}_5\text{O}_8=5/1$ , показано на рисунке 6.

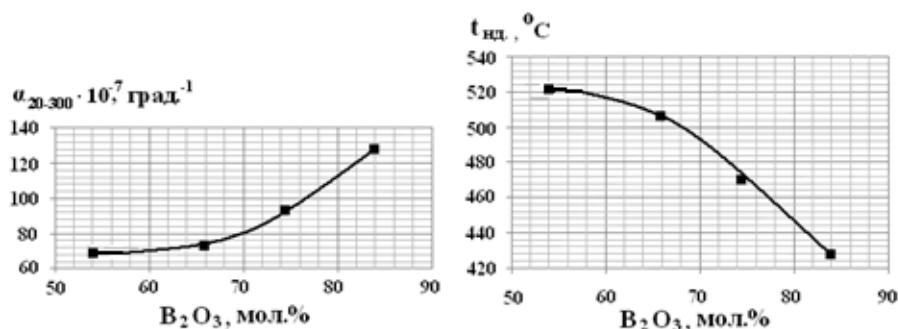


Рис. 6. Изменение ТКЛР и температур начала деформации ( $t_{\text{нд.}}$ ) стекол системы ХКММК-  $\text{LiFe}_5\text{O}_8 - \text{B}_2\text{O}_3$  по разрезу ХКММК / $\text{LiFe}_5\text{O}_8=5/1$ .

Из рисунка видно, что чем больше значение концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  в системе, тем больше значение ТКЛР. Увеличение ТКЛР стекол с увеличением концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  свидетельствует об ослаблении химичес-

ких связей в структуре. Это хорошо согласуется с данными изменения плотности. Совокупность этих данных говорит о том, что имеет место некоторое ослабление и деструктурирование полимерной цепи стекол. Об этом свидетельствует и значительное снижение значений температур начала деформации стекол.

Исследование магнитной проницаемости стекол данной системы показало, что они имеют низкие значения (магнитная проницаемость меняется в пределах 50-80 единиц).

Из многочисленных литературных источников известно, что слабое проявление магнетизма можно усиливать, если стекло закристаллизовать. При этом находящиеся в составе стекол магнитные компоненты могут выпадать в виде ферритов. Для определения температур кристаллизации стекол были проведены дериватографические исследования двух составов стекол литиевой и литийферритной систем, дериватограммы которых представлены на рис. 7.

Экзоэффекты кристаллизации находятся в пределах 650-680 °С. При сравнении этих температур с температурами начала деформации стекол обеих систем, была установлена температура кристаллизации порядка 680-700 °С для всех стекол. Далее все стекла были измельчены и подвергнуты кристаллизации при этих температурах с выдержкой 1 час.

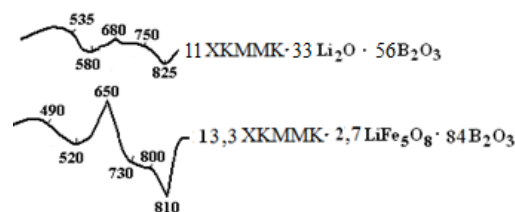


Рис. 7. Дериватограммы двух составов литиевой и литийферритной систем

Изменение относительной магнитной проницаемости стекол соответствующих разрезов показано на рис. 8.

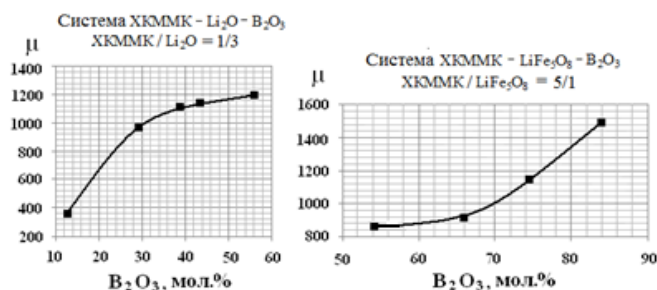


Рис. 8. Изменение относительной магнитной проницаемости стекол соответствующих разрезов исследованных систем после кристаллизации.

Сравнение этих кривых показывает, что, как и следовало ожидать, введение феррита лития приводит к проявлению более сильных магнитных свойств, несмотря на то, что составы стекол этой системы более богаты немагнитным компонентом  $B_2O_3$ . Несколько слабее проявляется магнетизм литиевых стекол, поскольку, как показали рентгенофазовые исследования (рис. 9.), часть лития связывается в алюмосиликат лития  $Li_3AlSiO_5$ .

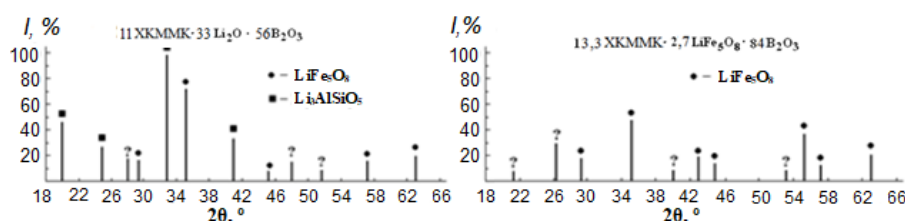


Рис. 9. Штрих-рентгенограммы сильномагнитных закристаллизованных составов исследованных стекол.

Усиление магнитных свойств с уменьшением концентрации магнитной фазы можно связать с тем, что при этом увеличивается легкоплавкая фаза, богатая оксидом бора. Легкоплавкая фаза облегчает формирование более крупных и совершенных кристаллов магнитного компонента.

Рентгенограммы сильномагнитных составов стекол после кристаллизации, которые приведены на рис. 9, показывают, что магнитные свойства в обеих системах проявляются за счет образования литиевого феррошпинеля -  $LiFe_5O_8$ .

Интересными оказались и данные по электрофизическим свойствам образцов, полученных при кристаллизации соответствующих стекол. Из литиевой системы определили удельное объемное электросопротивление при комнатной температуре только для состава 11XKMMK·33Li<sub>2</sub>O·56B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое составило  $2,8 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ .

На рис. 10 представлено изменение удельного объемного сопротивления закристаллизованных стекол литийферритной системы по разрезу XKMMK/LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>=5/1.

Как видно, с увеличением концентрации  $B_2O_3$  происходит ослабление химических связей между структурными единицами, о чем косвенно свидетельствует также уменьшение температуры начала деформации и увеличение ТКЛР соответствующих стекол, что и приводит к увеличению подвижности носителей заряда и уменьшению удельного объемного сопротивления.

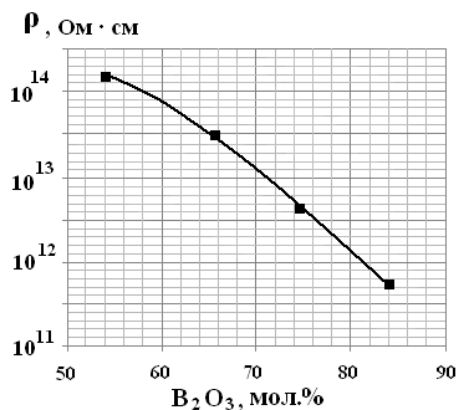


Рис. 10. Изменение удельного объемного электросопротивления закристаллизованных стекол литийферритной системы по разрезу ХКММК /  $LiFe_5O_8=5/1$ .

Если сравнивать электропроводности образцов исследованных систем, то при одинаковой концентрации  $B_2O_3$  закристаллизованного литиевого стекла с соответствующим составом литийферритной системы, то первый имеет почти на два порядка более высокую проводимость, что можно связать с присутствием относительно большего количества ионов лития.

На температурной зависимости удельного объемного сопротивления закристаллизованных образцов литийферритной системы, на всех образцах наблюдаются ярко выраженные низко- и высокотемпературные позисторные эффекты. Для примера на рис. 11. показана кривая температурной зависимости удельного объемного сопротивления для кристаллизованного состава  $13,3ХКММК \cdot 2,7LiFe_5O_8 \cdot 84B_2O_3$  при напряжении 0,5 В.

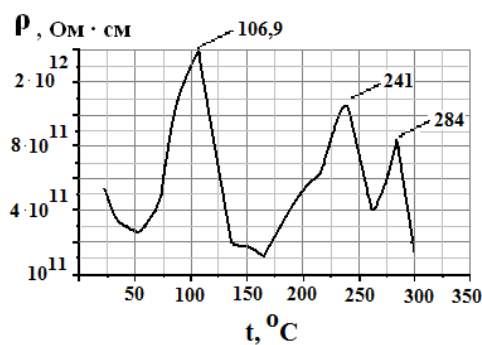


Рис. 11. Температурная зависимость удельного объемного сопротивления для закристаллизованного состава  $13,3ХКММК \cdot 2,7LiFe_5O_8 \cdot 84B_2O_3$ .

На кривых зависимости  $\rho(t)$  остальных составов имеются по два максимума, которые по мере уменьшения содержания  $B_2O_3$  смещаются в низкотемпературную область, и минимальная температура проявления при этом составляет  $55^\circ C$ .

У всех закристаллизованных образцов обеих систем диэлектрическая проницаемость при температуре  $25^\circ C$  и частоте  $10^2 \text{ Гц}$  изменяется в пределах 4-11 единиц. Тангенс угла диэлектрических потерь при тех же условиях остается на очень низком уровне, в пределах  $(1-5) \cdot 10^{-4}$  единиц.

### ***Заключение.***

*Проведены следующие работы:*

- исследовано стеклообразование в системах ХКММК -  $Li_2O - B_2O_3$  и ХКММК -  $LiFe_5O_8 - B_2O_3$  и установлены их границы при температуре  $1350^\circ C$ ;
- определены оптимальные разрезы этих систем с наиболее интересными составами стекол;
- исследованы и установлены закономерности изменения плотности, мольного объема, ТКЛР, температур начала деформации стекол этих разрезов;
- при исследовании магнитной проницаемости установлено, что стекла очень слабомагнитны. Магнитная проницаемость сильно увеличивается, достигая значений практического применения, при их кристаллизации;
- одновременно с магнитными свойствами закристаллизованные составы литийферритной системы имеют ярко выраженные пьезоторные эффекты при разных температурах, что позволит в будущем использовать их в датчиках температуры различного назначения;
- стекла исследованных систем позволяют получить пленочные структуры на различных подложках, а самим пленкам придать определенные магнитные и электрические свойства после их кристаллизации;
- проведенная работа показывает, что хвосты Каджаранского медно-молибденового комбината могут быть успешно использованы для получения материалов электроники.

**ՔԱՋԱՐԱՆԻ ՊՂՆՁԱՄՈՒԼԻԲԴԵՆԱՑԻՆ ԿՈՄԲԻՆԱՏԻ ՊՈՋԵՐԻ (ՔՊՄԿՊ)**

**ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ  
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

**Մ.Ա. ՊՈՂՈՍԹԱՆ, Մ.Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

*Ուսումնասիրվել են ՔՊՄԿՊ -  $Li_2O$  -  $B_2O_3$  և ՔՊՄԿՊ -  $LiFe_5O_8$  -  $B_2O_3$  համակարգերում ապակեգոյացման տիրույթները: Պարզվել են առավել հետաքրքիր բաղադրությունները, և ուսումնասիրվել են նրանց խտությունը, զծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակիցը (ԳԼՋԳ): Պարզվել է, որ ապակիներն ունեն թույլ մագնիսական հատկություններ: Ապակիների բյուրեղացումից հետո մագնիսական թափանցելիությունը զգալիորեն աճել է՝ հասնելով գործնական կիրառելիության համար անհրաժեշտ մեծությունների: Դա տեղի է ունենում նմուշներում առկա մագնիսական լիթիումի ֆերոչալինելի բյուրեղացման շնորհիվ: Լիթիումի ֆերոչալինելի պարունակությամբ համակարգի բյուրեղացված ապակիների տեսակարար էլեկտրադիմագրության ուսումնասիրումը կախված ջերմաստիճանից ցույց է տվել, որ առկա է վառ արտահայտված պոզիտիվ ջերմաստիճանային գործակից, որը թույլ կտա դրանք օգտագործել տարբեր տվիչներում: Կատարված աշխատանքը ցույց է տալիս, որ Քաջարանի պղնձամոլիբդենային կոմբինատի պոչերը կարող են օգտագործվել էլեկտրոնիկայի բնագավառում:*

**USE OF TAILINGS OF THE KAJARAN COPPER-MOLYBDENUM COMBINE  
(TKCMC) FOR THE SYNTHESIS OF GLASSES WITH MAGNETIC  
PROPERTIES**

**M.A. POGOSYAN, M.S. SARGSYAN**

Institute of General and Inorganic Chemistry. M.G. Manvelyan NAS RA  
Yerevan, 0051, st. Argutyan, 2 lane, 10.  
E-mail: pogosyanmanuk01@gmail.com

The area of glass formation in the systems TKCMC -  $Li_2O$  -  $B_2O_3$  and TKCMC -  $LiFe_5O_8$  -  $B_2O_3$  has been studied. The most interesting compositions have been determined and the density and temperature coefficient of linear expansion (TCLE) of glasses have been investigated. It was found that the glasses exhibit weak magnetic properties. The study of the magnetic properties of crystallized glass samples showed that crystallization greatly enhances the magnetic properties, reaching values of practical application due to the precipitation of lithium ferrosphenel in the samples. Research on the specific volume electrical resistivity of crystallized lithium ferrite system samples showed that they exhibit pronounced positive temperature coefficient effects at different temperatures, which will allow their use in various types of sensors. The work done shows that the tailings of the Kajaran copper-molybdenum production can be successfully used to produce electronic materials.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Мардоян А.* - «Анализ международного опыта по предотвращению отрицательных последствий горнодобывающей промышленности РА» , *РԱՆՔԵՐ «Եվրասիա» միջազգային համալսարանի* № 2, 2016, էջ 53-67.
- [2] *Վեբերակերիա, հոգված՝ «Պեղամբարների Սյուլեիբի մարզում»*
- [3] *Николаев Е.В., Лысенко Е.Н.* – Исследование микроструктуры и электромагнитных свойств литиевого феррита, полученного на основе ультрадисперсного оксида железа // Материалы XX Международной научно-практической конференции «Современные техника и технологии», Секция 6: Материаловедение, 2014, с. 73-74.
- [4] *Зангинян А.А., Погосян М.А.* – Исследование магнитного момента и намагниченности железосодержащих боратных стекол // Вестник НПУА, «Химические и природоохранные технологии», 2018, №2, с. 57-67.
- [5] *Annen A.A.* - «Химия стекла» // Изд-во «Химия», 1974, стр. 352.
- [6] *Strickler D. W. and Roy R.* - “Studies in the System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ ”// *J. Am. Ceram. Soc.*, 1961, 44, [5], p. 225-230 .

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-212

REACTIONS OF DIPHENYL SELENIDE AND DIPHENYL SELENOXIDE  
WITH CUMENE HYDROPEROXIDE

A.D. SAHAKYAN, G.H. KOCHARYAN, L.A. TAVADYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics, National Academy of Sciences  
5/2 Sevak str., 0014, Yerevan, Armenia  
E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

Received: 16.10.2023

The reaction products of selected organoselenium compounds, diphenyl selenide and diphenyl selenoxide with model lipid hydroperoxide, cumene hydroperoxide, were studied using gas chromatography-mass spectrometry and high-performance liquid chromatography methods, as well as the release of free radicals was determined by the inhibitor method. It has been established, that the reaction products of the studied organoselenium compounds and cumene hydroperoxide are dimethylphenylcarbinol, acetophenone and  $\alpha$ -methylstyrene, and the reaction sequentially continues until the formation of diphenylselenone. It was also confirmed by the inhibitor method that these reactions proceed without the formation of free radicals.

Ref. 6, fig. 3, tabl. 1

**Keywords:** diphenyl selenide, diphenyl selenoxide, cumene hydroperoxide, antioxidant.

**Introduction**

In living organisms natural and synthetic organoselenium compounds exhibit antioxidant, anticancer, antimicrobial and antiviral properties [1-4]. They mainly act as two-electron reducing agents in reaction with toxic hydroperoxides, which are the main lipid oxidation products by dioxygen, converting them into relatively non-toxic alcohols. Synthetic selenic compounds (e.g. Ebselen, which is widely used as a selenium containing medical drug) structurally similar to the organoselenium compounds considered in the current article are analogs of the enzyme glutathione

peroxidase. They exhibit high bioactivity, haven't negative distinctive properties, that are mainly associated with the presence of other heteroatoms in the molecule (nitrogen, oxygen, etc.) and conjugated unsaturated chemical bonds [5]. However, detailed information on the chemical mechanisms of the antioxidant action of these organoselenium compounds is insufficient.

The study of the reactions of organoselenium antioxidants with organic hydroperoxides (reactive oxygen species formed during lipid oxidation) is considered relevant.

### Experimental

The organoselenium compound diphenyl selenoxide (DSeO) was synthesized by the method described in [6], and diphenyl selenide (DSe) was purchased from the chemical company Sigma-Aldrich (USA). Other chemicals: cumene hydroperoxide ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ ),  $\alpha$ -methylstyrene ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ), dimethyl phenyl carbinol ( $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ ), acetophenone ( $\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ ),  $\beta$ -naphthylamine ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$ ), solvent chlorobenzene were also purchased from the same company.

The reactions between organoselenium compounds (Fig. 1) with model lipid hydroperoxide, cumene hydroperoxide (CHP), as well as the reaction products' analysis were studied by gas chromatography system coupled with a mass spectrometry detector (GC-MS system CLARUS 680 GC-MS, Perkin Elmer, USA) and high performance liquid chromatography system coupled with UV spectrometry detector (LC 300 HPLC system, Perkin Elmer, USA). The GC-MS system was equipped with a Thermo TR-5MS fused silica capillary column ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$ ) with  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  film thickness of coated material. Helium was used as the carrier gas, with a flow rate of  $1\text{ ml/min}$  and a split flow of  $25\text{ ml/min}$ . The transfer line temperature was set at  $250^\circ\text{C}$ . In HPLC system C18 column ( $4.6\text{ mm} \times 250\text{ mm i.d.}, 5\text{ }\mu\text{m}$ ) was used for the separation and the mobile phase was consisted of water (A) and acetonitrile (B) and the flow rate was  $1\text{ ml/min}$ . The mobile phase was programmed consecutively in a linear gradient as follows: 0 min (80% A); 20 min (20% A). The multi-wavelength detector was monitored at 230 and 254 nm, the injection volume was  $1\text{ }\mu\text{l}$  for each sample solution. The oven temperature was maintained at  $35^\circ\text{C}$ .

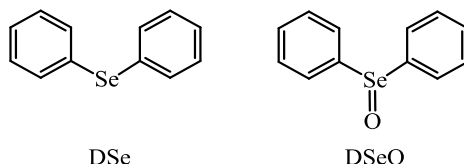


Fig. 1. Structural formulas of the diphenyl selenide and diphenyl selenoxide.

The experiments were carried out at  $T=37\pm0.1^{\circ}\text{C}$  temperature for 3 h. The studied antioxidants' and cumene hydroperoxide concentration were  $1.5\times10^{-2}\text{ mol/l}$ .

The release of free radicals in the reaction of the studied organoselenium compounds, DSe, DSeO with cumene hydroperoxide in the presence of  $\beta$ -naphthylamine (neozone-D) was determined by inhibitors' method using fluorescence spectrometer Perkin-Elmer MPF-44B (USA). The  $\beta$ -naphthylamine concentration was  $3\times10^{-6}\text{ mol/l}$ , and a change in signal intensity over time was recorded at 453 nm.

### Results and Discussion

The study of the reactions between DSe, DSeO and model lipid hydroperoxide, CHP, shows that the main product of the reactions mentioned above is dimethyl phenyl carbinol. Acetophenone (APh) and  $\alpha$ -methylstyrene are also formed, but in relatively smaller quantities.

It follows from the table that in the case of diphenylselenide, the consumption of cumene hydroperoxide is greater than in the case of diphenyl selenoxide.

The CHP consumption in relation with consumption of studied organoselenium compounds are given in Table 1.

**Table 1**

**CHP consumption in relation with consumption of DSe and DSeO compounds**

| Se-Org                                              | DSe         | DSeO         |
|-----------------------------------------------------|-------------|--------------|
| $\frac{\Delta[\text{ROOH}]}{\Delta[\text{Se-Org}]}$ | $0.8\pm0.1$ | $1.9\pm0.05$ |

From the data given in Table 1 it follows, that in the case of DSe, the consumption of CHP is greater than in the case of DSeO, that is the reaction is sluggish.

The HPLC analysis results for reaction of DSeO with CHP are given in Fig. 2.

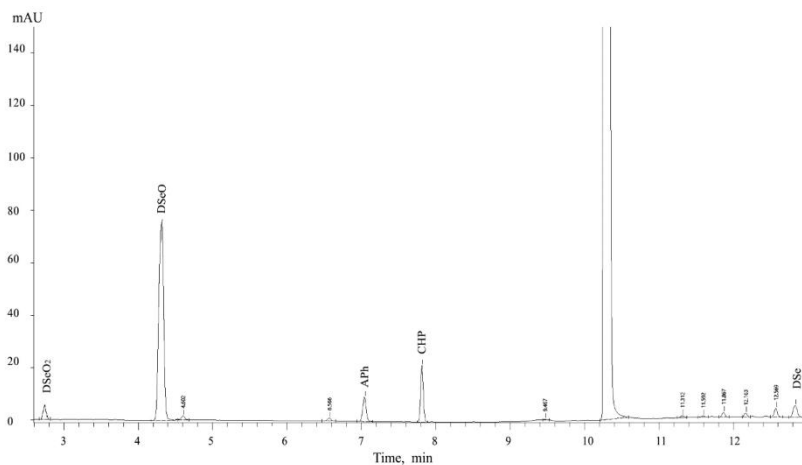


Fig. 2. HPLC chromatograms of reaction products of DSeO with CHP.

The detailed analysis of the given chromatogram shows, that along with the reaction products mentioned above, the diphenyl selenone (DSeO<sub>2</sub>) is also formed.

It is also clear from the obtained data that the signal intensity of  $\beta$ -naphthylamine (neozone-D) did not decrease, which means that in the reactions of the studied organoselenium compounds, DSe, DSeO with CHP no free radicals are formed (within the accuracy of the used method). The yield of radicals in the reaction is estimated as  $< 10^{-5}$ . The dominance of reactive radical-free conversion of hydroperoxide is an important characteristic of the antihydroperoxide activity of antioxidants.

Based on the results, the antihydroperoxide scheme of selected organoselenium compounds can be presented as follows:

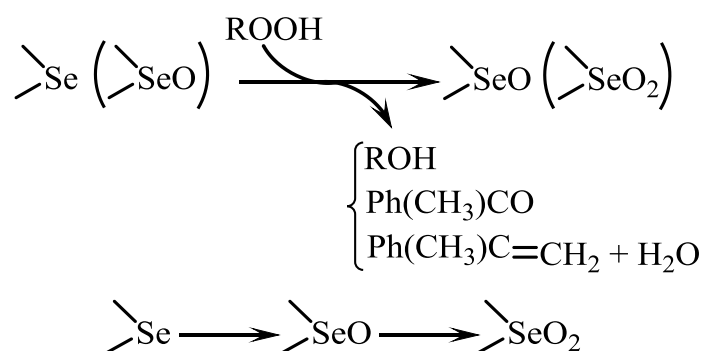


Fig. 3. Proposed scheme of chemical transformations of the antihydroperoxide action of selected organoselenium compounds.

## Conclusion

Thus, it can be concluded that the studied organoselenium compounds, have antihydroperoxide action in the reaction with CHP, turning them into relatively non-toxic stable products without detecting the formation of free radicals. The revealing of the mechanism of the antihydroperoxide action of organoselenium compounds will make it possible to predict new selenium-containing bioactive structures with a greater antioxidant potency, which will have high bioavailability and will be non-toxic to living organisms.

### ԴԻՖԵՆԻԼՍԵԼԵՆԻԴ և ԴԻՖԵՆԻԼՍԵԼԵՆՕՔՍԻԴԻ ԿՈՒՄՈԼԻ ՀԻԴՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա.Ղ. ՄԱՀԱԿՅԱՆ, Գ.Հ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Լ.Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

*Գազ-հեղուկային - մաս սպեկտրաչափական և հեղուկային քրոմատոգրաֆիայի եղանակներով ուսումնասիրվել են դիֆենիլսելենիդի և դիֆենիլսելենօքսիդի մոդելային լիպիդային հիդրոպերօքսիդի՝ կոլմոլի հիդրոպերօքսիդի հետ ռեակցիաների արգասիքները, ինչպես նաև որոշվել է ռեակցիայում ազատ ռադիկալների ելքը՝ ինհիբիտորների եղանակով: Հաստատվել է, որ ուսումնասիրվող սելենօրգանական միացությունների և կոլմոլի հիդրոպերօքսիդի ռեակցիայի արգասիքներն են դիմեթիլ ֆենիլ կարբինոլը, ացետոֆենոնը և  $\alpha$ -մեթիլ ստիրոլը, իսկ ռեակցիան հաջորդաբար շարունակվում է մինչև դիֆենիլ սելենոնի առաջացում: Ինհիբիտորների եղանակով հաստատվել է նաև, որ նշված ռեակցիաներում ազատ ռադիկալներ չեն առաջանում:*

### РЕАКЦИИ ДИФЕНИЛ СЕЛЕНИДА И ДИФЕНИЛСЕЛЕНОКСИДА С ГИДРОПЕРОКСИДОМ КУМОЛА

А.Д. СААКЯН, Г.Г. КОЧАРЯН, Л.А. ТАВАДЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА  
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2  
E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

Исследованы продукты реакции избранных селенорганических соединений – дифенилселенида и дифенилселеноксида с модельным липидным гидропероксидом – гидропероксидом кумола методами газовой хромато-масс-спектрометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии, и также определен выход в реакции свободных радикалов методом ингибиторов. Установлено, что продуктами реакции изученных селенорганических соединений с гидропероксидом кумола являются диметилфенилкарбинол, ацетофенон и  $\alpha$ -метилстирол, при этом реакция последовательно продолжается до образования дифенилселенона. Также методом ингибиторов, установлено, что в указанные реакции протекают без образования свободных радикалов.

## References

- [1] *Radomska D., Czarnomysy R., Radomski D., Bielawski K.* - Selenium compounds as novel potential anticancer agents // *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, v.22, 1009.  
<https://doi.org/10.3390/ijms22031009>
- [2] *Santi C., Scimmi C., Sancineto L.* - Ebselen and analogues: pharmacological properties and synthetic strategies for their preparation // *Molecules*, 2021, 26, 4230.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26144230>
- [3] *Tavadyan L., Manukyan Z., Harutyunyan L., Musayelyan M., Sahakyan A., Tonikyan H.* - Antioxidant properties of selenophene, thiophene and their aminocarbonitrile derivatives // *Antioxidants*, 2017, 6, 22. <https://doi.org/10.3390/antiox6020022>
- [4] *Tavadyan L., Sahakyan A., Harutyunyan L., Tonikyan A., Manukyan Z.* - Antiradical activity of dimethyl selenoxide and sodium selenite // *Russ. Chem. Bull.*, 2013, v.62, p.p. 1586-1589. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0228-5>
- [5] *Collins A., Saleh T., Kalisch B.* - Naturally occurring antioxidant therapy in alzheimer's disease // *Antioxidants*, 2022, 11, 213. <https://doi.org/10.3390/antiox11020213>
- [6] *Paetzold R., Bochmann G.* - Untersuchungen an selen-verbindungen. XLVI. Aliphatische Selenoxide und Selenone. Aliphatische Selenoxide und Selenone// *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1968, v.5-6, p.p. 293-299.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19683600509>

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

Հայաստանի քիմիական հանդես  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-218

**ՆԵՖԵԼԻՆԱՑԻՆ ՍԻՆԵՒՏԵՆԵՐԻՑ ԿԱՎԱՀՈՂԱՐԵԼԻՏԱՑԻՆ  
ՑԵՄԵՆՏԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄՇԱԿՈՒՄ**

**Բ.Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ<sup>1</sup>, Է.Մ. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ<sup>2</sup>, Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ<sup>2</sup>, Ռ. Ա. ԱՎԵՏՅԱՆ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Մ. Գ. Մանվելյանի անվան բնագիտություն և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ  
0051 Երևան, Արդության փող., 2-րդ նրբանցք, չենք 10 :  
E-mail: chembagrat@gmail.com

<sup>2</sup> Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան,  
Հայաստան, Երևան, Տերյան 105:  
E-mail: info@polytechnic.am

Ընդունած է 18.09.23

Աշխատանքում ուսումնասիրվել են Հրազդանի թեժ սարի հանքավայրի նեֆելինային սինիտ-  
ները՝ որպես հումք կավահողաբեկիտային ցեմենտի արտադրության համար: Ուսումնասիրության  
արդյունքներով հաշվարկվել է երկբաղադրիչ հումքախառնուրդ՝ Արարատի հանքավայրի կրաքար  
տրավերտինների և սինիտների կիրառմամբ: Նշելով հաշվարկման արդյունքներից՝ կազմվել է  
հումքախառնուրդ կրաքար սինիտային հումքախառնուրդին զիպսաքարի և միներալադոցանող  
բաղադրամասի հավելմամբ: Նշված բաղադրություններից թրծված կլինկերում որպես հիմնական  
ֆազեր նույնականացվել են բեկիտ և ցածր հիմնային կալցիումի ալյումինատներ:

Մանրթ. 15, նկ. 5, աղ. 3:

**Բանալի բառեր.** նեֆելինային սինիտ, կրաքարային տրավեր-  
տիններ, կլինկեր, բեկիտ, կալցիումի ալյումինատներ

**Ներածություն:** Շինարարությունում լայնորեն կիրառվող նորմալ  
պորտլանդցեմենտը, չնայած իր բոլոր առավելություններին, ըստ իր  
բնույթի, անկայուն է աղերի լուծույթներում, ագրեսիվ միջավայրերում  
դրա շահագործումը առաջացնում է երբեմն անհաղթահարելի դժվար-  
ություններ:

Այս առումով, որպես հատուկ տիպի կապակցանյութ, կավահողա-  
յին ցեմենտն անփոխարինելի է: Բայց, ի տարբերություն պորտլանդ-

ցեմենտի, կավահողային ցեմենտի արտադրությունը լայն տարածում չի գտել կավահողային կոմպոնենտ բոքսիտի թանկության պատճառով: Դիտարկվել է կավահողաբեխտային ցեմենտը, որը զերծ է կավահողային ցեմենտի թերություններից և միաժամանակ ադակայուն է [1,2,3]:

Ցեմենտի այդ բաղադրությունները  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  եռկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամում ընկած են  $\text{CA-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7$  եռանկյան մեջ և միջանկյալ դիրք են գրավում կավահողային և պորտլանդցեմենտի բաղադրությունների միջև՝ հարելով պորտլանդցեմենտի տիրույթին [4,5]: Կավահողաբեխտային ցեմենտը ներառում է երկու վերոնշյալ ցեմենտների դրական հատկությունները՝ միաժամանակ զերծ լինելով դրանց հիմնական թերություններից՝ երկարատև ամրացման դեպքում ամրության ցուցանիշների անկումից: Միաժամանակ այն կայուն է աղերի ջրային լուծույթների նկատմամբ:

Որպես կավահողային հումք ուսումնասիրվել են Հրազդանի Թեժ սարի հանքավայրի նեֆելինային սիենիտները: Ուսումնասիրության արդյունքում հաշվարկվել է կավահողաբեխտային ցեմենտի բաղադրություն, սինթեզվել է կլինկեր Արարատի հանքավայրի կրաքար տրավերտինների և նեֆելինային սիենիտի կիրառմամբ [6,7]:

**Խնդրի դրվածքը:** Խնդիր է դրվել ուսումնասիրել նեֆելինային սիենիտները՝ որպես հումք կավահողաբեխտային ցեմենտի արտադրության նպատակով: Սրանք բազմաբյուրեղական մագմատիկ ապարներ են՝ բաղկացած գլխավորապես ալկալիական դաշտային շպտներից, միջինը՝ 65-70%, և նեֆելինից՝ մինչև 20%: Հանդիպում են բաց մոխրագույն, երբեմն կանաչ, հազվադեպ կարմիր կամ դեղին երանգներով: Դրանց կառուցվածքը միջին կամ խոշոր հատիկային է, իր առանձնահատկություններով նման է գրանիտին [8,9,10,11]:

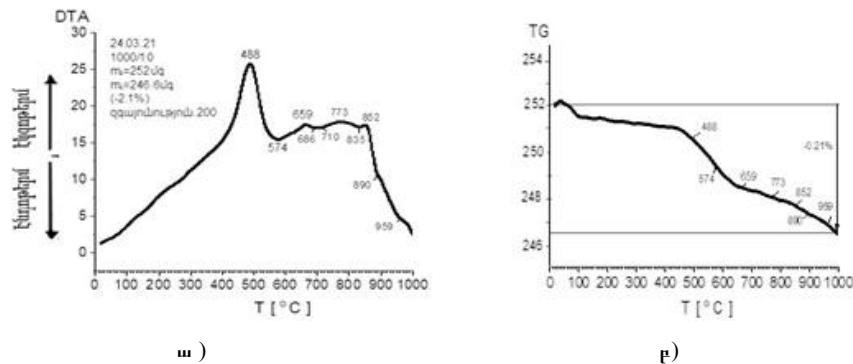
Հայաստանի Հանրապետությունում հայտնի են սիենիտների երկու հանքավայրեր՝ Հրազդանի և Մեղրիի: Առավել մեծ է Հրազդանի Թեժ սարի հանքավայրը, որը զբաղեցնում է 43 կմ տարածք:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - ի պարունակությունը տատանվում է մինչև 30% - ի սահմաններում:

**Խնդրի իրականացման ուղիները:** Ուսումնասիրվել է Հրազդանի Թեժ սարի հանքավայրի սիենիտը [12]: Հումքի քիմիական անալիզը կատարվել է ըստ գոյություն ունեցող ստանդարտների: Քիմիական բաղադրությունը բերված է աղյուսակում (աղ. 1):

Ջերմամշակման պրոցեսում տեղի ունեցող փոփոխություններն ուսումնասիրելու նպատակով սիենիտը ենթարկվել է դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի (ԴԹԱ) : Այն իրականացվել է հունգարական արտադրության MOM ֆիրմայի «F Paulik - J Paulik - L. Erdey» անալիզատորի վրա մինչև 1000 °C ջերմաստիճանային միջակայքում 10 °C/րոպե արագությամբ տաքացման պայմաններում, որպես իներտ նյութ է տալիս կիրառվել է մինչև 1200 °C ջերմաստիճանում թրծված  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

Նկ.1- ում բերված են հետազոտվող նմուշի ԴԹԱ և ջերմակշռային անալիզի կորերը:

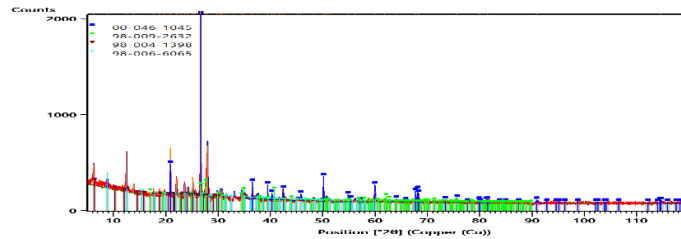
Ինչպես նկատում ենք, կորի վրա առկա է էնդոթերմ էֆեկտ, սկսած 574 °C-ից, որը հավանաբար պայմանավորված է կառուցվածքային բյուրեղաձրի հեռացմամբ, որը տեղի է ունենում աստիճանաբար, 574, 710, 773 °C ջերմաստիճաններում: Սա հաստատվում է նաև կշռի կորստի կորի վրա: ԴԹԱ-ի կորի վրա առկա է նաև արտահայտված էկզոպիկ 488 °C ջերմաստիճանում, որը, հավանաբար, պայմանավորված է պոլիմորֆ ձևափոխություններով կամ նոր ֆազի առաջացմամբ:



Նկ.1. Հրազդանի Թեփ սարի հանքավայրի նեֆելինային սիենիտի ԴԹԱ (ա) և կշռի կորստի (բ) կորերը

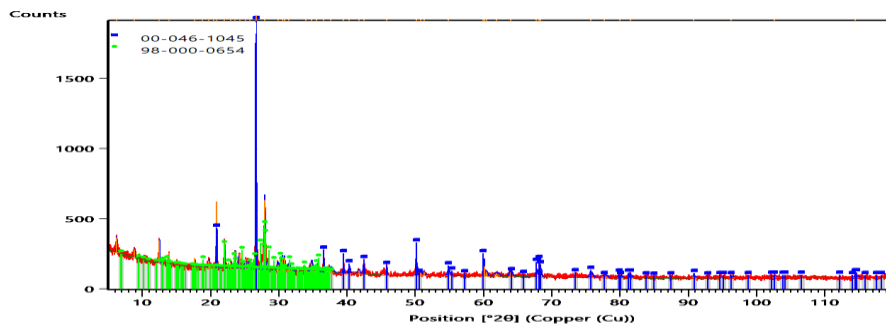
Պարզելու համար 488 °C-ում նեֆելինային սիենիտի ԴԹԱ կորի վրա առկա, սիենիտներին ոչ հատուկ, էկզոէֆեկտով պայմանավորված պիկի առաջացման պատճառը, այդ ջերմաստիճանում այն 1 ժամ տևողությամբ ջերմամշակվել է: Ռենտգենաֆազային անալիզի են ենթարկվել չջերմամշակված և վերոնշյալ ռեժիմով ջերմամշակված սիենիտի նմուշները: Ռենտգենաֆազային անալիզի են ենթարկվել չջերմամշակված և վերոնշյալ ռեժիմով ջերմամշակված սիենիտի նմուշները: Ռենտգենաֆազային անալիզն իրականացվել է DRON-3 դիֆրակտոմետրով ( $CuK\alpha$ )  $0 \leq 2\theta \leq 110$  անկյան տակ:

Չջերմամշակված սիենիտի նմուշի ռենտգենաֆազային հետազոտության արդյունքները վկայում են նրանում որպես հիմնական ֆազեր սիլիկահողի՝  $SiO_2$  և սիլիմանիտի  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  գոյություն մասին, ինչպես նաև խառնուրդի ձևով ցեոլիտանման ֆազի առկայության մասին (նկ.2):



Նկ.2.Թեթ սարի հանքավայրի նեֆելինային սիենիտի ռենտգենագիրը

Ձերմամշակված սիենիտի ռենտգենագրում բացակայում է ցեոլիտային խառնուրդ ֆազը, և որպես նոր ֆազ նույնականացվում է փոքր քանակությամբ անորտիտ, որը հավանաբար կարծրաֆազ ռեակցիայի արդյունք է: Ձերմամշակված նեֆելինային սիենիտի ռենտգենագիրը և նույնականացված ֆազերը բերված են նկ.3- ում:



Նկ.3. Ձերմամշակված նեֆելինային սիենիտի ռենտգենագիրը

Ելնելով սիենիտի ուսումնասիրության արդյունքներից՝ ցույց է տրվել, որ այն որպես հումք կարելի է կիրառել կավահողաբեկիտային ցեմենտի արտադրության մեջ: Այդ նպատակի համար որպես կրաքարային կոմպոնենտ նախատեսվել է կիրառել Արարատի հանքավայրի կրաքար տրավերտինները (աղ. 1):

## Աղյուսակ. 1

### Հումքանյութերի քիմիական բաղադրությունը

| Հումքանյութը          | Օքսիդների պարունակությունը զանգվ. % |       |                                |                                |                  |      |                 |                  |          |          |
|-----------------------|-------------------------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-----------------|------------------|----------|----------|
|                       | SiO <sub>2</sub>                    | CaO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO  | SO <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O | Շիկ. կոր | Ընդամենը |
| I կոմպոնենտ (կրաքար)  | 1,690                               | 54,05 | 1,15                           | 0,169                          | -                | 1,01 | 0,15            | -                | 41,88    | 100      |
| II կոմպոնենտ (սիենիտ) | 56,83                               | 4,31  | 22,49                          | 3,60                           | 0,51             | 0,25 | -               | 8,62             | 3,39     | 100      |

Ելնելով հումքանյութերի քիմիական բաղադրությունից՝ հաշվարկվել է երկկոմպոնենտ հումքախառնուրդ: Հաշվարկման արդյունքները բերված են աղյուսակում (աղ. 2):

Նմանատիպ կլինկերն ապահովում է մոդուլային հետևյալ մեծությունները .

$$KH_{\text{լք}} = \frac{CaO - (0,65 Al_2 O_3 + 0,70 Fe_2 O_3)}{1,87 SiO_2}$$

$$KH_{\text{լք}} = \frac{55,0242 - (0,65 \cdot 10,9051 + 0,70 \cdot 1,7319)}{1,87 \cdot 26,3634} \approx 1$$

$$n = \frac{26,3634}{10,9051 + 1,7319} = 1,16$$

$$P = \frac{10,9051}{1,7319} = 6,3$$

$$n = \frac{26,3634}{10,9051 + 1,7319} = 1,16$$

$$P = \frac{10,9051}{1,7319} = 6,3$$

## Աղյուսակ 2

### Երկկոմպոնենտ հումքախառնուրդի կլինկերի քիմիական բաղադրությունը

| Հումքախառնուրդի կազմը                    | SiO <sub>2</sub> | CaO     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | MgO    | SO <sub>3</sub> | R <sub>2</sub> O | Շիկ. կոր | Ընդամենը |
|------------------------------------------|------------------|---------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|-----------------|------------------|----------|----------|
| 69,7 կշռամաս կրաքար                      | 1,1779           | 37,673  | 0,802                          | 0,1178                         | -                | 0,704  | 0,1046          | -                | 29,1904  | 69,7     |
| 30,3 կշռամաս սինիտ                       | 17,2195          | 1,3059  | 6,8145                         | 1,0908                         | 0,15453          | 0,0757 | -               | 2,6119           | 1,0272   | 34,5     |
| Հումքախառնուրդ 100 կշռամաս               | 18,3974          | 38,9789 | 7,6165                         | 1,2086                         | 0,15453          | 0,7797 | 0,1046          | 2,6119           | 30,2176  | 100      |
| 100 կշռամաս կլինկեր (վերահաշվարկից հետո) | 26,3634          | 55,0242 | 10,9051                        | 1,7319                         | 0,2214           | 1,1173 | 0,1489          | 3,7428           | -        | 100      |

Նշված կազմով սինթեզվել է հումքախառնուրդ: Հաշվի առնելով կլինկերում ալկալիների զգալի պարունակությունը՝ կոմպոնենտների հաշվարկված հարաբերության դեպքում կիրառվել են միներալագոյացնողներ:

Միներալագոյացնողների կիրառումը հումքախառնուրդի թրծման ժամանակ ցեմենտի արտադրության ժամանակակից խնդիրներից է: Հավելանյութերի դրական ազդեցությունը հատկապես մեծապես նպաստում է ալկալիների բարձր պարունակությամբ հումքախառնուրդների թրծման պրոցեսի ինտենսիվացմանը, որը հնարավորություն է տալիս ընդլայնել ու ցեմենտի արտադրության հումքաբազան: Միներալագոյացնողների ազդեցության մեխանիզմի և կինետիկայի վերաբերյալ

րաբերյալ բազմաթիվ հետազոտություններ կան [13,14,15]: Մեր կողմից որպես միներալագոյացնող կիրառվել է գիպսաքարի և  $\text{CaF}_2$ -ի 0,8:1 մոլային հարաբերությամբ խառնուրդ :

Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ 1%  $\text{CaF}_2$  – ի կիրառումն արագացնում է կլինկերագոյացման պրոցեսը կարծր ֆազում, ինչի հետևանքով ալկալիների հեռացումը տեղի է ունենում մինչև հեղուկ ֆազի առաջացումը: Ալկալիների 50%-ը հեռանում է արդեն 1250 °C-ում, 1300 °C-ում հասնում է նույնիսկ 94-100% -ի:

Կլինկերագոյացման պրոցեսները հետազոտվել են ԴԹԱ և ՌՖԱ անալիզի մեթոդների կիրառմամբ: Պատրաստվել են հումքախառնուրդներ միներալագոյացնող հավելանյութերով և երկջուր գիպսով և առանց վերջիններիս կիրառման (աղ. 3):

### Աղյուսակ 3

#### Հումքախառնուրդի կոմպոնենտային բաղադրությունը

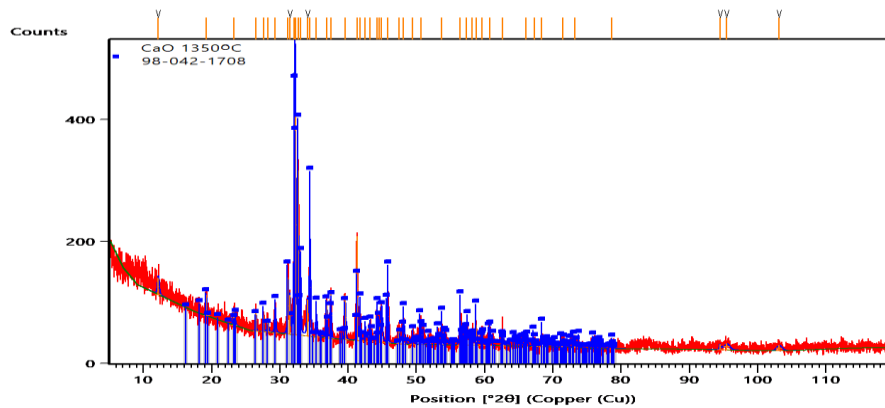
| Հ/հ | Հումքանյութերի քանակությունը կշռ. մաս |                   |          |                                                                                                      |
|-----|---------------------------------------|-------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|     | 100 % -ից ավել                        |                   |          |                                                                                                      |
|     | կրաքար                                | Նեֆելինայն սիենիտ | Գիպսաքար | Միներալագոյացնող $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{CaF}_2$ (0,8:1 մոլ.հարաբերությամբ) |
| 1   | 69,7                                  | 30,3              | -        | -                                                                                                    |
| 2   | 69,7                                  | 30,3              | 10       | -                                                                                                    |
| 3   | 69,7                                  | 30,3              | 10       | 5                                                                                                    |

Սինթեզված բաղադրությունները ջերմամշակվել են 1200-1400 °C ջերմաստիճանային միջակայքում 50 °C ջերմաստիճանային քայլով, 1ժամ ջերմամշակմամբ, եռակալվածքի հետագա կտրուկ սառեցմամբ:

N1 նմուշում մասնակի հալում չդիտվեց նույնիսկ 1400 °C ջերմաստիճանում:

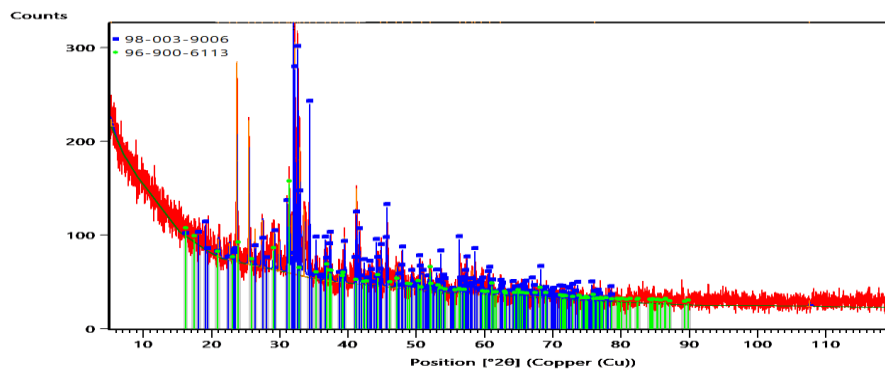
Երկջուր գիպսի ներմուծմամբ ( N2 նմուշ), սկսած 1350 °C – ից, դիտվել է մասնակի հալում, կտրուկ սառեցված նմուշներում ապակեփայլի առկայությամբ: Միներալագոյացնող խառնուրդի ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{CaF}_2$  0,8:1 մոլ.հարաբերությամբ) ներմուծմամբ՝ N3 նմուշ, կլինկերագոյացման ջերմաստիճանը նվազեցվել է մինչև 1250-1300 °C:

Ստացված կլինկերային նմուշները ենթարկվել են ռենտգենաֆագային անալիզի (նկ.4, 5): Ինչպես երևում է ռենտգենագրերից, էական ֆազային փոփոխություններ դիտվում են 20-50 (2θ) անկյունների դեպքում:



Նկ.4.1300 °C – ում ջերմամշակված N2 նմուշի ռենտգենագիրը

Որպես հիմնական ֆազ նույնականացվել են երկկալցիումական սի-  
լիկատը և ցածր հիմնային ալյումինատներ՝  $CA$ ,  $C_{12}A_7$  :



Նկ. 5.1300 °C– ում ջերմամշակված N3 նմուշի ռենտգենագիրը

Այս ռենտգենագրում, բացի հիմնական ֆազերից, առկա է նաև գե-  
լենիտ, ինչը վկայում է տեխնոլոգիական ռեժիմի խախտման մասին:  
1250 °C ջերմաստիճանում թրծված և ստացված մասնակի հալված ար-  
գասիքի կտրուկ սառեցման դեպքում նշված բաղադրությունում գե-  
լենիտ չի հայտնաբերվել: Որպես հիմնական ֆազեր նույնականացվել  
են  $C_2S$ ,  $CA$ ,  $C_{12}A_7$  :

## ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Ուսումնասիրվել են ՀՀ Թեթ սարի հանքավայրի նեֆելինային սիենիտները՝ որպես հումք կավահողային և կավահողաբեկիտային ցեմենտների արտադրության նպատակով: ԴԹԱ և ՌՖԱ անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրության արդյունքներով սիենիտում որպես հիմնական միներալներ նույնականացվել են քվարց, սիլիմանիտ և անորտիտ:

2. Ելնելով քիմիական անալիզի տվյալներից՝ կատարվել է կավահողաբեկիտային ցեմենտի երկկոմպոնենտ հումքախառնուրդի բաղադրության հաշվարկ՝ Արարատի հանքավայրի կրաքար տրավերտինների և նեֆելինային սիենիտի կիրառմամբ: Հաշվարկման արդյունքում սինթեզվել է կրաքարի 69,7 և սիենիտի 30,3 կշռային հարաբերությունում հումքախառնուրդ ( $KH_{կր} \approx 1$ ;  $n=1.16$ ;  $p=6.3$ ) արժեքներով:

3. Հաշվարկման արդյունքներով ստացված կավահողաբեկիտային ցեմենտի վերոնշյալ կշռային հարաբերությամբ հումքախառնուրդին 10 կշռամաս գիպսաքարի և 5 կշռամաս  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ :  $CaF_2$  (0,8:1 մոլ. հարաբերությամբ) միներալազոյացնող խառնուրդի հավելմամբ սինթեզվել է կլինկեր: Միներալազոյացնող խառնուրդի կիրառմամբ կլինկերի թրծման ջերմաստիճանը հասցվել է 1250 °C:

4. Սինթեզված ցեմենտի կլինկերում որպես հիմնական ֆազեր նույնականացվել են երկկալցիոմական սիլիկատ ( $C_2S$ ) և ցածր հիմնային կալցիոմի ալյումինատներ՝  $CA$ ,  $C_{12}A_7$ :

## РАЗРАБОТКА СОСТАВА ГЛИНОЗЕМИСТО-БЕЛИТОГО ЦЕМЕНТА ИЗ НЕФЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Б.В. МОВСИСЯН<sup>1</sup>, Е.М. МОВСЕСЯН<sup>2</sup>, Э.Р. АРАКЕЛОВА<sup>2</sup>, Р.А. АВЕТЯН<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА  
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2пер., дом 10  
E-mail: chembagrat@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный Политехнический Университет Армении  
Армения, Ереван, Терян 105  
Email: info@polytechnic.am

. В работе исследованы нефелиновые сиениты Разданского Теж-сарского месторождения как сырье для производства глиноземисто-белитового цемента. По результатам комплексных физико-химических исследований известняка-травертина и сиенитов Араратского месторождения рассчитана двухкомпонентная цементная сырьевая смесь. Одновременно рассчитан состав цемента на основе клинкера, полученного из известково-сиенитовой смеси, гипса и минералообразующего компонента. В термообработанном обожженном клинкере

в качестве основных фаз были идентифицированы белит и низкоосновные алюминаты кальция.

**Ключевые слова:** нефелиновый сиенит, известняковые травертины, клинкер, белит, алюминаты кальция

## PROCESSING OF ALUMINA CEMENT COMPOSITION FROM NEPHELINE SYENITES

**B.V. MOVSISYAN<sup>1</sup>, E.M. MOVSESYAN<sup>2</sup>, E. R. ARAKELOVA<sup>2</sup>, R. A. AVETYAN<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA  
10, Argutyan str, 2 lane: E-mail: chembagrat@gmail.com

<sup>2</sup> National Polytechnic University of Armenia 105 : Teryan St, Yerevan  
E-mail: info@polytechnic.am

The paper studies the nepheline syenites of the Hrazdan Tezh Mountain deposit as a raw material for the production of alumina-belite cement. Based on the research results, a two-component raw material mixture was calculated using limestone travertines from the Ararat deposit, with the addition of gypsum and a mineral-forming additive to the composition of the charge from limestone and syenite. Belite and low-basic calcium aluminates were identified as the main phases in the clinkers fired from these components.

## ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- [1] Бутт Ю.М., М.М. Сычев, Тимашев В.В. - Химическая технология вяжущих материалов // Москва, Высшая школа, 1980. с. 472.
- [2] Georgin, J.F., Prudhomme, E. - Hydration modelling of an ettringite-based binder // Cem Concr Res, 2015. v. 76, p.p. 51–61.
- [3] Горшков В. С. - Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений // М. Высшая школа 1988, с. 396.
- [4] Лугинина И.Г., Мирюк О.А., Ахметов И.С. - Сырьевая смесь для получения белитового цементного клинкера // 1988. № 42, с. 4–7.
- [5] Banfill, P.F.G. - 10 year exposure of ciment fondu mortars in marine environment // Calcium Aluminates, 2014.
- [6] Falzone, G., Balonis, M., Sant, G. X. - AFm stabilization as a mechanism of bypassing conversion phenomena in calcium aluminate cements // Cem Concr Res, 2015. Vol. 72. P. 54–68.
- [7] Goetz-Neunhoeffer, F. - The function of Li carbonate and tartaric acid in the hydration of mixtures of calcium aluminate cement (CAC) with calcium sulfate hemihydrate // Cem. Int, 2007, v. 5. p.p. 90–101.
- [8] Захаров Л. А. - Глиноземисто-Белитовый цемент // «Армения», Ереван, 1969, с. 213.
- [9] Абызов В.А. - Модифицированные глиноземистые вяжущие на основе шлаков ферросплавного производства / В.А. Абызов, Д.А. Речкалов, С.Н. Черногорлов // Наука ЮУрГУ: Материалы 66-й научной конференции // Челябинск: Южно-Уральский государственный университет, 2014, с. 861–865.

- [10] *Rodger, S.A., Double, D.D.* - The Chemistry of Hydration of High Alumina Cement in the Presence of Accelerating and Retarding Admixtures // *Cem Concr Res*, 1984, v. 14, p.p. 73–82.
- [11] *Singh, B., Majumdar, A.J.* - The Hydration of Calcium Dialuminate and its Mixtures Containing Slag // *Cem Concr Res*, 1992, v. 22. p.p. 1019–1026.
- [12] *Հովհաննիսյան Գ. Վ. - Կապակցող նյութեր, երևան, էջ 2002 - 235:*
- [13] *Goetz-Neunhoeffer, F.* - Kinetics of the hydration of calcium aluminate cement with additives // *ZKG International*, 2005, v. 58. p.p. 66–72.
- [14] *Le Saout, G., Lothenbach, B., Taquet, P., Fryda, H., Winnefeld, F.* - Hydration of calcium aluminate cement blended with anhydrite // *Adv. Cem. Res.*, 2018, v. 30, p.p. 24–36.
- [15] *Pöllmann, H.* - Calcium Aluminate Cements Raw Materials, Differences, Hydration and Properties // *Rev Mineral Geochem*, 2012, v. 74, p.p. 1–82.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

*Հայաստանի քիմիական հանդես*  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

**ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-228

**СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ  
3-АЛЛИЛ-5,5-ДИМЕТИЛ-2-ТИОКСО-2,3,5,6-  
ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[h]ХИНАЗОЛИН-4(1H)-ОНА**

**А.И. МАРКОСЯН, А.С. АЙВАЗЯН, С.А. ГАБРИЕЛЯН, М.Ю. ДАНГЯН,  
А.Г. АРАКЕЛЯН**

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН  
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26. Тел: (+37410)288443,  
E-mail: ashot@markosyan.am  
Поступило: 28.03.23

3-Аллил-5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-он (тиоксобензохиназолин) в щелочной среде алкилирован галогенидами различного строения, что привело к получению 2-сульфанилзамещенных 3-аллил-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-онов. Конденсацией тиоксобензохиназолина с гидразин гидратом синтезирован 3-аллил-2-гидразинил-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он, однако аналогичные реакции с 2-этаноломином и 3-пропаноламином протекали аномально с образованием 2-(2-гидроксиэтил)амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-она и 2-(3-гидроксипропил)амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-она соответственно. Взаимодействие указанного тиоксобензохиназолина, с бензиламином протекает посредством внутримолекулярной циклизации с образованием 6,6,10-триметил-9,10-дигидро-5H-бензо[h]тиазоло[2,3-b]хиназолин-7(6H)-она.

Изучены антибактериальные свойства синтезированных соединений в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. В результате исследований установлено, что изученные соединения обладают антибактериальной активностью.

Библ. ссылок 25, табл. 1, схема 2

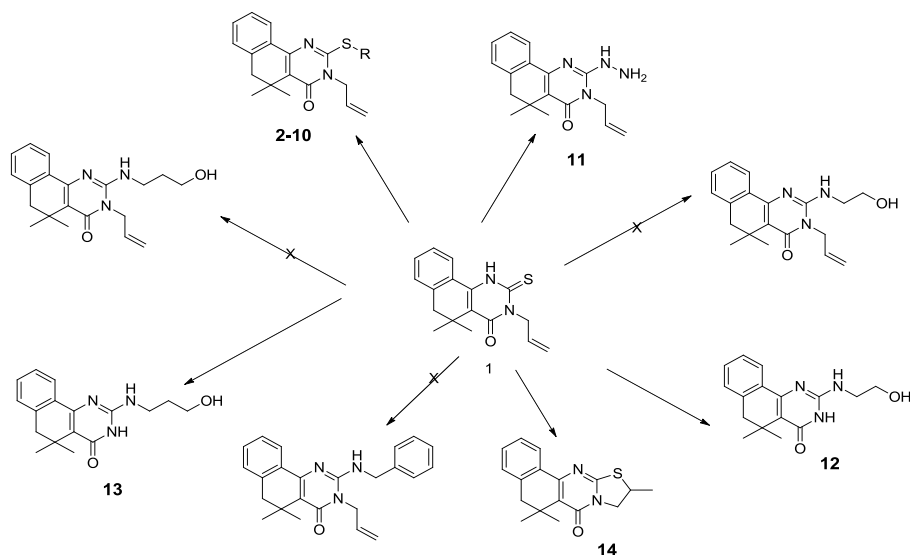
**Ключевые слова:** алкилирование, тиоксобензохиназолин, внутримолекулярная циклизация, сульфанилзамещенные, антибактериальная активность.

Бензо[*h*]хиназолиновые соединения обладают ценными биологическими свойствами [1-18]. Сведения о 3-замещённых 5,5-диметилбензо[*h*]хиназолин-4-онах ограничиваются нашими работами, результаты которых указывают на перспективность исследований в этой области [19-24]. В представленной работе приводятся данные о синтезе, некоторых превращениях 3-аллил-5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин-4(1*H*)-она и антибактериальной активности синтезированных соединений.

Алкилирование 3-аллил-5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин-4(1*H*)-она (**1**) (тиоксобензохиназолин) [19] в присутствии едкого кали с галогенидами различного строения в среде абсолютного этанола привело к образованию 2-сульфанилзамещенных 3-аллил-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-онов **2-10** с выходами 61-78%.

Изучение взаимодействия тиоксобензохиназолина **1** с аминосоединениями показало, что реакция **1** в избытке гидразина завершается в течение 4 часов с образованием 3-аллил-2-гидразинил-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-она (**11**) с выходом 77%. Аналогичные конденсации тиоксобензохиназолина **1** с 2-этанол амином и 3-пропанол амином при температуре кипения последних протекают аномально. Их конденсация сопровождается отщеплением аллильной группы и вместо ожидаемых 3-аллил-2-(2-гидроксиэтил)амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-она и 3-аллил-2-(3-гидроксипропил)амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-она получены продукты без аллильных групп - 2-(2-гидроксиэтил)амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (**12**) (соединение **12** нами было получено ранее конденсацией 5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин-4(1*H*)-она с 2-этанол амином [20]) и 2-(3-гидроксипропил)амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (**13**), который в настоящей работе получен и описан впервые. В результате взаимодействия соединения **1** с избытком бензиламина при температуре кипения последнего, вместо ожидаемого 3-аллил-2-бензиламино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-она, был получен продукт внутримолекулярной циклизации исходного тиоксобензохиназолина - 6,6,10-триметил-9,10-дигидро-5*H*-бензо[*h*]тиазоло[2,3-*b*]хиназолин-7(6*H*)-он (**14**) по схеме 1.

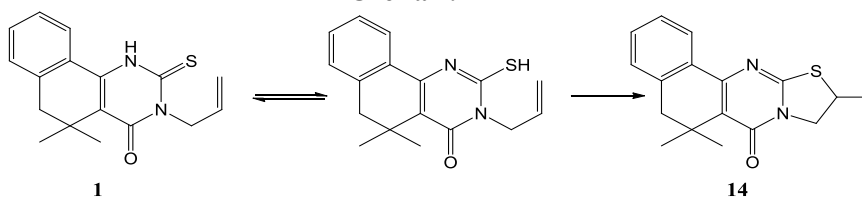
Схема 1



2. R= CH<sub>3</sub>; 3. R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 4. R= C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; 5. R= *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; 6. R= CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; 7. R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 8. R= CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 9. R= 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>; 10. R= 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>.

Можно сказать, что формально происходит внутримолекулярное присоединение меркапто группы к двойной связи подобно правилу Марковникова – водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода. (схема 2)

Схема 2.



Антибактериальную активность синтезированных соединений изучали методом “диффузия в агаре” при микробной нагрузке 20 *млн* микробных тел на 1 *мл* среды. В качестве тест-объектов были использованы грамположительные стафилококки (Staph. Aureus 209p, Bac.subtilis ATCC-6633) и грамотрицательные палочки (Sh.dysenteriae Flexneri 6858, E. Coli 0-55) [25]. Данные об антибактериальной активности синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

**Данные антибактериальной активности синтезированных соединений**

| № соедин.   | St. Aureus 209 p | Bac.subtilis ATCC-6633 | Sh.dysenteriae Flexneri 6858 | E. Coli 0-55 |
|-------------|------------------|------------------------|------------------------------|--------------|
| <b>1</b>    | 14               | 16                     | 13                           | 13           |
| <b>2</b>    | 14               | 15                     | 14                           | 13           |
| <b>3</b>    | 0                | 15                     | 14                           | 14           |
| <b>4</b>    | 12               | 14                     | 14                           | 14           |
| <b>5</b>    | 13               | 18                     | 17                           | 18           |
| <b>6</b>    | 0                | 0                      | 15                           | 15           |
| <b>7</b>    | 0                | 0                      | 16                           | 17           |
| <b>8</b>    | 14               | 14                     | 15                           | 18           |
| <b>9</b>    | 13               | 17                     | 13                           | 18           |
| <b>10</b>   | 10               | 12                     | 10                           | 13           |
| <b>11</b>   | 24               | 26                     | 20                           | 18           |
| <b>12</b>   | 20               | 18                     | 18                           | 15           |
| <b>13</b>   | 18               | 19                     | 14                           | 16           |
| <b>14</b>   | 15               | 16                     | 15                           | 12           |
| Фуразолидон | 25               | 24                     | 24                           | 24           |

Среди производных 5,5-диметилбензо[*h*]хиназолина выявлено соединение **11** с выраженным антибактериальным действием, близким к активности препарата сравнения фуразолидона, что указывает на целесообразность продолжения поиска в данном ряду.

**Экспериментальная часть**

ИК спектры сняты на спектрофотометре «FT-IR NEXUS» в вазелиновом масле, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц, DMSO- $d_6$ /CCl $_4$  1/3) и  $^{13}\text{C}$  (75 МГц, DMSO- $d_6$ /CCl $_4$  1/3) зарегистрированы на приборе «Varian Mercury-300», внутренние стандарты - ТМС или ГМДС. ТСХ проведена на пластинках «Silufol<sup>R</sup>», проявитель - пары йода.

**3-Аллил-5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин-4(1*H*)-он (1)**, 3-аллил-5,5-диметил-2-метилсульфанил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (2) и 3-аллил-2-бензилсульфанил-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (8) получены по [19].

**2-Сульфанилзамещенные 3-аллил-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-оны (3-10) (общая методика).** В реакционную колбу с обратным холодильником помещают смесь 2.10 г (7 ммоль) 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **1**, 0.45 г (8 ммоль) гидроксида калия, 30 мл абс. этанола и кипятят 10 мин, затем добавляют 7.5 ммоль галогенида и продолжают кипячение еще 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, до-

бавляют 20 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают и сушат на воздухе.

**3-Аллил-5,5-диметил-2-этилсульфанил-5,6-дигидробензо[*h*]хи-назолин-4(3*H*)-он (3).** Получен взаимодействием 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **1** с этил йодидом. Выход 1.4 г (61 %), т. пл. 95-97 °C,  $R_f$  0.56 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1605 (C = C Ar), 1649 (C = O). **Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :** 1.34 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 1.48 (3H, т,  $J = 7.3$ , SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.76 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.30 (2H, к,  $J = 7.3$ , SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.60 (2H, дт,  $J = 5.7$ , 1.4, NCH<sub>2</sub>); 5.23 (1H, ддт,  $J = 10.2$ , 1.5, 1.4, =CH<sub>2</sub>); 5.26 (1H, ддт,  $J = 17.2$ , 1.5, 1.4, =CH<sub>2</sub>); 5.88 (1H, ддт,  $J = 17.2$ , 10.2, 5.7, =CH); 7.11-7.17 (1H, м, Ar); 7.22-7.33 (2H, м, Ar); 8.0-8.04 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :** 13.7 (CH<sub>3</sub>); 25.5 (5-Me<sub>2</sub>); 25.7 (SCH<sub>2</sub>); 32.9 (5C); 44.2 (6-CH<sub>2</sub>); 45.4 (NCH<sub>2</sub>); 117.9 (=CH<sub>2</sub>); 120.3; 124.6 (CH); 125.9 (CH); 127.3 (CH); 129.5 (CH); 130.5 (=CH); 131.7; 136.3; 150.8; 158.2 (CO); 159.7 (CS). Найдено, %: C 70.08; H 6.95; N 8.42; S 9.64. C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: C 69.90; H 6.79; N 8.58; S 9.82.

**3-Аллил-5,5-диметил-2-пропилсульфанил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он(4).** Получен взаимодействием 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **1** с аллил бромидом. Выход 2.0 г (78 %), т. пл. 112-114 °C,  $R_f$  0.81 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1605 (C = C Ar), 1652 (C = O). **Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :** 1.10 (3H, т,  $J = 7.3$ , SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.34 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 1.84 (2H, секс,  $J = 7.3$ , SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.75 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.27 (2H, т,  $J = 7.3$ , SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.61 (2H, дт,  $J = 5.7$ , 1.4, NCH<sub>2</sub>); 5.22 (1H, ддт,  $J = 10.2$ , 1.5, 1.4, =CH<sub>2</sub>); 5.27 (1H, ддт,  $J = 17.2$ , 1.5, 1.4, =CH<sub>2</sub>); 5.88 ддт (1H,  $J = 17.2$ , 10.2, 5.7, =CH); 7.11-7.16 м (1H, Ar); 7.22-7.33 (2H, м, Ar); 7.98-8.03 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :** 12.9 (CH<sub>3</sub>); 21.7 SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.5 (5-Me<sub>2</sub>); 32.9 (5-C); 33.2 (SCH<sub>2</sub>); 44.2 (6-CH<sub>2</sub>); 45.4 (NCH<sub>2</sub>); 117.9 (=CH<sub>2</sub>); 120.3; 124.5 (CH); 125.9 (CH); 127.3 (CH); 129.5 (CH); 130.6 (=CH); 131.7; 136.3; 150.8; 158.3 (CO); 159.7 (CS). Найдено, %: C 70.72; H 7.34; N 8.35; S 9.24. C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: C 70.55; H 7.10; N 8.23; S 9.42.

**3-Аллил-5,5-диметил-2-изо-пропилсульфанил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (5).** Получен взаимодействием 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **1** с *изо*-пропил бромидом. Выход 1.8 г (71%), т. пл. 74-75 °C,  $R_f$  0.77 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1606 (C = C Ar), 1665 (C = O). **Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :** 1.33 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 1.52 (6H, д,  $J = 6.8$ , SCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.76 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 4.14 (1H, сеп,  $J = 6.8$ , SCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.58 (2H, дт,  $J = 5.7$ , 1.4, NCH<sub>2</sub>); 5.21 (1H, ддт,  $J = 10.2$ , 1.5, 1.4, =CH<sub>2</sub>); 5.26 (1H, ддт,  $J = 17.2$ , 1.5, 1.4, =CH<sub>2</sub>); 5.87 (1H, ддт,  $J = 17.2$ , 10.2, 5.7, =CH); 7.12-7.17 (1H, м, Ar); 7.22-7.33 (2H, м, Ar); 7.97-8.02 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :** 22.2 (SCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 25.6 (5-Me<sub>2</sub>); 32.9 (5-C); 37.0 (SCH); 44.2 (6-CH<sub>2</sub>); 45.4 (NCH<sub>2</sub>); 117.9 (=CH<sub>2</sub>); 120.3; 124.5 (CH); 126.0 (CH);

127.3 (CH); 129.5 (CH); 130.6 (=CH); 131.7; 136.3; 150.9; 158.3 (CO); 159.7 (CS). Найдено, %: С 70.36; Н 7.22; S 9.61.  $C_{20}H_{24}N_2OS$ . Вычислено, %: С 70.55; Н 7.10; NS 9.42.

**3-Аллил-2-(2-гидроксиэтилсульфанил)-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (6).** Получен взаимодействием 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **1** с 2-бромэтаноном. Выход 1.77 г (67 %), т. пл. 147-149 °C,  $R_f$  0.77 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1600 (C = C Ar), 1632 (C = O), 3431 (ОН). **Спектр ЯМР  $^1H$** : 1.33 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 2.75 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.40 (2H, т,  $J$  = 6.5, SCH<sub>2</sub>); 3.76 (2H, тд,  $J$  = 6.5 и 5.5, OCH<sub>2</sub>); 4.64 (2H, дт,  $J$  = 5.7 и 1.3, NCH<sub>2</sub>); 4.71 (1H, уш.т,  $J$  = 5.5, ОН); 5.24 (1H, дк,  $J$  = 10.2, 1.4 и 1.3, =CH<sub>2</sub>); 5.28 (1H, дк,  $J$  = 17, 1.4 и 1.3, =CH<sub>2</sub>); 5.90 (1H, ддт,  $J$  = 17, 10.2, 5.7, =CH); 7.10-7.17 (1H, м, Ar); 7.25-7.33 (2H, м, Ar); 8.01-8.09 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР  $^{13}C$** : 25.6 (5-Me<sub>2</sub>); 32.9 (5-C); 34.1 (SCH); 44.2 (6-CH<sub>2</sub>); 45.4 (NCH<sub>2</sub>); 59.4 (OCH<sub>2</sub>); 118.0 (=CH<sub>2</sub>); 120.2; 124.9 (CH); 126.1 (CH); 127.2 (CH); 129.5 (CH); 130.6 (=CH); 131.7; 136.2; 150.8; 158.5 (CO); 159.8 (CS). Найдено, %: С 66.46; Н 6.65; N 8.04; S 9.49.  $C_{19}H_{22}N_2O_2S$ . Вычислено, %: С 66.64; Н 6.48; N 8.18; S 9.36.

**3-Аллил-2-бутилсульфанил-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (7).** Получен взаимодействием 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **1** с бутил бромидом. Выход 1.8 г (68 %), т. пл. 82-83 °C,  $R_f$  0.57 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1603 (C = C Ar), 1647 (C = O). **Спектр ЯМР  $^1H$** : 1.00 (3H, т,  $J$  = 7.3, CH<sub>3</sub>); 1.33 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 1.46-1.60 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.74-1.86 (2H, м, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); 2.76 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.29 (2H, т,  $J$  = 7.3, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 4.61 (2H, дт,  $J$  = 5.7, 1.4, NCH<sub>2</sub>); 5.22 (1H, ддт,  $J$  = 10.2, 1.4, 1.3, =CH<sub>2</sub>); 5.26 (1H, ддт,  $J$  = 17.2, 1.4, 1.3, =CH<sub>2</sub>); 5.88 (1H, ддт,  $J$  = 17.2, 10.2, 5.7, =CH); 7.11-7.16 (1H, м, Ar); 7.22-7.33 (2H, м, Ar); 7.98-8.03 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР  $^{13}C$** : 13.2 (CH<sub>3</sub>); 21.4 (CH<sub>2</sub>); 25.5 (5-Me<sub>2</sub>); 25.7 (CH<sub>2</sub>); 30.3 (CH<sub>2</sub>); 32.9 (5-C); 33.2 (SCH<sub>2</sub>); 44.2 (6-CH<sub>2</sub>); 45.4 (NCH<sub>2</sub>); 117.9 (=CH<sub>2</sub>); 120.3; 124.5 (CH); 125.9 (CH); 127.3 (CH); 129.5 (CH); 130.6 (=CH); 131.7; 136.3; 150.8; 158.3 (CO); 159.7 (CS). Найдено, %: С 71.02; Н 7.57; N 7.77; S 9.22.  $C_{21}H_{26}N_2OS$ . Вычислено, %: С 71.15; Н 7.39; N 7.90; S 9.04.

**3-Аллил-5,5-диметил-2-(4-хлорбензилсульфанил)-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (9).** Получен взаимодействием 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **1** с 4-хлорбензил хлоридом. Выход 1.94 г (61 %), т. пл. 90-92 °C,  $R_f$  0.77 (этилацетат-бензол, 1:5). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1604 (C = C Ar), 1671 (C = O). **Спектр ЯМР  $^1H$** : 1.36 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 2.77 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 4.56 (2H, с, SCH<sub>2</sub>); 4.60 (2H, дт,  $J$  = 5.7, 1.4, NCH<sub>2</sub>); 5.22 (1H, ддт,  $J$  = 10.5, 1.4, 1.3, =CH<sub>2</sub>); 5.26 (1H, ддт,  $J$  = 17, 1.4, 1.3, =CH<sub>2</sub>); 5.87 (1H, ддт,  $J$  = 17, 10.5, 5.7, =CH); 7.13-7.18 (1H, м, Ar); 7.21-7.34 (4H, м, Ar); 7.39-7.44 (2H, м, Ar); 8.01-8.05 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР**

$^{13}\text{C}$ : 25.5 (5-Me<sub>2</sub>); 33.0 (5-C); 34.7 (SCH<sub>2</sub>); 44.1 (6-CH<sub>2</sub>); 45.5 (NCH<sub>2</sub>); 118.1 (=CH<sub>2</sub>); 120.7; 124.7 (CH); 126 (CH); 127.4 (CH); 128.1 (2CH); 129.6 (CH); 130.1 (2CH); 130.5 (=CH); 131.5; 132.5; 134.8; 136.3; 150.8; 157.7 (CO); 159.6 (CS). Найдено, %: С 67.96; Н 5.63; N 6.79; S 7.35. C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>ClN<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: С 68.15; Н 5.48; N 6.62; S 7.58.

**3-Аллил-5,5-диметил-2-(4-метилбензилсульфанил)-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (10).** Получен взаимодействием 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **1** с 4-метилбензил хлоридом. Выход 2.29 г (76 %), т. пл. 82-83 °C, R<sub>f</sub> 0.817 (этилацетат-бензол, 1:5). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1604 (C = C Ar), 1672 (C = O). **Спектр ЯМР  $^1\text{H}$** : 1.34 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 2.33 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.77 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 4.52 (2H, с, SCH<sub>2</sub>); 4.60 (2H, дт,  $J = 5.7, 1.4$ , NCH<sub>2</sub>); 5.21 (1H, ддт,  $J = 10.5, 1.4, 1.3$ , =CH<sub>2</sub>); 5.26 (1H, ддт,  $J = 17.2, 1.4, 1.3$ , =CH<sub>2</sub>); 5.87 (1H, ддт,  $J = 17.2, 10.2, 5.7$ , =CH); 7.03-7.17 (3H, м, Ar); 7.22-7.34 (4H, м, Ar); 8.01-8.05 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$** : 20.5 (CH<sub>3</sub>); 25.5 (5-Me<sub>2</sub>); 33.0 (5-C); 35.6 (SCH<sub>2</sub>); 44.2 (6-CH<sub>2</sub>); 45.5 (NCH<sub>2</sub>); 118 (=CH<sub>2</sub>); 120.5; 124.8 (CH); 126 (CH); 127.3 (CH); 128.5 (2CH); 128.7 (2CH); 129.6 (CH); 130.5 (=CH); 131.6; 132.3; 136.2; 136.3; 150.8; 158.2 (CO); 159.6 (CS). Найдено, %: С 74.42; Н 6.44; N 6.81; S 7.86. C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>OS. С 74.59; Н 6.5; N 6.96; S 7.97.

**3-Аллил-2-гидразинил-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (11).** Смесь 4.48 г (15 ммоль) тиоксобензохиназолина **1** и 15 г (30 ммоль) гидразина гидрата кипятят с обратным холодильником в течение 4 ч. К реакционной смеси добавляют 30 мл ледяной воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из 70% этанола. Выход 3.4 г (77%), т. пл. 166-168 °C R<sub>f</sub> 0.64 (хлороформ-метанол, 1:10). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1604 (C = C Ar), 1640 (C = O), 3100-3320 (NH, NH<sub>2</sub>). **Спектр ЯМР  $^1\text{H}$** : 1.30 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 2.71 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 4.25 (2H, ш, NH<sub>2</sub>); 4.56 (2H, дт,  $J = 5.4, 1.5$ , =CH<sub>2</sub>); 5.13 (1H, ддт,  $J = 10.2, 1.6, 1.5$ , =CH<sub>2</sub>); 5.21 (1H, ддт,  $J = 17.2, 1.6, 1.5$ , =CH<sub>2</sub>); 5.82 (1H, ддт,  $J = 17.2, 10.2, 5.4$ , =CH); 7.08-7.13 (1H, м, Ar); 7.19-7.23 (2H, м, Ar); 7.95 (1H, ш, NH); 8.11-8.18 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$** : 26.1 (5-Me<sub>2</sub>); 32.7 (5-C); 40.9 (6-CH<sub>2</sub>); 44.8 (NCH<sub>2</sub>); 114.3; 116.4 (=CH<sub>2</sub>); 124.9 (CH); 125.6 (CH); 127 (CH); 128.9 (CH); 131.6 (=CH); 132.5; 136.5; 151.6; 153.6; 160.3. Найдено, %: С 68.97; Н 6.90; N 18.71. C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O. Вычислено, %: С 68.89; Н 6.80; N 18.90.

**2-(2-Гидроксиэтил)амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (12).** Смесь 4.48 г (15 ммоль) тиоксобензохиназолина **1** и 20.4 г (30 ммоль) аминокэтанола кипятят с обратным холодильником в течение 20 ч, охлаждают, добавляют 100 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 60% этанола. Выход 2.0 г (47%), т.пл. 170-172 °C, R<sub>f</sub> 0.68 (хлороформ-метанол, 6:1). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1604 (C = C Ar), 1640 (C = O), 3100-3400 (NH, OH).

**Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :** 1.28 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 2.66 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.49 (2H, дт,  $J = 5.3, 5.0$ , NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); 3.62 (2H, т,  $J = 5.0$ , NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); 4.64 (1H, ш, OH); 6.21 (1H, уш.т,  $J = 5.3$ , NHCH<sub>2</sub>); 7.03-7.08 (1H, м, Ar); 7.16-7.23 (2H, м, Ar); 7.99-8.04 (1H, м, Ar); 10.38 (1H, ш, 3-NH). **Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :** 26.4 (5-Me<sub>2</sub>); 32.9 (5-C); 42.8 (6-CH<sub>2</sub>); 44.9 (NCH<sub>2</sub>); 60.1 (OCH<sub>2</sub>); 114.9; 125.2 (CH); 125.7 (CH); 127.1 (CH); 128.9 (CH); 133.0; 136.6; 152.6; 154.2; 162.1. Найдено, %: C 67.19; H 6.55; N 14.89. C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 67.35; H 6.71; N 14.73.

**2-(3-Гидроксипропил)амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он(15).** Получают аналогично методике соединения **12** используя 22.5 г (30 ммоль) 3-аминопропанола. Выход 1.5 г (33%), т. пл. 82-83 °C  $R_f$  0.46 (хлороформ-метанол, 6:1). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1589 (C = C Ar), 1637 (C = O), 3150-3400 (NH, OH). **Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :** 1.28 (6H, с, 5-Me<sub>2</sub>); 1.70-1.80 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 2.66 (2H, с, 6-CH<sub>2</sub>); 3.47-3.57 (4H, м, NCH<sub>2</sub> и OCH<sub>2</sub>); 4.30 (1H, ш, OH); 6.04 (1H, уш.т,  $J = 5.6$ , NHCH<sub>2</sub>); 7.03-7.10 (1H, м, Ar); 7.16-7.23 (2H, м, Ar); 7.99-8.05 (1H, м, Ar); 10.37 (1H, ш, 3-NH). **Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :** 26.3 (5-Me<sub>2</sub>); 31.8 (CH<sub>2</sub>); 32.8 (5-C); 37.2 (6-CH<sub>2</sub>); 44.9 (NCH<sub>2</sub>); 58.3 (OCH<sub>2</sub>); 114.7; 125.1 (CH); 125.7 (CH); 126.9 (CH); 128.8 (CH); 133.0; 136.5; 152.5; 154.1; 162.0. Найдено, %: C 68.40; H 6.89; N 14.18. C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 68.20; H 7.07; N 14.04.

**6,6,10-триметил-9,10-дигидро-5*H*-бензо[*h*]тиазоло[2,3-*b*]хиназолин-7(6*H*)-он (14).** Смесь 2.0 г (6.7 ммоль) тиоксобензохиназолина **1** и 21.4 г (20 ммоль) бензиламина кипятили с обратным холодильником в течение 18 ч. После отгонки избытка бензиламина остаток перекристаллизовывали из 75% этанола. Получили 1.2 г (60%) соединения **14** т. пл. 204-206 °C  $R_f$  0.79 (хлороформ-метанол, 6:1). ИК-спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1603 (C = C Ar), 1648 (C = O). **Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ :** 1.32 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>); 1.34 (3H, с, 6-CH<sub>3</sub>); 1.58 (3H, д,  $J = 6.4$ , 10-CH<sub>3</sub>); 2.74 (2H, с, 5-CH<sub>2</sub>); 4.00-4.16 (2H, м, 10-CH, 9-CH<sub>a</sub>); 4.47 (1H, дд,  $J = 11.8, 6.6$ , 9-CH<sub>b</sub>); 7.08-7.16 (1H, м, Ar); 7.19-7.32 (2H, м, Ar); 7.97-8.05 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ :** 20.5 (10-Me); 25.6 (6-Me<sub>2</sub>); 32.9 (6-C); 37.6 (10-CH); 44.2 (5-CH<sub>2</sub>); 55.0 (9-CH<sub>2</sub>); 120.7; 125.2 (CH); 125.9 (CH); 127.1 (CH); 129.5 (CH); 131.4; 136.0; 153.3; 159.4; 161.1. Найдено, %: C 68.20; H 6.25; N 9.53; S 10.91. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>OS. Вычислено, %: C 68.42; H 6.08; N 9.39; S 10.75.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках научного проекта № 21Т-1D061

**3-ԱԼԻԼ-5,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-2-ԹԻՕՓՍՈՆ-2,3,5,6-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈԲԵՆՉՈ[h]ԽԻ-  
ՆԱԶՈԼԻՆ-4(1H)-ՈՆԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՎԱՄԱՆՐԷԱՑԻՆ  
ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա.Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Ա.Ս. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Ս.Հ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ, Մ.Յ. ԴԱՆԴՅԱՆ,  
Հ.Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ**

3-Ալլիլ-5,5-դիմեթիլ-2-թիօքսո-2,3,5,6-տետրահիդրոբենչո[h]խինազոլին-4(1H)-ոնը (թիօքսոբենչոխինազոլին) հիմնային միջավայրում ալկիլացվել է տարբեր կառուցվածքների հալոգենիդներով, ինչը հանգեցրել է 3-ալլիլ-2-ալկիլսուլֆանիլ-5,5-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրոբենչո[h]խինազոլին-4(3H)-ոնների ստացման: 3-Ալլիլ-2-հիդրազինիլ-5,5-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրոբենչո[h]խինազոլին-4(3H)-ոնը սինթեզվել է թիօքսոբենչոխինազոլինի և հիդրազինի կոնդենսումով, սակայն նմանատիպ ռեակցիաները 2-էթանոլամինի և 3-պրոպանոլամինի հետ ընթացել են անոմալ՝ առաջացնելով, համապատասխանաբար, 2-(2-հիդրօքսիէթիլ)ամինո-5,5-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրոբենչո[h]խինազոլին-4(3H)-ոն և 2-(3-հիդրօքսիպրոպիլ)ամինո-5,5-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրոբենչո[h]խինազոլին-4(3H)-ոն: Նշված թիօքսոբենչոխինազոլինի և բենզիլամինի փոխազդեցությունն ընթանում է ներմոլեկուլային ցիկլալորման ճանապարհով՝ առաջացնելով 6,6,10-տրիմեթիլ-9,10-դիհիդրո-5H-բենչո[h]թիազոլ[2,3-b]խինազոլին-7(6H)-ոն: Ուսումնասիրվել են սինթեզված միացությունների հակամանրէային հատկությունները գրամ-դրական և գրամ-բացասական միկրոօրգանիզմների նկատմամբ: Պարզվել է, որ ուսումնասիրված միացություններն ունեն հակամանրէային ակտիվություն:

**SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF 3-ALLYL-5,5-DIMETHYL-2-THIOXO-2,3,5,6-TETRAHYDROBENZO[h]QUINAZOLINE-4(1H)-ONE DERIVATIVES**

**A.I. MARKOSYAN, A.S. AYVAZIAN, S.H. GABRIELIAN, M.YU. DANGYAN,  
A.G. ARAKELIAN**

The Scientific and Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA  
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia  
E-mail: ashot@markosyan.am

Alkylation of 3-allyl-5,5-dimethyl-2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazoline-4(1H)-one (thioxobenzoquinazoline) was alkylated in an alkaline medium with halides of various structures, resulting in the formation of 2-sulfanylsubstituted 3-allyl-5,5-dimethyl-5,6-dihydrobenzo[h]quinazolin-4(3H)-ones.

The condensation of thioxobenzoquinazoline with hydrazine hydrate yielded 3-allyl-2-hydrazinyl-5,5-dimethyl-5,6-dihydrobenzo[h]quinazoline-4(3H)-one. However, analogous reactions with 2-ethanolamine and 3-propanolamine proceeded anomalously, resulting in the formation of 2-(2-hydroxyethyl)amino-5,5-dimethyl-5,6-dihydrobenzo[h]quinazoline-4(3H)-one and 2-(3-hydroxypropyl)amino-5,5-dimethyl-5,6-dihydrobenzo[h]quinazoline-4(3H)-one, respectively. Interaction of the mentioned thioxobenzoquinazoline with benzylamine occurs through intramolecular cyclization, forming 6,6,10-trimethyl-9,10-dihydro-5H-benzo[h]thiazolo[2,3-b]quinazoline-7(6H)-one.

The antibacterial properties of the synthesized compounds were studied against both Gram-positive and Gram-negative microorganisms. The research results revealed that the investigated compounds possess antibacterial activity.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Keshari A.K., Singh A.K., Kumar U. Raj. V., Rai A., Kumar P., Kumar D., Maity B, Nath S, Prakash A, Saha S. - 5H-benzo[h]thiazolo[2,3-b]quinazolines ameliorate NDEA-induced

- hepatocellular carcinogenesis in rats through IL-6 downregulation along with oxidative and metabolic stress reduction // *Drug Des. Devel. Ther.*, 2017, v. 11, p.p. 2981-2995. DOI: 10.2147/DDDT.S143075
- [2] Keshari A.K., Singh A.K., Raj V., Rai A., Trivedi P., Ghosh B., Kumar U., Rawat A., Kumar D., Saha S. - *p*-TSA-promoted syntheses of 5H-benzo[*h*]thiazolo[2,3-*b*]quinazoline and indeno[1,2-*d*] thiazolo[3,2-*a*]pyrimidine analogs: molecular modeling and in vitro antitumor activity against hepatocellular carcinoma // *Drug Des. Devel. Ther.* 2017, v. 11, p.p. 1623-1642. DOI: 10.2147/DDDT.S136692
- [3] Roudbaraki S.J., Janghorban S., Ghashang M. - Green chemistry preparation of thiochromeno[4,3-*b*]pyran and benzo[*h*]thiazolo[2,3-*b*]quinazoline derivatives using HSBM technique over ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-powders // *Comb. Chem. High Throughput Screening*. 2019, v. 22, Issue 6, p.p. 422-427. DOI: 10.2174/1386207322666190617164617
- [4] Gomha S.M., Abbas E.M.H., Farghaly T. - Antimicrobial activity of novel tetra- and pentazaheterocyclic ring systems // *J. Het. Chem*, 2017, v. 54, p.p. 610-617. DOI:10.1002/jhet.2632
- [5] Ebied M.Y., Zagharly W.A., Amin K.M., Hammad Sh.F. - Synthesis and antimicrobial evaluation of some tricyclic substituted benzo[*h*]quinazolines, benzo[*h*]quinolines and naphthaleno[*d*]thiazoles // *J. Adv. Pharm. Res.* 2017, v. 1 (4), p.p. 216-227. DOI:10.21608/aprh.2017.4043
- [6] Liqiang W., Yunxia L., Yazhen Li. - Synthesis of spirooxindole-*O*-naphthoquinone-tetrazolo[1,5-*a*]pyrimidine hybrids as potential anticancer agents // *Molecules* 2018, v. 23(9), p.p. 2330-2338. DOI:10.3390/molecules23092330
- [7] Nowak M., Fornal E., Kontek R., Sroczynski D., Jóźwiak A., Augustowska E., Warpas A., Adamczyk M., Malinowski Z. - Synthesis of acyl naphthylamines and their applications in the formation of benzoquinazolines // *Arkivoc*, 2018, p.p. 248-265. DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.739
- [8] Maurya H.K., Verma R., Alam S., Pandey Sh., Pathak V., Harma S., Srivastava K.K., Neg A.S., Gupta A. - Studies on substituted benzo[*h*]quinazolines, benzo[*g*]indazoles, pyrazoles, 2,6-diarylpyridines as anti-tubercular agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013, v. 23, Issue 21, 1, p.p. 5844-5849. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.08.101
- [9] Pozharskii A.F., Ozeryanskii V.A., Mikshiev V.Y., Antonov A.S., Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Borodkin G.S., Fedik N.S., Dyablo O.V. - 10-Dimethylamino derivatives of benzo[*h*]quinoline and benzo[*h*]quinazolines: fluorescent proton sponge analogues with opposed *peri*-NMe<sub>2</sub>-N= groups. How to distinguish between proton sponges and pseudo-proton sponges. // *J. Org. Chem.*, 2016, v. 81 (3), p.p. 5574-5587. DOI:10.1021/acs.joc.6b00917
- [10] Mikshiev V.Y., Antonov A.S., Pozharskii A.F. - Tandem synthesis of 10-dimethylaminobenzo[*h*]quinazolines from 2-ketimino-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes via nucleophilic replacement of the unactivated aromatic NMe<sub>2</sub> group // *Org. Lett.*, 2016, v. 18 (12), p.p. 2872-2875. DOI: 10.1039/C6RA03323G
- [11] Ramesh G., Gali R., Velpula R., Rajitha B. - Recyclable task-specific acidic ionic liquid [NMP]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: Microwave-assisted, efficient one-pot, two-step tandem synthesis of fused thiazolo[2,3-*b*]quinazolinone and thiazolo[2,3-*b*]quinazoline derivatives // *Res. Chem. Intermed.*, 2016, v.42, Issue 4, p.p. 3863-3873. DOI: 10.1007/s11164-015-2249-1
- [12] Reddy R.S., Prasad P.K., Ahuja B.B., Sudalai A. - CuCN-mediated cascade cyclization of 4-(2-bromophenyl)-2-butenates: a high-yield synthesis of substituted naphthalene amino esters // *J. Org. Chem.*, 2013, v. 78 (10), p.p. 5045-5050. DOI: 10.1021/jo400244h
- [13] Verbitskiy E.V., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - A new route towards dithienquinazoline and benzo[*f*]thieno[3,2-*h*]quinazoline systems using Pd-catalyzed

- intramolecular cyclization under microwave irradiation // *ARKIVOC* 2016, (iv), p.p. 204-216.  
DOI:10.3998/ark.5550190.p009.623
- [14] Wei W., Li Ch., Wang T., Liu D., Zhang N. - Synthesis of polybenzoquinazolines via an intramolecular dehydration of photocyclization // *Tetrahedron*, 2016, v. 72, Issue 33, p.p. 5037-5046. DOI: 10.1016/j.tet.2016.04.080
- [15] Maurya H.K., Hasanain M., Singh S., Sarkar J., Dubey V., Shukla A., Luqman S., Khanc F., Gupta A. - Synthesis of 4-phenyl-5,6-dihydrobenzo[h]quinazolines and their evaluation as growth inhibitors of carcinoma cells // *RSC Advances*, 2016, v. 22 (6), p.p. 18607-18618. DOI:10.1039/C5RA24429C
- [16] Wu. L., Zh. Ch. - Synthesis and antitumor activity evaluation of novel substituted 5H-benzo[i][1,3,4] thiadiazolo[3,2-a]quinazoline-6,7-diones // *RSC Advances*, 2016, v. 34 (6), p.p. 28755-28562. DOI: 10.1039/C6RA03323G
- [17] Sati N., Kumar S., Rawat M.S. - Synthesis, structure activity relationship studies and pharmacological evaluation of 2-phenyl-3-(substituted phenyl)-3H-quinazoline-4-ones as serotonin 5-HT<sub>2</sub> antagonists // *Ind. J. Pharm. Sci.*, 2009, v. 71 (5), p.p. 572-575. DOI:10.4103/0250-474X.58185
- [18] Sahoo M., Jena L., Daf S., Kumar S. - Virtual screening for potential inhibitors of NS3 protein of zika virus // *Genomics Inform*, 2016, v. 14 (3), p.p. 104-111. DOI: 10.5808/GI.2016.14.3.104
- [19] Маркосян А.И., Торширзад Н.М., Габриелян С.А. - Синтез и превращения 1-амино-3,3-диметил-3,4-дигидронафталин-2-этилкарбоксилата // *Хим. ж. Армении*, 2013, т. 66, № 1, с.с. 110-117.
- [20] Маркосян А.И., Торширзад Н.М., Габриелян С.А., Авакимян Дж. А. - Синтез и превращения 5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она // *Хим. ж. Армении*, 2013, т. 66, № 2, с.с. 303-309.
- [21] Маркосян А.И., Айрапетян К.К., Габриелян С.А., Ширинян В.З., Мамян С.С., Авакимян Дж.А., Степанян Г.М. - Некоторые превращения 5,5-диметил-2-(хлорметил)-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-она // *ЖОрХ*, 2018, т. 54, с.с. 604-611 [*Russ. J. Org. Chem.* 2018, 54, 606-613]. DOI: 10.1134/S1070428018040152
- [22] Маркосян А.И., Айрапетян К.К., Габриелян С.А., Мамян С.С., Ширинян В.З., Захаров А.В., Арсенян Ф.Г., Авакимян Дж.А., Степанян Г.М. - Синтез, противоопухолевая и антибактериальная активность новых производных дигидронафталина и дигидробензохиназолина // *Хим.-фарм. ж.*, 2019, т. 53, № 1, с.с. 17-24 [*Pharm.- Chem. J.*, 2019, 53 (1), 15-22]. DOI: 10.1007/s11094-019-01948-7
- [23] Markosyan A.I., Hayrapetyan K.K., Shirinian V.Z., Gabrielyan S.H., Mamyan S.S., Arsenyan F.H., Avakimyan J.A., Stepanyan H.M. - Synthesis and biological activity of 5,5-dialkyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazoline-2-acetic acid derivatives // *Electronic J. Nat. Sci. NAS RA*. 2019, v. 31, № 1, p.p. 3-8.
- [24] Маркосян А.И., Айрапетян К.К., Габриелян С.А., Мамян С.С., Арсенян Ф.Г., Авакимян Дж.А., Степанян Г.М. - Синтез и некоторые превращения 4'-амино-1'H-спиро [цикло-гептан-1,2'-нафталин]-3'-карбонитрила // *Хим. ж. Армении*. 2018, т. 71 (3), с.с. 377-388.
- [25] Миронов А. Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Медицина, 2012, с. 509.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

*Հայաստանի քիմիական հանդես*  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-239

**SYNTHESIS AND ANTICONVULSIVE ACTIVITY OF NEW  
1,3-DIAZAADAMANTANE DERIVATIVES**

**A. D. HARUTYUNYAN, K. A. GEVORKYAN, M. V. GALSTYAN,  
R. G. PARONIKYAN, I. E. NAZARYAN**

The Scientific and Technology Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry National  
Academy of Sciences of the Republic of Armenia  
26, Azatutyan Str., 0014, Yerevan, Armenia  
E-mail: galstyan.mariam91@mail.ru  
Received: 07.09.23

The work is devoted to the synthesis and study of the neurotropic activity of some derivatives of 3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonanes. For this, various 5,7-dialkyl, methylphenyl, diphenyl 1,3-diazaadamantanes **1** were synthesized, which, upon interaction with acid chlorides of aliphatic, aromatic and heterocyclic acids, were converted into the corresponding 3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonanes. The anticonvulsant activity of the synthesized compounds was studied. Among them, substances with pronounced anticorazole activity were identified.

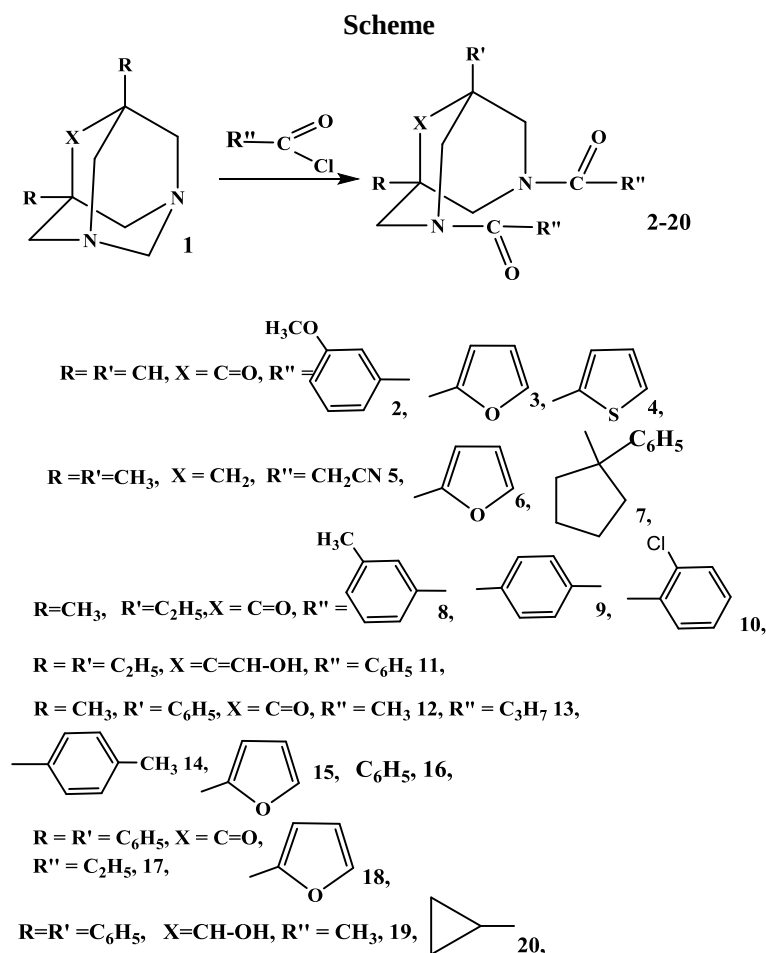
References 7.

Thanks to recent advances in molecular biology, our understanding of the nature of memory impairments, the processes underlying brain aging, and the disorders that occur during brain injuries and strokes has significantly expanded, which has made it possible to more purposefully approach the search for new means of correcting these disorders.

It has been shown that some adamantane derivatives, in particular, memantine hydrochloride (1-amino-3,7-dimethyladamantane), amantadine, are widely used in the treatment of Alzheimer's and Parkinson's diseases [1-3]. Derivatives of 1,3-diazaadamantane differ from adamantane derivatives by the presence of two nitrogen atoms in the framework of the molecule and may have similar pharmacological activity. Previously, we synthesized some 1,3-diazaadamantane compounds with anticonvulsant activity [5].

The aim of this work is a comparative study of the neurotropic activity of some derivatives of 1,3-diazaadamantanes, in particular 3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonanes. To obtain these compounds, various 5,7-dialkyl-,

methyl-phenyl-, diphenyldiazaadamantanes **1** were synthesized [6], which were converted into the corresponding 3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonanes by reactions with aliphatic, aromatic, carbocyclic acid chlorides. nonanes **2-20**. The synthesis was carried out according to Scheme .



The structure of the synthesized compounds was confirmed by elemental analysis data of IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

The study of the anticonvulsant activity of compound **2-20** was carried out on 50 white mice weighing 18-24 g of both sexes.

The effect of compounds on corazole convulsions induced by subcutaneous administration of corazole at a dose of 90 mg/kg was studied. Side neurotoxic effects were judged by the phenomena of myorelaxation, violation of the coordination of movement, using the test. "rotating rod"[7]. When analyzing the data, it was found that all compounds exhibit anticonvulsant activity to one degree or another. Compounds 1-methyl-5-ethyl-9-oxo-3,7-di-(1-chlorophenylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (**10**), 1-methyl-

5-phenyl-9-oxo-3,7-di-(4'-methylphenylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (**14**), 1-methyl-5-phenyl-9-oxo-3,7-di-(dipropylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (**13**), 1,5-diphenyl-9-oxo-3,7-di-(furylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (**18**), 1-methyl-5-phenyl-9-oxo-3,7-di-(furyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (**15**) prevent corazole convulsions in 40% of experimental animals. Compounds 1,5-dimethyl-9-oxo-3,7-di-(3'-methoxyphenylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (**2**), 1,5-dimethyl-3,7-di-(1'-phenylcyclopentylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (**7**), 1,5-diphenyl-9-hydroxy-3,7-di-(cyclopropanecarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (**20**) prevented corazole convulsions in 20% of experimental mice. The rest of the compounds have no neurotoxic effect at the studied doses.

### Experimental part

IR spectra were recorded in vaseline oil on a Nicolet Avatar 330 FT-IR spectrophotometer;  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Varian Mercury-300 instrument (300 MHz) in  $\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4$ , 1/3, internal standard TMS. The progress of the reaction and the purity of the substances were monitored by TLC on "Silufol UV-254" plates in propanol-water systems, 7:3. Melting points were determined on a "Boetius" apparatus.

**General procedure for the preparation of 2-20.** To 10 mmol of **1** in a mixture of 100 ml benzene, 30 ml of water and 50 mmol of  $\text{NaHCO}_3$ , benzene 25 mmol of the corresponding acid chloride is added dropwise with stirring at room temperature. After all the acid chloride has been added, stir for a further 2 hours (TLC monitoring). Then the benzene layer is separated, washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$  and distilled off. The residue is recrystallized from isopropanol.

**1,5-Dimethyl-9-oxo-3,7-di-(3'-methoxybenzoyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (2).** Prepared from 1.8 g (10 mmol) of 5,7-dimethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 3.41 g (20 mmol) of *m*-methoxybenzoyl chloride. Yield 2.70 g (62%),  $R_f$  0.80, mp. 213-253 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1634 (C=Carom), 1729 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.94 (6H, s,  $2 \times \text{CH}_3$ ); 3.00 (2H, br. d,  $J = 13.7$ ,  $\text{CH}_2$ ); 3.36 (2H, br. d,  $J = 12.9$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 3.85 (6H, s,  $2 \times \text{OCH}_3$ ); 3.91 (2H, br. d,  $J = 12.9$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 4.80 (2H, br. d,  $J = 13.7$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 6.92-6.98 (4H, m, 2H-4.6,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.08 (2H, dd,  $J = 2.4, 1.4$ , 2H- $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.31 (2H, dd,  $J = 8.2, 7.6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 16.2 ( $2\text{CH}_3$ ); 45.3 (2C); 52.0 ( $2 \times \text{C}$ ); 54.7 ( $2 \times \text{OCH}_3$ ); 58.5 (w. s); 111.9 ( $2 \times \text{CH}$ ); 115.3 ( $2 \times \text{CH}$ ); 118.6 (2CH); 128.7 (2CH); 136.6 (2C); 158.9 ( $2 \times \text{C}$ ); 169.1 ( $2 \times \text{CO}$ ); 210.6 (CO). Found, %: C 68.87; H 6.48; N 6.37.  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5$ . Calculated, %: C 68.80; H 6.42; N 6.42.

**1,5-Dimethyl-9-oxo-3,7-di-(2'-furancarboxyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (3).** Prepared from 1.8 g (10 mmol) of 5,7-dimethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 2.61 g (20 mmol) of furan-2-carboxylic acid Cl-anhydride. Yield 2.3 g (65%),  $R_f$  0.78, mp. 220-221 °C IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1565 (fur); 1610, 1629 (truck), 1720 (C=O); 3098 (truck).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 1.01 (6H, s,  $2 \times \text{CH}_3$ ); 3.41 (4H, br. s,  $2 \times \text{NCH}_2$ ); 4.62 (4H, br.s,  $2 \times \text{NCH}_2$ ); 7.02 (2H, dd,  $J = 3.3, 1.6$ , 2H-4fur); 7.38 (2H, dd,  $J = 3.3, 1.6$ , H-5fur); 7.48 (2H, dd,  $J = 3.3, 1.6$ , 5fur).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 16.1 ( $2\text{CH}_3$ ); 45.7 ( $4 \times \text{NCH}_2$ ); 66.1 ( $2 \times \text{C}$ ); 126.9 ( $2 \times \text{C-4-truck}$ ); 128 ( $2 \times \text{C-3-trucks}$ ); 129 ( $2 \times \text{C-5, truck}$ ); 136.2; 162.5; 210.4 (CO). Found, %: C 59.11; H 5.66; N 7.91.  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$ . Calculated, %: From 59.06; H 5.62; N 7.86.

**1,5-Dimethyl-9-oxo-3,7-di-(2'-thiophenecarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (4).** Prepared from 1.8 g (10 mmol) of 5,7-dimethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 3.68 g (25 mmol) of thiophenecarboxylic acid Cl anhydride. Yield 2.2 g (57%),  $R_f$  0.42, mp. 205-206 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1522; 3103; 3081 (thiophene); 1719 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 1.02 (6H, s,  $2 \times \text{CH}_3$ ); 3.42 (4H, br. s,  $2 \times \text{NCH}_2$ ); 4.64 (4H, br.s,  $2 \times \text{NCH}_2$ ); 7.05 (2H, dd,  $J = 3.5, 1.6$ , 2H-3 thiophene); 7.36 (2H, d,  $J = 3.3$ , H-4 thiophene); 7.49 (2H, dd,  $J = 3.5, 5$  thiophene).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 16.1 ( $2\text{CH}_3$ ); 45.7; 53.2; 58.3; 125.9; 128.7; 129.1; 136.7; 162.5; 210.4 (CO). Found, %: C 58.70; H 5.20; N 7.26; S 16.42.  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ . Calculated, %: C 58.76; H 5.15; N 7.21; S 16.49.

**1,5-Dimethyl-9-oxo-3,7-di-(cyanocarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (5).** Obtained from 1.8 g (10 mmol) 5,7-dimethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 2.31 g (20 mmol) Cl-anhydride cyanoacetic acid. Yield 1.2 g (40%) and b 1.7 g (56%),  $R_f$  0.71, mp. 256-266 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1675, 1720 (C=O); 2259 (C $\equiv$ N).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.92 (6H, br. s,  $2 \times \text{CH}_3$ ); 2.84 (2H, br. d,  $J = 12.5$ ,  $\text{NCH}_2$ ); 3.2-3.26 (2H, m,  $\text{NCH}_2$ ); 3.88-4.1 (6H, m,  $3 \times \text{NCH}_2$ ); 4.82 (2H, brd,  $J = 12.5$ ,  $\text{NCH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 15.2 ( $2\text{CH}_3$ ); 25.2 ( $2 \times \text{CH}_2\text{CN}$ ); 45.2 ( $2 \times \text{CH}_2$ ); 54.2 ( $2 \times \text{C}$ ); 55.9 ( $2 \times \text{C}$ ); 115.4(C); 162.2 (2C); 208 (CO). Found, %: C 45.35; H 4.58; N 18.48.  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ . Calculated, %: From 45.30; H 4.53; N 18.54.

**1,5-Dimethyl-3,7-di-(2'-furancarboxyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (6).** Obtained from 1.66 g (10 mmol) of 5,7-dimethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 2.61 g (20 mmol) of Cl-anhydride of furan-2-carboxylic acid. Yield 2.1 g (63%),  $R_f$  0.78, mp. 164-165 °C IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1565, 1629 (furyl); 1610, (furyl), 3098 (furyl).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.98 (6H, s,  $2 \times \text{CH}_3$ ); 1.46 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ); 2.84 (4H, br.s,  $2 \times \text{NCH}_2$ ); 4.30 (4H, very br. s,  $2 \times \text{NCH}_2$ ); 6.42 (2H, s, 2H-4fur); 6.86

(2H, dd,  $J = 3.3$ , 2H-3fur); 7.48 (2H, s, 2H-5fur).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 24.5 ( $2\text{CH}_3$ ); 30.5 ( $\text{CH}_3$ ); 46.4, 52.7 ( $2\times\text{C}$ ); 110.4 (2C-truck); 114.7 (2C-truck); 142.6 (2C-truck); 147.6 (2C-truck); 157.9 (CO). Found, %: C 68.31; H 6.63; N 8.32.  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ . Calculated, %: C 68.28; H 6.57; N 8.38.

**1,5-Dimethyl-3,7-di-(1'-phenylcyclopentylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (7).** Prepared from 1.66 g (10 mmol) of 5,7-dimethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 4.17 g (20 mmol) of 1-phenylcyclopentylcarboxylic acid Cl anhydride. Yield 2.5 g (52%),  $R_f$  0.71, mp. 256-266 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1619 (arom), 1731, 1932 (C=O); 3055 (cyclopropane).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.64 (6H, s,  $2\times\text{CH}_3$ ); 1.05 (2H, s,  $\text{NCH}_2$ ); 1.35-1.58 (6H, m), 1.65-1.88 (6H, m), 1.92-2.05 (2H, m), 2.24 (2H, br. l,  $J = 13.3$ ), 2.39-2.51 (2H, m), 2.60-2.71 (2H, m), 3.21 (2H, br. d,  $J = 13.3$ , 12  $\text{CH}_2$ ) and 4.26 (2H, br. d,  $J = 13.3$ ); 7.02-7.08 (4H, m, 2H-2, 2'ph); 7.09-7.16 (2H, m, 2H, 4H ph); 7.21-7.29 (4H, m, 2H, 3'ph).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 24.5, 24.7, 25.9, 30.0, 34.2, 42.1, 45.8, 51.5, 55.5, 57.5, 124.2, 125.2, 128.1, 145.2, 173.4. Found, %: C 79.08; H 8.69; N 5.21.  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2$ . Calculated, %: From 79.02; H 8.64; N 5.76.

**1-Methyl-5-ethyl-9-oxo-3,7-di-(3'-methylbenzoyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (8).** Prepared from 1.94 g (10 mmol) of 5-methyl-7-ethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 3.08 g (20 mmol) of *m*-methylbenzoyl chloride. Yield 2.6 g (62%),  $R_f$  0.80, mp. 187-188 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1602 (C=Carom), 1642.1729 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.83 (2H, t,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 0.93 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 1.40-1.56 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.43 (6H, s,  $2\times\text{CH}_3$ -arom); 2.99 (2H, br. s), 3.33 (2H, br. s), 3.94 (2H, br. s), and 4.79 (2H, br. s,  $4\times\text{CH}_2$ ); 7.20 - 7.33 (8H, m,  $2\text{H}\times\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 7.1( $\text{CH}_3$ ), 16.2( $\text{CH}_3$ ), 20.9( $2\text{CH}_3$ ); 23.3 ( $\text{CH}_2$ ); 45.3, 50.1 (br.s), 53.0 (br.s), 58.5 (br.s), 135.3, 137.0, 169.4 (NCO), 210 (CO). Found, %: C 74.70; H 7.24; N 6.63.  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ . Calculated, %: C 74.64; H 7.17; N 6.69

**1-Methyl-5-ethyl-9-oxo-3,7-di-(4'-methylbenzoyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (9).** Prepared from 1.94 g (10 mmol) of 5-methyl-7-ethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 3.08 g (20 mmol) of 4-methylbenzoyl chloride. Yield 2.7 g (65%),  $R_f$  0.33, mp. 138-139 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1602 (C=Carom), 1642.1719 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.83 (3H, t,  $J = 7.5$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 0.95 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 1.38-1.56 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.40 (6H, s,  $2\times\text{CH}_3$ -arom); 2.98 (2H, br. s), 3.07 (2H, br. s), 3.96 (2H, br. s), and 4.74 (2H, br. s,  $4\times\text{CH}_2\text{N}$ ); 7.21 (4H, d,  $J = 5.9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 7.38 (4H, d,  $J = 5.9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 7.2 ( $\text{CH}_3$ ), 16.2 ( $\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $2\text{CH}_3$ ); 23.3 ( $\text{CH}_2$ ); 45.4; 47.6; 51.1 (br.s), 53.1 (br.s), 56.7 (br.s), 58.7 (br.s); 128.2 (CH); 128.2 (CH); 132.4

(CH); 138.5 (CH); 169.3 (N-CO), 210.9 (CO). Found, %: C 74.58; H 7.12; N 6.64.  $C_{26}H_{30}N_2O_3$ . Calculated, %: C 74.64; H 7.17; N 6.69

**1-Methyl-5-ethyl-9-oxo-3,7-di-(2'-chlorobenzoyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (10).** Prepared from 1.94 g (10 mmol) of 5-methyl-7-ethyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 3.48 g (20 mmol) of 2-Cl-benzoyl chloride. Yield 2.8 g (61%),  $R_f$  0.33, mp. 197-198 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1620 (C=Carom), 1645.1724 (C=O).  $^1H$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.80 (3H, t,  $J$  = 7.6,  $CH_3CH_2$ ); 0.94 (3H, s,  $CH_3$ ); 1.37-1.60 (2H, m,  $CH_2CH_3$ ); 3.02 (2H, dt,  $NCH_2$ ); 3.34-3.41 (2H, m,  $NCH_2$ ); 3.58-3.68 (2H, m,  $NCH_2$ ); 4.79 (2H, ddd,  $J$  = 13.8, 5.0, 2.4,  $NCH_2$ ); 7.40-7.50 (6H, m) and 7.67-7.73 (2H, ppm,  $2 \times C_6H_4Cl$ ).  $^{13}C$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm: 7.0, 16.0, 23.1, 44.97, 45.03, 47.2, 50.2, 52.3, 55.0, 57.0, 127.1, 128.6, 128.8, 128.9, 129.4, 129.9, 134.7, 166.5, 209.8. Found, %: C 62.80; H 6.32; N 6.14; Cl 15.51;  $C_{26}H_{24}N_2Cl_2O_3$ . Calculated, %: C 62.74; H 6.17; N 6.10; Cl 15.46.

**1,5-Diethyl-9-hydroxy-3,7-di-(benzoyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (11).** Prepared from 2.1 g (10 mmol) of 5,7-diethyl-6-hydroxy-1,3-diazaadamantane (**1**) and 2.8 g (20 mmol) of benzoyl chloride. Yield 2.70 g (62%),  $R_f$  0.80, mp. 218-219 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1609 (C=Carom), 3057 (OH).  $^1H$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.8 (3H, t,  $J$  = 7.6,  $CH_3CH_2$ ); 0.92 (3H, s,  $CH_3CH_2$ ); 1.2-1.4 (4H, s,  $2 \times CH_3$ ); 2.76 (1H, br. d,  $J$  = 12.5, CH); 3.02 (2H, dt,  $J$  = 13.8,  $NCH_2$ ); 3.21-3.38 (3H, m,  $NCH_2$ ) and 3.61 (1H,  $NCH_2$ ), 4.22 (1H) and 4.41 (1H,  $NCH_2$ ); 4.90 (1H, d,  $J$  = 5.0, CH-OH); 7.40 (10H, s,  $2 \times C_6H_5$ ).  $^{13}C$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm: 6.44; 25.5; 36.7 16.2 ( $2 \times C_2H_5$ ); 44.4; 48.2; 50.2; 54.2; 71.1; 126.6; 126.7; 127.5; 127.6; 128.2; 128.3; 136.2; 136.7; 169.1; 169.2. Found, %: C 73.84; H 7.33; N 6.84.  $C_{25}H_{30}N_2O_3$ . Calculated, %: C 73.89; H 7.37; N 6.89.

**1-Methyl-5-phenyl-9-oxo-3,7-di-(methylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (12).** Prepared from 2.42 g (10 mmol) of 5-methyl-7-phenyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 1.57 g (20 mmol) of acetyl chloride. Yield 2.8 g (89%),  $R_f$  0.41, mp. 138-139 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1606 (C=Carom), 1644.1722 (C=O).  $^1H$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 1.02 (3H, s,  $CH_3$ ); 3.22 (2H, br. d,  $J$  = 14.5,  $NCH_2$ ); 3.57-3.62 (8H, m,  $2 \times CH_3$ ,  $NCH_2$ ); 4.41 (2H, br.s,  $NCH_2$ ); 4.82 (2H, br.s,  $NCH_2$ ); 7.21-7.40 (5H, m,  $C_6H_5$ ).  $^{13}C$  NMR spectrum (100 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$ , ppm: 16.3; 45.6; 52.3; 54.7; 55.1; 126.8; 127.1; 127.4; 135.9; 154.4; 208.4 (CO). Found, %: C 62.47; H 6.48; N 8.14.  $C_{18}H_{22}N_2O_2$ . Calculated, %: C 62.42; H 6.42; N 8.09.

**1-Methyl-5-phenyl-9-oxo-3,7-di-(propylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (13).** Obtained from 2.42 g (10 mmol) of 5-methyl-7-phenyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 2.13 g (20 mmol) of butyric acid

chloride. Yield 2.5 g (68%),  $R_f$  0.61, mp. 108-110 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1610 (C=Carom), 1639, 1721 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 0.93 (3H, t,  $J$  = 7.4,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 0.96 (3H, t,  $J$  = 7.4,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ); 1.06 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 1.46-1.61 (4H, m,  $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.17-2.32 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ); 2.36-2.48 (2H, m,  $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ); 2.91 (1H, dd,  $J$  = 13.5, 2.4); 3.29 (1H, dd,  $J$  = 13.5, 2.4); 3.35 (1H, dd,  $J$  = 13.3, 2.4); 3.79 (1H, dd,  $J$  = 13.3, 2.7), 4.25 (1H, dd,  $J$  = 13.3, 2.4), 4.37 (1H, dd,  $J$  = 13.3, 2.7), 5.02 (1H, dd,  $J$  = 13.5, 2.6 ); 5.37 (1H, dd,  $J$  = 13.3, 2.6,  $4\times\text{CH}_2$ ); 7.26-7.40 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 13.45; 13.48; 16.41; 17.55; 33.99; 34.1; 45.3; 51.6; 51.9; 52.3; 55.8; 56.0; 126.8; 127.2(C); 127.4(C); 136.1; 170.6; 170.8; 208.5 (CO). Found, %: C 71.40; H 8.14; N 7.50.  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ . Calculated, %: C 71.35; H 8.10; N 7.56.

**1-Methyl-5-phenyl-9-oxo-3,7-di-(4'-methylbenzoyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (14).** Prepared from 2.42 g (10 mmol) of 5-methyl-7-phenyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (1) and 3.08 g (20 mmol) of 4-methylbenzoyl chloride. Yield 3.0 g (66%),  $R_f$  0.57, mp. 231-232 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1610 (C=Carom), 1639, 1721 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 1.00 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 2.39 (3H, br.s,  $\text{CH}_3$ -arom); 2.42 (3H, br. s,  $\text{CH}_3$ -arom); 3.18 (1H, br. d,  $J$  = 12.6); 3.52-3.65 (2H, m), 3.93-4.09 (2H, m), 4.23 (1H, br. d,  $J$  = 11.6), 4.83 (1H, br. d,  $J$  = 13.2), and 5.15 (1H, br. e,  $J$  = 12.8,  $4\times\text{CH}_2$ ); 7.18-7.35 (9H, m) and 7.38 - 7.44 (4H, m, H-arom).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 16.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.8 ( $2\times\text{CH}_3$ ); 45.5; 52.2; 52.4 (br.s), 52.9 (br.s), 58.5 (br.s), 58.7 (br.s); 58.9 (br.s); 126.8(CH); 127.0 ( $2\times\text{CH}$ ); 127.4 ( $4\times\text{CH}$ ); 127.5 ( $2\times\text{CH}$ ); 128.2 ( $4\times\text{CH}$ ); 132.2; 135.8; 138.6; 169.4 (C CO), 208.5 (CO-adam.). Found, %: C 77.32; H 7.78; N 6.04.  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$ . Calculated, %: C 77.26; H 7.73; N 6.09.

**1-Methyl-5-phenyl-9-oxo-3,7-di-(2'-furancarboxyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (15).** Prepared from 2.42 g (10 mmol) of 5-methyl-7-phenyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (1) and 2.61 g (20 mmol) of furan-2-carboxylic acid Cl-anhydride. Yield 2.5 g (60%),  $R_f$  0.70, mp. 170-171 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1565, 1610, 1629 (furyl); 1710 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 1.12 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 3.41 (2H, br s,  $\text{CH}_2$ ); 3.75 (2H, br.s,  $\text{CH}_2$ ); 4.81 (2H, br. s,  $\text{CH}_2$ ); 5.10 (2H, br s,  $\text{CH}_2$ ); 6.48 (2H, br. s, 2H-4fur); 6.91 (2H, br. d,  $J$  = 13.3, 2H-3fur); 7.28-7.42 (5H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 7.52 (2H, br. s, 2H-5fur).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 16.5 ( $\text{CH}_3$ ); 45.8(C); 52.5(C); 52.0-57.0 (br.s,  $4\times\text{CH}_2$ ); 110.7 (2C-4truck); 116.2 (2C-3truck); 126.9 (C-4ph); 135.9 (C-ipso); 143.4 (2C-5truck); 147.1 (2C-2truck); 157.9 (2NCO); 208.1 (CO). Found, %: C 54.60; H 5.31; N. 6.73.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ . Calculated, %: C 54.54; H 5.26; N. 6.69.

**1-Methyl-5-phenyl-9-oxo-3,7-di-(benzoyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (16).** Obtained from 2.42 g (10 mmol) of 5-methyl-7-phenyl-6-oxo-

1,3-diazaadamantane (**1**) and 2.81 g (20 mmol) of benzoyl chloride. Yield 3.0 g (68.5%),  $R_f$  0.45, mp. 228-229 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1619 (C=Carom), 1644, 1726 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 1.01 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ); 3.22 (1H, br.d,  $J$  = 13.7); 3.57–3.68 (2H, m), 4.02 (2H, br. d,  $J$  = 13.0), 4.21 (1H, br. d,  $J$  = 13.2); 4.87 (1H, br.d,  $J$  = 13.7) and 5.18 (1H, br. d,  $J$  = 13.5,  $4\times\text{CH}_2$ ); 7.20-7.36 (5H, m), 7.37-7.50 (6H, m) and 7.51-7.59 (4H, m, 3ph).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 16.5 ( $\text{CH}_3$ ), 45.5 (C); 52.1(C); 52.4 (br.s,  $\text{CH}_2$ ); 52.8 (br.s,  $\text{CH}_2$ ); 58.4 (br.s,  $\text{CH}_2$ ); 126.8(CH); 127.0 ( $2\times\text{CH}$ ); 127.3 ( $4\times\text{CH}$ ); 127.5 ( $2\times\text{CH}$ ); 127.6 (4H) 128.9 ( $2\times\text{CH}$ ); 135.2 ( $2\times\text{Cipso}$ ); 135.7 (Cipso); 169.3 ( $2\times\text{NCO}$ ), 208.4 (C=O). Found, %: C 76.7732; H 5.94; No. 6.44.  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$ . Calculated, %: C 76.71; H 5.90; N. 6.39.

**1,5-Diphenyl-9-oxo-3,7-di-(ethylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (17).** Prepared from 2.82 g (10 mmol) of 5,7-diphenyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 1.85 g (20 mmol) of propionic acid Cl anhydride. Yield 3.1 g (76%);  $R_f$  0.80, m.p. 188-189 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1610 (C=Carom), 1639, 1720 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 1.2 (6H, s,  $2\times\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.1-3.8 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ); 1.51-2.65 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ); 3.52 (2H, br. d,  $J$  = 13.7,  $\text{NCH}_2$ ); 4.08 (2H, br. d,  $J$  = 13.7,  $\text{NCH}_2$ ); 4.51 (2H, br. d,  $J$  = 13.5,  $\text{NCH}_2$ ); 5.42 (2H, br. d,  $J$  = 13.5,  $\text{NCH}_2$ ); 7.26-7.42 (10H, m,  $2\times\text{C}_6\text{H}_5$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 8.6 ( $2\text{CH}_3$ ); 25.4 ( $2\times\text{CH}_2$ ); 51.7 ( $2\times\text{NCH}_2$ ); 52.1 ( $3\times\text{NCH}_2$ ); 55.7 ( $2\times\text{NCH}_2$ ); 126.7 (2C); 127.3; 127.4; 136.3; 171.6; 206.5 (CO). Found, %: C 74.30; H 6.94; N. 6.88.  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3$ . Calculated, %: C 74.25; H 6.90; N. 6.93.

**1,5-Diphenyl-9-oxo-3,7-di-(furancarboxyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (18).** Prepared from 2.82 g (10 mmol) of 5,7-diphenyl-6-oxo-1,3-diazaadamantane (**1**) and 2.61 g (20 mmol) of furancarboxylic acid Cl anhydride. Yield 3.12 g (63%),  $R_f$  0.56, mp. 220-221 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1571 (fur); 1613 (C=Carom), 1720, 1731 (C=O).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm, ( $J$ , Hz): 3.90 (2H, br. s), 4.15 (2H, br. s), and 5.19 (4H, br. s,  $4\times\text{CH}_2$ ); 6.49 (2H, dd,  $J$  = 3.3, 1.6, 2H-4fur); 6.95 (2H, br. d,  $J$  = 3.3, 1.6, 2H-3fur); 7.29-7.45 (10H, 2ph). 7.52 (2H, br. s, 5 trucks).  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum ( 100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ , ppm: 52.7 ( $4\text{CH}_2$ ); 66.1 ( $2\times\text{C}$ ); 110.7 ( $2\times\text{C-4-truck}$ ); 116.4 ( $2\times\text{C-3-truck}$ ); 126.9 (2CH, ph); 127.3 (4CH, ph); 127.5 (4CH, ph); 136.2; 143.5 ( $2\times\text{C-3-truck}$ ); 147.1; 158.0; 206.1 (CO). Found,%: C 52.55; H 5.06; N 5.77.  $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5$ . Calculated,%: C 52.50; H 5.01; N 5.83.

**1,5-Diphenyl-9-hydroxy-3,7-di-(methylcarbonyl)-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonane (19).** Prepared from 2.82 g (10 mmol) of 5,7-diphenyl-6-hydroxy-1,3-diazaadamantane (**1**) and 1.57 g (20 mmol) of acetic acid chloride. Yield 2.4 g (64%),  $R_f$  0.45, m.p. 255-256 °C. IR spectrum,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1606 (C=Carom), 1640 (N-C=O); 3326 (OH).  $^1\text{H}$  NMR spectrum, ( 300

MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , ppm, (*J*, Hz): 1.96 (3H, s, CH<sub>3</sub>); 2.18 (3H, s, CH<sub>3</sub>); 2.86 (2H, br. d, *J* = 13.5, NCH<sub>2</sub>); 3.32 (1H, br. d, *J* = 12.5, NCH<sub>2</sub>); 3.48 (1H, br. d, NCH<sub>2</sub>); 3.81 (2H, br. d, *J* = 13.5, NCH<sub>2</sub>); 4.18 (1H, br. d, *J* = 12.5, CHOH); 4.78 (2H, br. d, *J* = 12.5, NCH<sub>2</sub>); 5.15 (1H, d, *J* = 7.1, CHOH); 7.21-7.65 (10H, m, 2×C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). <sup>13</sup>C NMR spectrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , ppm: 20.8; 21.4; 40.1; 41.3; 41.4; 42.0; 47.4; 51.2; 56.6; 71.01; 125.9 (2CH, ph); 126.02 (2CH, ph); 126.13 (2CH, ph); 127.9 (2CH, ph); 128.0 (2CH, ph); 141.3; 141.4; 167.7; 168.7. Found, %: C 74.96; H 5.90; N 7.49. C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Calculated, %: From 75.00; H 5.85; N 7.44.

**1,5-Diphenyl-9-hydroxy-3,7-di-(cyclopropanolcarbonyl)-3,7-diaza-bicyclo-/3.3.1/nonane (20).** Prepared from 2.4 g (10 mmol) of 5,7-diphenyl-6-hydroxy-1,3-diazaadamantane (**1**) and 1.57 g (20 mmol) of acetic acid chloride. Yield 2.4 g (56%), *R*<sub>f</sub> 0.68, mp. 218-220 °C. IR spectrum,  $\nu$ , cm<sup>-1</sup>: 1606 (C=Carom), 1640 (C=O); 3326 (OH). <sup>1</sup>H NMR spectrum, (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , ppm, (*J*, Hz): 0.51-1.02 (8H, m, 4×CH<sub>2</sub>); 0.71 (1H, br. d, *J* = 13.5, CH); 1.90 (1H, br. d, *J* = 13.9, CH); 2.88 (2H, br. d, *J* = 13.5, NCH<sub>2</sub>); 3.4 (2H, t, *J* = 6.8, NCH<sub>2</sub>); 3.84 (1H, br. d, *J* = 12.9, CHOH); 4.16 (1H, br. d, *J* = 12.9, CHOH); 4.56 - 4.96 (4H, m, 2 × NCH<sub>2</sub>); 7.21-7.45 (6H, m, H-arom); 7.62 (4H, br. d, *J* = 13.9, H-arom). <sup>13</sup>C NMR spectrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ , ppm: 6.57 (CH<sub>2</sub>); 6.8 (CH<sub>2</sub>-pr); 10.4 (CH<sub>2</sub>-pr); 11.0 (CH<sub>2</sub>-pr); 43.2 (NCH<sub>2</sub>); 46.1 (NCH<sub>2</sub>); 52.3 (NCH<sub>2</sub>); 55.8 (NCH<sub>2</sub>); 7.03 (C-OH); 125.9 (2CH, ph); 126.1 (5CH, ph); 127.9 (5CH, ph); 170.3 (2N-CO); 171.3 (2C). Found, %: C 75.39; H 5.02; N 6.46. C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Calculated, %: C 75.34; H 6.97; N 6.51.

## СИНТЕЗ И ПРОТИВОСУДОРОЖНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,3-ДИАЗААДАМАНТАНОВ

А. Д. АРУТЮНЯН, К. А. ГЕВОРКЯН, М. В. ГАЛСТЯН,  
Р. Г. ПАРОНИКЯН и И. Е. НАЗАРЯН

Научно-технологический центр  
органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения  
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26  
E-mail: galstyan.mariam91@mail.ru

Работа посвящена синтезу и изучению нейротропной активности некоторых производных 3,7-диазабicyclo/3.3.1/нонанов. Для этого были синтезированы различные 5,7-диалкил, метилфенил-, дифенил-1,3-диазаадамантаны **1**, которые при взаимодействии с Cl-ангидридами алифатических, ароматических, карбоциклических и гетероциклических кислот превращены в соответствующие 3,7-диазабicyclo/3.3.1/нонаны. Изучена противосудорожная активность синтезированных соединений, среди них выявлены вещества с выраженной антикоразоловой активностью.

На основе данных биологических исследованиях можно предположить, что на антикоразоловую активность вероятно больше влияной заместители в 1-ом и 5-ом положениях бициклононанов, чем остаток соответствующий кислоты.

### **1,3-ԴԻԱԶԱԱԴԱՄԱՆՏԱՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՀԱԿԱՑՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա.Դ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ք. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Մ. Վ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ,  
Ռ. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ի. Ե. ՆԱԶԱՐՅԱՆ**

*Սինթեզվել են 5,7-դիրքերում տարբեր ալկիլ, ալկիլֆենիլ, դիֆենիլ խմբեր պարունակող 1,3-դիազաադամանտաններ: Վերջիններիս փոխազդեցությունը տարբեր ալիֆատիկ, արոմատիկ, կարբոցիկլիկ, հետերոցիկլիկ թթուների քլո- բանհիդրիդների հետ հանգեցրել է համապատասխան 3,7-դիազաբիցիկլոնոնան- ների ստացման: Ուսումնասիրվել են սինթեզված միացությունների հակակո- բազոլային հատկությունները, որոշ միացություններ ցուցաբերել են արտա- հայտված կորա- զոլային ակտիվություն:*

### **REFERENCES**

- [1] Zefirov O. N., Zefirov N. S., Vestnik Moskva., University Chemistry., 2002, v. 43, N 4, p. 2.
- [2] Morozov I. S., Petrov V. I., Sergeeva S. A., Admantan pharmacology. Volgograd Medical Academy, 2001, p. 320.
- [3] Mashkovsky M. D. "Medicines", Moscow, "New Wave" 2010, p. 1216.
- [4] Gevorgyan K. A., Harutyunyan A. D., Galstyan M. V., Nazaryan I. M., Dzhagatspanyan I. A., Akopyan A. G., Panosyan G. A. - Synthesis and study of andioconvulsive activity of 2-spiro-1,3-diazaadamantanes // Chem. J. of Arm, 2017, v. 70, № 1-2, p.p. 246-253.
- [5] Gevorgyan K. A., Harutyunyan A. D., Sahakyan T. S., Galstyan M. V., Paronikyan R. V., Arakelyan A. G. and Gasparyan S. P. - Synthesis and study of antibacterial activity of 2-substituted 5,7-diphenyl-and 5-methyl-7-phenyl-1,3-diazaadamantanes // Chem J of Arm., 2016, v. 69, № 4, p.p. 507-517.
- [6] Gevorgyan K. A., Arutyunyan A. D., Galstyan M. V.; Nazaryan I. M., Akopyan A. G.; Paronikyan R. G. and Gasparyan S. P. - Synthesis and anticonvulsive activity of azomethines 1,3-diaza-and 1,3,5-triazaadamantanes containind the substituted chinoline fragment// Chem. J. of Arm, 2019, v.72, №1-2, p.p.115-122.
- [7] Vogal, H. G., Vogal, W. H. // Drug Duscovery and Evaluation pharmacological Assays Springer // Eds vogal H. E., Berlin Ny, 2008, p.p. 569-874.

ЭЛЕКТРОННОЕ ВЛИЯНИЕ АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА В  
ПОЛОЖЕНИИ 2 НА Н/D ОБМЕН МЕТИЛЬНЫХ ПРОТОНОВ В  
ПИРИМИДИНЕ

Г.Г. ДАНАГУЛЯН<sup>a, b</sup>, В.К. ГАРИБЯН<sup>a, b</sup>, Г.А. ПАНОСЯН<sup>b</sup> и А.Г.  
ДАНАГУЛЯН<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Российско-Армянский университет, 0051, г. Ереван, ул. Овсепя Эмина 123

<sup>b</sup> Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии  
Национальной академии наук Республики Армения, 0014, г. Ереван, пр. Азатутян 26  
E-mail: gdanag@email.com  
Поступило 15. 09. 2023 г.

Изучен Н/D обмен атомов водорода метильных групп в пиримидинах, содержащих в положении 2 фенильное или замещенное пиразольное кольцо, а именно, в 2-фенил-4-метил-5-этоксикарбонил-, 2-фенил-4-метил-5-ацетил- и 2-(3,5-диметилпиразолил-1-)-4-метил-5-ацетилпиримидинах. Показано, что скорость дейтерообмена зависит от электронного влияния бокового ароматического кольца, связанного с пиримидином, а введение электронодонорного заместителя – электроноизбыточного пиразольного кольца, усиленного наличием в азоле двух метильных групп, затрудняет нуклеофильную атаку d<sub>3</sub>-метоксильной группы, что препятствует протеканию дейтерообмена протонов метильной группы в пиримидине.

Библ. ссылок 3, диаграмм 3.

**Ключевые слова:** пиримидин, Н/D-обмен, нуклеофил, пиразол, метильная группа.

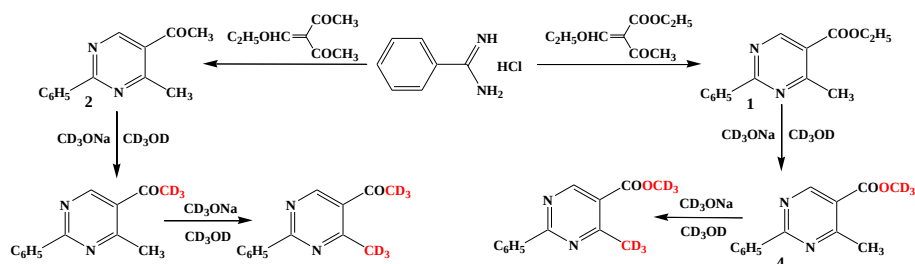
На ряде примеров мы ранее показали, что в растворе CD<sub>3</sub>ONa в CD<sub>3</sub>OD атомы водорода алкильных групп, находящихся в пиримидиновом кольце конденсированных систем, легко, часто даже практически мгновенно, замещаются атомами дейтерия [1, 2]. Подобный изотопный обмен мы наблюдали также в бициклической неконденсированной системе 2-бензил-6-метил-4-(5'-метил-4'-этоксикарбонил-1'-пи-

разолил)пиримидина, что описано в статье, которая недавно принята к опубликованию [3].

При изучении возможного изотопного H/D обмена в некоторых неконденсированных пиримидинах мы отметили значительное влияние на этот процесс ароматического кольца, связанного непосредственно с пиримидиновым ядром.

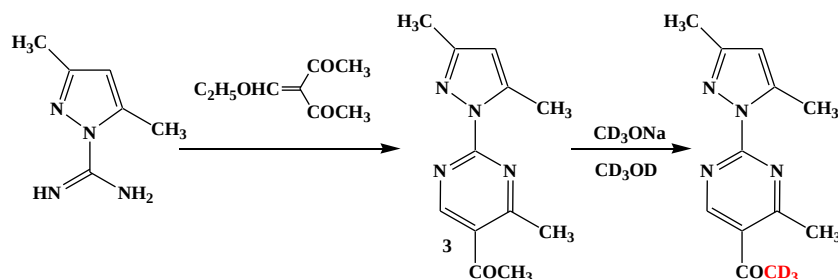
Был изучен H/D обмен в 2-фенил-4-метил-5-этоксикарбонил- (**1**), 2-фенил-4-метил-5-ацетил- (**2**) и 2-(3,5-диметилпиразолил-1-)-4-метил-5-ацетилпиримидинах (**3**), которые содержали одинаковый 4-метилпиримидиновый каркас.

Оказалось, что при введении в положение 2 фенильной группы в соединениях **1** и **2** практически сразу после добавления в раствор дейтерированного метилата натрия ( $\text{CD}_3\text{ONa}/\text{CD}_3\text{OD}$ ), наблюдается исчезновение сигналов протонов, соответственно, сложноэфирной и ацетильной групп. Причем, если в соединении **2** это связано с дейтерообменом, то в соединении **1**, как мы показали и на ряде других примеров, наблюдается переэтерификация, приводящая к образованию 5-( $\text{d}_3$ )-метилового эфира **4** и исчезновению сигналов этоксикарбонильной группы в соединении **1**. Далее мы наблюдали H/D-обмен в 4-метильной группе. Ниже приведены диаграммы кинетических исследований изотопного обмена протонов метильной группы соединений **1** (корректнее говорить **4**, поскольку как было отмечено выше, изучался его  $\text{d}_3$ -метильный эфир) (*рис. 1*) и ацетилпроизводного **2** (*рис. 2*). Опыты показали, что обмен протонов метильных групп в исследуемых молекулах, как и ожидалось, идет, однако, значительно медленнее, чем в ранее изученных системах [1]. В эфире **4**, по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и изменению интеграла сигналов метильных групп за 155 мин H/D обмену подвергается чуть более 44,3 % протонов, тогда как в соединении **2** более 36,4% за 60 мин наблюдений.



В соединении **3**, содержащем замещенное пиразольное кольцо, обмен протонов 4-метильной группы практически не идет, в отличие от соединений **1** и **2**, в которых в положении 2 пиримидинового кольца находится фенильная группа. Как следует из диаграммы 3 (*рис. 3*), а 250

также данных изотопного обмена протонов метильной группы ацетильного фрагмента в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ , за 9 суток протоны 4-метильной группы не подвергаются обмену вовсе, а изотопный обмен протонов ацетильной группы за те же 9 суток протекает лишь на 53,3%.



Мы считаем, что значительное замедление H/D обмена протонов ацетильной группы, а также отсутствие такого обмена протонов 4-метильной группы в случае пиразолилпиримидина **3**, объясняется донорностью электроноизбыточного пиразольного кольца, усиленного наличием в азоле двух метильных групп, которое затрудняет атаку  $\text{d}_3$ -метоксильной группы. В сравнении с соединением **3** дейтерообмен метильных групп в 2-фенилпроизводных **1** (**4**) и **2** идет легче, поскольку фенильная группа является более слабым донором электронов в пиримидиновое кольцо, чем пиразольный цикл.

В экспериментальной части приведено описание синтеза веществ **1-3**, а также данные их спектральных исследований (ЯМР  $^1\text{H}$ ) в растворе  $\text{CD}_3\text{OD}$ , и изменения спектров после добавления в раствор  $\text{CD}_3\text{ONa}$ .

*Исследование выполнено в Российско-Армянском университете за счет средств, выделенных в рамках субсидии Минобрнауки России на финансирование научно-исследовательской деятельности РАУ (Лаборатория синтеза и исследования биоактивных азаетероциклов - 23PR:NS-chem-63321), а также при финансовой поддержке ГосКом-Науки РА и РФФИ /РНФ/ (проект 20RF-138, / 20-53-05010 Arm\_a/).*

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все спектры ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) записаны на спектрометре Varian Mercury-300VX (300 и 75 МГц соответственно) в растворе  $\text{DMCO-d}_6\text{-CCl}_4$ , 1:3, а также в  $\text{CD}_3\text{OD}$ , при температуре 298 К. Элементный анализ выполнен на приборе Eurovector EA 3000. Температуры плавления измерены на приборах для определения точки плавления органических веществ SMP 11 (STUART) и SMP 30 (STUART) /Великобритания/.

Чистота и индивидуальность веществ подтверждена на высокоэффективном препаративном жидкостном хроматографе SENMIPREPARETIV HPLC (HPLC Knauer AZURA PREP + Analytical UV Detector) /Германия/, а также ТСХ на силуфоле (UV-254).

**Синтез 2-фенил-4-метил-5-этоксикарбонилпиримидина (1).** В растворе этилата натрия, приготовленного из 0.1 г (0.0048 моль) натрия в 10 мл абсолютного этанола, растворяют 0,75 г (0,0048 моль) гидрохлорида бензиламида. К раствору добавляют 0.9 г (0.0048 моль) этилового эфира этоксиметилиденацетоксуксусной кислоты и кипятят 12-16 ч. с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. Далее растворитель отгоняют и к осадку приливают 20 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают. Выход 0,7 г (60%),  $R_f$  0.87 (бензол : ацетон, 4:1), Т. пл. 90-93 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (DMSO- $d_6$ ): 1.43 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.85 (3H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 4.39 (2H, к,  $J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.42-7.52 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.51 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.14 (1H, с, 6-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. (DMSO- $d_6$ ): 13.8 ( $\text{CH}_3$ ); 24.0 ( $\text{CH}_3$ ); 60.5 ( $\text{CH}_2$ ); 120,4 (C); 127.8 (2CH); 128.3 (2CH); 130.8 (CH); 136.0(ipso); 158.4(CH); 163.7(C); 164.4 (C); 167.7 (C). Найдено, %: C 69.41; H 5.85; N 11.56.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 69.66; H 5.62; N 11.36.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$ : 1.43 (3H, т,  $J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.85 (3H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 4.39 (2H, к,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.42-7.52 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.51 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.14 (1H, с, 6-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 2 мин: 1.43 (2.6H, т,  $J = 7.1$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.85 (3H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 4.39 (1.74H, к, -  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 7.42-7.52 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.51 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.14 (1H, с, 6-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 40 мин: 2.85 (2.25H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.42-7.52 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.51 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.14 (1H, с, 6-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 65 мин: 2.85 (2H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.42-7.52 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.51 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.14 (1H, с, 6-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 155 мин: 2.85 (1.67H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.42-7.52 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.51 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.14 (1H, с, 6-H).

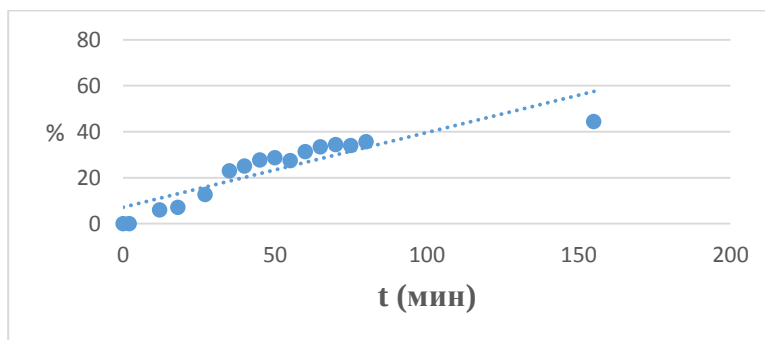


Рис. 1. Диаграмма Н/Д обмена протонов 4-метильной группы в соединении **1** (**4**).

**Синтез 2-фенил-4-метил-5-ацетилпиримидина (2).** В растворе этилата натрия, приготовленному из 0.1 г (0.0048 моль) натрия и 10 мл абсолютного этанола, растворяют 0,75 г (0,0048 моль) гидрохлорида бензиламида. К раствору добавляют 0.75 г (0.0048 моль) этокси-метилендиацетилкетона и кипятят 12-16 ч. с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. Далее растворитель отгоняют и к осадку приливают 20 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и высушивают. Выход 0,7 г (70%);  $R_f$  0.78 (бензол:ацетон, 4:1), Т. пл. 110-112 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (DMSO- $d_6$ ): 2.65 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.78 (3H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.45-7.50 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.50 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.19 (1H, с, 6-H). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. (DMSO- $d_6$ ): 24.2 ( $\text{CH}_3$ ); 28.5 ( $\text{COCH}_3$ ); 127.1 ( $\text{C}_2$ ); 127,8 (2C); 127.8 (2CH); 128.3 (2CH); 130.8 (CH); 136.0(ipso); 158.4(CH); 163.7(C); 164.4 (C); 167.7 (C). Найдено, %: С 73.56; Н 5.70; N 13.20.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 73.45; Н 5.60; N 13.30.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$ : 2.67 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.78 (3H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.45-7.50 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.50 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.19 (1H, с, 6-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 2 мин: 2.78 (3H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.45-7.50 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.50 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.19 (1H, с, 6-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 20 мин: 2.78 (2.6H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.45-7.50 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.50 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.19 (1H, с, 6-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 50 мин: 2.78 (2.06H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.45-7.50 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.50 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.19 (1H, с, 6-H).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 60 мин: 2.78 (1.91H, с, 4- $\text{CH}_3$ ); 7.45-7.50 (3H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 8.47-8.50 (2H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 9.19 (1H, с, 6-H).

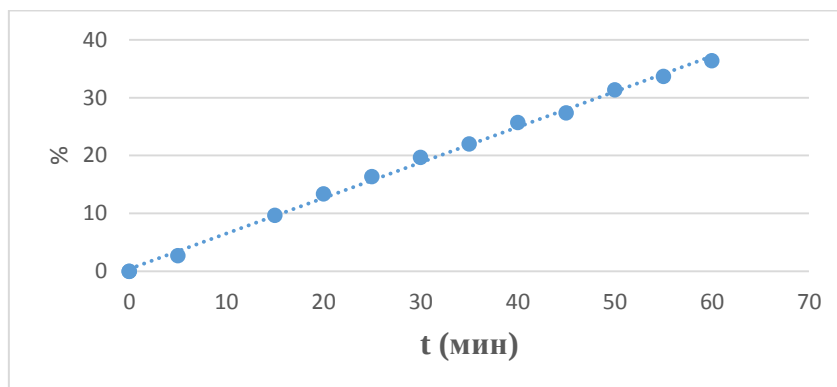


Рис.2. Диаграмма H/D обмена протонов 4-метильной группы в соединении 2.

**Синтез 2-(3,5-диметилпиразолил-1-)-4-метил-5-ацетилпиримидина (3).** В растворе этилата натрия, приготовленному из 0.06 г (0.0026 моль) натрия и 10 мл абсолютного этанола, растворяют 0,5 г (0,0025 моль) 3,5-диметил-1-пиразолилформамидин азотнокислый. К раствору добавляют 0.45 г (0.0025 моль) этоксиметилиденацетилацетона и кипятят 12 ч с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой. Далее растворитель отгоняют и к осадку приливают 3 мл воды, активно помешивая стеклянной палочкой. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл воды и высушивают. Выход 0.25 г (43.5%);  $R_f$  0.46 (бензол:ацетон, 2:1), Т. пл. 100-101 °C Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. (DMSO- $d_6$ ): 2.27 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.65 (3H, с,  $\text{COCH}_3$ ); 2.67 (3H, уш,  $\text{CH}_3$ ); 2.76 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.04 (1H, уш, 4H- пиразол), 9.16 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д. (DMSO- $d_6$ ): 13.1 ( $\text{CH}_3$ ); 14.9 ( $\text{CH}_3$ ); 24.1 ( $\text{CH}_3$ ); 28.1 ( $\text{CH}_3$ ); 110.0 (CH); 126.0 (C); 142.3 (C); 150.1 (C); 156.3 (C); 159.6 ( $\text{N}=\text{CH}$ ); 168.8 (C); 195.8 (C=O). Найдено, %: C 62.59; H 6.13; N 24.33.  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 62.74; H 6.22; N 24.11.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  : 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.66 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.72 (3H, уш,  $\text{CH}_3$ ); 2.79 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.19 (1H, уш, 4H-пиразол), 9.17 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 2 дня: 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.66 (2.9H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.72 (3H, уш,  $\text{CH}_3$ ); 2.79 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.19 (1H, уш, 4H-пиразол), 9.17 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 5 дней: 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.66 (2.3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.72 (3H, уш,  $\text{CH}_3$ ); 2.79 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.19 (1H, уш, 4H-пиразол), 9.17 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. в  $\text{CD}_3\text{OD}$  с добавлением  $\text{CD}_3\text{ONa}$  через 9 дней: 2.31 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.66 (1.4H, с,  $\text{CH}_3$ ); 2.72 (3H, уш,  $\text{CH}_3$ ); 2.79 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 6.19 (1H, уш, 4H-пиразол), 9.17 (1H, с,  $\text{N}=\text{CH}$ ).

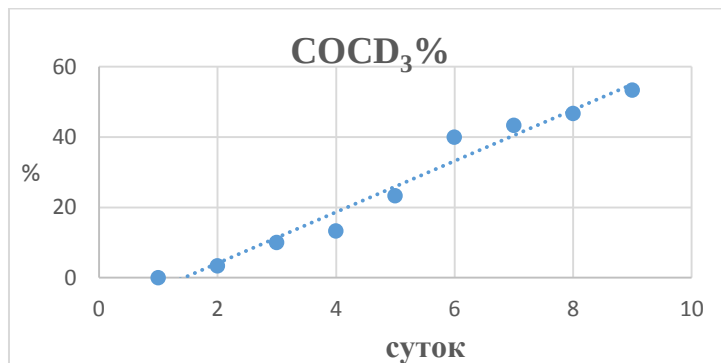


Рис.3. Диаграмма H/D обмена протонов 5-ацетильной группы в соединении 3.

### ԵՐԿՐՈՐԴ ԴԻՐՔՈՒՄ ԳՏՆՎՈՂ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՕՂԱԿԻ ԷԼԵԿՏՐՈՆԱՅԻՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ՊՐՈՏՈՆՆԵՐԻ H/D ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՎՐԱ

Գ.Հ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ, Վ.Կ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Հ.Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ, Ա.Գ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ

Հետազոտվել է պիրիմիդինային օղակում գտնվող մեթիլ խմբերի ջրածնի ատոմների H/D փոխանակումը 2-ֆենիլ-4-մեթիլ-5-էթօքսիկարբոնիլ-, 2-ֆենիլ-4-մեթիլ-5-ացետիլ- և 2-(3,5-դիմեթիլպիրազոլիլ-1)-4-մեթիլ-5-ացետիլպիրիմիդիններում:

Ապացուցված է, որ դեյտերափոխանակման արագությունը պայմանավորված է պիրիմիդինին միացած կողմնային արոմատիկ օղակի էլեկտրոնային ազդեցությամբ, իսկ էլեկտրոնադոնոր տեղակալիչի՝ դիմեթիլպիրազոլիլ խմբի ներմուծումը խանգարում է *d*<sub>3</sub>-մեթօքսի խմբի նուկլեոֆիլ հարձակմանը և արգելակում է պիրիմիդինային օղակում գտնվող մեթիլ խմբի պրոտոնների դեյտերափոխանակումը:

### ELECTRONIC INFLUENCE OF THE AROMATIC RING INPOSITION 2 ON THE H/D EXCHANGE OF METHYL PROTONS IN PYRIMIDINE

G.G. DANAGULYAN<sup>a, b</sup>, V.K. GARIBYAN<sup>a, b</sup>, G.A. PANOSYAN<sup>b</sup> and A.G. DANAGULYAN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Russian-Armenian University, 0051, Yerevan, st. Hovsep Emina 123

<sup>b</sup> Scientific and technological center of organic and pharmaceutical chemistry National Academy of Sciences of the Republic of Armenia, 0014, Yerevan, Azatutyan Ave. 26

E-mail: gdanag@email.com

The H/D exchange of hydrogen atoms of methyl groups in pyrimidines containing a phenyl or substituted pyrazole ring in position 2, namely, 2-phenyl-4-methyl-5-ethoxycarbonyl-, 2-phenyl-4-methyl-5-acetyl and 2-(3,5 dimethylpyrazolyl-1)-4-methyl-5-acetylpyrimidines was studied. It has been shown that the rate of deuterium exchange depends on the electronic influence of the lateral aromatic ring associated with pyrimidine. When a phenyl group is introduced into position 2 of the pyrimidine ring almost immediately after adding deuterated sodium methoxide (CD<sub>3</sub>ONa) to the CD<sub>3</sub>OD solution, the signals from the protons of the ester or acetyl groups disappear.

The introduction of an electron-donating substituent, an electron-rich pyrazole ring containing two methyl groups, into the same position 2 hinders the nucleophilic attack of the  $d_3$ -methoxy group, which prevents deuterium exchange of protons of the methyl group in the pyrimidine and sharply slows down such exchange in the acetyl group.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Danagulyan G. G., Boyakhchyan A. P., Tumanyan A.K., Danagulyan A.G., Araqelyan M.R.* - Methylation of 1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidines and methodology for determining the region-selectivity of the reaction by the NOESY  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy technique. // *Chem.J. Armenia*, 2020, v. 73, № 4, p.p. 349-358.
- [2] *Danagulyan G.G., Panosyan H.A., Gharibyan V.K. and Hasratyan A.H.* - A Simple and Easily Implemented Method for the Regioselective Introduction of Deuterium into Azolo[1,5-a]pyrimidines *Molecules* // *Molecules*, 2023, vol. 28, Issue 6, 2869 <https://doi.org/10.3390/molecules28062869>.
- [3] *Danagulyan G.G., Arakelyan M.R., Aksenov N.A., Panosyan H.A., Ayvazyan A.G. and Hasratyan A.H.* – Synthesis of 4-(Pyrazol-1-yl)pyrimidines from 4-Hydrazinopyrimidines and Investigation of Their Structure and Some Chemical Properties // *Molecular Structure*, 2023, 136676.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

*Հայաստանի քիմիական հանդես*  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

**ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ**

*Посвящается  
светлой памяти  
профессора А.О. Тоноян*

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-257

**НЮАНСЫ СИНТЕЗА ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ  
МЕТОДОМ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ**

**А.О. ТОНОЯН, Д. С. ДАВТЯН, А. З. ВАРДЕРЕСЯН, А. Г. КЕТЯН**

Национальный Политехнический Университет Армении  
Армения, Ереван, ул. Теряна 105  
E-mail: atonoyan@mail.ru  
Поступило: 25.09.23

Фронтальной полимеризацией, протекающей в режиме распространения тепловой волны, начали заниматься в 70-х годах прошлого столетия в ИХФ, в Научнограде Черногловка. Основные исследования по теории и практике этого метода проводились под руководством профессора Севана Давтяна, где была создана серьезная научная школа по неизотермической полимеризации в адиабатическом и фронтальном режимах. На основании накопленного опыта в сотрудничестве с математическим отделом, биологической лабораторией и опытным заводом в Черногловке были разработаны научные основы и созданы предпосылки для практической реализации синтеза полиметилметакрилата в непрерывных цилиндрических реакторах фронтального действия на опытном заводе в Научнограде Черногловка и на заводе по синтезу полимеров в городе Дзержинске. Ввиду специфики данного метода, с широкими возможностями его приложения к высоким технологиям, исследования на разных мономерях и в разных условиях распространились по многим странам. В данной статье кратко изложена хронология развития «Фронтальной полимеризации» и некоторые основополагающие расчетные и экспериментальные исследования по созданию новых подходов и механизмов исследования кинетики неизотермической полимеризации, как в Адиабатическом режиме, так и в режиме фронтальной полимеризации. Представлены современные экспериментальные исследования и расчетные механизмы по созданию новых моделей, заложенных в методику фронтальной полимеризации за счет которых в настоящее

время проводится практическая реализация синтеза полиакриламидных гидрогелей с заданными свойствами в фронтальных реакторах непрерывного действия с регулированием как кинетических, так и макрокинетических параметров. Исследовались в зависимости от условий синтеза свойства Гидрогелей как по поглощению воды, так и по физико-механическим свойствам. Исследовалось влияние как скорости потока, адиабатичности окружающей среды, так и кинетических параметров, способных нарушить линейность и стационарность процесса вдоль реактора при технологической реализации.

Библ. ссылок 54, рис. 12.

**Ключевые слова:** адиабатическая и фронтальная полимеризация, нарушение стационарности процесса, полиакриламидный гидрогель.

## Введение

В настоящее время мы занимаемся исследованиями, связанными с нюансами регулирования кинетических и макрокинетических параметров для синтеза полиакриламидных суперабсорбентов гидрогелей (ПАГ) методом фронтальной полимеризации (ФП) как теоретически, так и экспериментально с использованием научных основ расчетов и моделей, проведенных за период становления и развития метода фронтальной технологии [1 -8].

## История развития ФП

С 70-х и до 90-го года ФП мы занимались монопольно, в международной литературе этот вопрос вообще не вызывал интереса. После 1991-го года несколько учеников профессора Севана Давтяна (Виталий Вольперт, Станислав Соловьев и др.) переехали в США к Джону Пойману в Миссисипский Университет и первые работы по ФП, выполненные за рубежом, были опубликованы Джоном Пойманом [9] и в соавторстве с нашими учениками [10-12].

Далее работы по ФП расширились по всему миру [13-17]. В настоящее время ФП занимаются во многих крупных научно-исследовательских институтах и вуз-ах мира. Исследования проводятся в периодических условиях и на разных мономерях. Проводятся также исследования по синтезу ПАГ в режиме ФП тоже в периодических условиях, которые невозможно воспроизвести в реакторах непрерывного потока, они представляют научный интерес, но для практического внедрения недостаточны.

В настоящее время исследованы и продолжаются в периодических условиях для создания основополагающих данных для реализации

реакторов разной геометрии, согласно специфическим требованиям для синтеза конкретного полимера и перевода полученных данных в условия непрерывного процесса в режиме ФП в потоке. Еще раз отметим, что до настоящего времени реализация ФП в непрерывных условиях осуществлялась только нами и следующим этапом проводятся исследования для внедряемого в производство процесса синтеза ПАГ в режиме ФП [18-20]. Нами исследуются возникающие в процессе нюансы, которые интересны не только для промышленного внедрения, но и для научного развития степени влияния элементарных актов на процесс и свойства полученных образцов.

История развития ФП представляет интерес для ученых, вообще занимающихся неизотермической полимеризацией, поскольку ранее (в начале 60-х) многие изначальные кинетические законы и постулаты воспринимались едиными для изотермических и неизотермических процессов полимеризации, но как выяснилось [1,2], они существенно меняются в силу специфики кинетики процессов полимеризации в разных тепловых режимах и подчиняются часто противоположным и неожиданным кинетическим зависимостям и отличием по полученным свойствам образцов. Поэтому, хотя направление исследований в данной статье касается в основном процессов ФП, происходящих в реакторах непрерывного действия с синтезом ПАГ, мы в данном обзоре также кратко рассмотрим основополагающие расчеты, эксперименты и, внесенные нами и нашими соавторами на разных мономерях и в разных условиях (периодических и непрерывных), в адиабатических и ФП с изменениями для ФП по сравнению с формальной кинетикой [21-28].

### **Адиабатическая полимеризация**

Специально отметим, что процессы неизотермической полимеризации во фронтальном режиме аналогичны по своим кинетическим законам с адиабатическими процессами с той лишь разницей, что во фронте происходит повторение температурных кривых адиабатики согласно распространению волны фронта. Таким образом, имея закономерности полимеризации в адиабатическом режиме, мы можем использовать их для расчетов кинетики и механизма во фронте, что являлось основополагающим при создании С.П. Давтяном с соавторами моделей и расчетов по кинетике ФП [1-8].

Начнем с краткого представления первых шагов появления в литературе данных и, наконец, кратко обобщим достижения и проблемы в этой многообещающей области полимеризации как в автоволновом режиме полимеризации, так и в режиме ФП распространения

тепловой волны с целью дальнейшего исследования как нюансов фронтального режима в периодических условиях, так и ПАГ в ФП режиме непрерывной подачи мономера для промышленной реализации с учетом нюансов потери стабильности и линейности распространения волны фронта в реакторах непрерывного действия.

Явления автоволнового распространения тепловой волны полимеризации в литературе отмечались с 60-х годов, появившиеся еще задолго до конкретного обнаружения метода, названного в 70-х фронтальной полимеризацией, и больше являлся помехой в расчетах кинетики и механизма протекающих реакций. Впервые о распространении тепловой волны при криогенной полимеризации ацетальдегида было заявлено в работах [29,30]. Вопрос состоял в том, что в процессе полимеризации появились нелинейные отклонения от кинетики.

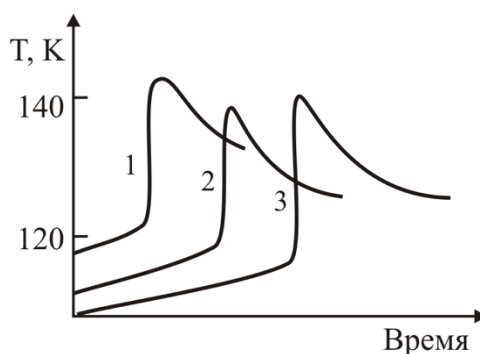


Рис. 1. Температурные профили твердофазной полимеризации ацетальдегида [29,30].

На рис. 1 представлены температурные кривые полимеризации ацетальдегида, протекающие по режиму автоволнового распространения волны полимеризации, причем, нестационарно с нарушением линейности распространения температурной волны. Следующие заявления о неизотермическом протекании полимеризации в режиме фронтального распространения температурной волны [31] появились в литературе примерно через десять лет.

После заявлений Н.С. Ениколопова [31], где процесс, протекающий в автоволновом режиме распространения тепловой волны, был назван фронтальной полимеризацией, перед нами встала задача исследования кинетики и закономерностей ФП процесса на разных мономерах. Авторами проводились детальные исследования кинетики и механизма сначала в адиабатических условиях [32-38], затем проверялись все модели в режиме распространения волны фронта [39-41]. Таким образом основа в теории и практике ФП была заложена на детальном исследовании процессов полимеризации в адиабатическом режиме.

Соответственно, в данном обзоре кратко рассмотрим основополагающие расчеты, эксперименты и, внесенные нами изменения для кинетики ФП по сравнению с формальной изотермической кинетикой поскольку, имея закономерности полимеризации в адиабатическом режиме, можно использовать их для расчетов кинетики и механизма во фронте с установлением макрокинетических нюансов для технологического внедрения стабильного линейного фронта в течение непрерывной полимеризации.

Для этого, как сказано выше, нами было проведено детальное изучение закономерностей ФП процессов полимеризации различных мономеров в Адиабатическом Режиме, затем проверялось в ФП режиме [39-41]. Надо учесть, что адиабатика, практически, зеркальное отображение процесса ФП, но без повтора его автоволнового распространения, что облегчает установление главных кинетических и макрокинетических законов и параметров для неизотермической полимеризации, как в режиме адиабатики, так и в режиме ФП. Кинетические законы, исследованные и установленные в режиме адиабатической полимеризации, явились и являются основой для установления нюансов и деталей кинетики протекания неизотермической ФП полимеризации. Поскольку полученные в адиабатическом режиме результаты явились основой для неизотермической кинетики ФП, для установления кинетических законов полимеризации в неизотермическом режиме, отличающихся от формальной кинетики изотермических процессов, в данном обзоре дается краткое описание развития работ по адиабатическому методу синтеза различных полимеров. Работы эти проводились на протяжении многих лет совместно с учеными из Черноголовской части ИХФ, учеными из ИФТТ, Московской части ИХФ и специалистов полимерщиков из других институтов [42-44].

Как уже было выше сказано, исследования кинетики в адиабатическом режиме позволяет миновать нюансы нарушения линейности в ФП и регулировать как технологический процесс, так и свойства получаемого продукта. Основа теории адиабатической и ФП была заложена на протяжении многих лет с результатом промышленного внедрения ФП в Цилиндрических реакторах, в настоящее время исследуются нюансы ФП для синтеза ПАГ. Несколько кинетических законов, ответственных за требуемые свойства представлены ниже на основании исследований с партнерами разных Институтов в Академгороде Черноголовка [44-54].

Известный в кинетике метод квазистационарных концентраций (КСК) Боденштейна – Семенова широко используется в различных задачах химической кинетики. Естественно, что для изотермических процессов полимеризации использование метода КСК, достаточно

обосновано и по праву является основным асимптотическим методом решения уравнений химической кинетики. Для неизотермических же процессов возникла необходимость пересмотра допустимости и пределов применимости метода КСК, ввиду специфичности неизотермического процесса и, в связи с этим, необходимости уточнения допустимости использования КСК, что необходимо для предотвращения ошибок и некорректности его применения [1, 2, 24]. Условием, допускающим использование метода КСК, является сравнение скоростей образования радикалов и скорости гибели цепей. При изотермической полимеризации выход на квазистационар происходит в очень небольшом интервале времени от начала процесса, что и позволяет с достаточной точностью использовать КСК. При адиабатической, соответственно, и при ФП [1, 2, 24], нарастание температуры реакционной смеси по-разному отражается на скорости образования радикалов и гибели цепей (это связано с разностью между энергиями активаций образования активных центров и бимолекулярной гибелью их). Повышение температуры гораздо сильнее отражается на скорости распада инициатора, резко увеличивая ее, тогда как на скорость гибели практически не влияет. И после некоторого интервала от начала реакции происходит резкое отклонение от ожидаемой КСК и его использование становится некорректным. При этом надо учесть, что при ФП может произойти полное или частичное израсходование инициатора задолго до исчерпания мономера именно за счет увеличения скорости распада инициатора при повышении температуры.

В адиабатических и ФП условиях нарастание температуры является причиной еще одного явления необычного для изотермики – повышение температуры приводит к повышению гибкости образовавшихся макромолекул, значит, к уменьшению вязкости полимеризационной системы и смещению гель-эффекта в сторону высоких глубин превращения, либо вовсе к его отсутствию.

Как было показано в адиабатических исследованиях, затем проверено в ФП, в зависимости от количества инициатора выход образовавшихся полимеров практически не меняется, поскольку процесс зависит от скорости распада инициатора, а эта скорость меняется в очень узком интервале температур в связи с тем, что процесс распада инициатора происходит до определенной температуры, затем инициатор полностью расходуется «выгорает», но здесь надо иметь в виду, что возможно увеличить скорость полимеризации и выход полимера при использовании смеси разных инициаторов. Адиабатическая полимеризация представляет особый интерес для определения элементарных констант. Такая возможность появляется в силу специфики адиабатической полимеризации, связанной с «выгоранием» инициатора.

Процесс, практически происходящий в квазистационарном режиме, переходит в нестационарное состояние, когда больше нет источника образования активных первичных радикалов и процесс продолжается в условиях постэффекта - образования радикалов нет, а гибель активных цепей есть. Таким образом, в адиабатических условиях отделив элементарные акты образования и гибели и создав условия для протекания только одного из них (гибели), легко можно вычислить скорости образования активных радикалов и гибели, что позволяет рассчитать, когда и в каком интервале в неизотермических условиях можно воспользоваться законом КСК.

Полученные в адиабатических условиях закономерности были исследованы и проверены не только в адиабатических условиях, но и исследованы и проверены также и в условиях ФП на разных мономерях винилового ряда, также на примере полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, а далее на акриламиде, комплексах акриламида с металлами переходного ряда для синтеза не только линейных полимеров, но и сшитых трехмерных полимеров и композитов.

### **Фронтальная полимеризация**

В условиях при наличии и отсутствии потоков исходных веществ в реакторах непрерывного действия исследована ФП на примере виниловых мономеров. Для стационарных тепловых волн проведен анализ конверсионных и температурных профилей и показано, что в зависимости от кинетических характеристик процесса, полимеризация протекает либо в узком температурном интервале, при температурах, близких к адиабатическому разогреву, либо при переменной. Законы гелевого эффекта, выгорания инициатора и образования струи мономера через расплав полимера представлены в статьях [2, 24, 37 - 44] и при этом показано, что при узости реакционной зоны ФП можно воспользоваться классическими критериями, а при широкой зоне реакции, когда основной процесс превращения происходит при широком изменении температуры полимеризационной волны, необходимо использовать критериальные условия, полученные в условиях адиабатической полимеризации.

Отметим, что надежда создать ФП реактор трубчатой геометрии с потоками исходных веществ с выходом их в конце реактора после теоретических расчетов оказалась неосуществимой из-за образования струи мономера через расплав полимера [1,2]. Исследование радиальных профилей скорости течения возможно в двумерной постановке. В этих работах задавался начальный параболический профиль скорости

течения. На основе анализа результатов численного счета показано, что пристеночные слои реагирующей среды находятся в реакторе чрезвычайно длительное время. Полимеризация в этих слоях доходит до высоких глубин превращения, т.е. образуются очень вязкие продукты превращения и течение у стенки замедляется. Вследствие постоянства расхода ускоряется течение в осевой зоне реактора. Время пребывания исходных веществ (вблизи оси реактора) сокращается, следовательно, уменьшаются глубина превращения и вязкость среды, что, в свою очередь, ведет к еще большему ускорению течения в осевой зоне и т.д.

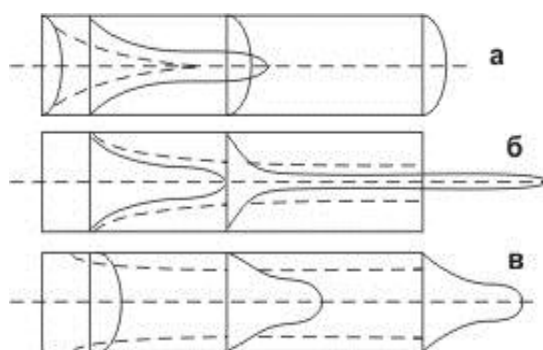


Рис.2. Профили осевых скоростей течения в трубчатом полимеризационном реакторе при различных значениях расхода: а–1; б–скорость подачи в 10 раз выше, чем в случае а и в– 50 раз; пунктиром показана граница слоя вязких продуктов.

В результате формируются две резко разграниченные зоны течения: пристеночный слой вязких, медленно перемещающихся продуктов полимеризации и струя маловязких реагентов, сосредоточенных в осевой зоне реактора, пробивающихся через толщу продуктов (рис. 2). Соотношение этих двух зон зависит от расхода, т.е. от скорости подачи реагентов. Для получения однородных продуктов полимеризации необходимо уменьшить расход так, чтобы струя непрореагировавшей жидкости не выходила за пределы реактора. Однако дальнейший возврат к исходному расходу еще больше осложняет ситуацию и в итоге происходит «вытягивание» профилей скорости течения (рис. 2, б) (скорость течения на оси превосходит среднюю в десятки раз). В результате в несколько раз уменьшается расход, и струя непрореагировавших исходных веществ выбрасывается из реактора (рис. 2, в).

Кратко остановимся конкретно на теории и практике создания реакторов непрерывного действия на примере различных мономеров радикальной полимеризации опять же с начала исследований механизма непрерывных реакторов в потоке с разной геометрией в зависимости от оптимального стационарного осуществления процесса с использованием основных выводов в процессе исследования адиабати-

ческой полимеризации и их приложений к ФП, проведенных, начиная с 70-х годов прошлого столетия и продолжающихся поныне уже в связи с реализацией промышленного процесса по синтезу ПАГ-ов.

Как указано выше изначально все кинетические особенности и закономерности процесса ФП виниловых мономеров устанавливались в адиабатическом режиме и расчеты кинетики проводились в данном режиме. После установления кинетических закономерностей при теоретических расчетах мы установили, что в трубчатом реакторе из-за неравномерности скорости волны у стенок реактора и в центре, имеет место образование струи мономера через расплав полимера (при работе реактора в непрерывном режиме – с одного конца реактора подается поток исходных веществ, с другого конца выводится полученный продукт) Вопрос об осуществлении процесса в трубчатом реакторе таким образом был исключен для метилметакрилата и реализован процесс в цилиндрическом реакторе, где поток шел в радиальном направлении и проблемы с выбросом уже не существовало. Отсюда был сделан окончательный вывод о невозможности реализации реакторов ФП в непрерывных условиях для жидких мономеров и, в частности, для ММА. В цилиндрических реакторах с радиально-симметричными потоками (рис.3) исследовались закономерности процесса ФП в потоке [44-48].

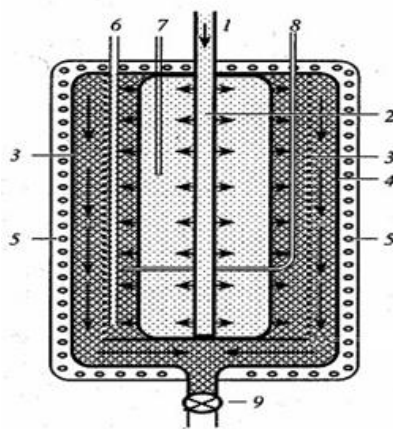


Рис.3 Схема цилиндрического реактора для фронтальной полимеризации. 1-потрубок для ввода в реактор смеси мономера с инициатором, 2-перфорированная поверхность трубчатой формы, 3-расплав полимера с остаточным мономером, 4-поверхность фронта полимеризации, 5-электронагреватели, 6,7,8-капиллярные металлические трубки для передвижных термодатчиков, 9-вентиль для регулирования перепада давления.

Отметим, что после того, как ФП вызвала интерес во всем мире, многие ВУЗ-ы и научные центры подключились к данной теме, продолжение наших многих исследований проводилось совместно с уче-

ными других стран, где возникали интересы по фронтальному методу синтеза и механизму. Заложенные нами в Черноголовке и проводимые ныне в Ереване работы, остаются в авангарде промышленной реализации ФП и исследований этого специфичного метода в междисциплинарном сотрудничестве с учеными биологами из Магдебургского и физиками из Ростокского университетов. Здесь представлены некоторые совместные с разными учеными Германии, России, статьи по исследованию темы полимеризации в условиях технологической реализации ФП [48-54] и развития исследований в области Высоких Технологий [4].

Исследуя нюансы реализации наших результатов по синтезу ПАГ методом ФП, в условиях потока, мы столкнулись с внешним влиянием макрокинетических данных в связи с резким изменением как температуры окружающей среды, так и с элементарными реакциями, сопровождающими процесс в данных условиях. Мы осознаем, что в налаженной промышленности вероятность отражения жары или холода на технологический процесс невелика, но необходимо детальное понимание возможности нарушения стабильности процесса, или качества продукта в течение непрерывного синтеза, которые могут отразиться на воспроизводимости и свойствах получаемого ПАГ. Поэтому мы стали специально создавать условия нарушения адиабатичности, потери выделяемого тепла или наоборот, разогрева. Рассматривали вероятность влияния плотности получаемого продукта по сравнению с исходными веществами, что может стать причиной образования конвективных потоков или усадки [8].

## **Синтез ПАГ в режиме ФП с заранее заданными свойствами**

Известно, что полимерные гидрогели в последние несколько десятилетий представляют большой интерес для международной научной общественности в связи с широким спектром возможностей их использования они востребованы в самом широком диапазоне народного хозяйства: в сельском хозяйстве, в био-инженерии, в фармакологии, в медицине, в косметологии, в пластической хирургии, в нефтяной промышленности. Имеется большое количество научной литературы на тему синтеза и исследования свойств полученных гидрогелей [2,5,13-17].

Гидрогели получают на основе различных полимеров и сополимеров с различными добавками, включая и наноразмерные с целью регулирования поглощаемости и отдачи воды и активных веществ, соответственно требуемым физико-механическим свойствам.

Из имеющихся на сегодняшний день данных можно сделать вывод, что полиакриламидные гидрогели (ПАГ) обладают лучшими свойствами по сравнению с остальными как в области впитываемости и отдачи воды и активных веществ, так и по необходимым физико-механическим свойствам.

Как уже отмечено, традиционно полиакриламидный гидрогель ПАГ получают в два этапа: этапа – синтеза линейного полиакриламида (ПА) и далее, сшивка линейных макромолекул с получением трехмерной сетчатой структуры ПАГ.

Естественны поиски методов синтеза гидрогелей более доступным и экономическим путем. В настоящее время во многих странах большой интерес вызывает нетрадиционный метод синтеза полимеров – ФП. Этот метод был основан в начале 70-х годов прошлого столетия на основе исследований в области адиабатической полимеризации в сочетании с автоволновыми процессами в России, Академгороде Черноголовка, там мы, практически монополюно, занимались ФП до 1991 года [1-8] и только с 1991 года США и затем в разных странах стали заниматься ФП [9-12].

Многие ученые из разных стран были вовлечены в исследование закономерностей синтеза разных гидрогелей и, в частности, ПАГ методом ФП, исходя из его высоко -эффективности, экономичности, экологической чистоты [25-28].

Действительно ФП в потоке, по сравнению с традиционным периодическим методом синтеза гидрогелей, оказался несравненно более выгодным, хотя бы потому, что протекал за один этап, намного быстрее, экономичнее и экологичнее, и с лучшими показателями.

Было показано, что кроме технологической выгоды протекания процесса за один цикл, метод экономически более выгоден, поскольку происходит за счет выделяемого в результате экзотермического тепла полимеризации и не нуждается в подаваемом извне тепле, легок в осуществлении и, самое главное, полученные гидрогели по своим показателям лучше, чем полученные традиционным методом.

Но здесь хотелось бы остановиться на очень важной детали, присущей ФП, являющейся, практически, необходимой, и несоблюдение которой приводит к существенным проблемам. Дело в том, что специфика ФП заключается в реализации полимеризационного процесса, в отличие от традиционных методов, не во всем объеме реагирующей массы, а вдоль реакционной ампулы по механизму автоволнового распространения процесса от одного конца к другому [9-17, 21-28].

И эта специфика диктует необходимые условия для каждого конкретного случая полимеризации, здесь необходимы серьезные теоретические и экспериментальные исследования по реализации процесса при

условии учёта всех кинетических и макрокинетических параметров, сопровождающих его технологическое осуществление. Поскольку в данном случае для процесса ФП в трубчатой геометрии установление устойчивого (стабильного) стационарного фронта происходит не только в направлении распространения фронта по длине реактора, но и по радиусу реактора, когда возможны переходы автоволнового распространения из одного состояния в другое в зависимости от различных кинетических параметров реакции и макрокинетического воздействия на процесс ФП. В результате, подобное изменение в характере волны до установления оптимальной скорости распространения отражается и на свойствах полученного продукта.

Нами исследовались возможности синтеза ПАГ в условиях ФП с заранее заданными свойствами, возможность их регулирования в зависимости от востребованности продукта.

В настоящее время на пилотной установке по синтезу ПАГ в лабораторных условиях мы регулируем нюансы протекания процесса в непрерывных условиях с потоками исходных веществ с одного конца реактора и вывода продукта с другого. В процессе ФП синтеза возможны различные нарушения стабильности и линейности распространения тепловой волны. Некоторые отклонения по стационарности процесса и линейности нами были обнаружены и учтены. Ниже (рис. даются графики и рисунки нарушений стабильности, и решение проблемы на пилотной установке с регулированием скорости потока, а также нарушения адиабатичности процесса при резком увеличении температуры окружающей среды или облучающих устройств. Хотя синтез ПАГ, представленный в литературе проведен в условиях ФП, но процесс осуществлен в периодических реакторах-ампулах и, полученный продукт сильно уступает по свойствам образцов, синтезированных в непрерывных условиях. Не говоря о том, что метод синтеза в периодических условиях лишен многих достоинств непрерывных режимов.

Исследовалось влияние регулирования кинетических и макрокинетических параметров на свойства полимеров и композитов. Для синтеза полимеров с заданными свойствами в условиях ФП необходимо установить все тонкости потери линейности (стабильности автоволн) в процессе синтеза, что как было показано выше, может быть связано как с выгоранием инициатора, так и с возможным массопереносом, гелевым эффектом, нарушением адиабатичности под воздействием окружающей среды, равномерности подачи и искажением линейности подачи по радиусу и по длине реактора и другими кинетическими и макрокинетическими нестабильностями.

При внедрении в производство синтеза ФП метилметакрилата численные расчеты проводились в двумерном измерении и обходиться

изображением волны полимеризации в двумерном измерении оказывалось недостаточным, поскольку линейность может нарушаться не только в направлении распространения волны по направлению длины реактора, но необходимы изображения волны и в радиальном направлении по радиусу. К примеру, для распространения волны из начальной точки подачи к концу реакционной ампулы мы имели двумерные графики 2D распространения температуры волны во времени.

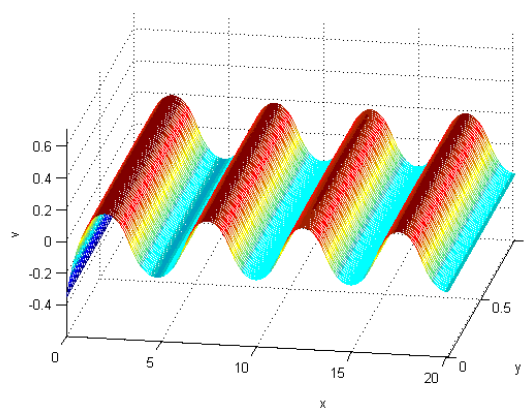


Рис.4 Распространение волны стационарного фронта в 2D измерении

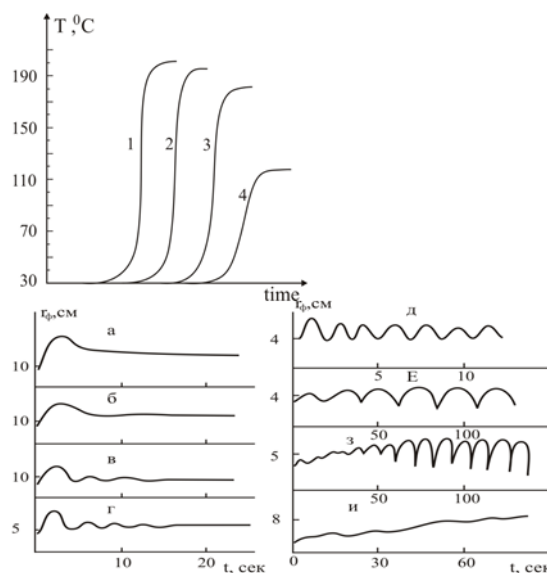


Рис. 5 Рассмотренные в наших работах нарушения линейности и стационарности фронта. Возможность более визуальной картины стали нам создавать численные расчеты в 3D измерении. Наши расчеты по протеканию в стационарном и нестационарном режиме в 3 D измерении проводились в виде графических кривых с различным характером потери стабильности и линейности.

Исследования различных нюансов синтеза ПАГ в пилотной установке позволили иметь реальную основу для практического синтеза в технологии ПАГ с различными свойствами и, самое главное, в воспроизводимых условиях с выполнением получения продукта с заранее требуемыми свойствами.

Ниже показаны 3D рисунки для разных макрокинетических условий синтеза ПАГ с регулированием не только макрокинетических параметров, но и с учетом элементарных актов неизотермических процессов, исследованных в адиабатических условиях с приложением к фронту. Как было сказано выше, для неизотермических процессов полимеризации были установлены кинетические уравнения и зависимости, отличающиеся от используемых до этого законов формальной кинетики. В зависимости от температуры на стенках реактора кривые могут быть линейными (стационарными) где амплитуда и фаза волны как по радиусу, так и по длине реактора протекает стабильно с линейным распространением волн и одинаковой адиабатической температурой волн. Но нарушение подаваемого снаружи тепла может привести и к увеличению скорости ФП у стенок и уменьшению высоты волны по направлению подачи потока, одновременно высокая температура стенок реактора может привести к выгоранию инициатора, что приведет к ослаблению ФП у стенок, уменьшению длины и высоты волны, тогда как в центре по направлению потока будет иметь место увеличение высоты и скорости распространения волны ФП.

Выше было отмечено, что увеличение вязкости полимера, особенно в случае гель-эффекта приводит к прилипанию вязкого полимера к стенкам реактора, что приводит к образованию неравномерного потока мономера и не до конца заподимеризованного полимера на выходе под влиянием подаваемого потока мономера (рис.2). Нами было обнаружено, что при синтезе ПАГ также в зависимости от скорости распространения процесса в непрерывном режиме через определенный промежуток времени образуется струя потока, которая нарушает равномерность распространения авто-волн в радиальном направлении. Поэтому в настоящее время осуществляем вывод полученного ПАГ с вытяжкой на выходе, совмещая с данными по скорости подачи исходной смеси.

Отметим еще один интересный факт, полученный нами недавно. При ФП полимеризации металл-комплексов акриламида, разные авторы, в том числе и мы, обнаруживали постоянные равномерные спины по направлению ФП сверху вниз. Установить причину исследователям не удавалось, а эти мономеры сильно востребованы в разных областях техники и электроники. Недавно нам удалось найти, исследовать и

опубликовать [8] причину потери стабильности полимеризации комплекса акриламида с кобальтом. Оказалось, что при распространении волны полимеризации происходит усадка полимера с соскоком определенного заполимеризованного слоя наверх, передача тепла нарушается до налаживания в результате выделяемого тепла следующего слоя ФП и таким образом происходит спиновый режим полимеризации данного мономера. На рисунке внизу представлены спиновые режимы ФП акриламидных комплексов с металлами (марганец, кобальт, никель), ниже их сопоставление с кривыми усадки кобальтового полимера акриламида в ФП условиях.

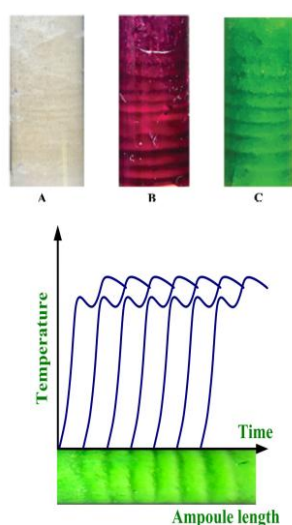


Рис.6 Сопоставление усадки с кривыми ФП при синтезе полимерных композитов на основе кобальтовых комплексов акриламида в режиме ФП.

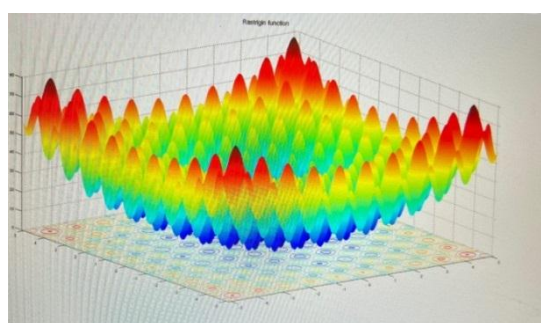


Рис. 7. Нарушение адиабатики. Температура окружающей среды в два раза выше температуры входящей смеси. Красным отмечена область разогрева мономера, начало фронтальной полимеризации, желто – зеленная зона - стабильного фронта, синего цвета - зона исходной смеси.

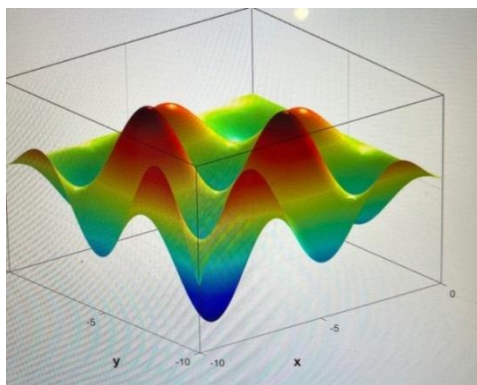


Рис. 8. Нарушение адиабатики. Скорость потока увеличена на десять процентов по отношению к расчетной скорости распространения фронта и увеличена температура окружающей среды на двадцать процентов по отношению к температуре входящей смеси.

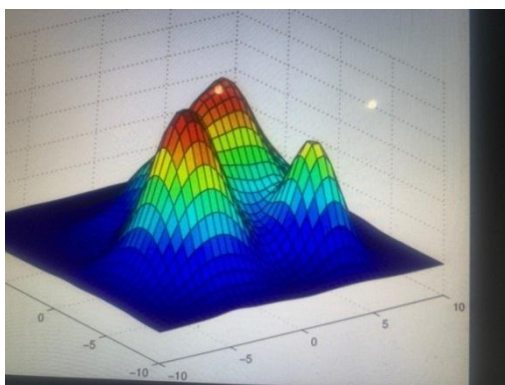


Рис.9. В зависимости от температуры на стенках реактора возможно увеличение скорости потока у стенок с последующим снижением скорости в центре реактора, в результате гелевого эффекта или выгорания инициатора.

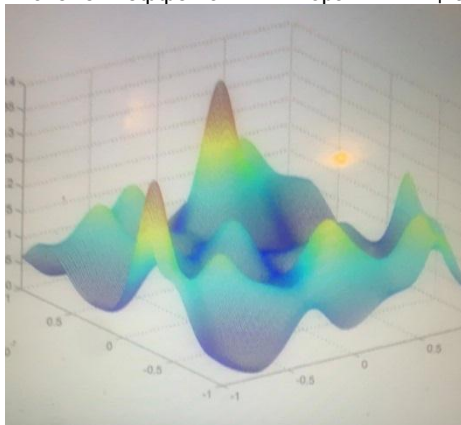


Рис.10. Застойные зоны в объеме реактора.

Важным фактором, влияющим на геометрическую форму фронта, является возникновение застойных зон в объеме реактора. Очевидно, что подобное явление может привести к увеличению радиальной скорости потока в центральной части реактора вплоть до образования пробоев (через расплав полимера).

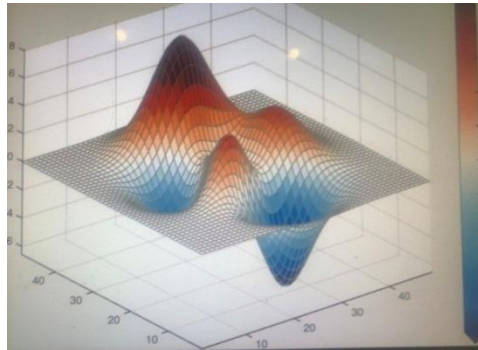


Рис. 11. Нарушение линейности распространения волны за счет одновременного увеличения температуры и скорости потока

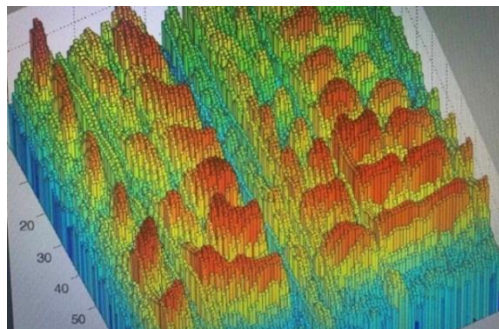


Рис. 12. Распространение ФП в пилотной установке непрерывного потока

## ՖԻԴՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ԱՆԸՆԴՀԱՏ ՌԵԺԻՄՈՒՄ ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՄԻԴԱՅԻՆ ՀԻԴՐՈԳԵԼԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՆՐՔՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ա. Զ. ՎԱՐԴԵՐԵՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՔԵՏՅԱՆ

Ջերմային ալիքի տարածման ուժեղացումը ընթացող ֆրոնտալ պոլիմերացմամբ սկսել են զբաղվել անցած դարի 70-ական թվականներից ԲՅԻ-ում, Չեռնոգոլովկա ակադեմիալաբորում: Այդ մեթոդի հիմնական տեսական և պրակտիկ հետազոտություններն իրականացվել են պրոֆ. Սևան Դավթյանի ղեկավարությամբ, ով և ստեղծել է լուրջ գիտական դպրոց ոչ իզոթերմ պոլիմերացումը Ադիաբատ և Ֆրոնտալ ուժեղացում:

Կուտակված փորձի հիման վրա, համագործակցելով մաթեմատիկական բաժնի, կենսաբանական լաբորատորիայի և Չեռնոգոլովկայում փորձարարական գործարանի հետ, մշակվել են գիտական հիմքեր, և ստեղծվել են նախադրյալներ պո-

լիմեթիլմետակրիլատի սինթեզի պրակտիկ իրականացման համար ֆրոնտալ գործողության անընդհատ զլանաձև ռեակտորներում, Ջեռնոգոլովկայի փորձարարական գործարանում և Դերժինսկի պոլիմերների սինթեզի գործարանում:

Բարձր տեխնոլոգիայում կիրառման լայն հնարավորությամբ պայմանավորված՝ տվյալ մեթոդի առանձնահատկության շնորհիվ տարբեր մոնոմերներով և տարբեր պայմաններում հետազոտությունները տարածվել են տարբեր երկրներում: Այս հոդվածում հակիրճ ներկայացված են ֆրոնտալ պոլիմերացման զարգացման ընթացքը և որոշ հիմնարար հաշվարկային և փորձարարական հետազոտություններ՝ նոր մոտեցումների և մեխանիզմների ոչ իզոթերմ պոլիմերացման կինետիկայի ուսումնասիրությունը ինչպես ադիաբատ, այնպես էլ ֆրոնտալ պոլիմերացման ռեժիմում: Ներկայացված են ժամանակակից փորձարարական հետազոտություններ և հաշվարկային մեխանիզմներ նոր մոդելների ստեղծման ուղղությամբ՝ ներդրված ֆրոնտալ պոլիմերացման մեթոդի մեջ, որոնց հաշվին ներկայումս իրականացվում է անընդհատ գործողության ֆրոնտալ ռեակտորներում տրված հատկություններով ՊԱԳ-երի սինթեզ՝ ինչպես կինետիկական, այնպես էլ մակրոկինետիկական պարամետրերի կառավարմամբ: Ուսումնասիրվել են հիդրոգելների ինչպես ջրի կլանելիության, այնպես էլ ֆիզիկամեխանիկական հատկությունները՝ կախված սինթեզի պայմաններից: Տեխնոլոգիական իրականացման դեպքում ուսումնասիրվել է ինչպես հոսքի արագության, չրջակա միջավայրի ադիաբատության, այնպես էլ կինետիկական պարամետրերի ազդեցությունը ռեակտորի երկայնքով, որն ունակ է խախտելու պրոցեսի գծայնությունը և ստացիոնարությունը:

## NUANCES OF THE SYNTHESIS OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS BY THE METHOD OF FRONTAL POLYMERIZATION IN CONTINUOUS MODE

A.O.TONoyAN, D.S. DAVTYAN, A.Z. VARDERESYAN, A.G. KETyan

National Polytechnic University of Armenia,  
Yerevan, Teryan str. 105  
atonoyan@mail.ru

Frontal Polymerization, which proceeds in the mode of heat wave propagation, began to be explored in the 1970s at the Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS in in the Science Town of Chernogolovka. The primary research on the theory and practice of this method was spearheaded by Professor Sevan Davtyan, who established a prominent scientific school dedicated to non-isothermal polymerization in both Adiabatic and Frontal modes. Based on the accumulated experience in collaboration with the Mathematical Department, Biological Laboratory, and the Pilot Factory in Chernogolovka paved the way for the scientific underpinnings and set the stage for the practical execution of the Synthesis of Polymethylmethacrylate in Continuous Cylindrical Frontal Reactors, both at the Pilot Factory in Chernogolovka and the Polymer Synthesis Factory in Dzerzhinsk.

Due to the specificity of this method, with its vast application potential in High Technologies, research involving various monomers and conditions has proliferated across numerous countries. This article briefly outlines the chronology of the development of Frontal Polymerization and highlights some foundational calculations and experimental studies that have birthed new strategies and mechanisms for studying the kinetics of non-isothermal polymerization in both Adiabatic and Frontal

modes. Modern experimental studies and calculation mechanisms for creating new models are presented, which are incorporated into the methodology of Frontal Polymerization, due to which practical implementation of Polyacrylamide Hydrogel synthesis with specified properties is currently carried out in Continuous Action Frontal Reactors with regulation of both kinetic and macrokinetic parameters.

The properties of Hydrogels, both in terms of water absorption and physico-mechanical properties, were investigated depending on the synthesis conditions. The properties of Hydrogels, both in terms of water absorption and physico-mechanical properties, were investigated depending on the synthesis conditions. Additionally, the study examines the impacts of flow rate, environmental adiabaticity, and kinetic parameters that could affect the linearity and stationarity of the process along the operating reactor.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Давтян С.П.* - Монография, Неизотермические методы синтеза полимеров. Теория и Практика Процессов Адиабатической Полимеризации. Ереван, Асोगик, 2004, с. 320.
- [2] *Давтян С.П., Тоноян, А.О.* - Монография, Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации, Palmarium Academic Publishing, 2014, с. 660.
- [3] *Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Muller S.C.* - Book. Springer Series in Materials Science. Bottom-Up Self-Organization in Supramolecular Soft Matter. Principles and Prototypical Examples of Recent Advances. Influence of nanoparticles on the mechanism and properties of nanocomposites obtained in frontal regime. 2015, v. 217. Chapter 5, p.p. 101-126.
- [4] *Davtyan S.P. and Tonoyan A.O.* - The Frontal Polymerization Method in High Technology Applications ISSN 2079-9780 // Rev. J. Chem., Pleiades Publishing 2019, v. 9, №1, p.p. 71–94.
- [5] *Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Ketyan A.G., Minasyan A.H., Hovnanyan K.O. and Davtyan S.P.* - Continuous Reactors of Frontal Polymerization in Flow for the Synthesis of Polymacrylamide Hydrogels with Prescribed Properties, // J. Polymer Eng., 2020, 40(7), pp. 601-606, 2020, 000010151520190369, eISSN 2191-0340, ISSN 03346447, DOI: <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0369>. (Published Online 2020-06-30, Ahead of Print).
- [6] *Tonoyan A.O., Minasyan A.H., Varderesyan A.Z., Ketyan A.G., Davtyan S.P.* - Investigation of the causes of stability violation of propagating polymerization heat waves in the process of frontal polymerization // Advanced Materials, Polymers and Composites: New Research on Properties, Techniques and Applications. Part 1: Composites and Nanomaterials, Apple Academic Press, 2021, Chapter 20, p.p. 289-296.
- [7] *Davtyan S.P. and Tonoyan A.O.* - Frontal Polymerization in Continuous-Flow Reactors, ISSN 2079-9780 // Rev. J. Chem., 2019, v. 9, № 4, p.p. 175–196. Pleiades Publishing.
- [8] *Tonoyan A.O., Minasyan A.H., Varderesyan A.Z., Ketyan A.G., Davtyan S.P.* - Influence of shrinkage of polymer on the stationarity of frontal polymerization heat waves // J. Polym. Eng. 2019, 39(8), p.p. 769-773. (<https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0160> ISSN (online) 2191-0340 ISSN (print) 0334-6447)
- [9] *Pojman, J.A.* - "Traveling Fronts of Methacrylic Acid Polymerization," //J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, pp. 6284-6286.
- [10] *Solovyov S.E., Volpert V.A., Davtyan S.P.* -Radially Symmetric Flow of Re-acting Liquid with Changing Viscosity // SIAM J. Appl. Math. 1993, 53, p.p. 907-914

- [11] Volpert V.; Volpert V.A.; Pojman J.A., Solovyov S.E. - Hydrodynamic Stability of a Polymerization Front// Eur. J. Appl. Math.1996, 7, p.p. 303-320.
- [12] Goldfeder P.M.; Volpert V.A. - A Model of Frontal Polymerization Using Complex Initiation // Math. Problems in Engineering 1999, 5, pp. p.p. 139-160.
- [13] Washington R.P., Steinbock O. - Frontal Polymerization Synthesis of Temperature-Sensitive Hydrogels // J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, pp. 7933-7934.
- [14] Lu G.D., Yan, Q.Z., Ge C.C. - Preparation of Porous Polyacrylamide Hydrogels by Frontal Polymerization, //Polym. Intern. 2007, 56, p.p. 1016-1020.
- [15] Sanna R., Sanna D., Alzari V., Nuvoli D., Scognamillo S., Piccinini M., Lazzari M., Gioffredi E., Malucelli G., Mariani A. - Synthesis and Characterization of Graphene-Containing Thermoresponsive Nanocomposite Hydrogels of Poly(N-vinylcaprolactam) Prepared by Frontal Polymerization //Sci., Part A: Polym. Chem., 2012, 50, p.p. 4110-4118; DOI: 10.1002/pola.26215.2012JPolymSciA4
- [16] Alzari V., Nuvoli D., Sanna R., Peponi L., Piccinini M., Bittolo B., S., Marceddu, S., Valentini L., Kenny J. M., Mariani A. - Multistimuli-responsive hydrogels of poly(2-acrylamido-2-methyl-1- propanesulfonic acid) containing graphene // Colloid Polym Sci 2013, 291 (11), p.p. 2681-2687.
- [17] Alzari V., Ruii A., Nuvoli D., Sanna R., Illescas J. Martinez, Appelhans D., Voit B., Zschoche S., Mariani A. - Three component terpolymer and IPN hydrogels with response to stimuli // Polymer, 2014, v.55, p.p. 5305–5313, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.09.004.
- [18] Давтян Д.С., Тоноян А. О., Давтян С.П. - Способ получения полиакриламидных гидрогелей путем непрерывной фронтальной полимеризации // РФ, Патент N2681212, 2019.
- [19] Դավթյան Ս., Տոնոյան Ա., Գևորգյան Լ., Վարդերեսյան Ա. – Պոլիակրիլամիդային սուպերադսորբենտ համապոլիմերային հիդրոգելի ստացման եղանակ // ՀՀ, Արտոնագիր № 2697A, 2012
- [20] Դավթյան Ս.Պ., Տոնոյան Ա.Հ., Գևորգյան Լ.Ա. - Պոլիակրիլամիդային հիդրոգելի ստացման եղանակ // ՀՀ, Արտոնագիր № 2235A, 2008
- [21] Davtyan D.S., Baghdasaryan A.E., Tonoyan A.O., Karapetyan Z.A. - The Mechanism of Convective Mass Transfer during the Frontal Radical Polymerization of Methyl Metacrilate, // Polym. Sci, 2000, A, v.42, №11, p.p. 197-1207
- [22] Manukyan L.S., Hayrapetyan S. M., Tonoyan A.O., Davtyan S.P. - The Structure Stability of Autowaves During Polymerization of Co Metal-Complexes with Acryl Amide // Eur. Polym. J., 2002, v.38, N12, p.p. 2423-2431
- [23] Давтян Д.С., Пирумян П.А., Багян С.Э., Закарян А.О., Тоноян А.О., Маур Т., Давтян С.П. - Колебательные режимы процесса фронтального отверждения эпоксидных соединений в потоке // Хим. Ж. Арм., 2006, т.59, №4, с. 22-30
- [24] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Zakaryan H.H. - Quasi-Stationary Concentration Principle for Auto-Wave Processes //Polymer, v. 48, Iss. 17, 2007, p.p. 5146-5151.
- [25] Davtyan S.P., Berlin A.A., Schick Ch., Tonoyan A.O., Rogovina S.Z. - Polymer Nanocomposites with Uniform Distribution of Nanoparticles in a Polymer Matrix Synthesized by the Frontal Polymerization Technique // Pletades Publishing, 2009, Vol.1, № 7-8, p.p. 489-499.
- [26] Davtyan S.P., Zakaryan H.H., Tonoyan A.O. - Steady State frontal polymerization of vinyl monomers: the peculiarities of // Chem. Engin. J., 2009, v.155, pp. 292–297.
- [27] Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О. - Об основных приближениях в теории фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров // Успехи химии, 2010, т. 79, (3) с. 234-248.

- [28] Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О., //Успехи и проблемы процессов фронтальной полимеризации, //Обзорный журнал по химии, 2011, т.1, № 1, с. 58-96.
- [29] Пиежецкий В.С., Каргин В.А., Бах Н.А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 5. с. 728
- [30] Пиежецкий В.С., Тутиков В.И. // Гетероцепные высокомолекулярные соединения, сборник статей (М.: Наука, 1963)
- [31] Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопан Н.С., Чечило Н.Мю - К теории распространения фронта полимеризации //Физика горения и взрыва. 1974. т.10, 1. с. 22-28 .
- [32] Тоноян А.О., Прихоженко А.И., Давтян С.П., Мильман В.Д., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. - О способе расчета функций ММР и определение характера ММР при адиабатической полимеризации стирола // Докл. АН СССР, 1973г., т.211. № 4, с.673-678
- [33] Куварина Н.М., Тоноян А.О., Давтян С.П., Алексанян Г.Г., Прут Э.В., Жаров А.А., Ениколопан Н.С. - Закономерности кинетики радикальной полимеризации виниловых мономеров протекающей в адиабатическом режиме // Высокомолек. Соед., 1974г., А16, с. 1005-1013
- [34] Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. - Кинетические закономерности адиабатической полимеризации метилметакрилата // Высокомолек. Соед., 1974г., А16 , с. 1847-1857
- [35] Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. - Кинетика адиабатической полимеризации стирола, Высокомолек. Соед., 1974г., А16 , с. 624.
- [36] Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. - Кинетика термической полимеризации стирола в адиабатическом режиме // Высокомолек. Соед., 1974г., XVI Б, № 11, с.799
- [37] Arutiunian K.A.; Davtyan S.P., Rozenberg B.A., Enikolopyan N.S. - Curing of epoxy resins of bis-phenol A by amines under conditions of reaction front propagation // Dokl. Akad. Nauk SSSR 1975, 223, p.p. 657-660.
- [38] Davtyan S.P., Gukasova E.A., Makarova S.B., Enikolopyan N.S. - Gel Effect During Adiabatic Polymerization of n-Butyl Methacrylate // Doklady Phys. Chem. 1976, 231, p.p. 1279-1281.
- [39] Davtyan S.P. Surkov N.F., Rozenberg B.A., Enikolopyan N.S. - Influence of the Gel Effect on the Kinetics of Radical Polymerization under the Conditions of the Polymerization Front Propagation // Dokl. Phys. Chem. 1977, 232, p.p. 64-67.
- [40] Davtyan S.P., Arutyunyan K.A., Shkadinskii K.G., Rozenberg B.A., Yenikolopyan N.S. - The Mechanism of Epoxide oligomer hardening by diamines under advancing reaction front conditions // Polymer Science U.S.S.R.1978, 19, p.p. 3149-3154.
- [41] Турусов Р.А., Шкадинский К.Г., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Андреевская Г.Д., Ениколопан Н.С. - Механические явления в условиях фронтальной полимеризации //Докл. АН СССР, 1979 г., т.247, с. 97-102
- [42] Давтян С.П., Гельман Е.А., Карян А.А., Тоноян А.О., Ениколопан Н.С. - О применимости принципа квазистационарных концентраций при радикальной полимеризации в адиабатическом режиме //Докл.АН СССР, 1980г., т.253., с. 380-385
- [43] Gel'man E.A., Karyan, A.A., Davtyan S.P., Vol'pert A.I. - Applicability of Principle of Quasistationary concentrations in Calculating Molecular Weight Distribution for Processes of Radical Polymerization of Vinyl Monomers under nonisothermal Conditions //Doklady Phys. Chem. 1981, 260, p.p. 971-974.

- [44] Радугина А.А., Абросимов А.Ф., Тоноян А.О., Давтян С.П., Соломонов В.Б., Савченко В.И. - Технология получения полимерных материалов в режиме фронтальной полимеризации // Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1988, с.1-12
- [45] Давтян Д.С., Тоноян А.О., Давтян С.П., Савченко В.И., Geometric Shape and Stability of Frontal Regimes during Radical Polymerization of MMA in a Cylindrical Flow Reactor //Polymer Sci, 1999A, v.41, №2, p.p. 153-162.
- [46] Давтян Д.С., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян С.П., Савченко В.И., Абросимов А.Ф. - Control of Conversion and Molecular Masses during the Frontal Polymerization of MMA in a Cylindrical Flow Reactor, //Polymer Sci, 1999A, v.41, №2, p.p. 147-15743.
- [47] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Radugina A.A., Davtyan D.S., Abrosimov A.F., Savchenko V.I. - Frontal Radical Polymerization of Methyl Metacrilate in a Cylindrical Flow Reactor //Vysokomolekulyarnye Soedineniya, 1999, v.41, N2, p.p. 232-241
- [48] Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Muller S.C. - Frontal Reaction of Epoxy Oligomers in Tubular Flux Reactors // J.Macromol. React. Eng., 2014, v. 8, Issue 5, p.p. 442–450 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mren.201300170/abstract>.
- [49] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Muller S.C., Frontal copolymerization in the presences of nano-particles. //European Polymer Journal, 2014. Available online 24 April 2014, J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 2014, v. 57, p.p. 182-186.
- [50] Тоноян А.О., Мартиросян С.А., Мамалис А.Г., Давтян С.П., High-temperature Superconducting Polymer-Ceramic Compositions // J Mater Process Technol., 2001, N 208, p.p. 201-204
- [51] Tonoyan A.O., Tamaryan A.A., Davtyan S.P., Schick Christoph - Interphase Phenomena in Superconductive Polymer- Ceramic Nano-Composites //Composite Interfaces, 2006, v.13, №4-6, p.p. 535-542.
- [52] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Bagdasaryan A.E., Schick Christoph, Sargsyan A. - New Approaches for the Syntheses of Polymer Nano-Composites //Composite Interfaces 2006, v.13, № 4-6, p.5
- [53] Sargsyan A.S., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick Ch. - Thermal Characterization of PMMA SiO<sub>2</sub> Nano-Composites Prepared by Different Methods //Proceedings, NATAS 2006, Bowling Green, CO, USA, p.p.102-106
- [54] Tonoyan A.O., Davtyan S.P. - High-temperature super-conducting polymer ceramic nanocomposites: Synthesis and properties //Nova Science Publishers, New York, 2007, IS 62, p.37

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-277

SYNTHESIS OF ANILINE FRAGMENT CONTAINING POLIMERS  
LINKED WITH DIFFERENT GROUPS

M.S. TOROSYAN<sup>1\*</sup>, N.SH. MARTIKYAN<sup>2\*\*</sup>, N.A. DURGARYAN<sup>2\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Institute of Pharmacy,  
Yerevan State University, 1 Alex Manoogian, Yerevan  
0017, Armenia  
E-mail: mikayel.torosyan.5@gmail.com

<sup>2</sup> Department of organic chemistry, Faculty of Chemistry,  
Yerevan State University, 1 Alex Manoogian, Yerevan  
0017, Armenia  
E-mail n.durgaryan@ysu.am

Received: 15.09.23

Utilizing cost-effective and readily available monomers in conjunction with industrially employed methodologies, novel electroactive polymers have been successfully synthesized. These polymers incorporate aniline oligomers covalently linked through triazenarylene groups. The resulting polymers effectively combine the distinctive features of polyaniline (PANI) and linking group, thus expanding the range of polyaniline applications. To carry out the syntheses p-phenylenediamine, benzidine were used as monomers, the applied methods are oxidation-condensation and diazotization, azocombination. It has been shown that the electrical conductivities of iodine-doped polymers are approximately of the same order as the electrical conductivities of polyaniline, determined in the same way. Polymers containing 1,4-ditriazen-3-yl benzidine units have been shown to have higher electrical conductivity for the same length of oligoaniline chains. The resulting polymers exhibit fluorescent properties.

References 8, schemes 6, figures 1, tables 1

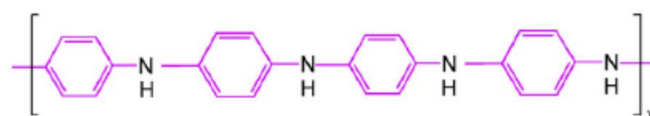
**Keywords:** oxidative polymerization, diazotation, azocoupling, p-phenylenediamine, benzidine, triazene

**Introduction:** By the nature, the creation of intrinsically conducting polymers (ICP) and/or the improvement of the properties of these materials is in great scientific interest and is being studied by various scientific groups worldwide. It is known from the literature that polymers with conductivity

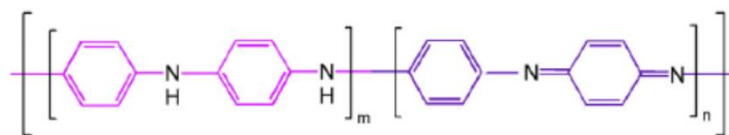
can be obtained only from a monomer with a certain structure. However, the problem of the synthesis of conductive polymers with well defined chemical structure and interesting properties can be solved by synthesizing oligomers of the conductive polymers and then modifying them by various methods with their subsequent incorporation in main polymer chain [1]. In case if the main chain remains conjugated, the polymers can show new properties characteristic of the linking groups.

In the presented work, it was aimed to realize the synthesis of new conductive polymers by connecting polyaniline oligomers with triazenaryl groups. Polymers containing such groups are of great interest in the field of optoelectronics.

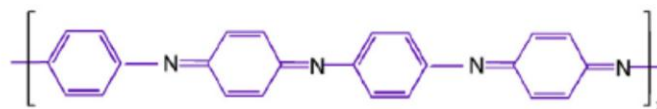
It is known from the literature that PANI has 3 main structural forms (oxidation levels): leucoemeraldine (fully reduced), emeraldine (half oxidized) and pernigranilin (fully oxidized). They differ from each other in the ratio of benzene and quinone rings in the repeated structural unit (Scheme 1).



Leucoemeraldine is a fully reduced form of PANI



Semi-oxidized form of emeraldine



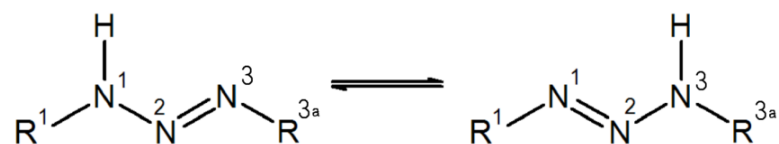
Pernigranilin is a fully oxidized form of PANI

**Scheme 1.** Chemical structure of PANI in different oxidation states [2].

The triazene,  $\text{HN}=\text{NH}-\text{NH}_2$ , is not stable under normal conditions, but was found as an intermediate product during the electrolytic treatment of hydrazine between high-voltage electrodes. In recent years, organic polymers have received considerable attention as materials used as various optical components in many modern technologies, such as holographic image recording devices, optical memory devices, optical waveguides, etc.,

because of their superior properties and reasonable prices to inorganic materials [3].

The triazene group has a unique structure, E-, Z-isomerism (Scheme 2), oxidation and complexing properties. Based on these properties, it is assumed that conjugated polymers containing the triazene group may be of some interest as electroactive polymers.



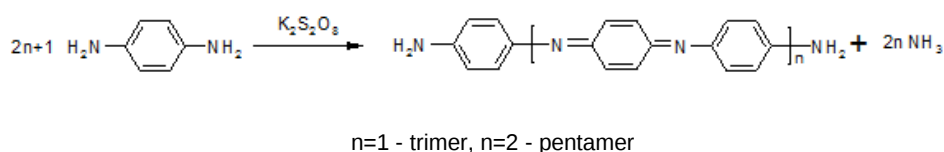
**Scheme 2.** Isomerism of triazene group

Based on previous works, conjugated polymers containing a triazene group in the main chain were obtained using the benzidine and p-phenyldiamine (p-FDA) monomers, as well as diazotization and azocoupling method for the synthesis of target polymers [4, 5].

**Results and discussion.** The synthesis of polymers with a new structure was carried out by connecting the corresponding oligomers of already used conductive polymers with different groups. The industrial method of synthesis were chosen: oxidation-condensation and diazotization, azocoupling. As a cheap and available monomers p-phenylenediamine, benzidine were used, aiming to obtain polymers in the structure of which the oligomers of the aniline are connected to each other by triazenyrylene groups.

The triazene group has been chosen due to the fact that conjugated polymers containing such groups in the main structure are scarce studied and have received considerable attention as in various optical components in many modern technologies. The triazene group, with the ability to undergo cis-trans isomerism under the influence of a certain wavelength, belongs to the number of groups that can find application in these fields.

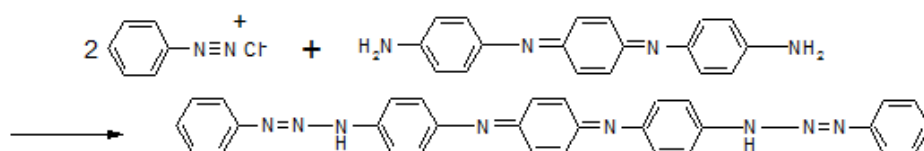
Trimers and pentamers with amino/amino end groups of aniline were chosen as oligomers. The presence of amine end groups makes it possible to use them as starting materials in further synthesis. The synthesis of the latter was also carried out by the method developed by us: the oxidation-condensation of p-phenylenediamine with potassium persulfate in a 1:4 molar ratio of acetic acid. This method is a one-step and convenient method for the synthesis of compounds with a pernigraniline-like structure (Scheme 3).



**Scheme 3.** Synthesis of pernigraniline-like structure

The resulting aniline oligomers were used as monomers to obtain polymers containing 1,3-triazendiyl group. In order to obtain a soluble polymer, the reaction was carried out using p-FDA:trimer: NaNO<sub>2</sub> in a molar ratio of 1:1:1.9. Such a reaction is carried out for the first time, and therefore diazotization and azocoupling of p-FDA with N,N'-di(4-aminophenyl)-1,4-benzoquinonediimine (trimer) was carried out according to the method developed for the preparation of polymer containing triazene groups based on p-FDA [6, 7] and the resulting mixture was kept at room temperature for 2 days. Assuming that the quinonediiminium groups present in the structure of the polymer have high reactivity, the reaction mixture was kept at -4 °C after carrying out the azocoupling in subsequent conversions.

In order to clarify the structural issues and to find out the accuracy of the chosen method, a model compound containing triazene groups was synthesized by carrying out the diazotization and azocoupling of aniline with the trimer in the molar ratio of aniline:NaNO<sub>2</sub> 1:1.12 and aniline:trimer in a 2:1 molar ratio (Scheme 4).

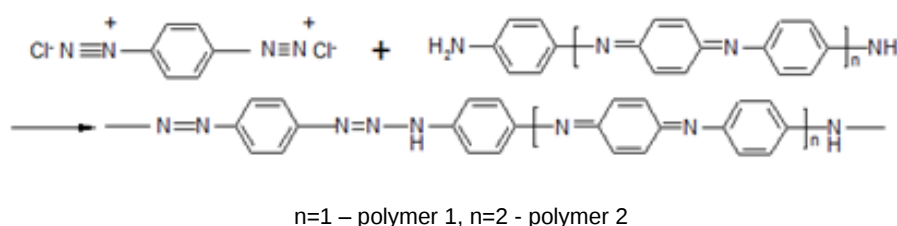


**Scheme 4.** Synthesis of model compound

During the azo coupling with the trimer, the temperature of the reaction mixture was maintained within -5 °C. After treatment with ether, the ether-insoluble fraction was extracted with methanol. The methanol-insoluble phase (86.4 % of initial mass) was also insoluble in chloroform, but soluble in DMSO. The latter does not melt up to 290 °C. The UV-Vis spectrum was compared with the UV spectra of the starting trimer and a polymer containing a triazene group obtained from diazotization of p-FDA and azocoupling with p-FDA [7]. The spectrum contains both absorptions of the original trimer, which underwent a "blue" hypsochromic shift, and absorptions due to newly formed triazene groups. The obtained results indicate that

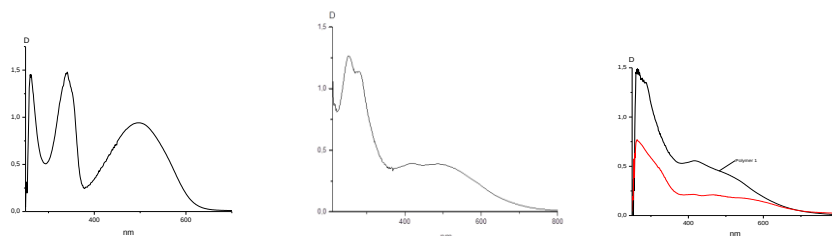
under the mentioned conditions (at low temperature) the reaction really proceeds and side reactions can be avoided at the same time.

Under the same conditions, p-FDA diazotization with p-FDA:NaNO<sub>2</sub> 1:2 molar ratio and azocoupling with trimer and pentamer with p-FDA:trimer (pentamer) 1:1 molar ratio were studied and according to the spectral data, the expected polymers containing aniline oligomers connected by triazene groups were obtained (Scheme 5).



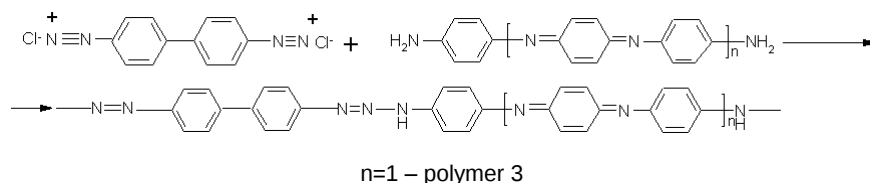
**Scheme 5.** p-FDA diazotization and azocoupling with trimer and pentamer and further linking aniline oligomers by triazene groups

The UV spectra of the obtained polymers were compared with the corresponding spectra of the starting trimer and the polymer obtained by p-FDA diazotization and azocoupling, which confirmed the structure of the obtained polymers. A comparison of the UV-Vis spectra shows the similarity of the spectrum of the obtained polymer 1 with the UV-Vis spectrum of the polymer obtained from p-FDA diazotization and azocoupling with p-FDA (Fig. 1).



**Fig. 1.** Comparison of UV-Vis spectra. 1) Trimer; 2) Model compound; 3) Polymer1 and p-FDA diazotized and p-FDA azocoupling.

Further studies of structure-properties of aniline oligomers connected with triazene groups continued with the introduction of a benzidine fragment into the polymer structure, obtaining polymer in the structure of which benzidine units are connected with triazene groups to aniline oligomers, particularly trimers (Scheme 6).



**Scheme 6.** Introduction of a benzidine fragment into the polymer structure

The dependence of the electrical conductivity of the resulting polymers on iodine doping was determined (Table 1). At a doping depth of 3.2, the specific electrical conductivity of polymer 1 was  $9 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ . It should be noted that at a doping depth of 1.0, the electrical conductivity of the polymer containing triazine groups obtained from the p-FDA and p-phenylenediazonium chloride is approximately  $10^{-4} \text{ S/cm}$ . When comparing doping depths, it should be kept in mind that the molar mass of the repeating structural unit of the polymer obtained from trimer is much larger than that obtained from p-FDA. Polymer 2 was doped with iodine, at a doping depth of 3.5 and the specific electrical conductivity was  $6 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ . Can be noticed that polymer 1 and 2 have approximately the same electrical conductivity. The specific electrical conductivity of polymer 3 at a doping depth of 4.5, was  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . From the results can be noticed that the polymer 3 exhibits the highest electrical conductivity.

The resulting polymers were also doped with hydrochloric acid, but it was found that their salt form is soluble in acids, thus the measurements of electroconductivity of dry polymers was impossible. A method is now in the stage of developed for determination of the electrical conductivity of polymers after doping with hydrochloric acid [8].

**Table 1.**

**Electrical conductivities of polymers doped with iodine  
tetrachloromethane solution**

| Polymer      | Polymer :<br>doping<br>agent molar<br>ratio | Polymer<br>mole,<br><i>mmol</i> | $\text{I}_2 / \text{CCl}_4$<br>Solution<br>volume,<br><i>ml</i> | Doping depth<br>according to |                     | Specific<br>electrical<br>conductivity,<br><i>S/cm</i> |
|--------------|---------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------|
|              |                                             |                                 |                                                                 | mass                         | Ti-<br>tra-<br>tion |                                                        |
| Polymer<br>1 | 1:7                                         | 0.0252                          | 3.5                                                             | 3.2                          | 3.3                 | $9 \times 10^{-6}$                                     |
| Polymer<br>2 | 1:7                                         | 0.0299                          | 4                                                               | 3.8                          | 3.2                 | $6.1 \times 10^{-6}$                                   |
|              | 1:8.6                                       | 0.0315                          | 5                                                               | 4                            | 3.6                 | $2.5 \times 10^{-6}$                                   |
| Polymer<br>3 | 1:7                                         | 0.02705                         | 4.3                                                             | 4.2                          | 4.5                 | $9.3 \times 10^{-5}$                                   |
|              | 1:8.6                                       | 0.02425                         | 4.78                                                            | 4.5                          | 4.7                 | $8.4 \times 10^{-4}$                                   |

**Conclusion.** It has been shown that aniline oligomers with amino/amino end groups can be used as monomers for the synthesis of further electroactive polymers at low temperatures. A new low molecular weight compound containing new bistriazenphenylene groups was synthesized. It has been shown that polymers containing a biphenylene group when doped with iodine have higher electrical conductivity than polymers containing a phenylene group with a similar structure. With such a structure, the electrical conductivity of polymers containing a longer oligomer chain is higher.

**Experimental.** Equipment: UV-Vis spectrometer - SPECORD 50, resistance meter - Applent AT512. For the synthesis the p-FDA is purified by sublimation ( $T = 143-145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), the sulfuric salt of p-FDA is purified by recrystallization from the water, other materials is used as received.

**Preparation of oligomers.** 0.9 g (8.5 mmol) of p-FDA, 0.565 g (2.77 mmol) sulfuric salt of p-FDA, and 6.3 ml of acetic acid at  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  are added to 0.997 g (3.67 mmol) of potassium persulfate and mixed for 25 hours. A solution of 7.8 g of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 58 ml of ice water ( $\text{pH}=9$ ) is added to the reaction mixture and left in the refrigerator. It is then filtered, washed with distilled water until  $\text{pH}=7$  and free of sulfate ions. The separated material, by filtration, is extracted with diethyl ether and methanol. 0.25 g

is recrystallized from alcohol ( $T_{\text{melt.}} = 227-230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

**Preparation of polymers. Diazotization of p-FDA with sodium nitrite and azocoupling with trimer in (1:2:1) molar ratio.** To 0.0863 g (0.79 mmol) of p-FDA is added 0.48 ml of 35% hydrochloric acid solution over 45 minutes at room temperature. After the temperature is decreased to  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 0.1109 g (1.6 mmol) of sodium nitrite is dissolved in 0.4 mL of water and very slowly is added dropwise. After the completion of the reaction, 0.215 g (0.75 mmol) of dry trimer is added to the diazotized p-FDA solution and the temperature is increased up to  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . After 15 minutes, a solution of 1.7 g of sodium acetate, dissolved in 1.8 ml of water, at a temperature of  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  is slowly added to the mixture until the  $\text{pH}=5$ , left for 30 minutes and moved to refrigerator (in the preliminary experiment, according to the developed method, it is kept at room temperature for 2 days). After 4 days, the reaction mixture is neutralized with sodium bicarbonate solution to  $\text{pH} > 7$ . The solution is filtered, and the precipitate is washed with water to  $\text{pH}=7$ , then with ether, methanol, successively. Obtained: 0.15 g (polymer I).

The materials are dried to constant weight in an oven at  $50-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  and a pressure of 2 kPa.

Diazotization and azocoupling of aniline with trimer at aniline:narium nitrite (1:1.12) molar ratio, aniline:trimer (2:1) molar ratio (model compound). The experiment is carried out analogously to the previous one using: 0.091 g (0.978 mmol) of aniline, 0.21 ml of 35% hydrochloric acid solution, 0.07 g (1.01 mmol) of sodium nitrite is dissolved in 0.15 ml of ice

water, 0.141 g (0.49 mmol) of trimer,  $\approx$ 0.49 g of sodium acetate is dissolved in 0.5 ml of water. 0.1 g is obtained.

**Dianitrogenation of p-FDA with sodium nitrite and azocoupling with the pentamer in a (1:2:1) molar ratio.** To 0.07375 g (0.683 mmol) of p-FDA, 0.44 mL of 35% hydrochloric acid solution is added over 45 minutes at room temperature. After lowering the temperature from -10 °C to -14 °C, 0.09425 g (1.366 mmol) of sodium nitrite, dissolved in 0.85 ml of water, and very slowly is added dropwise. 0.31965 g (0.68 mmol) of the dry pentamer is added to the resulting diazotized p-FDA solution and the temperature is increased up to -5 °C. After 15 minutes, solution of 1.553 g of sodium acetate is dissolved in 1.65 ml of water at a temperature of -5 °C and slowly added to the mixture until the pH=5, left for 1 hour and placed in a refrigerator. The next day, the reaction mixture is stirred for 3 h at 0 °C. The reaction mixture is filtered and the precipitate is washed with ice water until pH=7. The reaction mixture is neutralized with sodium bicarbonate solution to pH > 7. The solution is filtered and the precipitate washed with water until pH=7. It is then washed with methanol. Obtained: 0.39 g. (polymer 2).

**Diazotization of benzidine with sodium nitrite and azo coupling with trimer in a (1:2:1) molar ratio.** The experiment is carried out analogously to polymer 1 using 0.068 g (0.37 mmol) benzidine, 0.2 ml 35% hydrochloric acid solution, 0.051 g (0.74 mmol) sodium nitrite is dissolved in 0.45 ml water, 0.107 (0.37 mmol) trimer, 0.9 g of sodium acetate is dissolved in 1ml of water. 0.15 g is obtained (polymer 3). The materials are dried to constant weight in an oven at 50-70 °C and pressure of 2 kPa.

**Doping of polymers with iodine.** A certain volume of 0.178 N iodine tetrachloromethane solution is added to a certain weight of the polymer, left at room temperature, in a dark place for 3 days. It is then filtered, the filter with precipitate is washed once with a small amount of carbon tetrachloromethane, then placed in a desiccator containing phosphorus pentoxide and dried under a water vacuum to constant weight. The residuw is titrated with sodium thiosulfate solution in the presence of starch. The procedure is repeated for all polymers.

Doping depth (Y) is calculated from both titration and polymer weight by equation 1;

$$Y = \frac{\text{Dopant mole}}{\text{Triazene structural unit mole}} \quad (1)$$

Moles of repeating structural units are calculated assuming that diazotization and azocoupling reactions proceeded quantitatively.

Conductivity measurement. 4- and 2-wire resistance measurement methods are applied to obtain the resistance of polymers. The specific electrical conductivity of the polymers are calculated by equation 2.

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} \quad (2)$$

Where **l** is the thickness of polymer sample between copper electrodes, **R** is the resistance measured via equipment, **A** is the surface of the copper electrodes.

## ՏԱՐԲԵՐ ԽՄԲԵՐՈՎ ՄԻԱՑՎԱԾ ԱՆԻԼԻՆԱՑԻՆ ՖՐԱԳՄԵՆՏ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ

**Մ.Ս. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Ն.Շ. ՄԱՐՏԻԿՅԱՆ, Ն. Ա. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ**

Էթան և մատչելի մոնոմերների և արդյունաբերության մեջ կիրառություն գտած եղանակների հիման վրա սինթեզվել են նոր էլեկտրաակտիվ պոլիմերներ, որոնց կառուցվածքում անիլինի օլիգոմերները միացված են իրար տրիագենարիկենային խմբերով: Յուրյ է տրվել, որ ստացված պոլիմերները համատեղում են պոլիանիլինի և կապոլ խմբերի բնորոշ հատկությունները՝ ընդլայնելով պոլիանիլինի կիրառման բնագավառները: Սինթեզներն իրականացնելու համար որպես մոնոմեր օգտագործվել են մատչելի մոնոմերներ պ-ֆենիլենդիամինը, բենզիդինը, կիրառվող եղանակներն են օքսիդացմամբ կոնդենսումը և դիազոտացումը, ազոհամակցումը: Յուրյ է տրվել, որ յոդով դոպացված պոլիմերների էլեկտրահաղորդականությունները մոտավորապես նույն կարգի են, ինչ պոլիանիլինի՝ նույն եղանակով որոշված էլեկտրահաղորդականությունը: Յուրյ է տրվել, որ օլիգոանիլինային շղթաների նույն երկարության դեպքում ավելի բարձր էլեկտրահաղորդականություն ունեն 1,4-դիտրիագեն-3-իլ բենզիդինային միավորներ պարունակող պոլիմերները: Ստացված պոլիմերները ցուցաբերում են ֆլուորեսցենտ հատկություններ:

## СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АНИЛИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ, СОЕДИНЁННЫЕ РАЗНЫМИ ГРУППАМИ

**М.С. ТОРОСЯН, Н.Ш. МАРТИКЯН, Н.А. ДУРГАРЯН**

<sup>1</sup> Институт фармацевтики ЕГУ,

Ереванский\_государственный\_университет, 1 Алека Манукяна, Ереван 0017, Армения

E-mail: mikayel.torosyan.5@gmail.com

<sup>2</sup> Кафедра органической химии, Faculty of Chemistry,

Ереванский\_государственный\_университет, 1 Алека Манукяна, Ереван 0017, Армения

E-mail n.durgaryan@ysu.am

На основе дешевых и доступных мономеров и методов, используемых в промышленности, синтезированы новые электроактивные полимеры, в структуре которых анилиновые олигомеры связаны между собой триазенариленовыми группами. Показано, что полученные полимеры сочетают в себе характерные свойства полианилина и связующих групп, расширяя области применения полианилина. Для проведения синтезов в качестве мономеров использовали доступные мономеры п-фенилендиамин, бензидин, применяемые методы – кон-

денсация с окислением и диазотированием, азосочетание. Показано, что электропроводность легированных йодом полимеров примерно того же порядка, что и электропроводность полианилина, определяемая таким же образом. Было показано, что полимеры, содержащие звенья 1,4-дитриазен-3-илбензида, обладают более высокой электропроводностью при той же длине олигоанилиновых цепей. Полученные полимеры проявляют флуоресцентные свойства.

## REFERENCES

- [1] *Diego F. Acevedo, Horacio J. Salavagione, María C. Miras, César A. Barbero* - Synthesis, properties and applications of functionalized polyanilines// *J. Braz. Chem. Soc.* vol.16, №.2, São Paulo Mar. /Apr. 2005; <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000200020>
- [2] *Bhandari S.* - Polyaniline: Structure and Properties Relationship , Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites , Maharashtra Institute of Technology, Aurangabad, India, 2018; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809551-5.00002-3>
- [3] *Ravi-Kumara S., Liesa B., Zhanga X., Lyub H., Qin H.* - Laser Ablation of Polymers: A Review// *Polym. Inter.*, vol. 68; Issue 8; p.p. 1391-1401; 2019; <https://doi.org/10.1002/pi.5834>
- [4] *Дургарян Н.А.* - Синтез и исследование 1,3-триазен и ди -1,4-фениленовых групп содержащих полимеров.// Изв. ВУЗов, Хим.и хим. технол., 2008, т. 51, с. 81-84.
- [5] *M. Juillard, G. Vernin and J. Metzger* - Study of the Photochemical Behaviour of Some Diaryl-1,3-triazenes // *Helvetica Chimica Acta* Volume 63, Issue 2 p.p. 456-466, 1980; <https://doi.org/10.1002/hlca.19800630216>
- [6] *Durgaryan A.A., Durgaryan N.A., Arakelyan R.A., and , Martikyan N.Sh.*, Arm. Patent no. 2849, 2014.
- [7] *Durgaryan A.H., Durgaryan N.A., Arakelyan R.H., Matinyan E.E.* Syntheses and investigation of polymers containing 1-triazene-1,3-diyl and 1,4-phenylene group.// *Synth. Met.*, 2010, v. 160, p.p. 180-186; <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.10.029>
- [8] *Torosyan M. , Martikyan N.* - Synthesis and Study of Triazene-containing Compounds // *Collection of Scientific Articles of YSU SSS*, 2019, 1.3 (29), Natural and Physical-Mathematical Sciences, p.p. 164-170; ISSN 1829-4367

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

*Հայաստանի քիմիական հանդես*  
Химический журнал Армении      76, № 3, 2023      Chemical Journal of Armenia

**АНАИТ ОГАНЕСОВНА ТОНОЯН**

Статья подготовлена коллегами базовой научно-исследовательской лаборатории  
«Химические технологии и полимерные нанокompозиты»  
Национального Политехнического Университета Армении и редколлегией  
Химического журнала Армении, ответственным редактором которого была А.О. Тоноян



В любой эпохе имеются люди, явно превышающие по масштабу уровень обыкновенного. Имеется ввиду та “божья искра”, которая вселившись в человека, озаряет его вспышкой наивысшего, именно такой Анаит Оганесовна Тоноян останется в памяти и судьбе людей, имеющих счастье быть знакомыми с яркой и искренней личностью. УЧИТЕЛЬ, которая дарила всю мощь своей энергии, ума, души, силу любви к Родине, к науке. Крепко держа за руку своих учеников, она прививала тонкий вкус к творческому созиданию, вела их в бездонный океан науки, по светлому научному пути, ввела в мир искусства, музыки, поэзии. Ее ценности ведут по святому и честному пути. Этот путь казался нескончаемым....

Но 7-го июля 2023 года оборвалась жизнь Анаит Оганесовны Тоноян.

Анаит Тоноян родилась 16 июля 1942 года в г. Ереване. В 1960 ом году поступила в Ереванский государственный университет (ЕГУ) на химический факультет. В 1965 году, окончив ЕГУ поступила в очную аспирантуру Института химической физики (ИХФ) АН СССР. В 1974 г. защитила кандидатскую диссертацию на тему: «Закономерности адиабатической полимеризации стирола и метилметакрилата» и продолжила научную работу в ИХФ Черноголовки. В 1996 г. уже в Ереване в Институте химической физики НАН РА защитила докторскую диссертацию по теме «Кинетические закономерности неизотермической полимеризации».

Междисциплинарные фундаментальные исследования супругов Давтян явились основой для создания нетрадиционного метода полимеризации, который был назван «Фронтальной полимеризацией» (ФП). Исследованиями ФП до 90-х годов монопольно занимались только в

России, в ИХФ АН СССР, где была создана серьезная научная школа с под руководством Севана Давтяна и Анаит Тоноян. Они - основатели нового направления «Полимеризация в адиабатических и фронтальных условиях». В тяжелые для Армении 90-е годы, оставив в Черноголовке интересную и любимую работу, супруги поспешили на помощь Родине, чтобы своими знаниями и многолетним опытом содействовать становлению обороноспособности страны. Имея авторитет в научных кругах, супруги действовали активно и самоотверженно, помогая решению проблем Арцаха.

В Ереванском политехническом институте ученые продолжили свои работы. Доктор химических наук, профессор А.О. Тоноян заведовала научно-исследовательской базовой лабораторией «Химические технологии и полимерные нанокompозиты», научное направление которой физическая химия полимеризационных процессов, кинетика и макрокинетика адиабатической и фронтальной полимеризации, полимерные нанокompозиты, полимер-керамические сверхпроводники, синтез гидрогелей и полимерных градиентных материалов во фронтальных условиях, исследования в сфере нанотехнологий и новых материалов. А.О. Тоноян автор трех монографий, более 350 научных статей, большинство которых напечатаны в журналах с высоким импакт фактором, в международных книгах опубликовано более 14 глав, 20 патентов, научный руководитель 14 кандидатских диссертаций.

А.О. Тоноян являлась рецензентом Научной коллегии экспертов издательства Elsevier в сфере полимерной химии и кинетики неизотермических процессов, Lead Guest Editor of Special Issue in Science Publishing Group, член коллегии, ответственный редактор Химического журнала Армении, член научного специализированного совета 057 в НПУА, почетный член общества химиков Грузии, Член Президиума Американского центра по научным энциклопедиям. Анаит Тоноян с 2000 года организовывала ежегодные международные конференции «Ениколоповские чтения» под эгидой «Спасибо тебе, Учитель!»

А.О. Тоноян руководитель международных грантов: CRDF- BRAU, ISTC A-122, INTAS, SOROS-MQ-000, ВТСП.

В 2015 году А. О. Тоноян награждена премией Президента Республики Армения: С.П. Давтян, А. О. Тоноян «Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации», Palmarium Academic Publishing 2014, pp. 660, 2018 году – золотой медалью НПУА, 2019 г. ARPA Institute Invention Competition Certificate for the second place.

Неоценим вклад А.О.Тоноян в науку. Она оставила неизгладимый след в памяти всех ее знающих людей, коллег, ученых и учеников своей принципиальностью, любовью к науке, Родине, справедливостью, высокими нравственными ценностями.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

ՄՈՒՇԵՂ ՄԻՐՈՒՆԻ ՍԱՐԳՍՅԱՆ



2023թ. հունիսի 23-ին 75 տարեկանում կյանքից հեռացավ ճանաչված քիմիկոս, ՀՀ ԳԱԱ ՕԴԻԳՏԿ-ի օրգանական քիմիայի ինստիտուտի թիվ 8 լաբորատորիայի վարիչ, քիմիական գիտությունների դոկտոր Մուշեղ Միրունի Սարգսյանը: Նա ծնվել է 1948 թ. հունվարի 2-ին ՀՀ Մարտունու շրջանի Սառնաղբյուր գյուղում: Ծնողներն արտագաղթել են Արևելյան Հայաստան Մեծ եղեռնի տարիներին Մուշից և Վանից: 1950 թ. տեղափոխվել են Նոր Խարբերդ ավան: Մուշեղը սովորել է Երևանի 196-րդ դպրոցում: 1971թ.-ին ավարտել է ԵՊՀ-ի քիմիական ֆակուլտետը և, նույն թվականից աշխատանքի անցնելով ՀՀ ԳԱԱ օրգանական քիմիայի ինստիտուտում, ավագ լաբորանտից հասել է առաջատար գիտ.աշխատողի պաշտոնին: 1978 թ. պաշտպանել է թեկնածուական թեզ «Реакции винилпропаргильных и этинилаллильных хлоридов, простых и сложных эфиров с реагентами Гриньяра»: Մ. Սարգսյանը 1990թ.-ին պաշտպանել է դոկտորական ատենախոսություն «Закономерности и синтетические аспекты окисления простых эфиров азотной кислотой» թեմայով: Մ. Սարգսյանի աշխատանքները վերաբերում են վինիլպրոպարգիլային համակարգերում տեղակայման ռեակցիաների, եթերների օքսիդացման և հիդրօքսիմիններում օդակազմային տառամերիայի խնդիրներին: Հայտնաբերել է բութատրին-ենինային հալոտրոպիայի երևույթը և քողարկված  $\alpha$ -էֆեկտը: Բացահայտել է ազոտական թթվով եթերների օքսիդացման ռեակցիաների օրինաչափությունները: Մշակել է կիտրոնաթթվի ստացման մատչելի եղանակ իզոպրենի արտադրության թափոնների հիման վրա: Վերջին տարիների հետազոտությունները նվիրված էին իմինների, արիլիդեն-, էթօքսիմեթիլիդեն- $\beta$ -դիկարբոնիլային միացությունների (խալկոններ) և նուկլեաֆիլ C-H

թիւների փոխադրեցութիւնների ուսումնասիրութիւններին, որի արդիւնքում ի հայտ են բերվել բազմաթիւ կարբո- և ազաքիկլիկ կառուցվածքի բազմաֆունկցիոնալ տեղակալված միացութիւնների սինթեզի նոր, մատչելի եղանակներ: Գիտական գործունեութեանը զուգահեռ Մուշեղ Սարգսյանը դասախոսել է ՀՀ ԳԱԱ Գիտակրթական միջազգային կենտրոնում՝ դասավանդելով «Օրգանական քիմիա» առարկան: Անդամակցել է մասնագիտական և գիտական խորհուրդների: Նրա ղեկավարութեամբ պաշտպանվել է 7 թեկնածուական ատենախոսութիւն, 9 մագիստրոսական թեզ: Մ. Սարգսյանը հեղինակ է 125 գիտական աշխատանքների՝ հոդվածների և հեղինակային վկայագրերի: Մուշեղ Սարգսյանն օժտված էր մարդկային լավագոյն հատկանիշներով՝ ազնվութեամբ, լավատեսութեամբ, մարդկանց օգնելու ցանկութեամբ, որով էլ վայելում էր գործընկերների, հարազատների սերն ու հարգանքը: Այդպիսին էլ նա կմնա իրեն ճանաչողների հիշողութիւններում:

**ՀՀ ԳԱԱ օրգանական և դեղագործական քիմիայի ԳՏԿ  
ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔ ԳՏԿ օրգանական քիմիայի ինստիտուտ  
«Հայաստանի քիմիական հանդեսի» խմբագրական խորհուրդ**

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

### Общие положения

К публикации в «Химическом журнале Армении» принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, оформленные в виде обзорных (тематических или авторских) и полных статей, кратких сообщений и писем в редакцию. **Статьи должны содержать материалы, посвященные синтезу новых веществ, либо разработке принципиально новых методов синтеза, исследования и новым химическим свойствам (превращениям) известных веществ, а также изучению новых физико-химических свойств и структуры синтезированных материалов/ веществ.** Журнал публикует работы на английском, русском и армянском языках по всем направлениям химической науки, в том числе по общей, неорганической и аналитической химии, физической химии и химической физике, органической химии, металлоорганической и координационной химии, химии полимеров, химии природных соединений, биоорганической химии и химии материалов. Статьи, предлагаемые к публикации в разделе биоорганической химии, должны быть посвящены получению новых потенциально биологически активных соединений, в том числе и выделенных из природных объектов. При описании новых веществ, обладающих значительной (в сравнении с применяемыми в медицине лекарствами) биологической активностью, статья может содержать результаты биологических исследований, включающих ссылки на использованные методы изучения биологической активности, информацию о типе использованных биообъектов, активности и токсичности синтезированных препаратов в сопоставлении с соответствующими показателями применяемых в медицине лекарств. В заключении следует привести краткий аргументированный вывод о связи между структурой и биологической активностью исследованных соединений. Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются. Авторские обзоры (до 25 стр.) представляют собой обобщение и анализ результатов цикла исследований одного или нескольких авторов по единой тематике, а тематические обзоры – должны быть посвящены анализу работ по отдельным классам соединений или реакций. Полные статьи принимаются объемом до 12 страниц, объем краткого сообщения — не более 5 страниц машинописного текста. **Письма в редакцию** (объемом до 3 стр.) должны содержать изложенные в краткой форме научные результаты принципиально важного характера, требующие срочной публикации. Редакция оставляет за собой право сокращать статьи независимо от их объема. Для публикации статьи авторам необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы\*: 1) направление от организации (в 1 экз.); 2) подписанный всеми авторами текст статьи, включая аннотацию, таблицы, рисунки и подписи к ним (все в 2-х экз.); 3) графический реферат (в 2-х экз.); 4) аннотации на двух языках, отличных от языка самой статьи (например, если статья на русском, то должны быть также аннотации на английском и армянском, причем текст аннотации на английском языке не должен быть меньше 0,5 стр); 5) электронную версию статьи, с аннотациями, литературой и графическим рефератом.

*\*В случае невозможности доставки материалов непосредственно в редакцию, они могут быть высланы в электронном виде. Также в электронной форме авторам будут предоставлены рецензии, замечания и рекомендации по исправлению статьи.*

Статья должна быть написана сжато, аккуратно оформлена и тщательно отредактирована. Не допускается дублирование одних и тех же данных в таблицах, в схемах и рисунках. Автор несет полную ответственность за достоверность экспериментальных данных, приводимых в статье.

Все статьи, направляемые в редакцию, подвергаются рецензированию и научному редактированию. Статья, направленная автором на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде вместе с ее первоначальным вариантом в максимально короткие сроки. К переработанной рукописи необходимо приложить письмо от авторов, содержащее ответы на все замечания, комментарии и поясняющее все внесенные изменения. Статья, задержанная на исправлении более одного месяца или требующая повторной переработки, рассматривается как вновь поступившая. Редакция посылает автору перед набором для проверки отредактированный экземпляр статьи и корректуру.

**Структура публикаций.** Публикация обзоров, полных статей и кратких сообщений начинается с заглавия статьи, далее приводятся инициалы и фамилии авторов, названия

научных учреждений, полные почтовые адреса с индексами почтовых отделений и адреса электронной почты автора, ответственного за переписку. Вслед за этим дается краткая аннотация (не более 12 строк) с указанием конкретных результатов работы и вытекающих из них выводов, при этом следует избегать дублирования названия статьи и текста аннотации. Далее приводятся ключевые слова (5-7 слов). Отметим, что в названии статьи следует избегать сокращений и формул.

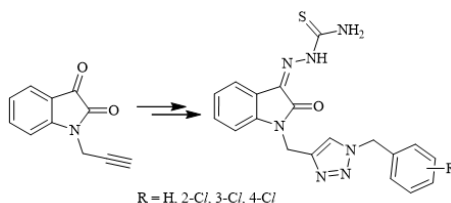
В первых абзацах основного текста кратко обсуждается известная литературная информация по исследуемому вопросу. Далее объясняется сущность работы, четко указываются цель и задачи исследования. Затем следует обсудить и объяснить все полученные в работе важнейшие результаты. Основной текст статьи завершается краткими выводами о полученных результатах проведенного исследования.

В заключении приводится экспериментальная или методическая часть. В тексте обобщаются и разъясняются только те спектральные данные, которые подтверждают структуру полученных соединений. Рисунки и таблицы могут быть введены в текст.

**Графический реферат** прилагается на отдельной странице (120×55 мм) и представляет информативную иллюстрацию (ключевую схему или структуру соединения, график и т.п.), отражающую суть статьи в графическом виде. Приведенная схема в сочетании с заглавием рукописи должна привлекать внимание читателя и давать визуальное представление о содержании статьи. *Пример графического реферата:*

**Синтез новых производных изатина, содержащих 1,2,3-триазольное кольцо**

А.С. Галстян  
Т.А. Еганян  
Т.В. Кочикян



*Хим.жс.Армении, 2022, т.75, № 1, с. 92*

В «письмах в редакцию» аннотация на русском языке не приводится и разбивка на разделы не требуется. Вслед за названием статьи даются ключевые слова, далее приводится основной текст, с описанием экспериментальных данных, подтверждающих выводы и результаты. В конце приводятся инициалы и фамилии авторов, название научных учреждений и их адреса, адрес электронной почты для переписки, а на отдельных страницах - резюме на двух языках и графический реферат.

При несоблюдении указанных выше правил статья не принимается к публикации.

*Пример оформления заглавия статьи, списка авторов, адресов учреждений, аннотации.*

# **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ МОНО- И БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРИМИДИНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ**

**Г.Г. ДАНАГУЛЯН<sup>1,2\*</sup>, Г.А. ПАНОСЯН<sup>2</sup>, Т.Э. ГЕОРГЯН<sup>1,2</sup>, О.С. АТТАРЯН<sup>1,2</sup> и М.Р. АРАКЕЛЯН<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Российско-Армянский (Славянский) университет Армения,  
0051, г. Ереван, ул. Овсепя Эмина, 123

<sup>2</sup> Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии  
Национальной академии наук Республики Армения, 0014, г. Ереван, пр. Азатутян 26  
E-mail: gdanag@email.com

Изучены реакции различных замещенных метилпиримидинов и бициклических 1,2,4- триазоло[1,5-а]пиримидинов, содержащих метильные группы в пиримидиновом кольце, с замещенными бензальдегидами и гетероциклическими альдегидами пиразольного и фуранового ряда. В результате синтезирована серия

стирил- и винилпроизводных пиримидина, содержащая сопряженные π-связи. В некоторых примерах, в частности, при взаимодействии 2-гидрокси-4-метил-6-фенилпиримидина с пара-диметиламино- и пара-диэтиламинобензальдегидами были выделены не стиролпроизводные, а продукты присоединения исходных реагентов – 2-гидрокси-4-[(2-(4-(диалкиламино)-фенил)-2-гидроксиэтил)]-6-фенилпиримидины, то есть продукты гидратации ожидаемых стирол производных.

Библ. ссылок 10, рис. 2, табл. 1.

**Ключевые слова:** пиримидин, альдегиды, 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин, стирол-производные, гетероциклические альдегиды.

**Текст статьи печатается** через 1.5 интервала (без помарок и вставок) на белой бумаге стандартного размера (формат А4) с полями 3 см с левой стороны, 1.5 см с правой стороны, 2.5 см сверху, 2.5 см снизу, размер шрифта — 12. Все страницы рукописи, включая список литературы, резюме на двух языках и графический реферат, нумеруются. Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте. Список цитируемой литературы должен включать ссылки на наиболее существенные работы последних лет по теме статьи, причем статьи самих авторов (самоцитирования) не должны превышать 40 % от всех ссылок. В авторских обзорах самоцитирования могут достигать 60 %, но, как и в тематических обзорах, цитируемые статьи должны включать в основном работы последних 10–15 лет. В тексте статьи должны быть упомянуты все ссылки, приведенные в списке литературы. Список литературы печатается на отдельной странице с указанием инициалов и фамилий всех авторов.

**Список литературы должен быть оформлен следующим образом:**

При цитировании статей, опубликованных **в научных журналах**, вслед за перечислением всех авторов (ФИО) следует приводить название статьи, далее название журнала, год, том, номер (если имеется) и страницы (первая-последняя). При цитировании русскоязычного журнала, переводимого на английский, необходимо также приводить ссылку и на англоязычную версию.

*Примеры ссылок на статьи:*

Das K., Konar S., Jana A., Barik A.K., Roy S., Kar S.K. - Mononuclear, dinuclear and 1-D polymeric complexes of Cd (II) of a pyridylpyrazole ligand: Syntheses, crystal structures and photoluminescence studies // J. Mol. Struct., 2013, v. 1036, p.p. 392-401.

Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. - Система квантово-химических программ "Природа-04". Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений. // Изв. АН, Сер. хим., 2005, т. 54, 3, с.с. 804-810 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2005, 54, 820-826].

**Книги:** Бучаченко А.Л., Вассерман А.М. Стабильные радикалы. М., Химия, 1973, 58 с.

При обсуждении частных вопросов указывают конкретную страницу или главу книги.

А. Ф. Пожарский. Теоретические основы химии гетероциклов, Химия, Москва, 1985, с. 57-58.

**Статьи в сборниках:**

Ола Дж., Фарук О., Пракаш Дж. К.С. в кн: Активация и каталитические реакции алканов / под ред. К.М.Хилла. М., Наука, 1992, с. 39.

При цитировании переводных изданий после выходных данных русскоязычной версии в квадратных скобках необходимо указать выходные данные оригинального издания. Например: Внутреннее вращение молекул./ под ред. В.Д. Орвилл-Томаса. М., Мир, 1974, 374 с. [Internal Rotation in Molecules, Ed. W. J. Orville-Thomas, Wiley, New York, 1974, 329 pp.].

**Патенты:** Ссылаясь на патент или авторское свидетельство необходимо указать инициалы и фамилии изобретателей или фирму-патентодержателя, номер патента и дату.

О. Е. Насакин, Е. Г. Николаев, А. с. СССР 1168554; Б. И., № 27, 90 (1985). J. E. Dunbar, J. W. Zemba, US Pat. 4764608, 05.01.1994; Chem. Abstr., 100, 14852 (1994).

**Диссертации:** Ковалев Б.Г. Автореф. дисс. докт.хим.наук. «Название», Город, институт, год, стр.

**Программы:** Sheldrick G. M., SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structure, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1993.

**Банки данных:** Cambridge Structural Database System, Version 5.17, 1999.

Ссылки на неопубликованные результаты и частные сообщения даются исключительно в виде сносок, а в списке литературы не приводятся и не нумеруются.

Заглавие статьи должно максимально информативно раскрывать суть работы (Bold, заглавные, 12). После заголовка следуют инициалы и фамилии авторов (А.Г. Папоян, Bold, строчные, 12), Организации (строчные, италик, 12), электронная почта для переписки. краткая аннотация, в которой сообщается о цели исследования и приводятся основные результаты и выводы работы. Аннотация не должна содержать номеров соединений, экспериментальные данные и ссылки на литературу. В конце приводится число литературных ссылок, рисунков и таблиц. Далее приводятся ключевые слова (5–7), отражающие общий тип изучаемых соединений и характер реакций.

Повторение одних и тех же данных в тексте, таблицах и на рисунках не допускается. Каждая таблица и рисунок должны быть озаглавлены и сопровождаться подписью, не дублирующей основной текст. Количество рисунков должно быть сведено к минимуму. Приведение одних и тех же структурных формул несколько раз не допускается.

В начале Экспериментальной части приводятся названия приборов, на которых получены физико-химические характеристики веществ, указываются либо источники использованных нетривиальных реагентов (например "коммерческие препараты, название фирмы"), либо даются ссылки на методики их получения. **Каждый параграф экспериментальной части, описывающий получение конкретного соединения, должен содержать его полное наименование по номенклатуре ИЮПАК и его порядковый номер.** Для всех впервые синтезированных соединений, описываемых в *Экспериментальной части*, необходимо привести доказательства приписываемого им строения и данные, позволяющие судить об их индивидуальности и степени чистоты. В частности, должны быть представлены данные элементного анализа или масс-спектры высокого разрешения и спектры  $^1\text{H}$  ЯМР (при необходимости спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР). Для известных веществ, синтезированных опубликованным ранее методом, должна быть приведена ссылка на литературные данные. Для известных веществ, полученных новыми или модифицированными методами, должны быть представлены их физические и спектроскопические характеристики, использованные для подтверждения идентичности структуры, метод синтеза и литературные данные. При описании экспериментов, характеристик соединений, спектроскопических и кристаллографических данных следует руководствоваться указаниями, изложенными ниже в настоящих Правилах.

Если, по мнению рецензента или редактора, новые соединения не были удовлетворительно охарактеризованы, либо статья не содержит новых методов синтеза и новых химических превращений, а также синтезированные вещества не являются новыми, статья не будет принята к печати.

**Статья заканчивается Списком литературы.** Ссылки на литературные источники в тексте и номера ссылок в списке литературы, приводятся в квадратных скобках и нумеруются строго в порядке их упоминания. Под одним номером может быть указан только один источник. Условные сокращения названий русскоязычных журналов и справочников приводятся в соответствии с сокращениями, принятыми в Реферативном журнале Химия; англоязычных и других иностранных журналов – в соответствии с сокращениями, рекомендуемыми Chemical Abstracts или используемыми самими этими журналами.

Все ссылки даются в оригинальной транскрипции; иероглифические тексты могут цитироваться как в русской (см. Реферативный журнал химии), так и в латинской (см. Chemical Abstract) транскрипции, но единообразно. Предпочтительнее латинская.

Только в тексте можно использовать русские аббревиатуры для распространенных реагентов, растворителей и лигандов: например ГМДС – гексаметилдисилоксан, ГМФА – гексаметилфосфотриамид, ДМСО – диметилсульфоксид, ДМФА – диметилформамид, ТГФ – тетрагидрофуран, ТМС – тетраметилсилан, с расшифровкой при первом упоминании.

Рекомендуется применять в формулах следующие условные обозначения: алкил – Alk, арил – Ar, гетерил – Ht, галоген – Hlg,  $\text{CH}_3$  – Me,  $\text{C}_2\text{H}_5$  – Et,  $\text{C}_3\text{H}_7$  – Pr(i-Pr),  $\text{C}_4\text{H}_9$  – Bu (соответственно s-Bu, i-Bu, t-Bu),  $\text{C}_6\text{H}_5$  – Ph,  $\text{CH}_3\text{CO}$  – Ac, мезил – Ms, тозил – Ts.

При сочетании цифровых шифров с буквенными индексами используются буквы латинского алфавита. Соединения родственной структуры шифруются общей цифрой, например RX (2); для обозначения их производных, содержащих различные заместители, используется та же цифра с буквенным индексом, например, спирт X = OH (2a), ацетат X = OAc (2b), тозилат X = OTs (2c). При упоминании полного названия соединения шифр дается в скобках. Нельзя употреблять шифры без обобщающего слова (например, реакция соединения 2c, но не реакция 2c).

**Экспериментальная часть** должна быть написана в настоящем времени (**кипятят, сушат, удаляют** и т. д.). Для впервые описанных соединений приводится полное название по номенклатуре ИЮПАК. В Экспериментальной части при указании массы (размерность-*Italic*) введенных в реакцию реагентов одновременно приводится их молярное количество, например: " ... 0.103 г (1.0 ммоль) 2-этинилпиридина...". В числах десятичные разряды отделяются **точкой (!)**. В эмпирических брутто-формулах элементы располагаются по системе Chemical Abstracts: C, H и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ионных солей даются через точку (например C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>•2HCl). При описании использования тонкослойной хроматографии для очистки продукта реакции, должны быть указаны как сорбент, так и элюент. Физические константы и спектральные характеристики рекомендуется сводить в таблицы. Упоминаемые в заголовках граф таблицы величины должны сопровождаться отделенным запятой указанием, в каких единицах они выражены (например: "Выход, %"). Физико-химические характеристики веществ необходимо указать в нижеприведенном порядке. Температура плавления и кипения. Диапазон температуры плавления вместе с растворителем, используемым при перекристаллизации, следует указывать для каждого кристаллического продукта, например, "желтые иголки, т. пл. 78–79 °C (EtOH) (т. пл. 79–80 °C (EtOH) [12])". Аналогично для жидких продуктов – температура кипения, например "бесцветное масло, т. кип. 127–128 °C (10 мм рт. ст.)".

**ИК и УФ спектры.** В экспериментальной части для ИК и УФ спектров должны быть указаны только характеристические частоты полос и длины волн максимумов поглощения. ИК спектр (тонкий слой),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH),  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (lg  $\epsilon$ ): 242 (4.55), 380 (4.22).

**Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C.** Должны быть указаны частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Если для ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C используется не ТМС, то следует указать химический сдвиг стандарта в шкале  $\delta$ . Для обозначения положения атомов водорода следует использовать обозначения типа H-3. Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу [3.17–3.55 (4H, м, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)); для положения заместителей обозначения 3-CH<sub>3</sub>; для обозначения положения атомов использовать: C-3, N-4 и т. д. Если какой-либо сигнал в спектре описывается как дублет, триплет и т. п. (а не синглет или мультиплет), то необходимо привести соответствующее количество КССВ ( $J_{5,6}$ ). Сигналы должны быть приведены для каждого нового соединения. Если проведены подробные исследования для установления строения или пространственных взаимодействий атомов, должны быть указаны использованные 2D методы.

**Примеры записи:**

**Спектр ЯМР <sup>1</sup>H** (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 0.97 (3H, т,  $J$  = 7.0, CH<sub>3</sub>); 3.91 (2H, к,  $J$  = 7.0, COOCH<sub>2</sub>); 4.46 (2H, д,  $J$  = 6.1, NCH<sub>2</sub>); 7.10–7.55 (9H, м, H-6,7,8 + NHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7.80 (1H, с, H Ar); 7.97 (1H, с, H-5'); 8.13 (1H, д,  $J_{5,6}$  = 8.2, H-5); 11.13 (1H, с, NH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м. д.: 16.8 (CH<sub>3</sub>); 36.3 (CH<sub>2</sub>); 48.5 (C-5); 121.6 (C-3); 123.0 (C-9); 125.8 (C-3',5'); 128.9 (C-6); 134.4 (C-5a); 143.4 (C-10a); 148.3 (C-8).

**Масс-спектры** приводятся в виде числовых значений  $m/z$  и относительных значений ионного тока в построчной записи или в виде таблицы. Необходимо указывать использованную разновидность метода ионизации, энергию ионизации, массовые числа характеристических ионов, их генезис и интенсивность по отношению к основному иону. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 386 [ $M$ ]<sup>+</sup> (36), 368 [ $M$ -H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (100), 353 [ $M$ -Me]<sup>+</sup> (23). Масс-спектр (ХИ, 200 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 387 [ $M$ +H]<sup>+</sup> (100), 369 [ $M$ +H-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (23).

**Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения:** Найдено,  $m/z$ : 282.1819 [ $M$ +Na]<sup>+</sup>. C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>NNaO. Вычислено,  $m/z$ : 282.1828.

**Пример записи данных элементного анализа:** Найдено, %: C 55.22; H 4.09; Br 20.42; Cl 9.04; N 7.18. C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>BrClN<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 55.19; H 4.12; Br 20.40; Cl 9.05; N 7.15.

Данные рентгеноструктурного исследования следует предоставлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например C(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов, температурные факторы депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента) или приводятся в файле сопроводительных материалов.

Для оформления химических формул и схем превращений следует использовать программы **ISIS Draw** или **ChemDraw**, фонт – **Times New Roman**.

# ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Գրաֆիկական ռեֆերատներ ..... 187

## Ընդհանուր, անօրգանական և ֆիզիկական քիմիա

|                                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ա.Ա. Կարապետյան, Է.Ք. Հայրիյան, Ն.Ա. Օհանյան, Լ.Ա. Միրզոյան, Լ.Ս. Բաղդասարյան – Ջրային լուծույթներում երկաթի(III) պոլիօքսիմոլիբդատի β-«միջուկի» սինթեզման հնարավորությունները ..... | 191 |
| Մ.Ա. Պողոսյան, Մ.Ս. Սարգսյան – Քաջարանի պղնձամոլիբդենային կոմբինատի պոչերի (ՔՊՄԿՊ) օգտագործումը մազնիսական հատկություններով ապակիների սինթեզման համար .....                         | 199 |
| Ա.Դ. Սահակյան, Գ.Հ. Քոչարյան, Լ.Ա. Թավադյան – Դիֆենիլսերենիդի և դիֆենիլսերենօքսիդի կոմոլի հիդրոպերօքսիդի հետ ռեակցիաները .....                                                      | 212 |
| Բ.Վ. Մովսիսյան, Է.Մ. Մովսեսյան, Է.Ռ. Առաքելովա, Ռ.Ա. Ավետյան – Նեֆելինային սիենիտներից կավահողաբեկիտային ցեմենտի բաղադրությամբ մշակում .....                                        | 218 |

## Օրգանական քիմիա

|                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ա.Ի. Մարկոսյան, Ա.Ս. Այվազյան, Ս.Հ. Գաբրիելյան, Մ.Յ. Դանդյան, Հ.Հ. Առաքելյան – 3-Ալիլ-5,5-դիմեթիլ-2-թիօքսո-2,3,5,6-տետրահիդրո-բենզո[հ]խինազոլին-4(1H)-ոնի ածանցյալների սինթեզը և հակամանրէային ակտիվությունը..... | 228 |
| Ա.Դ. Հարությունյան, Ք.Ա. Գևորգյան, Մ.Վ. Գալստյան, Ռ.Գ. Պարոնիկյան, Ի.Ն. Նազարյան – 1,3-Դիազաադամանտանների ածանցյալների սինթեզը և նրանց հակացնցումային ակտիվության ուսումնասիրությունը .....                       | 239 |
| Գ.Հ. Դանադուլյան, Վ.Կ. Ղարիբյան, Հ.Ա. Փանոսյան, Ա.Գ. Դանադուլյան – Երկրորդ դիրքում գտնվող արոմատիկ օղակի էլեկտրոնային ազդեցությունը պիրիմիդինի մեթիլային պրոտոնների H/D փոխանակման վրա.....                       | 249 |

## Պոլիմերների քիմիա

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Ա. Հ. Տոնոյան, Դ. Ս. Դավթյան, Ա.Զ. Վարդերեսյան, Ա. Գ. Քետյան – Ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով անընդհատ ռեժիմում պոլիակրիլամիդային հիդրոգելների սինթեզի նրբությունները ..... | 257 |
| Մ.Ս. Թորոսյան, Ն.Շ. Մարտիկյան, Ն. Ա. Դուրգարյան – Տարբեր խմբերով միացված անիլինային ֆրագմենտ պարունակող պոլիմերների մշակումը .....                                         | 279 |

## Խոսք հիշատակի

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| Անահիտ Հովհանեսի Տոնոյան.....    | 289 |
| Մուշեղ Սիրունի Սարգսյան.....     | 291 |
| Ուղեցույց հեղինակների համար..... | 293 |

## СОДЕРЖАНИЕ

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| Графические рефераты ..... | 187 |
|----------------------------|-----|

### Общая, неорганическая и физическая химия

|                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>А.А. Карапетян, Э.Х. Айриян, Н.А. Оганян, Л.А. Мирзоян, Л.С. Багдасарян</i> -<br>О возможности синтеза β-“ядра” полиоксимолибдата железа (III) в водных<br>растворах..... | 191 |
| <i>М.А. Погосян, М.С. Саргсян</i> - Использование хвостов Каджаранского<br>медно-молибденового комбината (ХКММК) для синтеза стёкол с<br>магнитными свойствами.....          | 199 |
| <i>А.Д. Саакян, Г.Г. Кочарян, Л.А. Тавадян</i> - Реакции дифенил селенида и<br>дифенилсе леноксид с гидропероксидом кумола.....                                              | 212 |
| <i>Б.В. Мовсисян, Е.М. Мовсесян, Э.Р. Аракелова, Р.А. Аветян</i> - Разработка<br>состава глинозёмисто- белитового цемента на основе нефелиновых<br>сиенитов .....            | 218 |

### Органическая и биоорганическая химия

|                                                                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>А.И. Маркосян, А.С. Айвазян, С.А. Габриелян, М.Ю. Дангян, А.Г. Аракелян</i> -<br>Синтез и антибактериальная активность производных 3-аллил-5,5-<br>диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназо-лин-4(1H)-<br>она..... | 228 |
| <i>А.Д. Арутюнян, К.А. Геворкян, М.В. Галстян, Р.Г. Пароникян, И.Е.<br/> Назарян</i> - Синтез и противосудорожная активность новых производных<br>1,3-диазаадамантанов.....                                                    | 239 |
| <i>Г.Г. Данагулян, В.К. Гарибян, Г.А. Паносян, А.Г. Данагулян</i> - Электронное<br>влияние ароматического кольца в положении 2 на Н/D обмен метильных<br>протонов в пиримидине.....                                            | 249 |

### Химия полимеров

|                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <i>А.О. Тоноян, Д.С. Давтян, А.З. Вардересян, А.Г. Кетян</i> - Нюансы синтеза<br>полиакриламидных гидрогелей методом фронтальной полимеризации в<br>непрерывном режиме ..... | 257 |
| <i>М.С. Торосян, Н.Ш. Мартикян, Н.А. Дургарян</i> - Синтез полимеров,<br>содержащих анилиновые фрагменты, соединенные разными группами                                       | 279 |

### Памяти

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| Анаит Оганесовна Тоноян..... | 289 |
| Мушег Сирунович Саргсян..... | 291 |
| Правила для авторов.....     | 293 |

## CONTENTS

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| Graphic Abstract..... | 187 |
|-----------------------|-----|

### General, Inorganic and Physical Chemistry

|                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A.A. Karapetyan, E.Kh. Hayriyan, N.A. Oganyan, L.A. Mirzoyan, L.S. Baghdasaryan - On the possibility of synthesis of the $\beta$ -“core” of iron(III) polyoxymolybdate in aqueous solutions..... | 191 |
| M.A. Ppogosyn, M.S. Sargsyan -Use of tailings the Kajaran cooper molybdenum combine (TKCMC) for the synthesis of glasses with magnetic properties.....                                           | 199 |
| A.D. Sahakyan, G.H. Kocharyan, L.A. Tavadyan - Reactions of diphenyl selenide and diphenyl selenoxide with cumene hydroperoxide.....                                                             | 212 |
| B.V. Movsisyan, E.M. Movsesyan, E. R. Araqelova, R. A. Avetyan – Pro-cessing of alumina cement composition from nepheline syennites.....                                                         | 218 |

### Organic and Bioorganic Chemistry

|                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A.I. Markosyan, A.S. Ayyazyan, S.H. Gabrielyan, M.YU. Dangyan, A.G. Araqelyan – Synthesis and antibacterial activity of 3-allyl-5,5-dimethyl-2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazoline-4(1H)-one derivatives..... | 228 |
| A.D. Harutyunyan, K.A. Gevorkyan, M.V. Galstyan, R.G. Paronikyan, I.E. Nazaryan – Synthesis and anticonvulsive activity of new 1,3-diazaadamantane derivatives.....                                                    | 239 |
| G.G. Danagulyan, V.K. Garibyan, G.A. Panosyan, A.G. Danagulyan - Electronic influence of the aromatic inposition 2 on the H/D exange of methyl protons in pirimidine.....                                              | 249 |

### Polymer chemistry

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| A.O.Tonoyan, D.S. Davtyan, A.Z. Varderesyan, A.G. Ketyan – Nuances of the synthesis of polyacrylamide hydrogels by the method of frontal polymerization in continuous mode..... | 257 |
| M.S. Torosyan, N.SH. Martikyan, N.A. Durgaryan- Synthesis of aniline fragment containing polimers linked with different groups.....                                             | 279 |

### The word of remembrance

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| Anahit Oganeg Tonoyan .....  | 289 |
| Mushegh Sirun Sargsyan ..... | 291 |
| Guidance for authors .....   | 293 |