



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 Ա Տ ՈՐ **76** ТОМ

4

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
«ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ» ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУЙОН" 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), Շախատունի 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), Кочкиян 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), Keheyany 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

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL
OF ARMENIA

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ԳԻՏԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

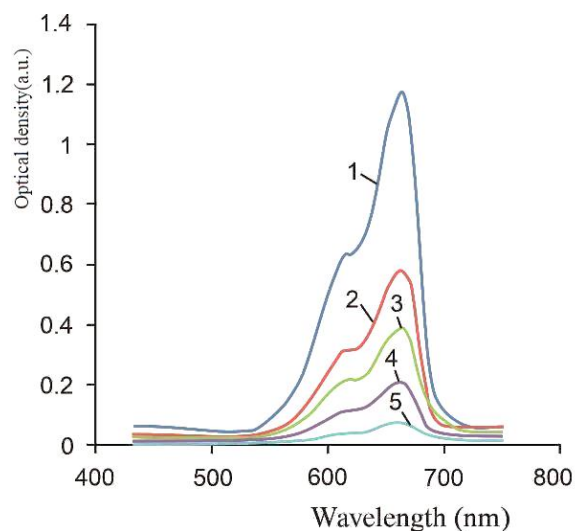
ՀԱՏՈՐ 76 TOM

4

Заказ N 1290
Подписано к печати 25.12.2023.
8 печ. листов. Тираж 150.
Типография НАН РА,
Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24.

Microwave Synthesis of Zinc Silicate for Photocatalysis

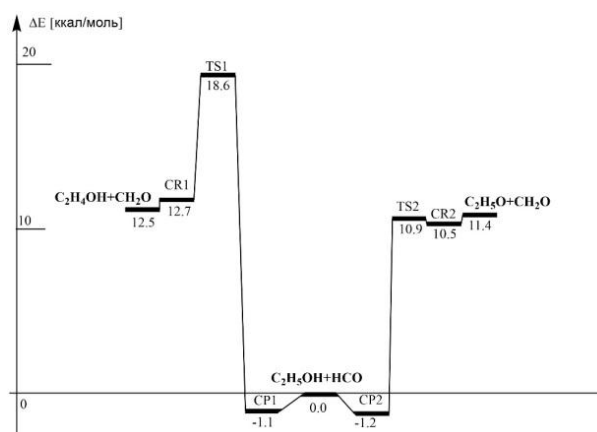
A.A.Sargsyan
R.A.Mnatsakanyan
T.V. Grigoryan
A.A. Ghazaryan
A.A. Petrosyan
T.S. Azatyan
V.V. Harutyunyan
E.M.Aleksanyan
A.H. Badalyan
N.R. Aghamalyan
V.V. Baghrmryan



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №4, с.308

К механизму образования спиртов при газофазном термическом окислении этилена

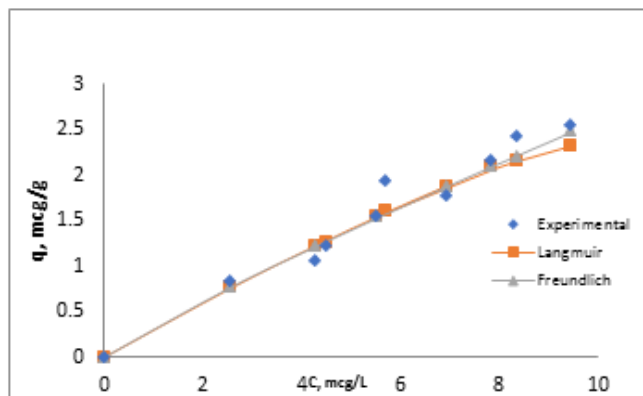
М. А. Эвинян
А. Г. Давтян
С. Д. Арсентьев



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №4, с. 322

Сорбционные свойства сорбента на основе бентонита-диатомита по отношению к щелочным металлам

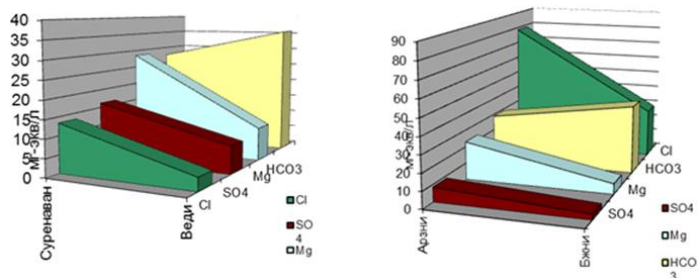
М.С. Айрапетян,
С.С. Айрапетян,
А.С. Аракелян,
Л.А. Маргарян,
А.Г. Хачатрян



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №4, с. 330

Химический состав минеральных вод центральной Армении

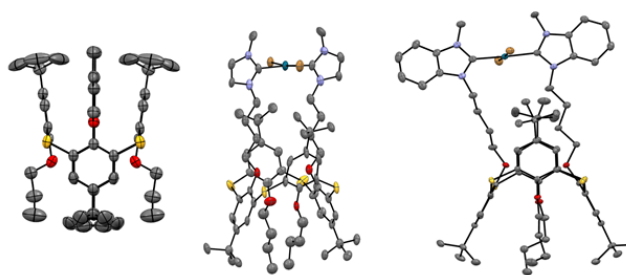
Р.А.Пашаян,
Дж.К. Карапетян
К.Г.Товмасын



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №4, с.338

Functional supramolecular systems based on amphiphilic
(thia)calix[4]arenes derivatives

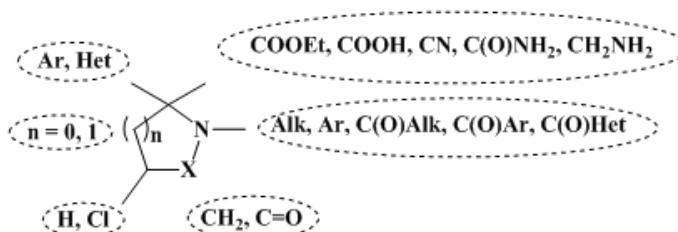
V.A. Burilov,
M. Mailyan,
S.E. Solovieva,
I.S. Antipin



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №4, с.350

Synthesis and biological properties of new 2-aryl- and 2-
pyrimidinylprolines

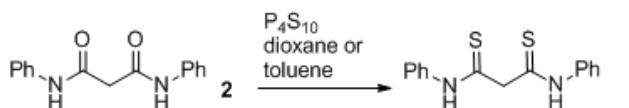
S. P. Gasparyan,
M. V. Alexanyan



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №4, с.375

Dithiomalondiamides as versatile reagents for the synthesis of heterocycles
and coordination compounds

V. V. Dotsenko,
A. E. Sinotsko



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №4, с.390

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, № 4, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.4-308

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

MICROWAVE SYNTHESIS OF ZINC SILICATE FOR PHOTOCATALYSIS

A. A. SARGSYAN ^a, R.A. MNATSAKANYAN ^b, T.V. GRIGORYAN ^a,
A.A. GHAZARYAN^a, A.A. PETROSYAN ^a, T.S. AZATYAN ^a, V.V. HARUTYUNYAN ^c,
E.M. ALEKSANYAN ^c, A.H. BADALYAN ^c, N.R. AGHAMALYAN ^d,
V.V. BAGHRAMYAN ^a

^a*Institute of General and Inorganic Chemistry after M.G. Manvelyan, NAS RA, Yerevan, Armenia*

^b*Institute of Chemical Physics after A.B. Nalbandyan, NAS RA, Yerevan, Armenia*

^c*National Scientific Laboratory after A.E. Alikhanyan, Yerevan, Armenia*

^d*Institute for Physical Research, NAS RA, Ashtarak, Armenia*

Received: 20.11. 2023

Email:asargis@mail.ru

The aim of this work is to develop a new method -microwave synthesis of zinc orthosilicate for photocatalyst. A hydrothermal-microwave method for the synthesis of zinc orthosilicate for photocatalysis from water-soluble zinc salts and sodium silicate has been developed and its photocatalytic activity has been tested. The physicochemical properties of synthesized Zn_2SiO_4 have been studied and determined by various physicochemical analysis methods. Synthesized and heat-treated zinc orthosilicate-willemite has a band gap of about 3.75 eV. The photocatalytic activity of the obtained willemite was determined by the decomposition reaction of methylene blue under UV irradiation. The conversion of methylene blue was determined by the optical method. The obtaining zinc orthosilicate has a high photocatalytic activity and can successfully work as a photocatalyst under UV irradiation. The conducted studies have shown the efficiency of microwave synthesis of zinc orthosilicate compared to traditional methods.

Ref.36, fig. 9, tabl 1

Keywords: microwave synthesis, photocatalyst, zinc orthosilicate, willemite, methylene blue.

Introduction

Currently, research and practical application of the phenomenon of photocatalysis in various fields of science, technology and ecology are actively developing [1-7]. One of the most important tasks of ecology is wastewater cleaning in the production of leather, textile, paper, food, pharmaceutical industry, medicine, etc., where various dyes, pesticides and organic preparations are widely used. In particular, organic dyes (methylene blue (MB), methylene red, etc.) are very widely used in various fields, and wastewater cleaning containing these dyes is an urgent problem. One of the most important tasks of neutralizing organic dyes is their complete mineralization - the transformation of organic compounds into less harmful substances - carbon dioxide, inorganic salts - nitrates, phosphates, sulfates, etc. Various methods are used for this purpose, including UV ozonation, UV oxidation with hydrogen peroxide and heterogeneous catalytic decomposition. The cheapest method is considered to be photocatalytic oxidation. The photocatalytic activity depends on the type of catalyst, radiation source, reactor design, etc. Due to the growing demand for cheap effective photocatalysts, the creation of new composites with photocatalytic activity is becoming relevant. Research in recent years have shown that effective photocatalysts are semiconductors-oxides of iron, titanium, zinc, etc. [8-18]. The aim of this work is to develop a microwave (MW) method for the synthesis of a photocatalyst based on the ZnO-SiO₂ system - zinc orthosilicate. There are various methods for obtaining zinc silicate with a developed specific surface area - the calcination of zinc oxide and silicon dioxide, exchanging reactions between zinc salts and sodium silicate, sol-gel methods [19-23]. One of the foremost objectives in modern chemistry and materials science involves the development of novel synthesis techniques for substances to reduce energy consumption and accelerate the formation of final products. Among these promising methods is the microwave (MW) treatment of reaction mixture. MW synthesis proves to be an effective approach for obtaining inorganic materials due to its capacity for uniform and rapid heating, precise control over process duration and maintenance of high process purity conditions. Simultaneously, it enables achieving a high degree of structural motif unit packing in a short time frame while retaining grain sizes within the nanometer range.

We have developed a new microwave method for the synthesis of zinc silicate from solutions [24-25]. It was shown in [16-17, 24-31] that the MW method is one of the most effective ways to obtain nanomaterials. The MW synthesis of zinc orthosilicate from aqueous solutions of sodium silicate and water soluble zinc salts is highly promising, easy to implement, is more effective compared to solid phase or sol-gel methods and, most importantly, yields nanoscale catalyst particles.

This paper presents the results of studies on the preparation of zinc orthosilicate (Zn_2SiO_4) by the MW method and the study of its photocatalytic activity by the neutralization reaction of methylene blue. The choice of MB is due to two reasons - it is widely used in various fields, and based on its structure, MB can simulate the decomposition reaction of organic dyes.

Methods

The composition of the initial and final products was determined by physicochemical analysis methods (gravimetric, spectroscopic, photopolarimetric, flame photometric). X-ray phase analysis (XRD) of samples was carried on the URD 63 diffractometer, CuK α radiation. Differential thermal (DTA) and thermogravimetric (TG) analysis was carried on the "Derivatograph" Q 1500 device (Hungary). IR spectra of samples in the region of 400-4000 cm^{-1} were obtained using a FTIR spectrometer Cary 630 (USA). SEM analysis was carried out using a Philips XL 40 scanning electron microscope (Germany). The diffuse reflection spectra of Zn_2SiO_4 and the adsorbed MB dye on it were determined on the Cary 60 spectrometer (USA). The optical density of MB solutions was measured using a Cary 60 spectrometer. The UV lamp Navigator is used for photocatalytic reactions (maximum radiation of 253.7 nm and a power rating of 15 W).

The reactor was a silica glass with a volume of 300 ml and a diameter of 80 mm, the distance of the UV lamp from the surface of the test solution was 100 mm. The specific surface area and pore volume of the samples were measured by nitrogen adsorption by the BET method (on the device "AccuSorb 2300E" (Micromeritics, USA) and adsorption of benzene vapor by the weight method.

Experiment

The synthesis of zinc orthosilicate (Zn_2SiO_4) was carried out in a CE1073AR (Samsung) microwave oven, the microwave frequency was 2.45GHz, the output power was 600 W, in an open pyrex glass flask equipped with a reverse refrigerator and a stirrer. A flask with a volume of 1000 ml was loaded 2/3 by the initial solutions - 300 ml of zinc sulfate (1,0 mol / l) and 300 ml of sodium silicate (0.5 mol / l), reaction temperature 95-100°C, reaction time - 30 minutes. The obtaining zinc orthosilicate precipitate was filtered and repeatedly washed with distilled water (70-80°C) to remove Na⁺ and SO₄²⁻ ions and dried at 115-120°C. To obtain the crystalline phase of zinc orthosilicate – willemite, the samples were heat-treated in an electric furnace of the brand LHT 08/17 of the company "Nabertherm" (Germany) at a temperature of 1000°C for 2 hours on the air.

The photocatalytic activity of willemite was determined by the degradation reaction of methylene blue under UV irradiation under various conditions. The initial concentration of MB was 10 mg/l, the the volume of MB solution was 100 ml, the amount of catalyst was 100 mg, the UV irradiation time was 5-60 min. The decomposition reaction was carried out with free access of air. To obtain a homogeneous mass, the solution with the catalyst was mixed with a magnetic stirrer for 30 min in the dark and the resulting suspension was irradiated with a UV lamp. Samples (about 2 ml) were taken every 5-10 min, centrifuged and analyzed. The MB concentration before and after irradiation in the presence of a catalyst was determined by measuring the optical density of the solution at 664 nm.

Results and discussion

The results of the analyses show that zinc orthosilicate of the composition Zn_2SiO_4 , which is a white, fine powder, has been synthesized. On the basis of XRD (fig.1), it was found that during heat treatment of synthesized zinc silicate, a crystalline phase is formed – willemite (JCPDS 70-12350).

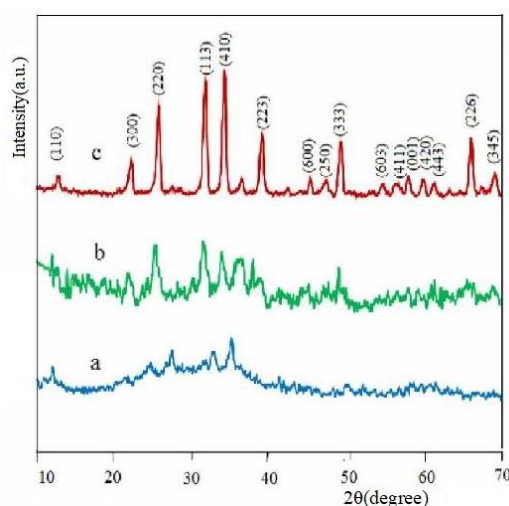


Fig.1. XRD patterns of zinc orthosilicate, a –MW synthesis (100°C), b –heat-treated at 700°C, c – heat treated at 1000°C.

Heat treatment of the sample leads to the improvement of the triclinic crystal structure of willemite. This is also evidenced by the IR spectra (fig.2). Displacement and narrowing of IR absorption bands (fig.2 a, b) caused by deformation fluctuations of Zn-O-Si bonds with maxima at 922 cm^{-1} and 535 cm^{-1} at 890 cm^{-1} and 574 cm^{-1} respectively. Displacement and narrowing of IR absorption bands 890 cm^{-1} (fig.2 a, b) are caused by ν symmetric stretching SiO_4^{2-} , 932 and 974 cm^{-1} - ν asymmetric stretching

SiO_4^{2-} , 462 cm^{-1} -ν asymmetric deformation SiO_4^{2-} , 574 cm^{-1} -ν symmetric stretching ZnO_4 and 605 cm^{-1} -ν asymmetric stretching ZnO_4 . The appearance of the vibrations of SiO_4 and ZnO_4 groups clearly suggest the formation of the Zn_2SiO_4 phase [32, 33].

At the same time, the absorption bands of valence vibrations of OH groups ($3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) and deformation vibrations of H_2O at 1632 cm^{-1} disappear.

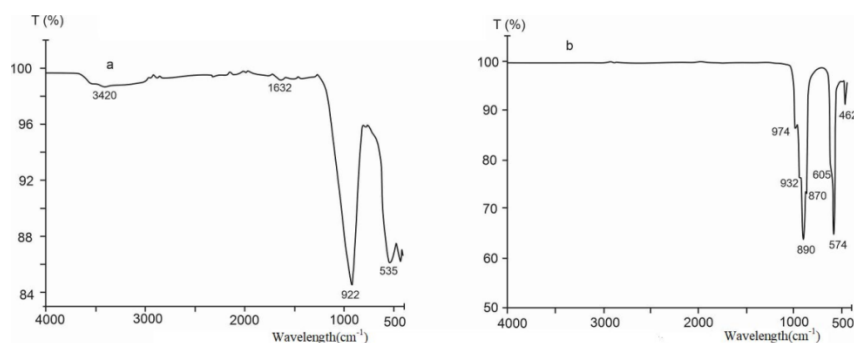


Fig.2. IR spectra of Zn_2SiO_4 synthesized (a) and heat-treated at 1000°C (b) zinc orthosilicate.

Comparison of DTA, TG data (fig. 3) from XRD showed what processes take place when heating samples. Fig. 1(b) shows the presence of crystal structure. On the TG curve there is a loss of mass with an endothermic effect at 240°C (by DTA), at which crystalline water disappears, at 670°C an exothermic process takes place (fig. 3), which, according to XRD, is associated with the formation of a nucleated crystalline phase (fig. 1b), which is also evidenced by the larger half-width of X-ray reflections. The exothermic peak at 866°C . and XRD data (fig. 1c) show that at this temperature the crystal formation of zinc orthosilicate (willemite) is completed.

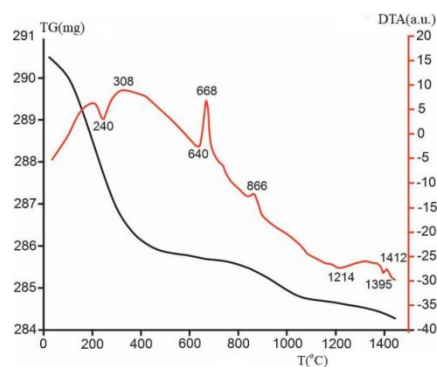


Fig.3. DTA-TG analysis of zinc orthosilicate.

This is evidenced by the narrowing of the X-ray reflection lines, as well as the narrowing of the 922 cm^{-1} IR absorption spectra and the appearance of new bands ($574, 605, 890, 932, 974\text{ cm}^{-1}$ (fig. 2b).

The average diameter- D of crystalline particles is calculated from XRD to the Scherrer equation: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, where K is the dimensionless particle shape factor, (Scherrer constant), for spherical particles it is assumed to be 0.9; λ is the wavelength of X—ray radiation (CuKa— 0.154 nm); β is the width of the reflex at half-height (in radians and in units of 2θ); θ is the diffraction angle (Bragg angle). The results of the measurements of specific surface area, pore volume and particle size are shown in tabl.1.

Table 1

The results of measurements and calculations the volume of pores, specific surface area and the particles size of the synthesized Zn_2SiO_4 .

Synthesis and heat treatment conditions	Specific surface area, m^2/g	Volume pores, cm^3/g	Particle sizes D , nm
			From XRD nm
MW synthesis at $100\text{ }^\circ\text{C}$	58,6	0,39	26
Heat treatment at $700\text{ }^\circ\text{C}$, 2hr in the air	19,3	0,26	53
Heat treatment at $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Willemite), 2 hr in the air	6,0	0,15	94

The data in table 1 show that heat treatment leads to a decrease of specific surface area, a decrease of the volume of pores and an increase of the diameter of the crystals.

The nanoscale structure of the synthesized zinc orthosilicate is also visible on SEM images shown in fig.4. It can be seen that heat treatment of synthesized zinc orthosilicate leads to an increase in particle sizes.

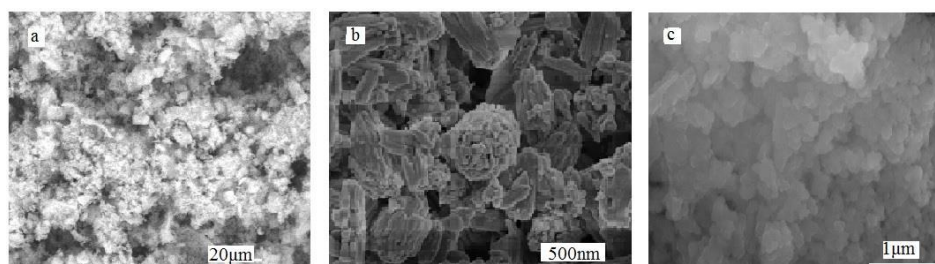


Fig.4. Electron microscopic images of zinc orthosilicate. a - $100\text{ }^\circ\text{C}$, b - heat-treated at $700\text{ }^\circ\text{C}$, c - heat-treated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Diffuse reflection measurements of willemite and willemite impregnated methylene blue- were carried out in the region of 220-950 *nm* before and after UV irradiation. The results are shown in fig.5.

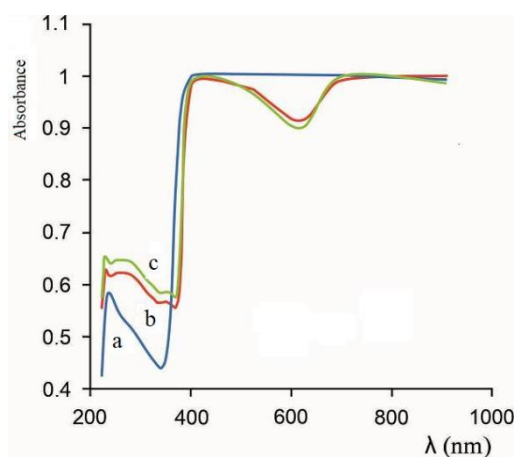


Fig.5. Diffuse reflection of samples: 1- willemite, 2 and 3-willemite with adsorbed MB before (2) and after (3) UV irradiation.

It can be seen from the figure that samples with an adsorbed MB layer actively absorb light with a wavelength of 600-700 *nm*. The band in the region 220-350 *nm* corresponds to absorption involving charge transfer. When a layer of MB is deposited on the surface of zinc orthosilicate (as indicated by the presence of a band at 664 *nm*), the absorption in this region (200–350 *nm*) decreases. The diffuse reflection of synthesized zinc orthosilicate (willemite) in the visible region of the spectrum is more than 95%. The band gap of crystalline zinc orthosilicate (willemite) equal to 3.75 eV was determined from the data of diffuse reflection spectrum: it is calculated from plot in Tauc coordinates (fig.6).

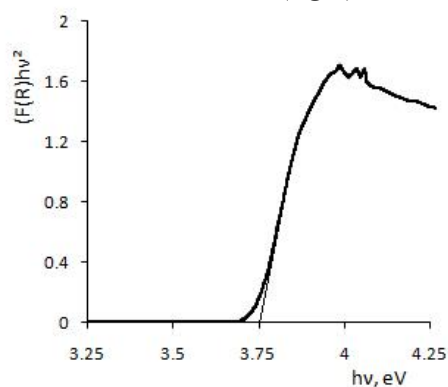


Fig.6. The plot in Tauc coordinates for calculate the band gap of willemite.

The spectrum of adsorbed MB on willemite showed that the maximum absorption is at 664 nm. This absorption wavelength has MB both in aqueous solution (fig.7) and adsorbed on willemite (fig. 5). In [34], the absorption spectra of MB adsorbed on various clays with different acidity in the visible region were studied. MB has the forms (MBH_2^+) , $(\text{MB}^+)_2$, $(\text{MB}^+)_3$, MB^+ . It is shown that the form that has an absorption maximum of 670 nm is the MB^0 and MB^+ forms. Based on this, it can be assumed that the MB on the willemite surface is either in the form of a neutral MB^0 or MB^+ . Our measurements of the zero-charge point of the surface by the method [35, 36] showed that the surface has a very weak acidity: pH = 5.3. On such a surface, a strong interaction between MB and the acid centers of zinc orthosilicate is impossible. Thus, MB on the surface of willemite is either in the form of MB^+ or MB^0 . Absorption at 664 nm (fig.5.3) UV irradiated zinc silicate sample impregnated with MB shows that water, or rather OH-ions, plays an important role in the catalytic oxidation of MB. About participation of water in the photocatalytic process can be assumed from fig. 5.3, where it can be seen that the irradiation of MB sorbed on the catalyst in the absence of water does not lead to a change in the spectrum.

The activity of the obtained photocatalyst (crystalline form ortosilicate-willemite) was studied by the decomposition reaction of methylene blue under UV irradiation. The MB conversion is determined by the optical method. Figure 7 shows the optical densities of methylene blue solutions at different values of the wavelength of the spectrum before and after UV irradiation for 5 to 30 min. It has been experimentally established that the dependence of the optical density of the solution on the concentration (C) of MB is linear. Based on this, the concentrations of solutions are determined by the values of the optical densities of the MB solution at a wavelength of 664 nm, which corresponds to the maximum absorption of MB solution.

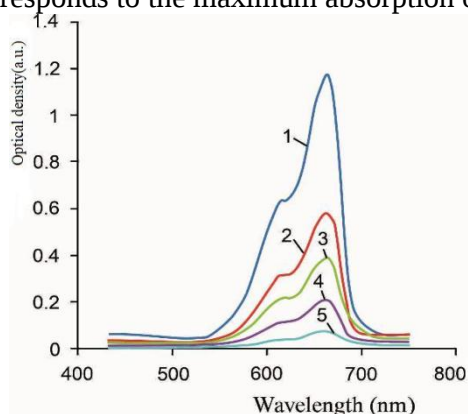


Fig.7. Optical density of methylene blue solutions at different values of the wavelength of the spectrum before (1) and after UV irradiation: 2-5 min, 3- 10 min, 4- 20 min, 5- 60 min.

The conversion curves of methylene blue under UV radiation under various conditions are shown in fig.8. Without a catalyst, the degree of decomposition of MB under UV irradiation is 36% in 45 min. In the presence of a catalyst, the conversion of MB reaches 85-93% after 25-30 minutes of irradiation. The decomposition reaction of methylene blue on the synthesized catalyst is almost completed in 30 minutes under UV irradiation. Experimental data of photocatalytic decomposition of MB under UV radiation show that the synthesized crystalline zinc orthosilicate-willemite has photocatalytic activity. The conducted studies have shown the effectiveness of the MW synthesis of the willemite zinc orthosilicate photocatalyst in comparison with traditional methods [7, 18-23, 37-38].

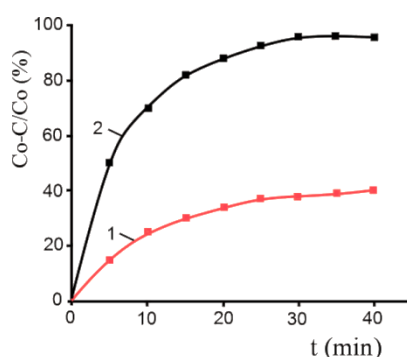


Fig.8. Conversion of MB vs time under UV irradiation 1-without catalyst, 2-in the presence of Zn_2SiO_4 (willemite) catalyst. The source of UV radiation is the Navigator lamp.

The photocatalytic decomposition of MB on the surface of the catalyst can be explained by the following mechanism. The process of heterogeneous photocatalytic decomposition of a substance in an aqueous medium can be divided into the following stages: transfer of a substance from an aqueous medium to the surface of the photocatalyst; adsorption of a substance; photocatalytic decomposition of the adsorbed substance; desorption and removal of decomposition products from the surface of the photocatalyst [1-5]. The proposed scheme of the processes occurring during the photocatalytic oxidation of MB is shown in fig.9.

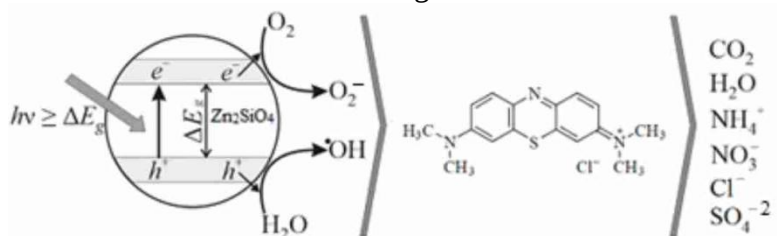
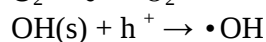
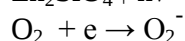
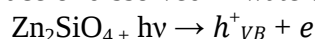
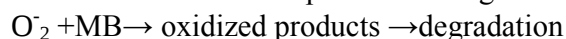
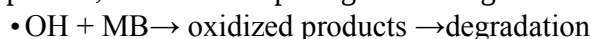


Fig.9. The scheme of the processes of photocatalytic oxidation of MB.

When UV radiation with an energy equal to or greater than the band gap width (for Zn_2SiO_4 $\Delta E_g = 3.75$) is applied to the willemite (photocatalyst), an electron-hole pair ($e^- - h^+$) is generated. The photogenerated positive holes of the valence band (VB) react with adsorbed water on the surface of Zn_2SiO_4 , or with hydroxyl groups. This process leads to the formation of a radical $\cdot\text{OH}$, which has strong oxidizing properties. The electrons of the conduction band react with electron acceptors - oxygen adsorbed on the surface of dissolved in water. O_2^- radicals are formed.



The highly active radicals O_2^- and $\cdot\text{OH}$ formed in this way oxidize the MB adsorbed on the surface of the photocatalyst to form intermediate compounds, which decomposing form inorganic ions, as shown in fig. 9.



Conclusion

1. The zinc orthosilicate photocatalyst was synthesized first time by the MW method from the aqueous solutions.
2. Synthesized and heat-treated zinc orthosilicate-willemite has a band gap of about 3.75 eV. The UV lamp used for photocatalysis has a maximum radiation energy approximately in this area.
3. The synthesized zinc orthosilicate –willemite exhibits high activity in the photocatalytic degradation of methylene blue and can successfully work as a photocatalyst under UV irradiation.
4. The conducted studies have shown the effectiveness of the MW synthesis of the willemite zinc orthosilicate photocatalyst in comparison with traditional methods.

Acknowledgement

The authors are grateful for the collaboration with the Institute of Chemical Physics after A.B. Nalbandyan, National Scientific Laboratory after A.E. Alikhanyan and Institute for Physical Research.

Funding

The research was carried out with the financial support Science Committee of the Ministry of Education, Science, Culture and Sports, of the Republic of Armenia within the framework of scientific project No. 21T-1D146 “Microwave synthesis of composites with photocatalytic properties”.

Conflicts of interest or competing interests:

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

ՑԻՆԿԻ ՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍԻՆԿՐՈԱԼԻԶԱՑԻԱ ՄԻՆԵՐԱԿԱՆ ՖՈՏՈԿԱՏԱԼԻԶԱՅԻՆ ՀԱՄԱՐ

Ա.Ա.ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ռ.Ա.ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ, Տ.Վ.ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա.Ա. ԴԱԶԱՐՅԱՆ,
Ա.Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Տ.Ս. ԱԶԱՏՅԱՆ, Վ.Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա.Հ. ԲԱՂԱՅԱՆ,
Է.Մ. ԱԼԵԽԱՆՅԱՆ, Ն.Ռ.ԱՂԱՍՏԱՆՅԱՆ, Վ.Վ.ԲԱՂԱՍՏՅԱՆ

Այս աշխատանքի նպատակն է մշակել նոր մեթոդ՝ ֆոտոկատալիզատորի համար ցինկի օրթոսիլիկատի միկրոալիքային սինթեզ: Մշակվել է ցինկի օրթոսիլիկատի սինթեզի հիդրոթերմալ-միկրոալիքային մեթոդ ջրում լուծելի ցինկի աղերից և նատրիումի սիլիկատից, և փորձարկվել է դրա ֆոտոկատալիտիկ ակտիվությունը: Սինթեզված Zn_2SiO_4 -ի ֆիզիկաքիմիական հատկություններն ուսումնասիրվել և որոշվել են ֆիզիկաքիմիական անալիզի տարբեր մեթոդներով: Սինթեզված և ջերմամշակված ցինկի օրթոսիլիկատի վիճակի արգելված գոտու լայնությունը 3,75 էՎ է: Ստացված վիճակի ֆոտոկատալիտիկ ակտիվությունը որոշվել է ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման տակ մեթիլեն կապույտի քայքայման ռեակցիայով: Մեթիլեն կապույտի քայքայման աստիճանը որոշվել է օպտիկական մեթոդով: Ստացվող ցինկի օրթոսիլիկատն ունի բարձր ֆոտոկատալիտիկ ակտիվություն և կարող է հաջողությամբ աշխատել որպես ֆոտոկատալիզատոր ուլտրամանուշակագույն ճառագայթման տակ: Կատարված ուսումնասիրությունները ցույց են տվել ցինկի օրթոսիլիկատի միկրոալիքային սինթեզի արդյունավետությունը ավանդական մեթոդների համեմատ:

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТА ЦИНКА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА

А.А. САРГСЯН, Р.А. МНАЦКАНЯН, Т.В. ГРИГОРЯН, А.А. КАЗАРЯН, А.А.
ПЕТРОСЯН, Т.С. АЗАТЯН, В.В. АРУТЮНЯН, А.О. БАДАЛЯН, Э.М.АЛЕКСАНИЯН,
Н.Р. АГАМАЛЯН, В.В. БАГРАМЯН

^{a)}Институт общей и неорганической химии им. М. Манвеляна НАН РА

^{b)}Институт химической физики им. А.В.Налбандяна НАН РА

^{b)}Национальная научная лаборатория им. А.Алиханяна РА

^{г)}Институт физических исследований НАН РА

0051, Ереван, ул. Аргутяна II пер., д. 10

E.mail: asargis@mail.ru

Целью данной работы является разработка нового метода – микроволнового синтеза ортосиликата цинка для фотокатализатора. Разработан гидротермально-микроволновой метод синтеза ортосиликата цинка для фотокатализа из водорастворимых солей цинка и силиката натрия и проверена его фотокаталитическая активность. Физико-химические свойства синтезированного Zn_2SiO_4 изучены и определены различными методами физико-химического анализа. Синтезированный и термообработанный ортосиликат-виллемит цинка имеет ширину запре-

щенной зоны около 3,75 эВ. Фотокаталитическую активность полученного вилемита определяли по реакции разложения метиленового синего под УФ-облучением. Конверсию метиленового синего определяли оптическим методом. Полученный ортосиликат цинка обладает высокой фотокаталитической активностью и может успешно работать в качестве фотокатализатора при УФ-облучении. Проведенные исследования показали эффективность микроволнового синтеза ортосиликата цинка по сравнению с традиционными методами.

REFERENCE

- [1] *Schneider J., Bahnemann D., Ye J., Gianluca Li Puma, Dionysios D. Dionysiou- Photocatalysis // Fundamentals and Perspectives, RSC Energy and Environment Series, 2016, №14. DOI: <https://doi.org/1039/9781782622338>*
- [2] *Loddo V., Bellardita M., Camera-Roda G., Parrino F., Palmisano L. - Heterogeneous Photocatalysis // A Promising Advanced Oxidation Process. 2018, p.p. 1-49. DOI: 10.1016/B978-0-12-813549-5.00001-3*
- [3] *Friedmann D. - A General Overview of Heterogeneous Photocatalysis as a Remediation Technology for Wastewaters Containing Pharmaceutical Compounds// Water, 2022, p.p.1-31. DOI: <https://doi.org/10.3390/w14213588>*
- [4] *Addamo M., Augugliaro, V., Loddo, V., et al. - Preparation, Characterization, and Photoactivity of Polycrystalline Nanostructured TiO₂ Catalysts // J. Phys. Chem. B, 2004, v.108, p. 3303. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0312924>*
- [5] *Zamaraev K.I., Parmon V.N. - Molecular Photocatalytic Systems for Solar Energy Conversion: Catalysts for the Evolution of Hydrogen and Oxygen from Water // RUSS CHEM REV, 1983, v. 52, № 9, p.p. 817–836. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1983v052n09ABEH002891>*
- [6] *Coronado J.M., Frenso F. - Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications // Green Energy and Technology, 2013, p. 351. DOI: 10.1007/978-1-4471-5061-9*
- [7] *Sokolovskii V.D., Yurieva T.M., Matros Y.S., Ione K.G., Likholobov V.A., Parmon V.N., Zamaraev K.I.- Catalytic chemistry and technology of C₁ compounds // Russ. Chem. Rev., 1989, vol. 58, №1, p.p. 2-21. DOI: 10.1070/RC1989v058n01ABEH003422*
- [8] *Kulakova I.I., Lisichkin G.V.- Selected chapters of petrochemistry and catalysi Part 1. // Fundamentals of catalysis. Structural factors in heterogeneous catalysis, 2014, MGU:114 ISBN 10:1420651579. DOI: <https://hi3lib.net/book/3259818/5cd3c6>*
- [9] *Abdel Messih M. F. , Ahmed E. Shalan, Mohamed F. Sanad, Ahmed M. A. - Facile approach to prepare ZnO@SiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of some organic pollutant models // J. Mater. Sci. Mater. Electron., 2019, p.p.14291-14299. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01798-9>*
- [10] *Bazaev A.A., Rogacheva A.O., Kozik V.V. – Synthesis and properties of composite materials based on TiO₂ modified by particles of SiO₂ and Ag // Proceedings of The Kola Scientific Center of The Russian Academy of Sciences. Chemistry and Materials Science. 2019, v.1, p.p. 31-36. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2019.10.1.31-36*
- [11] *Ivanova V.K., Maksimova V.D., Shaporeva A.S., etc. - Hydrothermal Synthesis of Efficient TiO₂ Based Photocatalysts // Russ. J. Inorg. Chem., 2010, v. 55, № 2, p.p. 150–54. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023610020026>*
- [12] *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskiy I.M., Novitskaya M.S., Fedorova O.V., Maximovskikh A.I. - Titania sols as precursors in sol-gel technologies of composite materials for photocatalysis, electrorheology, sorption // J. Sol-Gel Sci. Tech., 2019, v.92, p.p. 254 -263. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10971-019-04981-w>*

- [13] Vakhrushev A.Y., Gorbunova V.V., Boitsova T.B., Stozharov V.M. - Structure and Photocatalytic Properties of Materials Based on Titanium Dioxide and Silver Nanoparticles // Russ. J. Gen. Chem., 2016, v. 86, № 4, p.p. 603–608. DOI: 10.1134/S1070363216040058
- [14] Gang Li, Renbi Bai, X. S. Zhao - Coating of TiO₂ Thin Films on the Surface of SiO₂ Microspheres: Toward Industrial Photocatalysis // Ind. Eng. Chem. Res., 2008, v.47, p.p. 8228–8232. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie800561y>
- [15] Ying Chen, Hao Ding, Sijia Sun- Preparation and Characterization of ZnO Nanoparticles Supported on Amorphous SiO₂ // Nanomaterials, 2017, v.7, № 8, p.p. 217–229. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano7080217>
- [16] Kuznetsova S.A., Pichugina A.A., Kozik V.V. - Microwave Synthesis of a Photocatalytically Active SnO Based Material // Inorg. Mater., 2014, v.50, № 4, p.p. 387–391. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168514040086>
- [17] Strokova V., Gubareva E., Ogurtsova Y., Ogurtsova Y., Vatin N., Vasilev Y. - Obtaining and Properties of a Photocatalytic Composite Material of the “SiO₂ - TiO₂” System Based on Various Types of Silica Raw Materials // Nanomaterials, 2021, v.11, № 4, p.p. 866–892. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11040866>
- [18] Podbrscek P., Drazic G., Anzlovar A., Orel Z.C.-The preparation of zinc silicate / ZnO particles and their use as an efficient UV absorber // Mater. Res. Bull., 2011, v.46, p.p. 2105–2111. DOI: 10.1016/j.materresbull.2011.06.037
- [19] Chanrappa G.T., Ghosh S., Patil K.C. - Synthesis and Properties of Willemite, Zn₂SiO₄, and M²⁺Zn₂SiO₄ (M = Co and Ni) // J. of Mat. Synth. and Proc, 1999, v.7, № 5, p.p. 273–279. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1021816803246>
- [20] Pozas R., Orera V.M., Ocuna M.- Hydrothermal synthesis of co-doped willemite powders with controlled particle size and shape // J. of the Eur. Ceram. Soc., 2005, v. 25, p.p. 3165 - 3172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.006>
- [21] Yang Ping, Meng Kai Lu, Chun Feng Song, Su Wen Liu, Feng Gu, Shu Feng Wang - Photoluminescence of Pb²⁺ ions in sol–gel derived Zn₂SiO₄ // Inorg. Chem. Com., 2004, v.7, p.p. 268–270. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2003.11.016>
- [22] Li Q.H., Komarneni S., Roy R. - Control of morphology of Zn₂SiO₄ by hydrothermal preparation// J. Mater. Sci., 1995, v.30, № 9, p.p. 2358–2363. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01184587>
- [23] Son Se-Gu, Lee Ji-Hyeon, Lee Jeong-Mi, Kim Young-Do - Low temperature synthesis of willimite powder // J. Korean Ceram. Soc., 2008, p.p. 401–404. DOI: <https://doi.org/10.4191/KCERS.2008.45.7.401>
- [24] Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Gurgenyan N.V., Sargsyan A.A., Knyazyan N.B., Arutyunyan V.V., Aleksanyan E.M., Grigoryan N.E., Saakyan A.A. - Optical Properties and Radiation Resistance of Zinc Orthosilicate Obtained by the Hydrothermal-Microwave Ceram. Int. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0040579518050044>
- [25] Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Knyazyan N.B., Harutyunyan V.V., Badalyan A.H., Grigoryan N.E., Aprahamian A., Manukyan K.V. - Pure and cerium-doped zinc orthosilicate as a pigment for thermoregulating coatings // Ceram. Int., 2020, v. 46, p.p. 4992–4998. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.239>
- [26] Thostenson E.T., Chou T.-W. - Microwave processing: fundamentals and applications // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 1999, v.30, № 9, p.p. 1055–1071. DOI: 10.1016/s1359-835x(99)00020-2
- [27] Hayes Brittany - Microwave synthesis // CEM publishing, 2002, p. 296. ISBN-10: 0972222901, ISBN-13: 978-0972222907

- [28] Mandal A.K., Sen R.- An Overview on Microwave Processing of Material: A Special Emphasis on Glass melting / Mater. Manuf. Process., 2016, v. 32, №1, p.p. 1–20. DOI: <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1151046>
- [29] Sargsyan A.A., Baghramyan V.V., Knyazyan N.B., Harutyunyan V.V., Grigoryan N.E., Aleksanyan A.M., Badalyan A.O.- Optical Properties and Radiation Resistance of Diopside Obtained by Microwave Method // J. Contemp. Phys., 2020, v. 55, №1, p.p. 23–29. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068337220010041>
- [30] Sargsyan A.A., Baghramyan V.V., Knyazyan N.B., Ovsepyan R.K., Agamalyan N.R., Badalyan G.R. - Microwave Synthesis of ZnO/Ag Nanocomposite // J. Contemp. Phys., 2020, v. 55, p.p. 360-364. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068337220040179>
- [31] Baghramyan V.V., Sargsyan A.A., Kazaryan A.A. - Микроволновый синтез цирконовых пигментов // Chem. J. Arm., 2022, v. 75, №1, p.p. 7-26. DOI: <https://doi.org/10.54503/0515-9628-2022.75.1-7>
- [32] Babu B.C., Buddhudu S. - Emission spectra of Tb³⁺: Zn₂SiO₄ and Eu³⁺: Zn₂SiO₄ sol-gel powder phosphors// J. Spectrosc. Dyn., 2014, № 4-5, p.p. 1-8. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4791526>
- [33] Babu B.C., Buddhudu S.- Structural and photoluminescence properties of Zn₂SiO₄:Tb³⁺&Zn₂SiO₄:Tb³⁺Li⁺ phosphors by a Sol-Gel method // AIP Conference Proceedings 1512, 2013, p.p.1292-1293. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4791526>
- [34] Cenens J., Schoonheydt R.A.-Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite B and barasym in aqueous suspension // Clays Clay Miner, 1988, v.36, p.p. 214-224. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1988.0360302>
- [35] Cristiano E., Yung-Jin Hu, Siegfried M., Kaplan D., Nitsch H. – A comparison of point of zero charge measurment methodology // Clays Clay Miner, 2011, v. 59, № 2, p.p.107– 115. DOI: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590201>
- [36] Tan Wen-feng, Lu Si-jun, et al.- Determination of the point-of-zero change of manganese oxides with different methods including an improved salt titrationmethod // Soil Science, v. 173, №4, 2008, p.p. 277-286.DOI: 10.1097/SS.0b013e31816d1f12
- [37] Chung-Cherng Lin, Pouyan Shen - Sol-gel synthesis of zinc orthosilicate // J Non Cryst Solids, 1994, v.171. p.p. 281-289. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90197-X](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90197-X)
- [38] Bhatkar V.B., Omanwar S.K. - Combustion Synthesis of the Zn₂SiO₄:Mn Phosphor // Physica Status Solidi (A), v.191, p.p. 272-276. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200205\)191:1](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200205)191:1)

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, № 4, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.4-322

К МЕХАНИЗМУ ОБРАЗОВАНИЯ СПИРТОВ ПРИ ГАЗОФАЗНОМ
ТЕРМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ЭТИЛЕНА

М. А. ЭВИНЯН, А. Г. ДАВТЯН*, С. Д. АРСЕНТЬЕВ

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

Поступило: 23.11.2023

Изучен механизм образования этанола при взаимодействии гидроксизетильного и этоксильного радикалов с формальдегидом. Гибридным методом теории функционала плотности B3LYP/6-31+G(d,p) исследована поверхность потенциальной энергии системы $C_2H_5OH+HCO$ на которой, для реакции образования этанола, локализованы переходные состояния и структуры, соответствующие пред- и пост-реакционным комплексам. Рассчитаны энергетические параметры реакций образования этанола и формильного радикала.

Библ. ссылок 17, рис. 3, табл. 1.

Ключевые слова: гидроксизетильный радикал, этоксильный радикал, этанол, B3LYP, DFT

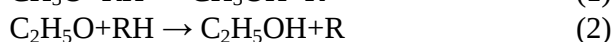
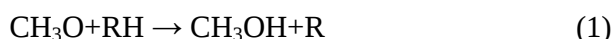
ВВЕДЕНИЕ

В основе многих прикладных задач газохимии и горения лежат реакции окислительного превращения углеводородов [1–3], поэтому получение надежной информации о детальном механизме этих процессов является актуальной задачей.

Как известно, при окислении простейших парафиновых и олефиновых углеводородов в наибольших концентрациях образуются алкилпероксидные радикалы RO_2 . Реакции этих радикалов играют определяющую роль в процессах окисления метана, этана, пропана, бутана, этилена, пропилена [4-6]. В частности, при окислении метана, лимитирующей стадией процесса является взаимодействие метил-

пероксидных радикалов между собой, а при окислении этилена – реакция пероксидных радикалов с этиленом [4].

В результате взаимодействия алкилпероксидных радикалов друг с другом или олефином, образуются алкоксильные радикалы RO, дальнейшими реакциями которых принято объяснять образование основных продуктов процессов окисления углеводородов. Согласно этим представлениям, образование метанола и этанола должно происходить в результате реакций метоксильных или этоксильных радикалов, являющихся продуктами реакций метилпероксидных и этилпероксидных радикалов



где RH представляет собой молекулу с относительно слабо связанным атомом водорода. В роли RH могут быть углеводороды и альдегиды. Исходя из сказанного, можно предполагать, что при окислении углеводородов, кинетические кривые накопления спиртов должны быть схожими. Однако в процессах газофазного термического окисления этилена и пропана наблюдается иная картина. На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления метанола и этанола при окислении этилена, полученные в [7].

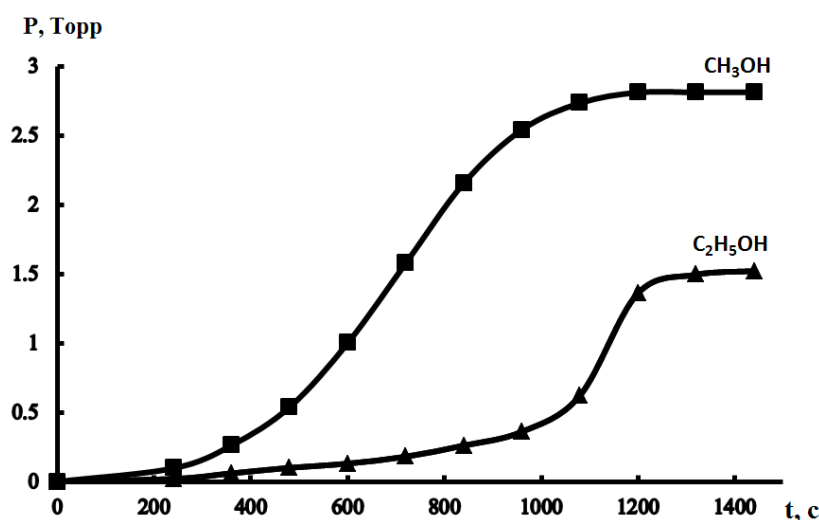
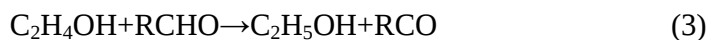


Рис. 1 Кинетические кривые накопления метанола и этанола при окислении этилена.
 $T_0=364^\circ\text{C}$, $P_0=250\text{ Торр}$, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=1:1$.

Из рис. 1 можно видеть, кинетические кривые накопления метанола и этанола сильно разнесены во времени. Причём, образование этанола существенно ускоряется только после того, как кислород в системе практически израсходован. Наблюдаемая картина может быть объяснена различием реакций, приводящих к образованию метанола и

этанола. Возможным каналом образования этанола, кроме реакции 2, может служить предложенная в [8] реакция (3) отрыва атома водорода гидроксильным радикалом (C_2H_4OH) от альдегида ($RCHO$)



Целью работы является получение информации о термодинамических параметрах реакций (2) и (3) с помощью квантово-химического исследования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы $C_2H_5OH + HCO$.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Для изучения поверхности потенциальной энергии применялся гибридный метод B3LYP [9, 10] теории функционала плотности с набором базисных функций 6-31G (d,p) [11]. Для уточнения термодинамических параметров найденные экстремумы были пересчитаны также методом B3LYP с базисным набором 6-31+G (d,p) включающим также диффузные функции [12]. Для расчётов использовалась программный пакет Gaussian 16 [13], а для визуализации молекулярных структур - Gauss View 6.1 [14]. Расчёты проводились для $T = 298.15 \text{ K}$ и $P = 1 \text{ атм.}$ Для поиска переходных состояний (Transition State – TS) использовались методы Берни и STQN-QST2 [15, 16], заложенные в программный пакет Gaussian 16.

В качестве донора атомов водорода в реакциях (2) и (3) был взят формальдегид, который накапливается при окислении углеводов в заметных количествах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом B3LYP/6-31G(d,p) оптимизированы геометрические параметры продуктов и реагентов реакций (2) и (3) – C_2H_4OH , C_2H_5O , CH_2O , C_2H_5OH и HCO . Были локализованы структуры, соответствующие переходным состояниям, а также пред- и пост-реакционные комплексы исследуемых реакций (см. рис. 2).

С целью уточнения термодинамических параметров всех оптимизированных молекулярных структур проведены дополнительные вычисления в базисном наборе 6-31+G (d,p) учитывающим диффузные функции. Относительные энтальпии, свободные энергии Гиббса и мнимые частоты, которые являются характеристикой переходного состояния, всех локализованных экстремумов на ППЭ системы $C_2H_5OH + HCO$ представлены в таблице.

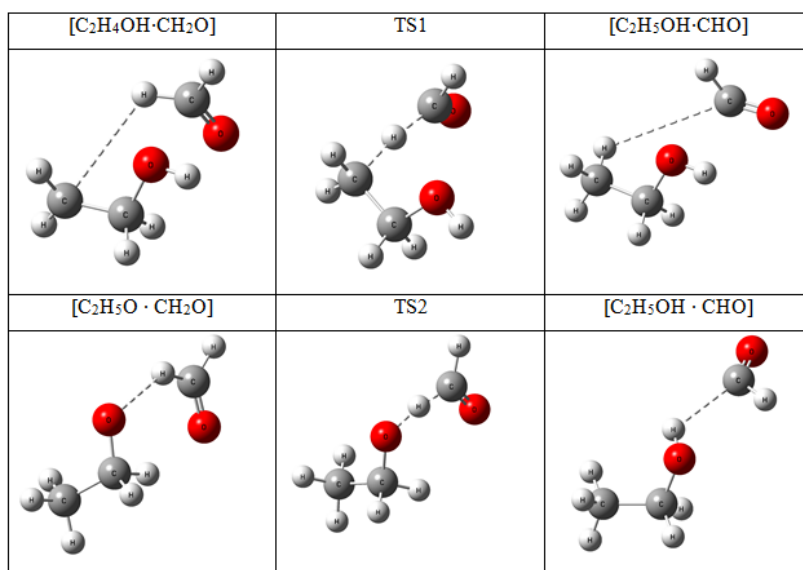


Рис. 2. Пространственные структуры пред-реакционных комплексов, переходных состояний и пост-реакционных комплексов реакций 1 и 2 полученные методом B3LYP/6-31G (d,p). TS1 и TS2 – переходные состояния реакций 2 и 3.

Таблица. Относительные энтальпии, свободные энергии Гиббса и мнимые частоты переходных состояний, рассчитанные методами B3LYP/6-31G(d,p) и B3LYP/6-31+G(d,p).

Система	ΔH^1 , ккал/моль		ΔG^2 , ккал/моль		ν_1^3 , см ⁻¹	
	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)
C ₂ H ₅ OH+HCO	0.00	0.00	0.00	0.00		
C ₂ H ₄ OH+CH ₂ O	13.53	12.48	12.99	11.89		
C ₂ H ₅ O+CH ₂ O	10.10	11.36	8.21	10.80		
[C ₂ H ₄ OH·CH ₂ O]	11.93	12.10	19.62	18.90		
[C ₂ H ₅ OH·CHO]	-2.05	-1.69	5.11	3.66		
[C ₂ H ₅ O·CH ₂ O]	7.22	9.89	15.12	17.94		
[C ₂ H ₅ OH·CHO]	-1.96	-1.74	4.45	3.64		
TS1	17.75	17.99	27.28	27.15	-1425.88	-1485.9
TS2	7.70	10.28	17.71	19.78	-876.96	-729.77

¹Относительные к C₂H₅OH+HCO величины энтальпий;

²Относительные к C₂H₅OH+HCO величины энергий Гиббса;

³Мнимые частоты, указывающие на наличие переходного состояния.

Анализ данных таблицы показывает, что, при отсутствии диффузных функций, метод B3LYP, в основном, недооценивает величину энтальпии экстремумов.

На основе полученных значений полной энергии, рассчитанных методом B3LYP/6-31+G(d,p), построена диаграмма (рис. 3) на которой представлены энергетические пути реакций 2 и 3.

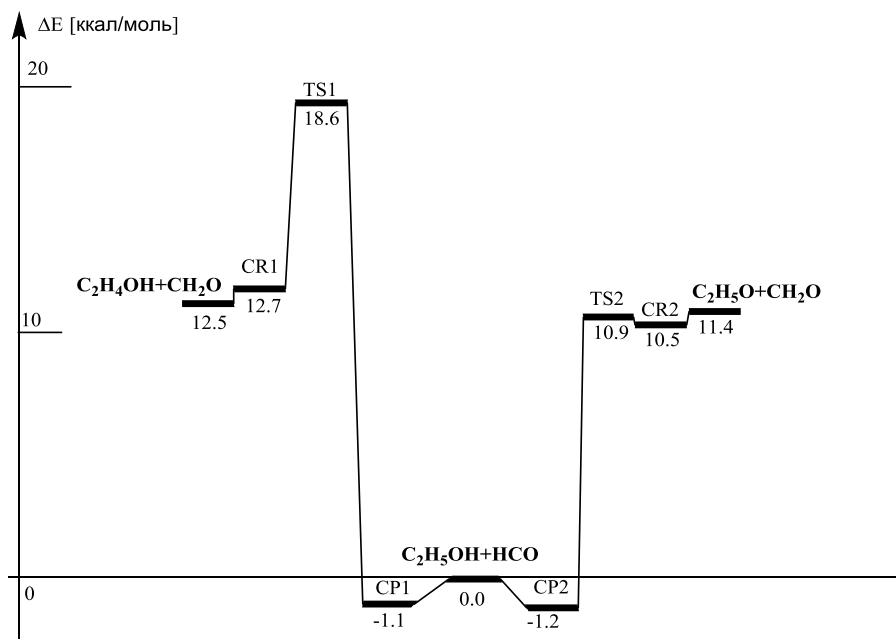


Рис. 3. Диаграмма полной энергии для системы, описывающая взаимодействия гидроксизетильного и этоксильного радикалов с формальдегидом, рассчитанная методом B3LYP/6-31+G(d,p) для $T=298,15\text{ K}$, $P=1\text{ атм}$. CR1 – $[C_2H_4OH \cdot CH_2O]$, CP1 – $[C_2H_5OH \cdot CHO]$, CR2 – $[C_2H_5O \cdot CH_2O]$ и CP2 – $[C_2H_5OH \cdot CHO]$ – пред- и пост-реакционные комплексы, соответствующие реагентам и продуктам реакций 2 и 3. Энергии показаны относительно энергии системы $C_2H_5OH + HCO$.

Как видно из рис. 3, реакция межмолекулярного переноса атома водорода от формальдегида к гидроксизетильному радикалу экзотермична на 12.5 ккал/моль, а реакция переноса водорода к этоксильному радикалу экзотермична на 11.4 ккал/моль, что указывает на возможность протекания обеих реакций. Следует отметить, что для реакций с переходом атомов H метод B3LYP иногда приводит к артефактному отрицательному значению для величин барьеров реакций [17]. Именно с этим связан тот факт, что предреакционное (CR2) и переходное (TS2) состояния реакции $C_2H_5O + CH_2O \rightarrow C_2H_5OH + HCO$ на диаграмме (рис. 3) расположены ниже исходных реагентов.

ВЫВОДЫ

Таким образом, квантово-химическое исследование сечений ППЭ системы $C_2H_5OH+HCO$, соответствующих реакциям $C_2H_4OH+CH_2O \rightarrow C_2H_5OH+HCO$ и $C_2H_5O+CH_2O \rightarrow C_2H_5OH+HCO$ и построение соответствующей диаграммы энергий позволяет заключить следующее:

Межмолекулярный перенос атома водорода от формальдегида к гидроксильному и этоксильному радикалам происходит через образование промежуточных состояний $[C_2H_4OH \cdot CH_2O]$ и $[C_2H_5O \cdot CH_2O]$. Показана также возможность образования постреакционных комплексов $[C_2H_5OH \cdot CHO]$ и $[C_2H_5OH \cdot CHO]$, распад которых может привести к образованию этанола и формильного радикала.

ԳԱԶԱՖԱԶ ԷԹԻԼԵՆԻ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ա. ԷՎԻՆՅԱՆ, Ա. Հ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրվել է հիդրօքսիէթիլ և էթօքսի ռադիկալների ֆորմալդեհիդի հետ փոխազդեցության ընթացքում էթանոլի առաջացման մեխանիզմը: $C_2H_5OH+HCO$ համակարգի պոտենցիալ էներգիայի մակերևույթի (ՊԷՄ) ուսումնասիրության համար կիրառվել է խտության ֆունկցիոնալի տեսության հիբրիդային B3LYP/6-31+G(d,p) մեթոդը: ՊԷՄ-ի վրա տեղայնացվել են էթանոլի առաջացման ռեակցիայի անցումային վիճակները, նախա- և հետռեակցիոն կոմպլեքսները: Հաշվարկվել են էթանոլի և ֆորմիլ ռադիկալի առաջացման ռեակցիաների էներգետիկ պարամետրերը: Ցույց է տրվել, որ հիդրօքսիէթիլ և էթօքսիլ ռադիկալները ֆորմալդեհիդի հետ փոխազդեցության ժամանակ էթանոլի առաջացման ռեակցիաների ջերմային էֆեկտները մոտավորապես հավասար են:

ON THE MECHANISM OF FORMATION OF ALCOHOLS DURING GAS-PHASE THERMAL OXIDATION OF ETHYLENE

M. A. EVINYAN, A. H. DAVTYAN, S. D. ARSENTEV

The mechanism of ethanol formation during the interaction of hydroxyethyl and ethoxy radicals with formaldehyde has been studied. The hybrid density functional theory method B3LYP/6-31+G(d,p) was used to study the potential energy surface of the $C_2H_5OH+HCO$ system on which, for the reaction of ethanol formation, transition states and structures corresponding to pre- and post-reaction complexes are localized. The energy parameters of the reactions for the formation of ethanol and formyl radical were calculated. It has been shown that the thermal effects of the reactions of ethanol formation during the interaction of hydroxyethyl and ethoxyl radicals with formaldehyde are approximately equal.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* - Многообразие кинетических проявлений цепных разветвленных реакций // Хим. физика, 2021, т. 40, № 4, с.18-27.
DOI: <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040105>
- [2] *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* - Влияние концентраций метана и этилена на состав продуктов их совместного окисления // Хим. физика, 2015. т. 34. №3. с.35-39.
DOI: <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030103>
- [3] *Паланкочева А.С., Беляев А.А., Арутюнов В.С.* "Окислительный крекинг пропана в проточном лабораторном реакторе" // Хим. физика. 2022. т. 41. № 6. С. 7-14.
DOI: 10.31857/S0207401X22060097
- [4] *Mantashyan A.A., Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentyev S.D.* - On the reactions of peroxy radicals in the slow combustion of methane and ethylene // Combust. and Flame., 1981, v. 43, p.p. 221-227. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90022-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90022-5)
- [5] *Поладян Е.А., Григорян Г.Л., Хачатрян Л.А., Манташян А.А.* - О механизме термического окисления пропана // Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 2, с. 304-309.
- [6] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д.* - Эпоксидирование этилена под воздействием продуктов реакции термического газофазного окисления н-бутана // Нефтехимия, 2020, т. 60, № 2, с. 206-213. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0028242120020057>
- [7] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* - Исследование механизма термического газофазного окисления этилена. Часть 1 // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 4, с. 898-902.
- [8] *Meagher J.F., Heicklen J.* - Reaction of HO with C₂H₄ // J. Phys. Chem., 1976, v.80, № 15, p.p.1645-1652.
- [9] *Becke, A.D.* - Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys., 1993, v. 98, p.p. 5648–5652.
- [10] *Lee C., Yang W., Parr R.G.* - Development of the Colle-Salvetti Correlation Energy Formula into a Functional of the Electron-Density // Phys. Rev. B., 1988, v. 37, p.p 785-789.
- [11] *Rassolov V.A., Ratner M.A., Pople J.A., Redfern P.C. and Curtiss L.A.* - 6-31G* Basis Set for Third-Row Atoms// J. Comp. Chem., 2001, v.22, p.p. 976-984. DOI: 10.1002/jcc.1058
- [12] *Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.R.* - Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F // J. Comp. Chem., 1983, v. 4, p.p. 294-301. DOI: 10.1002/jcc.540040303
- [13] Gaussian 16, Revision C.01 /Frisch M. J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J. V.; Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao, J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. // Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [14] GaussView, Version 6.1, Dennington, Roy; Keith, Todd A.; Millam, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [15] *Peng C., Ayala P.Y., Schlegel H B., Frisch M.J.* - Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states // J. Comp. Chem., 1996, v.17, p.p. 49-56.

- [16] *Peng C., Schlegel H.B.* - Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition states // Israel J. Chem., 1993, v. 33, p.p. 449-454.
- [17] *Давтян А.Г.* - Квантово-химическое исследование процессов последовательного присоединения атомов Н и О к этилену // Хим. ж. Арм., 2014. т. 67, № 2-3, с. 188-196.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ
БЕНТОНИТА-ДИАТОМИТА
ПО ОТНОШЕНИЮ К ЩЕЛОЧНЫМ МЕТАЛЛАМ

Մ.Տ. ԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Շ.Տ. ԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա.Տ. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ,
Լ.Ա. ՄԱՐԴԱՐՅԱՆ, Ա.Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

Երևանский государственный университет РА,
0025, г. Ереван, ул. А.Манукяна, 1
E-mail: gold@ysu.am

Поступило 28.09.2023

Проведены эксперименты по динамической сорбции некоторых щелочных металлов (калия, цезия, рубидия) с использованием сорбента на основе бентонита-диатомита. Гранулирование сорбента проводили при помощи фосфорной кислоты с целью повышения сопротивления потоку жидкости. Сорбционная ёмкость, определённая с использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха, составляет 1.2 мг/г, 0.14 мкг/г и 2.0 мкг/г для калия, цезия и рубидия соответственно. Скорость потока 3.0 мл/мин является оптимальной для контроля значения pH внутри хроматографической колонки.

Ключевые слова: сорбенты на основе глин, сорбция щелочных металлов, модели адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, Адсорбционная ёмкость.

1. Введение

Эффективность очистки сточных вод хроматографическими методом может достигать 80-95% в зависимости от химической природы сорбента, структуры и величины удельной поверхности. В последние годы уделяется большое внимание применению природным сорбентов и сорбентов на основе природных материалов для очистки и обеззараживания вод. Наиболее интересными и привлекательными в этом отношении являются волокнистые наполненные сорбенты, ферроцианиды переходных металлов и соединения титана. Они успешно применяются также для разделения радионуклидов [1-5]. Сорбционные

процессы представляют из себя доступную альтернативу другим методам, а вследствие возможности многократной регенерации путем обработки сильными кислотами, а также использования таких природных сорбентов, как апатиты, глины, другие силикатные системы, обладающие высокой пористостью и содержащие на поверхности функциональные группы, способные химически/физически удалять различные загрязнители из растворов [5, 7].

Для повышения эффективности разделения необходимо создание новых типов сорбентов с максимальной селективностью по отношению к целевым элементам.

Природные сорбенты широко используются вследствие их низкой стоимости. Это каолинит, монтмориллонит, лигнин, диатомитовая земля, цеолит, торф и др. Природные сорбенты в десятки раз дешевле искусственных. Глинистые материалы – неорганические сорбенты, которые наиболее часто применяются для очистки вод. Значительное число природных материалов (цеолиты, глины, клиноптилолит, морденит, туфы и т.д.) обладают вышеуказанными характерными преимуществами, что несвойственно неорганическим материалам и ионообменным смолам. Поэтому именно они наиболее изучены [8-11]. Избирательность является наибольшим вызовом для природных минералов. Предложено несколько способов увеличения селективности такого рода систем по отношению к Cs и Sr. Среди них наиболее распространённые – кислотная или щелочная обработка, термальная и гидротермальная обработка и механическая активация [12, 13].

Следует отметить, что существует ещё один вызов в процессе сорбции неорганических катионов, таких, как K^+ , Ca^{2+} и Cl^- , вызванный высокой склонностью к гидратации в водной среде [14, 15]. В противоположность к этим ионам менее склонные к гидратации катионы, такие, как Cs^+ характеризуются тенденцией к фиксации позиций на твёрдых поверхностях чаще и больше, чем гидратируемые ионы [15].

Целью настоящей статьи является изучение сорбции некоторых щелочных металлов сорбентами на основе бентонита-диатомита в динамическом режиме.

2. Материалы и методы

2.2. Приготовление и оценка сорбентов

2.2.1. Сорбент на основе диатомита-бентонита

Сорбент под кодом DB-12-HP на основе бентонита-диатомита. Основной материал – бентонит производства «The Ijevan Bentonite Company», диатомит – продукт «The Masis Diatomite Company», обе фирмы зарегистрированы в Армении. Код “DB” относится к системе бентонит-

диатомит. Была приготовлена бентонитовая суспензия 200 г/л объёмом 1 л, после чего её смешивали со 100 мл раствора ортофосфорной кислоты с концентрацией 10% (по объёму). Объёмное соотношение бентонитовой суспензии и H_3PO_4 было 10:1.

Смесь оставляли без перемешивания на одну ночь, после чего к упомянутой смеси добавляли 0.5 л суспензии диатомита (200 г/л).

Код «12Р» соответствует соотношению Бентонит : Диатомит = 2:1. Далее систему фильтровали и полученный жмых сушили при комнатной температуре затем нагревали при температуре 105 °С. Систему (измельчали) для получения однородной порошкообразной консистенции. «НР» означает последующую обработку ортофосфорной кислотой.

Для гранулирования порошка полученного сорбента DB-12P-HP использовали раствор ортофосфорной кислоты с концентрацией 5% объёмных. Гранулирование выполняли путём добавления раствора ортофосфорной кислоты (примерно 50 мл) в контейнер, содержащий порошкообразную систему DB-12P-HP в количестве не более 50 г. Гранулы получали путём встряхивания смеси при помощи вращательных движений до агрегирования системы. Влажные гранулы просеивали через сито от 3 до 4 мм. Полученные сорбенты высушивали при комнатной температуре с последующей термической обработкой при температуре 500 °С в течение 4 часов для повышения пористости материала и устойчивости в потоке жидкости.

2.2.2. Сорбционные свойства

Удельную поверхность сорбента DB-12P-HP измеряли методом БЭТ на порозиметре Gemini VI[®] (Micromeritics USA). Для полученного в работе образца она составила 209 м²/г.

2.3. Динамическая сорбция

Гранулы DB-12-HP помещали в колонку диаметром 1.5 см объёмом 50 мл. Масса сорбента в колонке 24 г насыпная плотность сорбента DB-12-HP 0.54 г/мл. Активация сорбента в первом эксперименте по сорбции была проведена раствором соляной кислоты объёмом 1 л (7.5% объёмных). Колонка затем была промыта деионизированной водой для удаления остатков кислоты. В последствии изучаемый образец пропускали через колонку со скоростью 3 мл/мин (самотёком). В течение всего эксперимента температура была 20 °С. Выходящий из колонки раствор собирают и определяют концентрацию катионов металла.

После насыщения колонки проводится регенерация при помощи раствора соляной кислоты с концентрацией 7.5% объёмных. При этом отбирают образцы растворов для определения количества кислоты, необходимой для “очистки” сорбента. По окончании регенерации колонку промывают деионизированной водой, доводят значения pH до 4.0.

2.4. Аналитические методики

Были использованы аналитические методики применяемые в стандартных методах контроля и очистки природных и сточных [16]. Значения pH промывных вод измерялись при помощи прибора Thermo Orion pH-meter Model Dual Star (USA).

Содержание исследуемых элементов определяли методом индуктивно-связанной плазмы (ICP), масс-спектрометрии (MS).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оценка данных

Равновесное количество адсорбированного элемента рассчитывают по уравнению 1

$$q = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Где q это количество иона металла адсорбированного в условиях насыщения единичной массой сорбента ($мг/г$); c_0 – исходная концентрация определяемого аналита в растворе ($мг/л$); c – остаточная концентрация аналита ($мг/л$) в растворе после контакта с сорбентом ($мг/л$); V – объем исследуемого образца раствора ($л$), m – масса сухого сорбента ($г$).

Для получения экспериментальных изотерм адсорбции были использованы обе модели Ленгмюра и Фрейндлиха [15].

В то же время модель Фрейндлиха была выбрана для определения сродства ионов щелочных металлов к сорбентам согласно уравнению 2

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{q_0 \cdot K_L} + \frac{c}{q_0} \quad (2)$$

Где K_L – константа, полученная из значений энергии сорбции/десорбции ($л/мг$), а q_0 – максимальная сорбция в равновесных условиях или при насыщении поверхности сорбента ($мг/г$) [17]. Кривая зависимости c/q от c позволяет определить эти константы

$$\log(q) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(c) \quad (3)$$

где K_F – константа Фрейндлиха и является мерой сорбционной ёмкости; n – константа которая описывает сродство катионов щелочного металла по отношению к поверхности данного сорбента. K_F и n рассчитываются из линейных зависимостей $\log(q)$ от $\log(c)$ [17].

На приведенных ниже рис. 1-3 представлены кривые, характеризующие сорбционную емкость полученного сорбента. Из рисунков следует, что кривые Ленгмюра и Фрейндлиха хорошо характеризуют экспериментальные изотермы сорбции, что делает возможным ис-

пользование данных моделей для оценки сорбционной емкости сорбента по указанным металлам. Модель Ленгмюра более адекватно характеризует экспериментальные данные, поэтому именно она была использована нами для оценки сорбционной емкости сорбента.

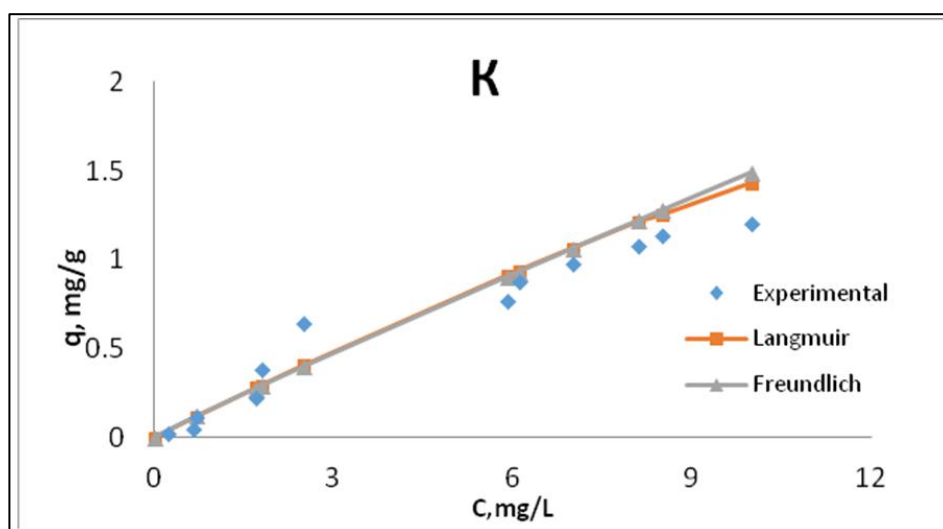


Рис. 1. Сорбционная емкость сорбента на основе диатомита и бентонита по K^+ , рассчитанная согласно моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

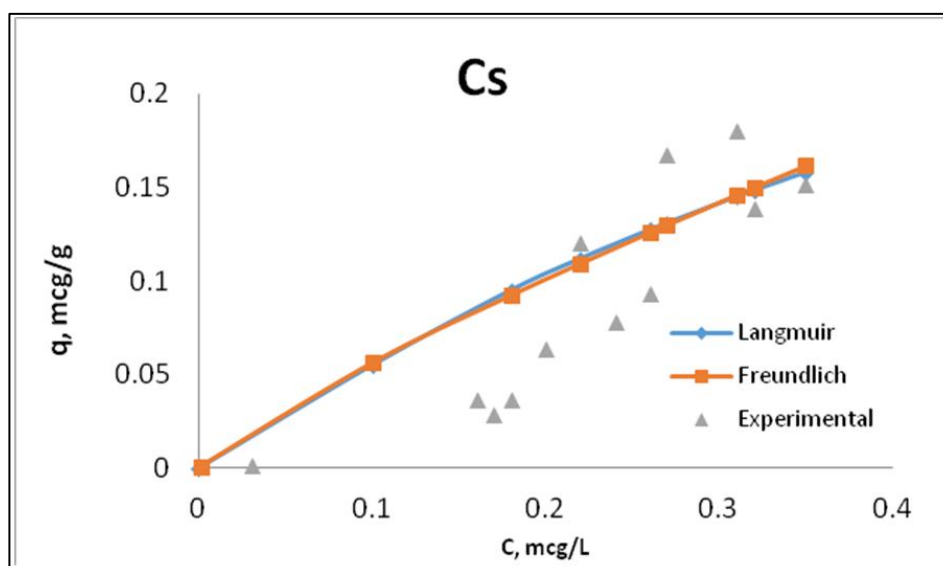


Рис. 2. Сорбционная емкость сорбента на основе диатомита и бентонита по Cs^+ , рассчитанная согласно моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

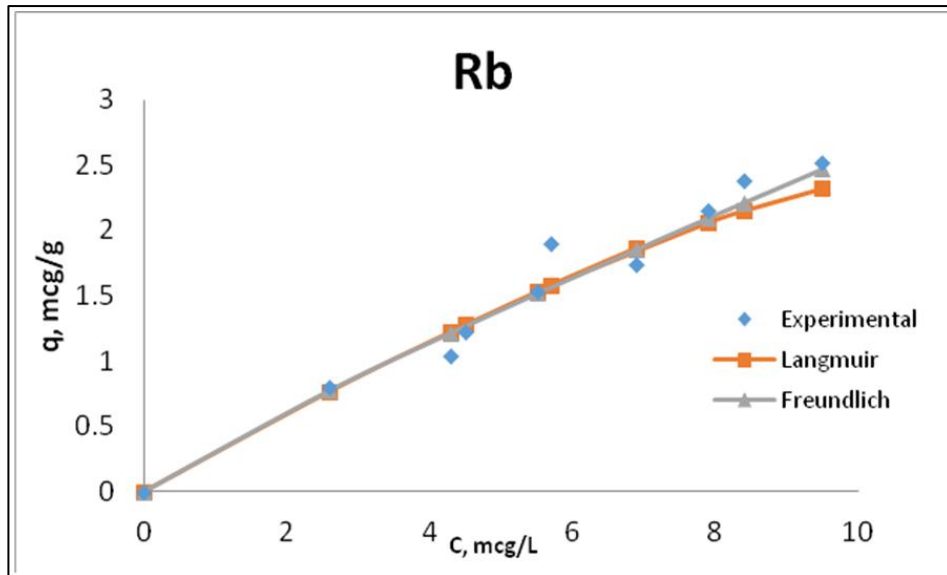


Рис. 3. Сорбционная емкость сорбента на основе диатомита и бентонита по Rb^+ , рассчитанная согласно моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

ВЫВОДЫ

С использованием моделей Ленгмюра и Фрейндлиха построены изотермы на основе полученных экспериментальных данных. Из изотермы Ленгмюра оценена сорбционная емкость сорбента на основе диатомита и бентонита по K^+ , Cs^+ и Rb^+ (соответственно 1.2 мг/г, 0.14 мг/г и 2 мг/г). Подход Ленгмюра использован нами для установления максимальной сорбционной ёмкости сорбента при соответствующей удельной поверхности.

ԲԵՆՏՈՆԻՏԻ-ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ՀԻՄՔՈՎ ՍՈՐԲԵՆՏԻ ԿՈՂՄԻՑ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՍՈՐԲՄԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ.Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ս.Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ա.Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ,
Լ.Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Հ.Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Կատարվել են որոշ արկալիական մետաղների (կալիումի, ցեզիումի, ռուբիդիումի) դինամիկ սորբման ուսումնասիրման փորձեր՝ կիրառելով բենտոնիտ-դիատոմիտի հիմքով սորբենտ: Հեղուկի հոսքին սորբենտի դիմադրությունը բարձրացնելու համար հատիկավորումն իրականացվել է ֆոսֆորական թթվով: Լենգմյուրի և Ֆրեյնդլիխի մոդելների միջոցով որոշված սորբումային տարողությունը կազմում է 1.2 մգ/գ,

0.14 մկգ/գ, 2.0 մկգ/գ համապատասխանաբար կալիումի, ցեզիումի, ռուբիդիումի համար:

Հեղուկի 3.0 մլ/մին հոսքի արագությունն օպտիմալ է աչտարակի ներսում pH-ի արժեքների կարգավորման համար:

ALKALINE METALS' SORPTION PROPERTIES OF A BENTONITE-BASED SORBENT

M.S. HAYRAPETYAN, S.S. HAYRAPETYAN, A.S. ARAKELYAN,

L.A. MARGARYAN, H.G. KHACHATRYAN

Yerevan State University RA
0025, Yerevan, 1 Manukyan str.
E-mail: Gold@yse.am

A dynamic sorption experiments have been performed for sorption of some alkaline metals (potassium, cesium and rubidium) with a diatomite-bentonite based sorbent. Granulation of the sorbent was carried out with phosphoric acid for improving its flow resistance with both laboratory and pilot scales considered. A sorption capacity of 1.2 mg/g, 0.14 mcg/g, and 2.0 mcg/g for potassium, cesium, and rubidium respectively by means of Langmuir and Freundlich isotherm models. The flow rates of 3 mL min⁻¹ were effective process parameters for controlling the pH inside of the columns.

REFERENCES

- [1] Molochnikova N.P., Tananaev I.G., Myasoedova G.V., Myasoedov B.F. - Sorption recovery of radionuclides from alkaline solutions using fibrous 'filled' sorbents // *Radiochemistry*, 2007, v. 49, №1, p.p. 64-66
- [2] Zakaria E.S., Ali I. M., Aly H. F., Fuel N., Dep T. - Adsorption Behaviour of 134Cs and 22Na Ions on Tin and Titanium Ferrocyanides // 2004, p.p. 237-244.
- [3] Duff M.C., Hunter D.B., Hobbs D.T., S. D. Fink S.D., Dai Z., Bradley J.P. - Mechanisms of strontium and uranium removal from high-level radioactive waste simulant solution by the sorbent monosodium titanate // *Environ. Sci. Technol.*, 2004, v.38, № 19, p.p. 5201-5207.
- [4] Gürboğa G., Tel H. - Preparation of TiO₂-SiO₂ mixed gel spheres for strontium adsorption // *J. Hazard. Mater.*, 2005, v.120, №1-3, p.p. 135-142.
- [5] Lahiri S., Roy K., Bhattacharya S., Maji S., Basu S. - Separation of 134Cs and 152Eu using inorganic ion exchangers, zirconium vanadate and ceric vanadate // *Appl. Radiat. Isot.*, 2005, v. 63, №3, p.p. 293-297.
- [6] Popa K. - Sorption of uranium on lead hydroxyapatite // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2013, v. 298, № 3, p.p. 1527-1532.
- [7] Khalili F.I., Salameh N.H., Shaybe M.M. - Sorption of Uranium (VI) and Thorium (IV) by Jordanian Bentonite // Hindawi Publishing Corporation, *J Chem*, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/586136>

- [8] Bilgin B., Atun G., Keçeli G. - Adsorption of strontium on illite // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2001, v. 250, № 2, p.p. 323-328.
- [9] Tsai S.C., Ouyang S., Hsu C.N. - Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite // *Appl. Radiat. Isot.*, 2001, v. 54, № 2, p.p. 209-215.
- [10] Atun G. Kilislioglu A. - Adsorption behavior of cesium on montmorillonite-type clay in the presence of potassium ions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2003, v. 258, № 3, p.p. 605-611.
- [11] Stout S.A., Cho Y., Komarneni S. - Uptake of cesium and strontium cations by potassium-depleted phlogopite // *Appl. Clay Sci.*, 2006, v. 31, № 3-4, p.p. 306-313.
- [12] Papachristodoulou C.A., Assimakopoulos P.A., Gangas N.H.J. - Strontium Adsorption Properties of an Aluminum-Pillared Montmorillonite Carrying Carboxylate // *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, v. 245, p.p. 32-39. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7988>
- [13] Sivaiah M.V., Kumar S. S., Venkatesan K. A., Sasidhar P., Krishna R. M., Murthy G. S. - Sorption of Strontium on Zirconia Modified Vermiculite // *J. Nucl. Radiochem. Sci.*, 2004, v. 5, № 2, p.p. 33-36.
- [14] El Aamrani F.Z., Duro L., De Pablo J., Bruno J. - Experimental study and modeling of the sorption of uranium(VI) onto olivine-rock // *Appl. Geochemistry*, 2002, v.17, № 4, p.p. 399-408.
- [15] Bratby J. - Colloids and interfaces,” in *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, 2nd ed. // Ed. IWA Publishing, London, UK., 2006, p.p. 14-17.
- [16] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd ed. // American Water Works Association, Clearway Logistics, 2012.
- [17] Bulgariu L., Răţoi M., Bulgariu D., Macoveanu M. - Equilibrium study of Pb(II) and Hg(II) sorption from aqueous solutions by moss peat // *Environ. Eng. Manag. J.*, 2008, v.7, № 5, p.p. 511-516.

**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, № 4, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.4-338

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД
ЦЕНТРАЛЬНОЙ АРМЕНИИ**

Р.А.ПАШАЯН, ДЖ. К. КАРАПЕТЯН, К.Г.ТОВМАСЯН

Институт геофизики и инженерной сейсмологии им. А. Назарова
НАН РА, Ереван, ул. М.Баграмяна 24
E-mail: romellapashayan@sci.am

Поступило 06.10.2023

В статье приведены результаты гидрохимического мониторинга минеральных вод Центральной Армении. Проведен общий химический анализ состава вод и составлена формула воды. В результате проведенных работ выявлено изменение химического состава минеральных вод в связи с сейсмической активностью региона. В частности, отмечено влияние произошедших землетрясений на изменение величины минерализации и других химических компонентов состава приведенных источников минеральных вод. Приуроченность источников минеральных вод к глубинным тектоническим разломам позволяет наблюдать за тектоническими напряжениями, приводящими к местным и удаленным землетрясениям. Деформация, развивающаяся в верхних частях земной коры, оказывает влияние на уровень и химический состав подземных вод. Развитие гидрогеохимических методов исследования этих процессов позволяет изучить напряженно-деформированное состояние земной коры региона и дать оценку современным геодинамическим процессам в пределах тектонически активных участков земной коры Армении.

Ключевые слова: химия, формула, землетрясение, минерализация, мониторинг, земная кора, месторождения, гидрогеохимия.

Мониторинг гидрогеохимических наблюдений минеральных вод.

По химическому составу минеральные воды относятся к гидрокарбонатным, гидрокарбонатно-хлоридным, натриевым и хлоридно-натриевым. Формирование минеральных вод происходят в самых разнообразных геологических условиях. Характерной особенностью минеральных вод Армении является большое содержание углекислого газа,

а для вод зон разломов глубинного заложения преобладает в химическом составе гидрокарбонат натрия. О влиянии землетрясений на режим минеральных вод было известно давно. В гидрогеологической литературе более специально это отмечено И.Г.Киссиным [1]. Гидрогеологами В.А. Арбузовым, и др. [2] также отмечалось влияние землетрясений на режим минеральных вод курорта Арзни за период 1968-1976 гг. В результате исследований ими выявлено изменение минерализации подземных вод курорта Арзни под влиянием сейсмических толчков. В частности отмечено резкое повышение минерализации вод курорта Арзни после Чалдыранского землетрясения: 24.11.76 г. Влияние Спитакского землетрясения: 07.12.88 г. на месторождения минеральных вод Армении отражено в работе В.И. Игумнова, З.Г. Степаняна [3].

Мониторинговые наблюдения проводились и продолжают проводиться за источниками минеральных вод Центральной Армении. Длительные геохимические наблюдения, проводимые за минеральными водами, позволили выделить, что наиболее информативными компонентами химического состава вод являются: минерализация, кремневая кислота (H_4SiO_4), хлорид (Cl^-), бикарбонат (SO_4^{2-}), магний (Mg^{2+}), а из газового состава- углекислый газ (CO_2). Выделенные компоненты макрокомпонентного состава вод при геодинамических процессах, происходящих в земной коре, испытывают колебания, превосходящие величин фоновых колебаний. Задачей мониторинговых наблюдений является выявление аномальных изменений компонентов химического состава вод с изменением напряженно-деформированного состояния земной коры региона и сопоставление их с сейсмической активностью. В работе используется метод гидрогеохимического мониторинга, который способствует выявлению среднесрочных предвестников по аномальным явлениям: изменяется величина деформации земной коры, химический состав и температура подземных вод.

Гидрогеохимический мониторинг вод Центральной Армении включает наблюдения за режимом вод минеральных источников: Веди, Суренован, Бжни и Арзни (рис.1).

Режимные наблюдения включают взятие проб с каждого минерального источника по графику выполнения полевых работ, далее в химической лаборатории проводится общий макрокомпонентный анализ воды. По численным значениям содержания катионов и ионов составлена формула воды каждого источника: таблица1[4].

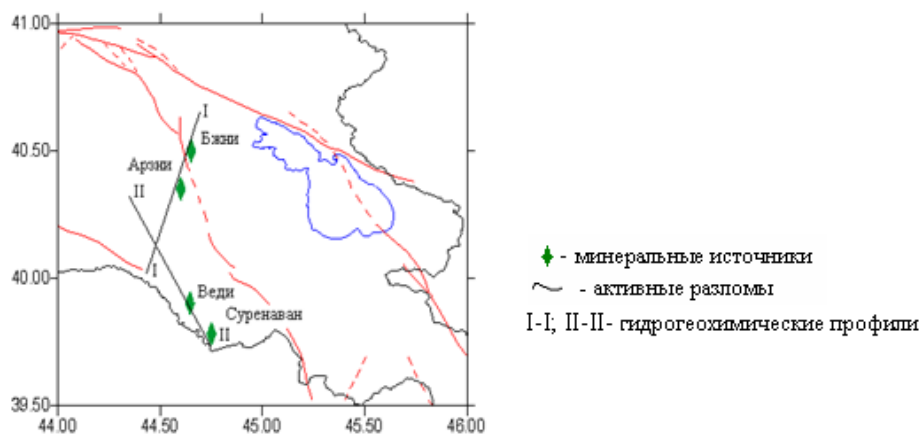


Рис.1 Схема расположения минеральных источников на территории центральной Армении

Таблица 1

Приводятся, составленные формулы и наименования минеральных вод Центральной Армении.

Минеральные воды	Формулы вод	Наименования воды
Бжни	$\text{CO}_2 1.2 \text{ M} 4.5 \frac{\text{HCO}_3 71 \text{CL} 23 \text{SO}_4 6}{\text{Na} 71 \text{Ca} 15 \text{Mg} 10} \text{pH} 6.7 \text{T} 21$	Гидрокарбонатно-хлоридно-натриевая вода:
Арзни	$\text{CO}_2 1.3 \text{ M} 5.9 \frac{\text{Cl} 67 \text{HCO}_3 26 \text{SO}_4 7}{\text{Na} 73 \text{Mg} 14 \text{Ca} 10} \text{pH} 6.8 \text{T} 19$	Хлоридно-гидрокарбонатно-натриевая
Веди	$\text{CO}_2 1.0 \text{ M} 3.7 \frac{\text{HCO}_3 79 \text{SO}_4 15 \text{CL} 6}{\text{Ca} 43 \text{Na} 33 \text{Mg} 22} \text{pH} 6.7 \text{T} 22$	Вода гидрокарбонатная кальциево-магниевая
Суренаван	$\text{CO}_2 0.35 \text{ M} 4.0 \frac{\text{HCO}_3 46 \text{SO}_4 30 \text{CL} 23}{\text{Mg} 50 (\text{Na} + \text{K}) 39 \text{Ca} 10} \text{pH} 7.0 \text{T} 22$	Пластовые воды гидрокарбонатно-сульфатного магниево-натриевого состава

Исходя из мест расположения минеральных источников, можно выделить два гидрогеохимических профиля: I-I и II-II (рис.2) [5]. Как видно, из графика рис. 2а воды гидрогеохимического профиля I-I, ха-

рактируются повышенным значением иона- HCO_3^- , и понижением значения катиона- Mg^{2+} наблюдается в конце профиля.

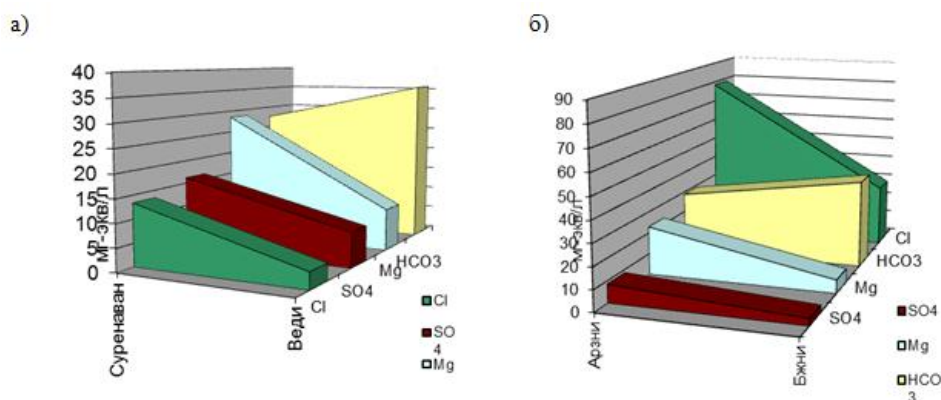


Рис.2 а,б .Изменение химических элементов: Cl , SO_4 , Mg , HCO_3 по профилям:

На графике рис. 2б, содержание Cl и HCO_3 в водах профилей II-II повышено, и лишь к концу профиля наблюдается небольшое повышение значения HCO_3 и снижение значения Cl . Полученные графики отражают изменение гидрогеохимических элементов вдоль профилей за период мониторинговых наблюдений.

Таблица 2

Координаты и параметры, произошедших землетрясений.

Дата зем-ний	Координаты зем-ний		Магни-туда, M	Эпиц.расст Δ , км	Пункты набл.
	φ^0	λ^0			
12.03.07	40,05	44,57	2,7	36	Суренаван
11.04.07	40,22	44,37	2,6	34	----“----
10.06.07	39,85	45,05	2,6	34	----“----
18.04.08	44,07	44,8	3,3	33	----“----
12.03.07	40,05	44,57	2,7	36	Веди
11.04.07	40,22	44,37	2,6	51	----“----
10.06.07	39,85	45,05	2,6	37	----“----
18.04.08	44,07	44,8	3,3	17	----“----

На рис.3 приводится график изменения величины общей минерализации вод источников: Суренаван и Веди, по которому видно, что вариации величины минерализации по источнику: Суренаван имеют амплитуду колебания выше, чем в источнике: Веди, и зависит это от магнитуды и эпицентрального расстояния, произошедшего землетрясения (табл.2) [5].

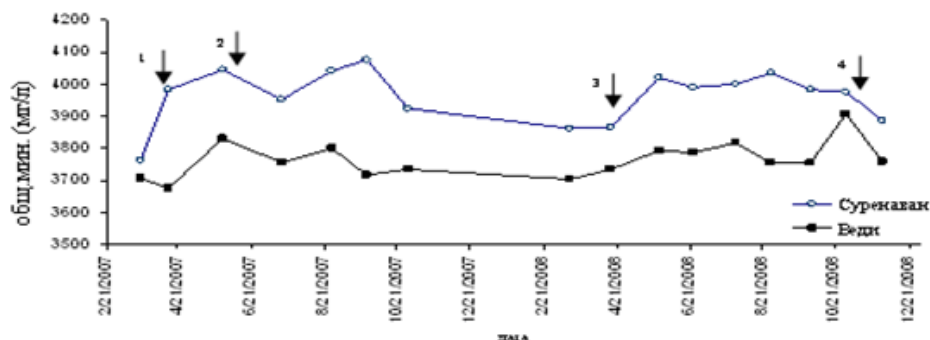


Рис.3 График изменения общей минерализации по минеральным источникам Суренаван и Веди – землетрясения (табл.2).

Как видно из графика изменение общей минерализацией с наибольшей амплитудой происходило в воде минерального источника Суренаван, по кривой изменения общей минерализации воды источника Веди амплитуда колебания намного ниже. Для анализа взаимосвязи геохимических прогнозных сигналов с эпицентрального расстоянием от пункта наблюдений и сейсмическим событием, рассмотрено землетрясение с $M=3.0$, произошедшее 12.04.07, в 6 км от с. Паракара (Армения), которое привело к следующим изменениям по воде источника Суренован: помутнение воды в скважине, поднятие уровня воды, снижение температуры на 4° , резкое снижение CO_2 ; по источнику Веди: повышением температуры воды на 5° , повышением дебита воды источника и сильного налета железа на травертине. График (рис.4) наглядно показывает корреляционную связь между общей минерализацией и углекислым газом воды источника Суренаван. Коэффициент корреляции между общей минерализацией и углекислым газом по минеральному источнику Суренован : $R_1=0.6..$

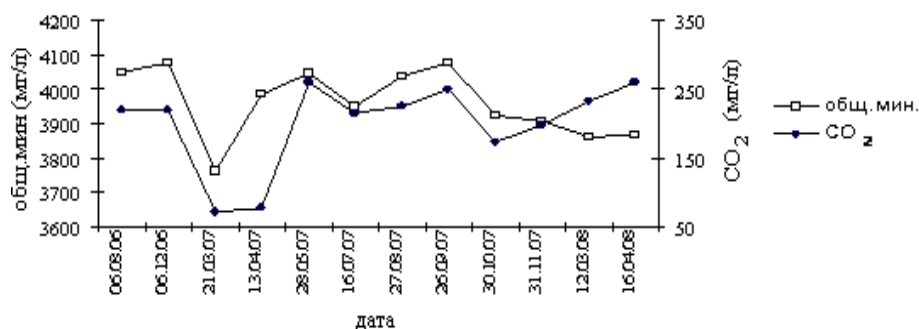


Рис.4. График изменения минерализации и CO₂ по воде ист. Суренаван.

Нарушение корреляционной связи в конце графика, возможно, связано с землетрясением, произошедшим в с. Гарни: 18.04.0 с $M=3.3$.

Наибольшие амплитуды колебаний вод источников соответствуют величинам $3.0 > M < 4.0$ местных землетрясений. Хотелось бы отметить, что здесь тот фактор, что чем ближе наблюдательный пункт от очага землетрясения не срабатывает, объяснение этому, возможно, исходит от тензочувствительности мест расположения минеральных источников.

Исследованы содержания CO₂, Mg, Cl в водах минеральных источников Центральной Армении. Выявлен сезонный ход общей минерализации источника Суренаван по ряду наблюдаемых лет, также отмечен тренд на понижение по годовому ходу общей минерализации вод минерального месторождения Бжни. На графике вариаций содержания химических элементов Mg и Cl во времени для вод Арзни нанесены землетрясения, произошедшие за период наблюдений (рис.6). Как видно из рисунка, изменение содержания этих элементов происходит синхронно, приблизительно с равной амплитудой колебания.



Рис. 5. Вариации содержания химических элементов (Mg, Cl) в воде минерального источника Арзни ↓ -землетрясения: 18.06.09, $M=4,1$; 17.01.10, $M=3,2$; 14.10.11, $M=3,6$.

Вариации содержания химических элементов на фоне тренда (повышение, понижение) указывают на деформационные процессы (сжатие, растяжение), имевшие место в местах выхода минеральных вод в связи с геодинамическими процессами в земной коре исследуемого региона. В приведенном случае можно предположить, что в водовмещающих породах месторождения Арзни происходит процесс сжатия, что указывает на повышенную активность тектонических движений Ереван-Ордубатского блока, куда входят месторождения вод Арзни и Бжни [5]. Месторождения минеральных вод Веди и Суренаван расположены в Цахкунк-Зангезурской тектонической зоне, которая характеризуется за время наблюдений более стабильной геодинамикой.

За исследуемый период геохимический мониторинг центральной Армении включает данные по режимным наблюдениям вод минеральных источников, предварительно можно сказать, что химический состав вод подвержен влиянию сейсмических событий, имеющих место на территории Армении

Методы обработки и полученные результаты.

Обработка временных рядов химических компонентов минеральных вод состояла из учета сезонных изменений, корреляционного анализа, исключения тренда и сопоставления с сейсмичностью региона. С целью повышения корреляции полученных данных с сейсмичностью в работе рассмотрена методика выборки сейсмических событий из каталога для различных наблюдательных скважин с учетом деформаций в окрестностях эпицентра готовящегося землетрясения [6]. Определялась взаимосвязь параметров химического состава вод с теми сейсмическими событиями, эпицентральные расстояния и объемная деформация которых определялись по формуле И.П. Добровольского:

$$\varepsilon = \left(\frac{d}{10^{0.413M-2.66}} - 1 \right)^{-3},$$

где ε – деформация, d – эпицентральное расстояние, M – магнитуда землетрясения.

Основное количество предполагаемых гидрогеохимических эффектов регистрируется в зоне, совпадающей по своему размеру с зоной распространения деформаций. Радиус зоны проявления определялся по формуле $R = 10^{0.43M}$ (км) [6].

Таблица 3.

**Параметры землетрясений и величины деформации земной коры,
которые могут влиять на изменение химического состава
минеральных вод.**

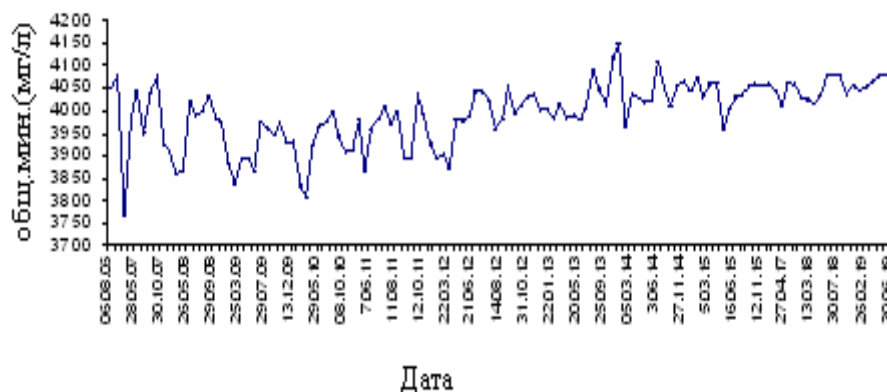
Дата (м.ч.г) Землетря- сения	Координаты землетрясения		Магнитуда <i>M</i>	Энергет. класс <i>K</i>	Минеральн. источник	Эпцент. расст. <i>d</i> , км	Деформация, ϵ	Зона проявления предвестников <i>R</i>
	Широта	Долгота						
10.14.2011	40.27	44.77	3.6	10.48	Бжни	29	1.27E-08	36.2
10.14.2011	40.27	44.77	3.6	10.48	Арзни	21	3.33E-08	36.2
10.14.2011	40.30	44.66	3.6	10.48	Арзни	9	4.64E-07	36.2
10.14.2011	40.30	44.66	3.6	10.48	Бжни	22	2.75E-08	36.2
10.19.2011	40.02	44.48	3.4	10.12	Веди	30	6.66E-09	29.7
12.28.2011	39.92	44.57	3.1	9.58	Суренаван	26	4.48E-09	22.0
12.28.2011	39.92	44.57	3.1	9.58	Веди	18	1.29E-08	22.0
02.13.2012	40	44.73	2.3	8.14	Веди	8	1.58E-08	9.9
03.17.2012	39.77	44.82	2.6	8.68	Суренаван	8	3.61E-08	13.4

В таблице 3 приводятся параметры землетрясений, действия которых отражены на изменениях химического состава вод минеральных источников. При этом имелось в виду, что в процессе подготовки землетрясений могут быть выявлены эффекты в том случае, если расчетная деформация имеет величину не менее 10^{-8} , т.е. превышает величину земно-приливной деформации. В некоторых случаях рассматривается возможная высокая тензочувствительность места расположения скважины, где следует учитывать деформации порядка 10^{-9} и более.

В статистической обработке данных непрерывных рядов углекислого газа и минерализации на геохимических пунктах применялся

метод, основанный на оценке изменчивости дисперсии во временных интервалах [7], на примере вод минерального источника-Суренаван (рис, 7 а,б).

а)



б)

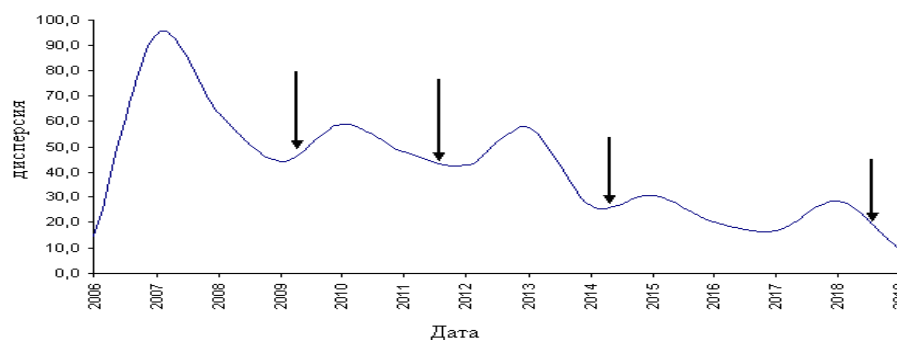


Рис.6а,б: а) Изменение минерализации воды скважины Суренаван,
б) изменение величины дисперсии.

Как видно, из предыдущего рисунка, землетрясение происходит на спаде величины дисперсии после соответствующего его повышения, и имеют бухтообразную форму.

Для сопоставления изменения минерализации с сейсмичностью на приведенной кривой дисперсии, стрелками показаны землетрясения (рис.6б)

Как видно из таблицы 3, эпицентры землетрясений находились на расстоянии от 8 км до 29 км, а напряженное состояние земной коры в окрестностях геохимического пункта -“Суренаван” оценивалось величиной объемной деформации - 10^{-9} .

За исследуемый период составлена карта гидрогеодеформационного поля земной коры Центральной Армении (рис.7), которая отражает геодинамические движения земной коры в виде локальных напряженных точек (сжатия и растяжения) [8]. Карта составлена по данным параметров сейсмических событий (φ , λ ; магнитуда и эпицентральное расстояние) и координатами пунктов наблюдений произошедших за исследуемый период (таблица 3). Из приведенной карты видно, что на ЮЗ-ой границе Армении наблюдается деформация (сжатие) вокруг источников минеральных вод: Суренаван и Веди расположенных в Араратском районе Армении. Возможно, это отражение активности геодинамических движений по глубинному Ереванскому разлому.

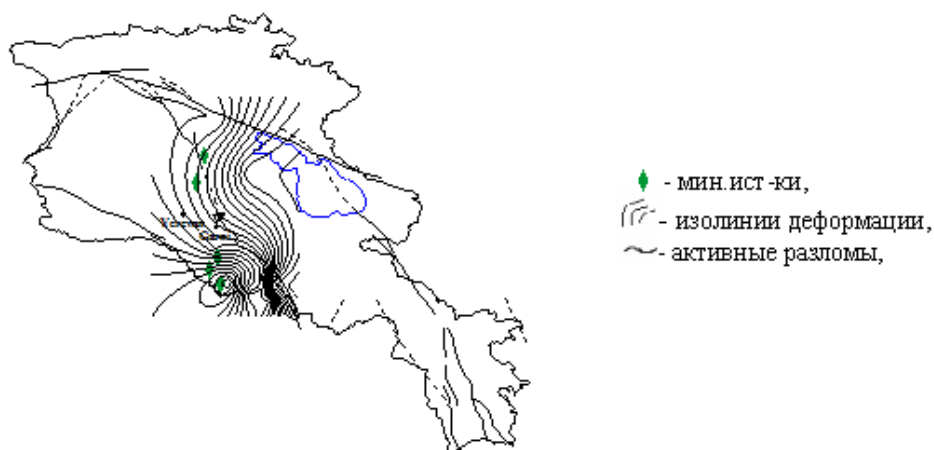


Рис.7.Карта напряженно-деформированного состояния Центральной Армении

Деформация (растяжение) на карте отражается в местах выхода минеральных вод: Арзни и Бжни. Сейсмическим событиям предшествуют геохимические аномалии в составе подземных вод, отличимые относительно фоновых значений в процентном отношении.

ВЫВОДЫ

Наиболее четко геохимические аномалии проявляются в макрокомпонентном составе минеральных вод и растворенный в воде газ: CO_2 . Сейсмическим событиям предшествуют геохимические аномалии компонентов состава вод, отличимые относительно фоновых значений в процентном отношении.

Длительные и устойчивые во времени вариации общей минерализации минеральных вод, вероятно, отражают условия геодинамичес-

кого развития региона, а также могут быть использованы для долгосрочного прогнозов периодов усиления и ослабления сейсмичности.

Полученные результаты обработки данных по изменению химических компонентов состава вод минеральных источников показали корреляционную связь между мониторинговыми наблюдениями и сейсмическими событиями

Изменение химического состава и формирование гидрогеохимических эффектов землетрясений объясняется изменением напряженно-деформированного состояния среды при подготовке землетрясений .

Расширение пунктов наблюдений позволит повысить информативность получаемых данных и результативность метода гидрогеохимического мониторинга.

ԿԵՆՏՐՈՆԱԿԱՆ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՔԱՅԻՆ ՋՐԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱԶՄԸ

Ռ.Ա. ՓԱՇԱՅԱՆ, Զ.Կ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ք.Գ.ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ

Հոդվածում ներկայացված են Կենտրոնական Հայաստանի հանքային ջրերի հիդրոքիմիական մոնիթորինգի արդյունքները: Կատարվել է ջրի բաղադրության ընդհանուր քիմիական անալիզ և կազմվել է ջրի բանաձևը: Կատարված աշխատանքների արդյունքում մարզի սեյսմիկ ակտիվության հետ կապված բացահայտվել է հանքային ջրերի քիմիական կազմի փոփոխություն: Մասնավորապես նշվել է երկրաշարժերի ազդեցությունը հանքային ջրերի տվյալ աղբյուրների հանքայնացման և բաղադրության այլ քիմիական մակրոկոմպոնենտների արժեքի փոփոխության վրա: Հանքային ջրերի աղբյուրների տեղակայումը մինչև խոր տեկտոնական խզվածքները հնարավորություն է տալիս դիտարկելու տեկտոնական լարումները, որոնք հանգեցնում են տեղական և հեռավոր երկրաշարժերի: Երկրակեղևի վերին հատվածներում զարգացող դեֆորմացիան ազդում է ստորերկրյա ջրերի մակարդակի և քիմիական կազմի վրա: Այս պրոցեսների ուսումնասիրության հիդրոերկրաքիմիական մեթոդների մշակումը հնարավորություն է տալիս ուսումնասիրելու երկրակեղևի լարված-դեֆորմացիոն վիճակը տարածաշրջանում և զնահատելու ժամանակակից դեոդինամիկական գործընթացները Հայաստանի երկրակեղևի տեկտոնիկորեն ակտիվ տարածքներում:

CHEMICAL COMPOSITION OF MINERAL WATERS OF CENTRAL ARMENIA

R.A.PASHAYAN, J. K. KARAPETYAN, K.G.TOVMASYAN

Institute of Geophysics and Engineering Seismology named after. A. Nazarova
NAN RA, Yerevan, st. M.Bagramyan 24
E-mail: romellapashayan@sci.am

The article presents the results of hydrochemical monitoring of mineral waters in Central Armenia. A general chemical analysis of the water composition was carried out and the water formula was compiled. As a result of the work carried out, a change in the

chemical composition of mineral waters was revealed in connection with the seismic activity of the region. In particular, the influence of the earthquakes on the change in the value of mineralization and other chemical components of the composition of the given sources of mineral waters was noted. The location of mineral water sources to deep tectonic faults makes it possible to observe tectonic stresses leading to local and distant earthquakes. Deformation developing in the upper parts of the earth's crust affects the level and chemical composition of groundwater. The development of hydrogeochemical methods for studying these processes makes it possible to study the stress-strain state of the earth's crust in the region and assess modern geodynamic processes within the tectonically active areas of the earth's crust in Armenia.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Киссин И.Г.* - Землетрясения и подземные воды. М.Наука,1982, с. 172.
- [2] *Арбузов В.А., Барри И.Л., Казарян С.В.* - О влиянии землетрясений на режим месторождений углекислых минеральных вод горно-складчатых областей // Труды ЦНИИ курортологии и физиотерапии, М., 1979, вып. 39, с.101-111.
- [3] *Игумнов В.А, Степанян З.Г.* - Некоторые гидро-химические аспекты Спитакского землетрясения //Изв. Ан. Армении, Науки о Земле, 1989, т.42. №3, с. 24-33.
- [4] *Самарина В.С.* Гидрогеохимия. Изд. Ленинград, 1977, с. 357.
- [5] *Пашиян Р.А.* Гидрогеохимия Араратского геодинамического сейсмополигона. Изв. НАН РА, Науки о Земле, 2008, N3, с. 32-38,
- [6] *Добровольский И.Г., Зубков С.И., Мячкин В.И.* - Об оценке размеров зоны проявления предвестников землетрясений, Всб.: Моделирование предвестников землетрясений //М. Наука, 1980, с. 7-43.
- [7] *Барсуков В.Л., Беляев А.А.* - Геохимические методы прогноза землетрясений М. Наука,1992, с. 213.
- [8] *Пашиян Р.А., Саргсян А.З.* - Гидрогеодеформационная характеристика земной коры территории Армении // Изв. НАН РА, Науки о Земле, 2006, т.L1X, N3, с. 30-35.

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.4-350

FUNCTIONAL SUPRAMOLECULAR SYSTEMS BASED ON
AMPHIPHILIC (THIA)CALIX[4]ARENES DERIVATIVES

V.A. BURILOV¹, M. MAILYAN², S.E. SOLOVIEVA², I.S. ANTIPIN^{1,2*}

¹ Kazan Federal University, Kazan, Russia

² A.E.Arbusov Institute of Organic and Physical Chemistry RAS, Kazan, Russia
iantipin54@yandex.ru

Received 15.12.2023

Supramolecular chemistry is one of the most actively developing areas of modern science. The inexhaustible interest in supramolecular structures stems from their ability to self-assemble, that allows to create systems modeling processes occurring in living organisms, as well as to use nature's approaches to create such functional systems as molecular receptors, catalysts, nanoreactors, molecular machines, etc. For this reason, special attention of researchers working in the field of supramolecular chemistry is focused on amphiphilic molecules which are able to form highly ordered molecular ensembles in aqueous solutions. Amphiphilic macrocycles are of particular interest. A distinctive feature of amphiphilic macrocycles is their ability to high molecular recognition due to multipoint interactions.

The modular approach of click chemistry (especially the copper-catalysed cycloaddition reaction of azides and alkynes, CuAAC), proposed by Sharpless in 2001 [1], is extremely suitable for the construction of amphiphilic structures based on macrocycles due to its exceptional tolerance to the introduced functional groups, allowing the direct introduction of even ionized fragments without the use of protecting groups. So, it is possible to synthesize libraries of various amphiphilic compounds by the changing of azide- or alkyne-containing structural modules [2,3] (Figure 3).

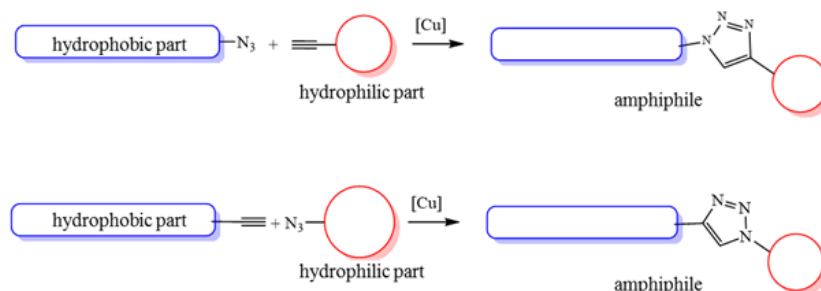


Figure 3. Design of amphiphilic compounds using CuAAC reaction.

Earlier the click chemistry approach has been applied to the preparation of amphiphilic derivatives based on platform of classical calix[4]arene in the *cone* configuration [4-6] using only tetra- or di-azidomethylene derivatives. For this reason the main aim of our work was the synthesis of novel macrocyclic click chemistry precursors with different of azide fragments number, different macrocycle stereoisomeric form, different types of lipophilic fragments, including both conventional long-chain alkyl and photopolymerisable diacetylene fragments, as well as the design of new functional supramolecular systems with practically useful properties on the basis of the obtained amphiphilic compounds [6-9].

Amphiphilic triazole derivatives of (thia)calix[4]arene

Thiacalix[4]arene platform due to its greater conformational mobility compared to the classical calix[4]arene allows easily to form in the macrocycle a spatial separation of lipophilic/hydrophilic domains on the base of bifunctional derivatives in the *1,3-alternate* stereoisomeric form.

The strategy for the synthesis of amphiphilic molecules based on *p*-tert-butylthiacalix[4]arene (fig. 4) involves the preliminary modification of the macrocycles by alkyl substituents of different lengths (compounds **1.1-1.3**) and further introduction of terminal alkynyl groups (way A) or azide fragments *via* di-bromo derivatives (way B). It is important that di-bromo intermediates can also be used for the synthesis of cationic amphiphiles by quaternization with N-nucleophiles (way C). For the synthesis of propargyl-containing precursors distally di-substituted derivatives **1.1-1.3** were reacted with propargyl bromide. It is important that products were isolated as a mixture of *1,3-alternate:partial cone* stereoisomers in a ratio of 2:1 [10] which was used in further transformations (fig. 9). Thiacalixarene derivatives **1.7-1.9** with two or four *O*-propargylethylene glycol fragments were obtained by Mitsunobu reaction [11]. In this case, the compounds were isolated exclusively in the *1,3-alternate* configuration.

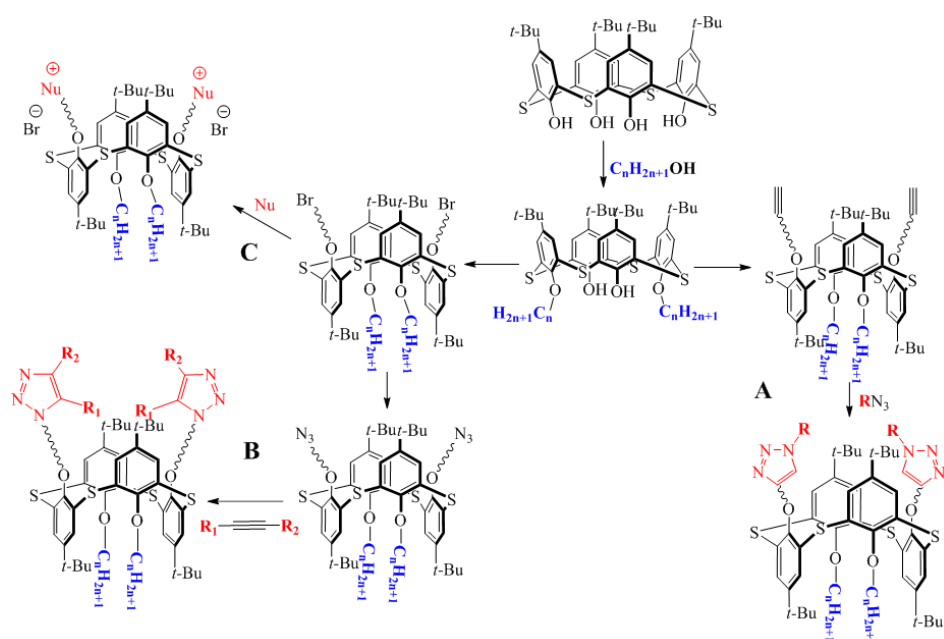


Figure 4. General strategy for the synthesis of amphoteric compounds using CuAAC reaction or Menshutkin reaction on the *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene platform.

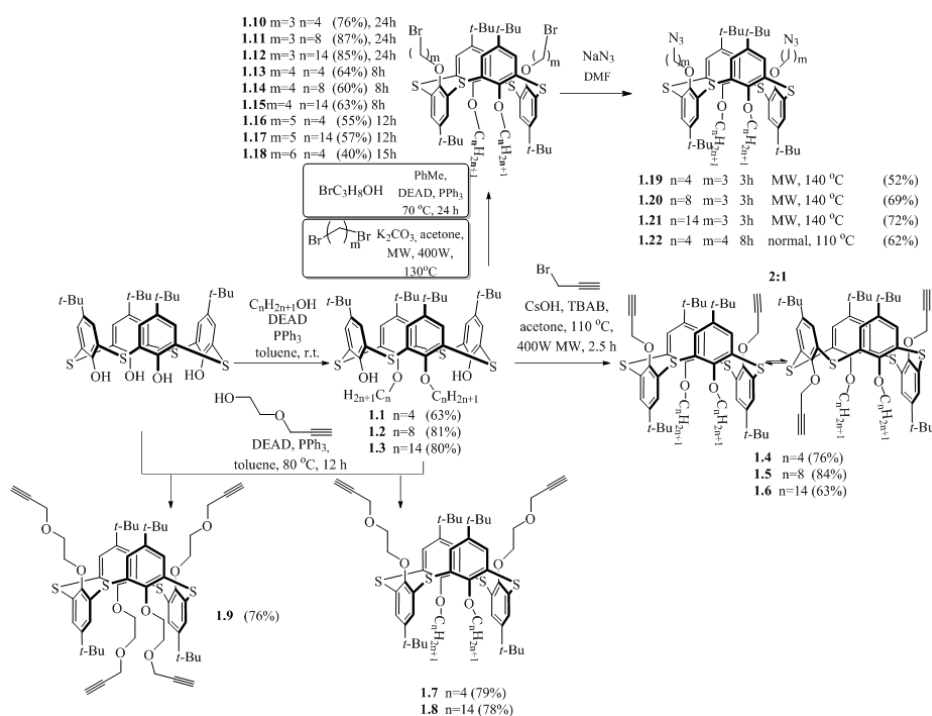


Figure 5. Synthetic approach of CuAAC precursors on a *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene platform.

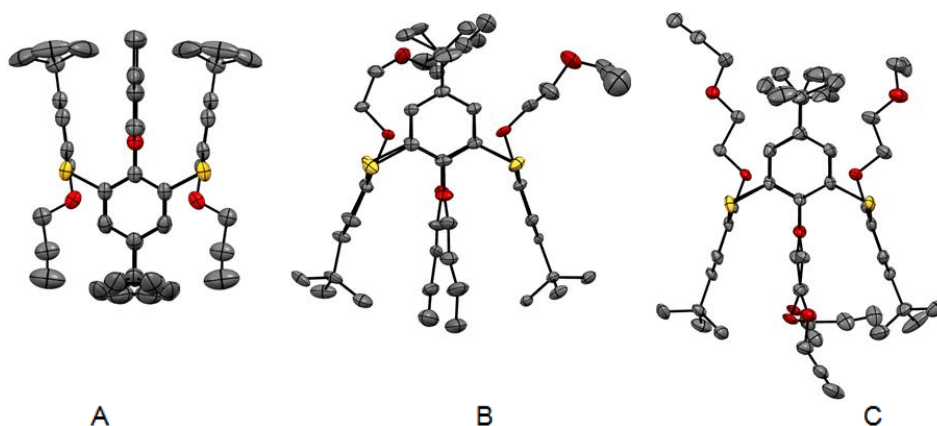


Figure 6. Structures of **1.4** (A), **1.7** (B) and **1.9** (C) macrocycles according to X-ray data.

The structure of compounds **1.4**, **1.7** and **1.9** was confirmed by single crystall X-ray diffraction analysis (fig. 6). Bromo-(**1.10-1.18**) and azide-containing (**1.19-1.22**) derivatives of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene were also synthesized [12-14]. For this purpose, dialkyl-substituted macrocycles **1.1-1.3** were involved in Mitsunobu reaction (in the case of 3-bromopropanol) or Williamson reaction (in the case of longer-chain dibromalkyl derivatives). The obtained dibromides were reacted with sodium azide. It was found that the reaction with bromopropyl-containing derivatives **1.10-1.12** proceeded only under microwave activation. In the case of the linker containing four methylene groups the reaction took place under conventional heating.

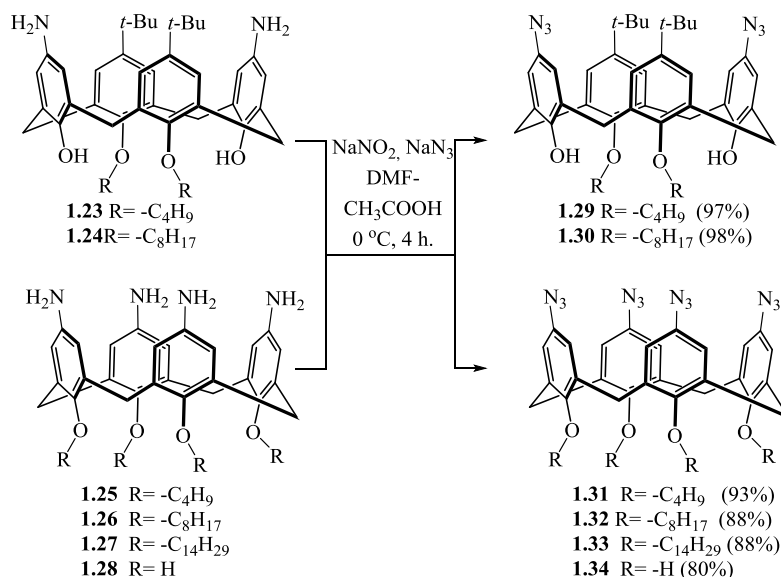


Figure 7. Synthesis of arylazide derivatives of calix[4]arene.

Click chemistry precursors based on classical calixarene were obtained in the *cone* conformation [15-18]: azide fragments are located on upper rim and alkyl substituents - on the lower rim of the macrocycle. The azide fragments on the upper rim were introduced by diazotization reaction of corresponding aminocalixarenes (**1.23** – **1.28**) and followed by diazo group substitution. A mixture of DMF and acetic acid (1:3) was found to be optimal solution for diazotization. The target di- (**1.29-1.30**) and tetraazides (**1.31-1.34**) were obtained in almost quantitative yields.

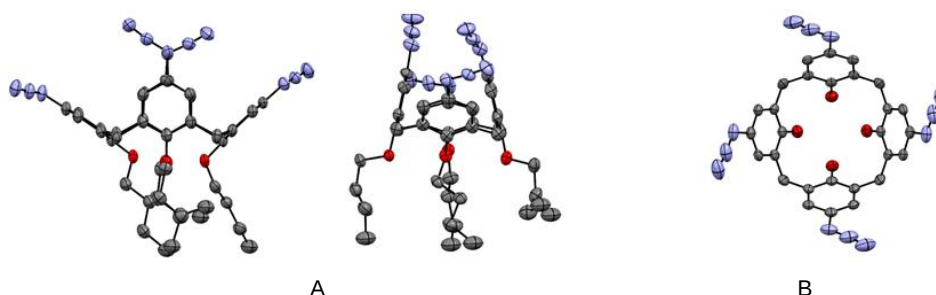


Figure 8. Structures of **1.31** (A) and **1.34** (B) according to X-ray data.

Macrocycles **1.4-1.6** were involved into azide-alkyne cycloaddition reaction with a number of model azides. It was found [10] that these reactions occurs stereospecifically. A mixture of *partial cone:1,3-alternate* stereoisomers (ratio 1:2) of compound **1.4-1.6** forming at the first step (fig. 5), leads to the formation of cycloaddition product in only *1,3-alternate* stereo isomeric form (fig. 9).

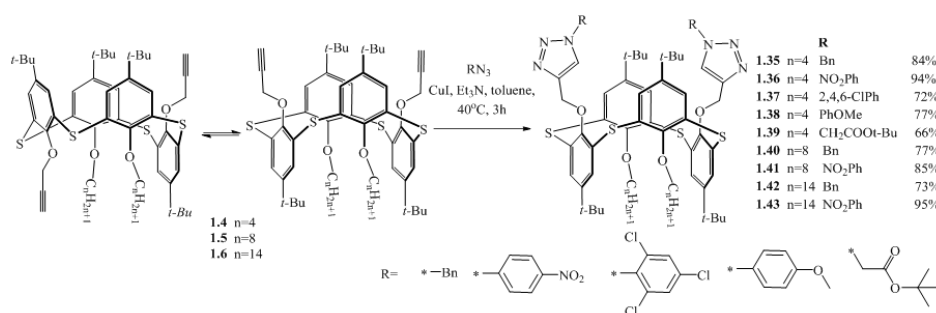


Figure 9. Synthesis of triazoles on the basis of dipropargyl derivatives **1.4-1.6**.

Bulky polar dendrons with terminal hydroxyl groups based on gallic acid were also introduced into propargyl-containing calixarenes **1.7-1.9** [11]. Amphiphilic (**1.44** and **1.45**) and symmetric (**1.46**) dendrimers in *1,3-alternate* configuration were obtained in high yields (fig. 10).

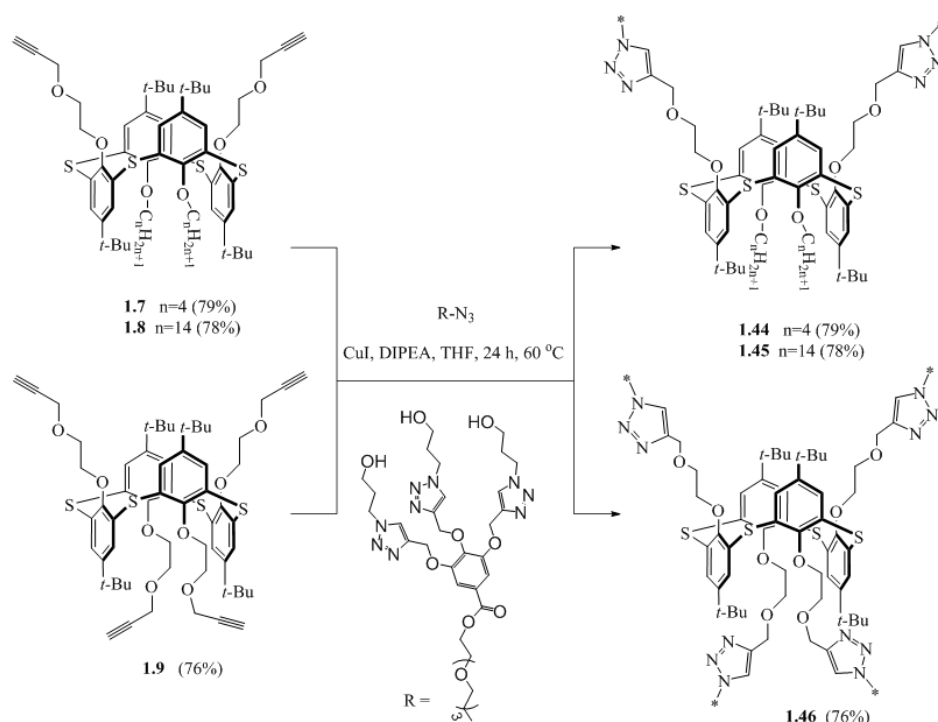


Figure 10. Synthesis of triazoles on the basis of propargyl derivatives **1.7-1.9**.

Despite on the stereoselectively of CuAAC reaction of alkynyl derivatives of thiacalix[4]arene with organic azides (fig. 9) this way to amphiphilic macrocycles looks rather complicated due to the instability and consequently the inaccessibility of low molecular weight azides. In this context the application of stable macrocyclic azides allows to involve into [3+2] cycloaddition a lot of either activated or non-activated acetylenes. Some examples of synthesized macrocycles are presented on figure 11, in particular, containing anionic headgroups **1.47-1.51** (carboxyl and sulfonate [13]) and cationic headgroups **1.52-1.60** (triethylammonium and diethylenetriamine, [19-21]). The conjugate of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene with oxyethyl-containing fluorescein **1.61** was prepared for further use in photocatalysis [22-23].

Calixareneazides **1.23-1.28** based on calix[4]arene platform were also involved in azide-alkyne cycloaddition reactions with both terminal acetylenes and activated acetylene dicarboxylic acid [15-17, 24]. The final triazoles were isolated in high yields (fig. 12). The cytotoxic properties of obtained amines **1.71** and **1.72** against MCF7 breast adenocarcinoma and PC-3 prostate carcinoma cell lines were investigated. The IC₅₀ values (μmol) for **1.72** were 3.3 and 7.4 for MCF7 and PC-3, respectively, com-

pared to 21.3 for the normal cell line, suggesting some selectivity towards tumor cells.

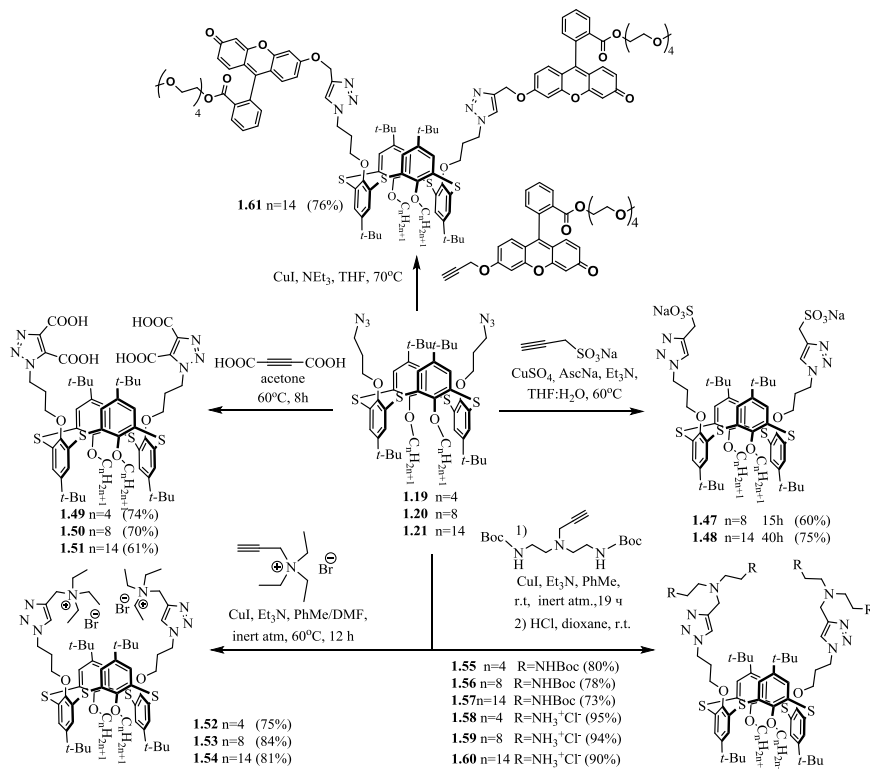


Figure 11. Synthesis of triazoles based on azide derivatives of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene **1.19-1.21**.

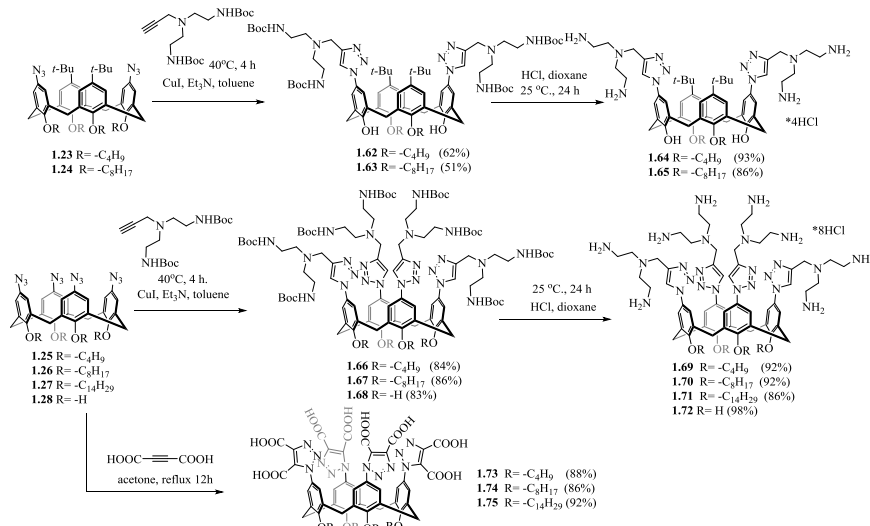


Figure 12. Synthesis of triazoles based on azide derivatives of calix[4]arene **1.23-1.28**.

Chemo/biosensors with optical response are of great demand since they allow the rapid determination of various analytes by simple color/fluorescence change. We found that the fluorescence of the anionic dye eosin is very sensitive to any changes occurring in macrocyclic aggregates. Fluorescence of eosin is quenched in the presence of cationic macrocycle monomers; after reaching of critical aggregation concentration (CAC), eosin migrates into the hydrophobic zone of the aggregates, which is reflected in a bathochromic shift and an increase in the fluorescence intensity of the dye. Competitive displacement of eosin upon interaction with analyte provides an optical signal (fig.13).

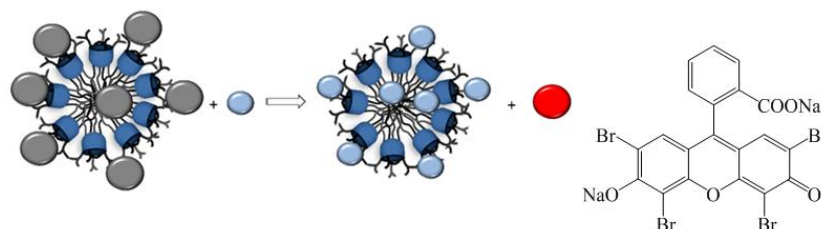


Figure 13. General operating principle of sensor systems based on dye displacement from aggregates.

Thus, a system based on ammonium thiacalixarenes **1.52-1.54** with eosin [19] was able to selectively detect alkyl sulphates (sodium lauryl and laureth sulphates), which cause the restructuring of aggregates and the release of eosin. The detection limit for alkyl sulphates was $3.5 \mu M$. Using a similar approach, the adenosine phosphate-sensitive system based on the classical calixarenes **1.64-1.65** and **1.69-1.70** and eosin as an indicator was obtained [15]. Adenosine di- and triphosphates were found to induce an optical response when adenosine phosphates were added to the dye-calixarene dual system. A selectivity towards adenosine diphosphate was found in the case of disubstituted macrocycles. According to quantum-chemical calculations, adenosine diphosphate more effectively embedded into molecular cleft formed by two ammonium moieties due to a good host-guest geometrical and energetic complementarity.

Compounds containing diethylenetriamine fragments, both on the thiacalixarene platform [20] (**1.58-1.60**) and on calixarene platform [17, 18] (**1.69-1.72**) were able to interact efficiently with calf thymus DNA, causing its compaction into stable nanoparticles with an average size of 20-50 nm. It was found that macrocycle **1.72** with “free” lower rim is also capable of compacting DNA into 20 nm nanoparticles due to its conformational mobility and ability to bind multiple DNA strands.

A number of the obtained amphiphilic derivatives were also effective in catalytic transformations. Thus, using gallic-acid based dendrimers **1.44-1.46** as stabilizers [11], Pd nanodendrites located on the surface of dendrimer aggregates were obtained (fig.14). The resulting Pd nanodendrites were found as effective catalysts for the Suzuki coupling and the reduction of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol in aqueous solution.

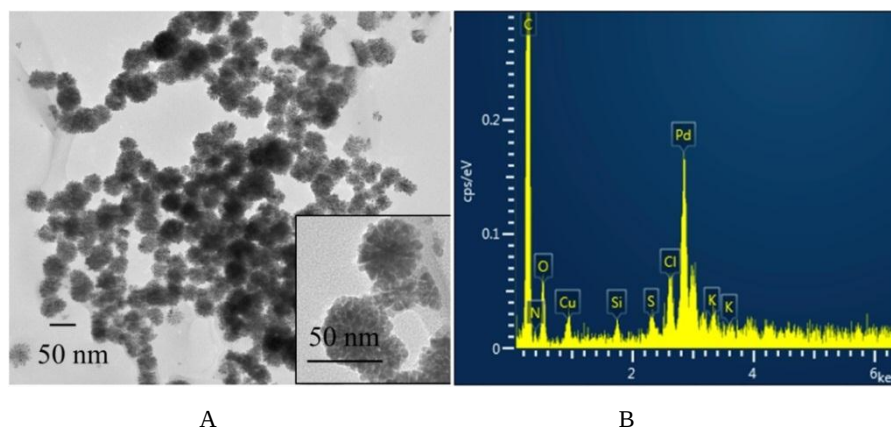


Figure 14. TEM micrographs of palladium nanodendrites stabilized on **1.45** (A) and their EDX spectrum (B) proving the elemental composition of the particles.

Macrocycles **1.73-1.75** were found to act as micellar catalysts [24] in the Suzuki coupling of phenylboronic acid with a number of aryl halides in water, significantly increasing the conversion of the reagents.

A photocatalytic system capable of operating in water based on the fluorescein derivative **1.61** was obtained [22]. Macrocycle **1.61** was found to be significantly more active in the photocatalytic reaction of *ipso*-hydroxylation of phenylboronic acid compared to the initial fluorescein, due to its ability to self-assemble and solubilize reagents.

Diacetylene-containing derivatives of (thia)calix[4]arene

The introduction of diacetylene lipophilic fragments into the structure of amphiphilic calix- and thiacalix[4]arenes significantly expands the potential applications of such systems due to the ability of 1,3-butadiyne fragments to undergo 1,4-type polymerization under UV light. The presence of extended conjugated en-yne chains causes coloration of the polymer. Upon stimuli, (mechanical, thermal, chemical), the efficiency of orbitals' overlapping decreases. This is reflected in the color change (hypsochromic shift) and the appearance of fluorescent properties (fig.15). Arming diacetylenes with receptor fragments makes it possible to obtain a variety of colorimetric sensors.

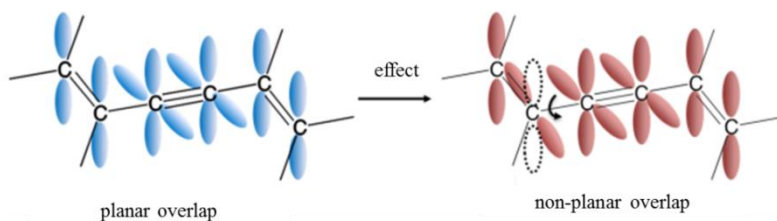


Figure 15. Optical signal generation by polydiacetylene matrix upon stimuli.

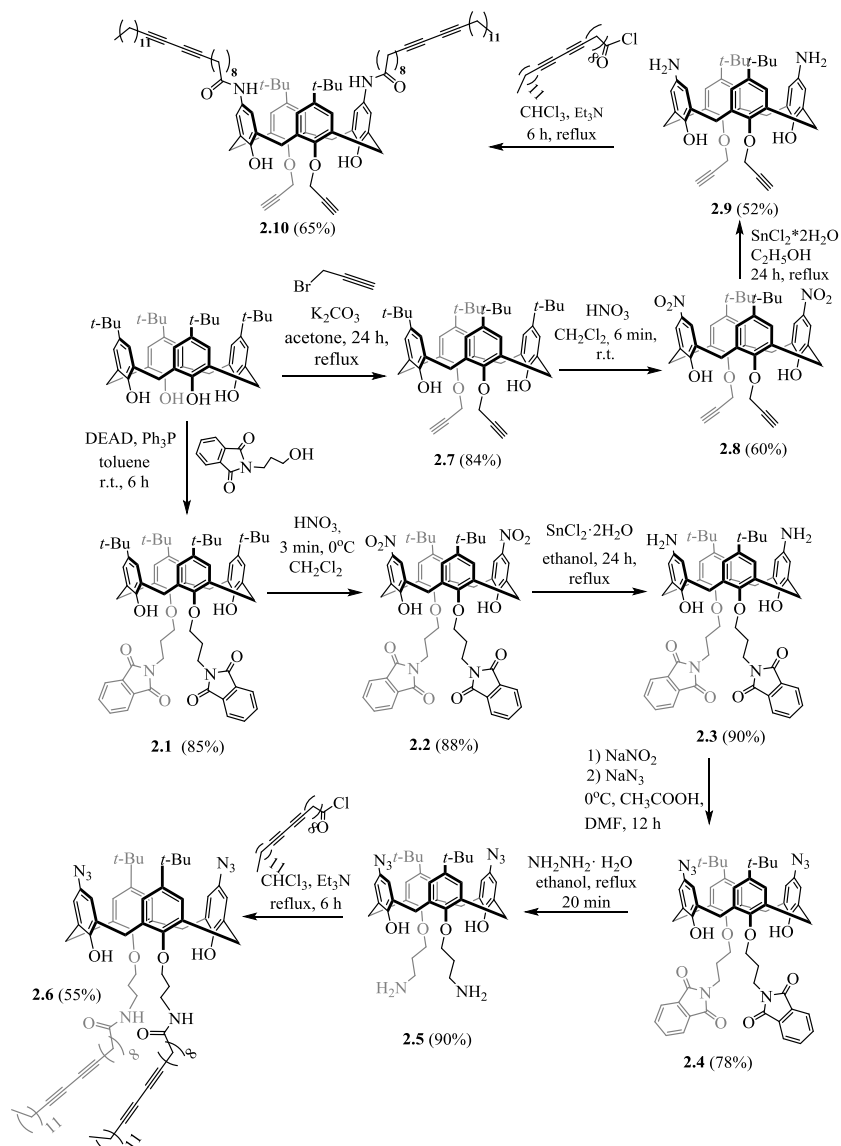


Figure 16. The synthesis of diacetylene derivatives of classical calix[4]arene.

Through the possibility of stepwise modification of calix[4]arene platform, diacetylene and functional alkynyl or azide fragments can be introduced on either the lower [25] (compound **2.6**) or the upper rim [26] (compound **2.10**) (fig.16).

Stepwise modification of the thiacalix[4]arene platform in its 1,3-*alternate* configuration is a convenient alternative to modifying the classical calix[4]arene, since only the lower rim of a macrocycle is modified. Using this approach, a *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene **2.12** containing 5-phenylpenta-2,4-diyne fragments [27] and a macrocycle **2.15** containing 10,12-pentacosadiynoic acid residues [28] were synthesized by the Mitsunobu reaction (fig.17).

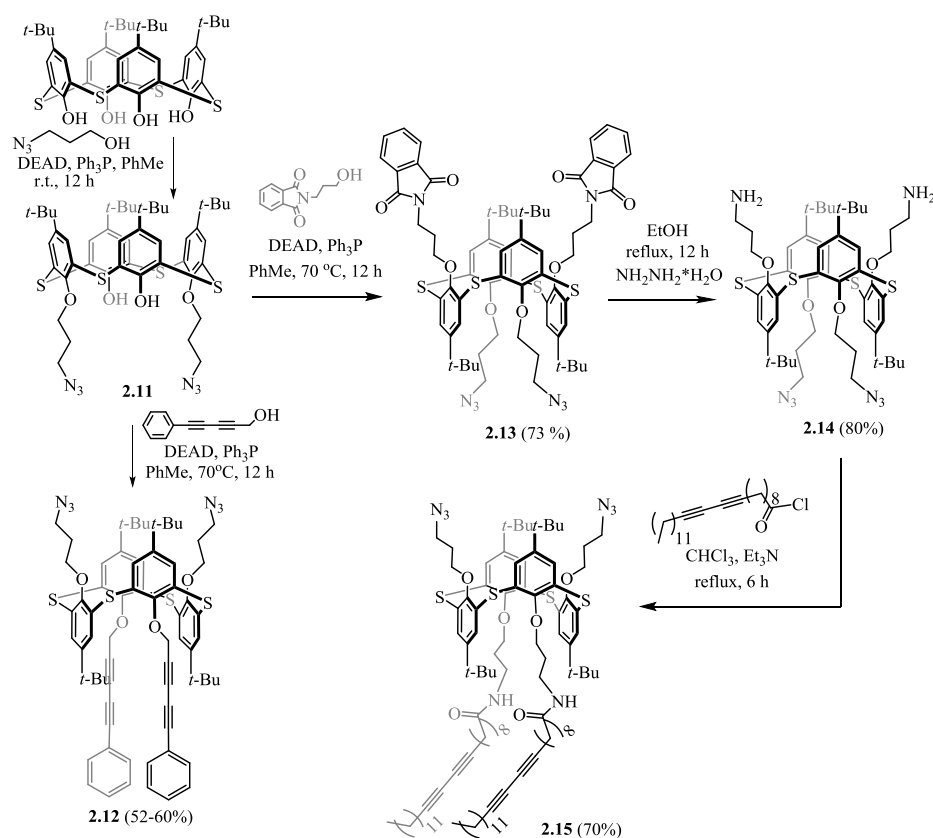


Figure 17. The synthesis of diacetylene derivatives of thiacalix[4]arene.

The diacetylene-containing macrocycles **2.12**, **2.15** and **2.16** were also introduced into reaction with acetylenedicarboxylic acid (fig.18) using an approach previously tested on alkyl-containing (thia)calix[4]arenes. The sulphonate derivative **2.17** was also synthesized using a copper(I) catalyst. Along with diacetylene derivatives containing anionic headgroups, cationic

R_1-R_2
 Acetone, reflux 20 h
 (2.16, 2.20)
 CuSO_4 , AcSNa, NEt_3 , THF:H₂O
 3:1 60 °C, 12 h

R_1-R_2 -COOH 2.16 (65%)
 $R_1=\text{H}$ $R_2=\text{SO}_3\text{Na}$ 2.17 (60%)
 $R_1=\text{H}$
 $R_2=\text{BocHN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-Boc})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH-Boc}$ 2.18 (85%)
 HCl , dioxane, r.t., 5 h
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ *2HCl 2.19 (93%)

R_1-R_2 -COOH 2.20 (75%)
 $R_1=\text{H}$
 $R_2=\text{BocHN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-Boc})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH-Boc}$ 2.21 (69%)
 $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, ethanol, reflux, 4 h
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ *2HCl 2.22 (75%)

R_1-R_2 -COOH 2.23 (80%)
 $R_1=\text{BocHN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH-Boc})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH-Boc}$ 2.24 (95%)
 HCl , dioxane, r.t., 5 h
 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ *2HCl

361

Using the film hydration method, polydiacetylene (PDA) particles of macrocycles **2.16** and **2.17** with 10,12-pentacosadiynoic acid (PCDA) as a base lipid were obtained [28]. According to the obtained data (fig.19), the prepared PDA particles have an intense colorimetric response towards lanthanide ions. The most intense response is observed for lanthanum, which is the bulkiest ion in the studied series. The coordination of bulk hydrated ions causes distortion of the macrocyclic platform, which also reflects on the distortion of the PDA polymer chain. Furthermore, the addition of lanthanide ions causes coagulation of PDA particles, which also induces a colorimetric response.

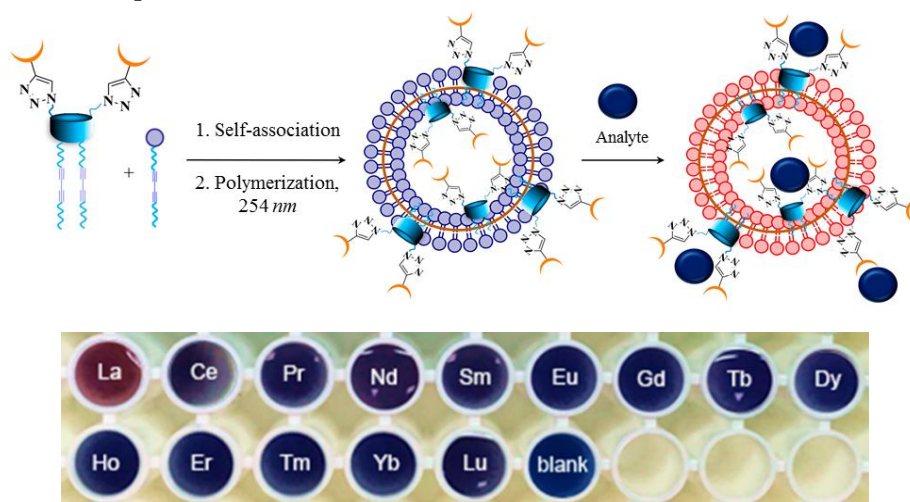


Figure 19. Scheme of PDA-particle production and photograph of a plate containing **2.16** - PDA-particles in the presence/absence of lanthanide nitrates. $C(\mathbf{2.16}) = 0.07 \text{ mM}$, $C(\text{PCDA}) = 0.7 \text{ mM}$, TRIS 10 mM , pH 7.4, $C(\text{metal}) = 0.7 \text{ mM}$.

Macrocycles with positively charged amino groups have also been used to prepare PDA-particles [29] using N-(2-aminoethyl)-10,12-pentacosadiynamide (AEPCDA) as the base lipid. PDA particles made from AEPCDA and thiocalixarene **2.19** were able to detect calf thymus DNA, whereas vesicles containing classical calixarene **2.24** were able to detect adenosine triphosphate.

Diacetylene-containing derivatives have attracted attention since the diacetylene motif is a precursor to a wide range of heterocycles. In an attempt to synthesize macrocyclic pyrazole derivatives, it was discovered [30] that in the presence of hydrazine hydrate the calix[4]arene derivative **2.25** with two 5-phenylpenta-2,4-diynyl fragments (fig. 20) is capable of reductive cleavage. It has been shown [31] that isostructural derivatives containing phenylpropargyl or propargyl fragments **2.26** and **2.27** are also reductively cleavable in the presence of hydrazine hydrate. The possibility of a one-pot reductive depropargylation reaction with reduction of nitro

groups in the corresponding nitro derivatives to give amines **2.35** and **2.36** upon addition of a nickel catalyst to hydrazine hydrate has been demonstrated.

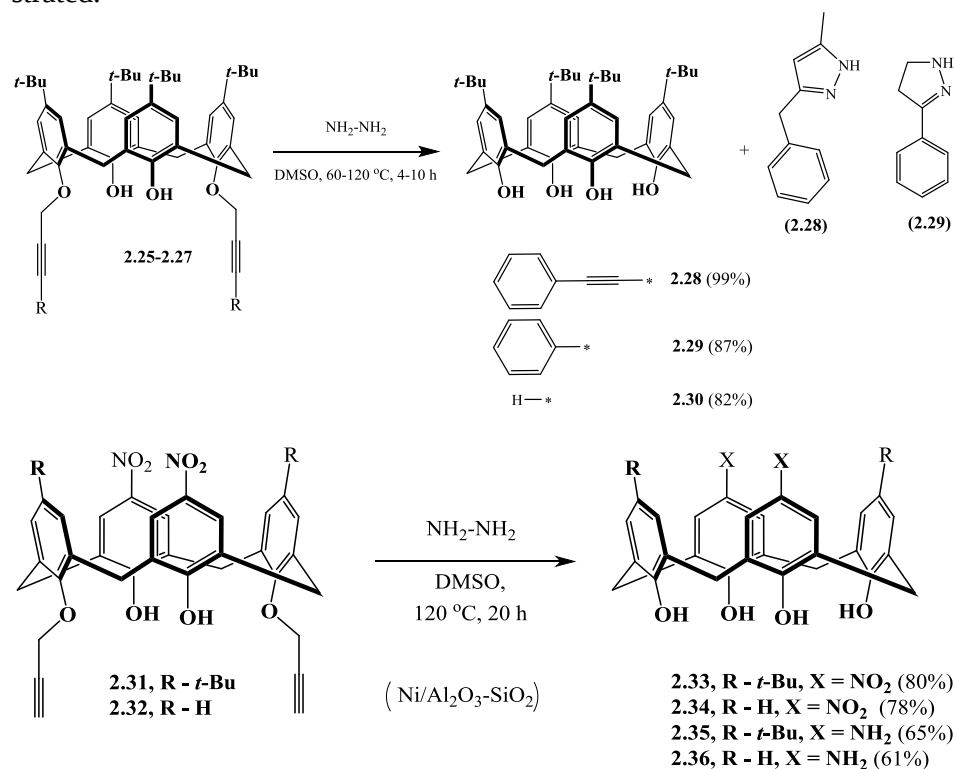


Figure 20. Reductive dealkylation reactions with hydrazine hydrate in diacetylene- or acetylene-substituted calixarene derivatives.

Bifunctional imidazolium derivatives of calix[4]arene

The potential of calixarene macrocycles can be significantly enhanced by introducing additional imidazolium fragments along with azide and alkynyl fragments. The macrocycles can form aggregates due to the presence of cationic headgroups. Upon addition of a suitable copper catalyst, these aggregates can be cross-linked through the CuAAC reaction to form covalently cross-linked polytriazole particles.

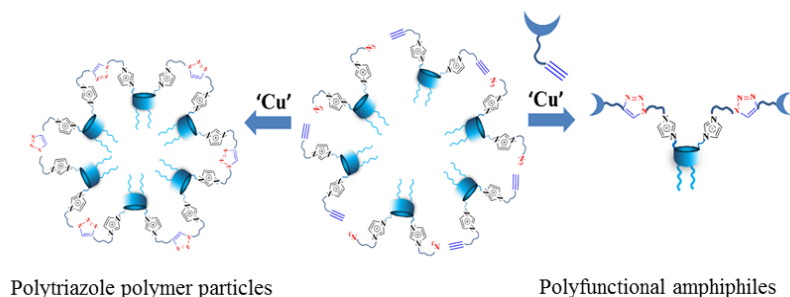


Figure 21. Potential applications of click chemistry precursors with imidazolium moieties.

When azide-containing imidazolium salts interact with polar alkynes, a series of polyfunctional amphiphiles containing additional important fragments in the polar region can be obtained.

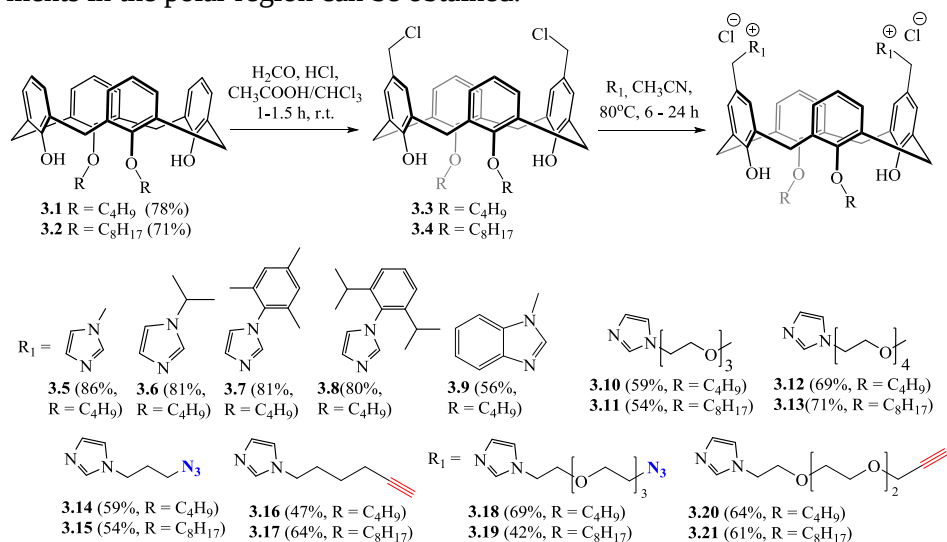


Figure 22. The synthesis of a series of imidazolium/benzimidazolium derivatives of calix[4]arene.

Chloromethylated macrocycles **3.3** and **3.4** containing mobile benzyl-type halogens seem to be the most convenient platform for the construction of such systems (fig. 22). These compounds have been obtained [32] by the Blank chloromethylation of disubstituted calix[4]arenes after one hour with quantitative yields. Taking into account that bis-imidazolium macrocycles can act as precursors of N-heterocyclic carbenes (NHC), imidazolium salts with bulk alkyl and aryl, hydrophilic oxyethyl and azidoalkyl/alkynyl fragments were produced for further reaction with chloromethylated calixarenes. Macrocycles **3.3** and **3.4** were reacted with the obtained imidazoles in acetonitrile. The products **3.5** to **3.21** were isolated in high yields [33-36]. The effect of compounds **3.5-3.9** on the course of the Suzuki-Miyaura

coupling was studied [33] on a model coupling reaction of phenylboronic acid with *p*-bromo-nitrobenzene, conducted in water with 0.5 mol % catalyst ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$). The addition of macrocycles improved the conversion of the aryl halide with the best results found for N-methyl substituted macrocycle **3.5**. As mentioned above, aggregates of imidazolium derivatives containing azide/alkynyl fragments can be covalently cross-linked using the CuAAC reaction. Crosslinking was carried out using compounds **3.14** and **3.16** with the concentrations of the macrocycles above their CAC [34]. Polydisperse polymers with the average weight about 5000 kDa were obtained. Presumably, due to the insufficient lipophilicity of the butyl fragments in **3.14** and **3.16**, the aggregates disintegrated during polymerization to form linear polymers. Indeed, the involvement of more lipophilic octyl macrocycles **3.15** and **3.17** [35] into the CuAAC polymerization significantly reduced the molecular weight of the polymer up to 95 kDa with a monomodal size distribution. The obtained polytriazole particles were then used to stabilize palladium nanoclusters produced by chemical reduction of Na_2PdCl_4 with ascorbic acid (fig. 23).

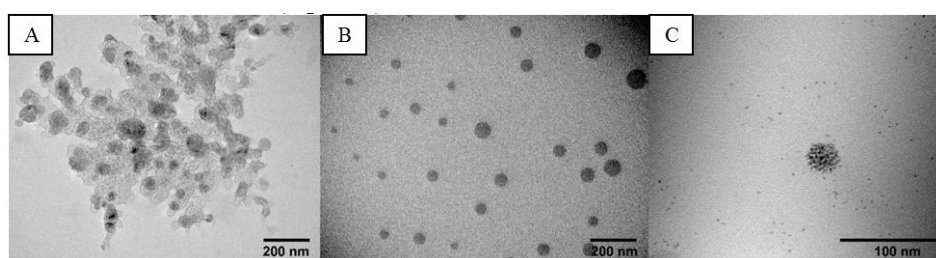


Figure 23. TEM micrographs of **3.15 + 3.17** polymer particles without (A) and with palladium deposited on the surface (B and C).

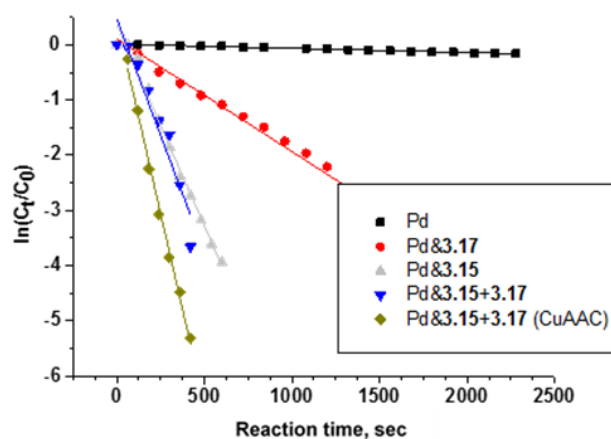


Figure 24. Plot of $\ln(C_t/C_0)$ vs catalytic reaction time for different Pd-containing catalytic systems. $C(\text{PNP}) = 0.1 \text{ mM}$, $C(\text{NaBH}_4) = 5 \text{ mM}$, $C(\text{macrocycles, polymers or Pd}(\text{OAc})_2) = 0.2 \text{ }\mu\text{M}$, H_2O , 25°C .

The comparative catalytic activity of palladium in the absence and presence of both individual macrocycles and their mixtures and polymer particles was investigated (fig. 24) using a common model reaction of *p*-nitrophenol (PNP) reduction in the presence of NaBH₄. The stabilization of Pd nanoparticles even on unpolymerized macrocycles increased a specific catalytic activity by several orders of magnitude. The use of a polymer support proved to be the most effective. The better results can be attributed to the higher roughness of the support, which prevents the rearrangement of palladium particles and formation of inactive palladium black. Taking into account the very low Pd loading (3.2 nmol), the obtained catalytic systems exceed the literature analogues in terms of PNP reduction rate.

Imidazolium derivatives of thiacalix[4]arene and their NHC - Pd(II) complexes

The introduction of imidazolium fragments into the macrocyclic platform opens the way to the synthesis of NHC ligands for transition metal complexes. Convenient method for the synthesis of amphiphilic macrocycles is the introduction of imidazolium salts on one side of the macrocycle with the presence of lipophilic fragments on the other side. The thiacalix[4]arene platform is very promising for such transformations because the synthesis of initial halogen derivatives containing lipophilic alkyl fragments is carried out in only two steps by sequential introduction of alkyl and bromoalkyl fragments under Mitsunobu or sequential Mitsunobu/Williamson reactions.

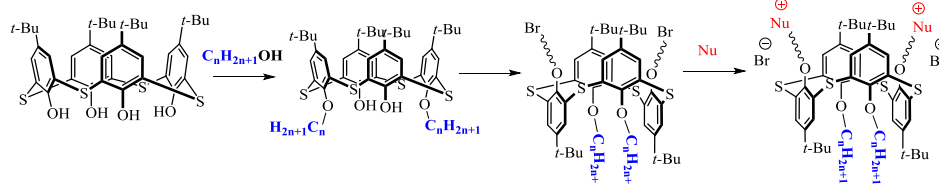
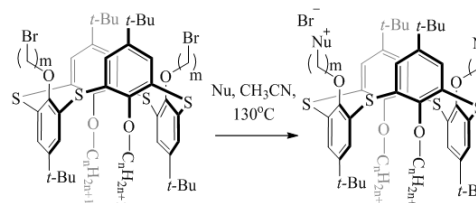


Figure 25. General strategy for the synthesis of amphiphilic quaternized derivatives of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene.

The initial selection of the quaternization conditions was carried out using triethylamine [37-40]. However, the reaction of **1.10** did not start with triethylamine as well as *N*-methylmorpholine or *N,N*-dimethylbenzylamine. Products in nearly quantitative yields were obtained by introducing planar heterocycles such as pyridine or *N*-methylimidazole (fig. 26). Carrying out a similar reactions with macrocycle **1.13** containing longer bromobutyl fragments resulted in a significant decrease in the reaction time. The reaction also proceeded with *N*-methylmorpholine. Considering that the

nucleophilicity of triethylamine is higher than that of pyridine, this reaction course is mainly due to steric factors.

	Nu	n	m	Time (h)	Yield (%)
4.1		4	3	37	88
4.2		4	3	34	87
4.3		4	4	12	84
4.6		14	4	25	79
4.4		4	4	10	85
4.7		14	4	23	75
4.5		4	4	45	81
4.8		14	4	31	73



1.10 n=4 m=3
1.13 n=4 m=4
1.15 n=14 m=4

4.1-4.20

Nu	n	Yield (%)	Time (h)	Nu	n	Yield (%)	Time (h)
4.9 	4	82	27	4.15 	4	70	50
4.10 	14	70	27	4.16 	4	70	50
4.11 	4	87	27	4.17 	4	75	50
4.12 	14	70	48	4.19 	14	74	30
4.13 	4	74	50	4.18 	4	80	50
4.14 	4	87	50	4.20 	14	75	30

Figure 26. Compound numbers, time and yields of reaction products **1.10**, **1.13** and **1.15** with N-nucleophiles.

NHC complexes of Pd(II) were synthesized using *p-tert*-butylthiacalix[4]arene imidazolium salts [39]. Compounds **4.2** and **4.4** were used to optimize the conditions for the synthesis of the metal complexes (fig. 27). It was found that the reaction of the macrocycle **4.2** with Pd(OAc)₂ in boiling dioxane did not start even after two days. Complex **4.21** was obtained in almost quantitative yield when a similar reaction was carried out with macrocycle **4.4**. Reaction was carried out with other macrocyclic derivatives of imidazole and N-methylbenzimidazole to give a series of Pd(II) NHC complexes.

	NHC	n	Yield (%)	Time (h)
4.21		4	99	27
4.22		14	86	30
4.23		4	70	28
4.24		14	84	31
4.25		4	70	48
4.26		14	67	48
4.27		4	70	50
4.28		4	52	38
4.29		4	50	60
4.30		4	50	30

4.21 (A)

$\xrightarrow[\text{Dioxane, reflux}]{\text{Pd(OAc)}_2}$

4.30 (B)

4.21-4.30

Figure 27. Compound numbers, time and yields of NHC-Pd(II) complexes; structures of complexes **4.21** (A) and **4.30** (B) according to X-ray data.

Pd(II) metal complexes based on dibromopropyl-substituted *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene **4.31** were synthesized [41, 42] (Figure 28). The monosubstituted zwitterionic product **4.32** instead of the expected disubstituted one was isolated by reaction with N-methylimidazole under conditions previously defined for quaternization of tetra-substituted *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene derivatives. According to the high-resolution mass spectrometry data, the monosubstituted product is formed *via* the intermediate disubstituted salt, which is self-dealkylated by nucleophilic attack of the bromide ion. Pd(II) PEPPSI-type complexes (Pyridine-Enhanced Precatalyst: Preparation, Stabilization and Initiation) were obtained on the basis of macrocycles **4.32** and **4.33** with imidazolium fragments in good yields.

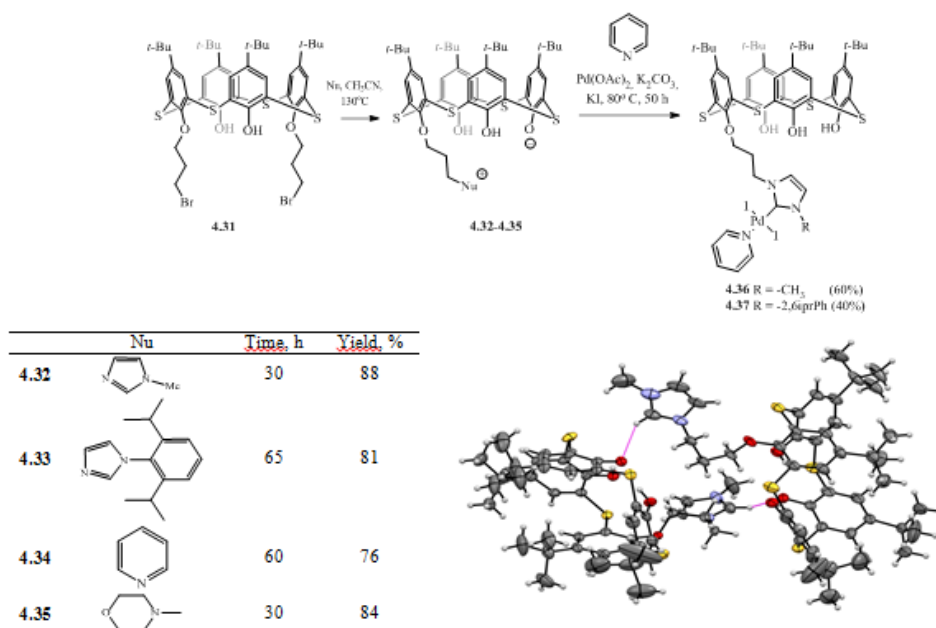


Figure 28. Compound numbers, time and yields of quaternized derivatives and PEPPSI-type NHC-Pd(II) complexes; structure of **4.32** according to X-ray data.

The catalytic properties for the *bis*-NHC complexes **4.21** and **4.22** and their precursors **4.4** and **4.7** *in situ* with Pd(OAc)₂ were studied in the model PNP reduction reaction [39] (fig. 29). The use of macrocycles **4.4** and **4.7** resulted in a slight increase in catalytic activity of Pd(OAc)₂. However, a significant increase in the specific catalytic activity was observed when using the prepared complexes **4.21** and especially **4.22**. Thus, the **4.22** complex showed activity comparable to the previously shown polymer-stabilized Pd nanoparticles (fig.24). According to the TEM data, the treatment of **4.22** with NaBH₄ produced Pd(0) nanoclusters with a size of about 2 nm, uniformly distributed on the organic support. This is responsible for the effective catalysis in the reduction reaction of PNP.

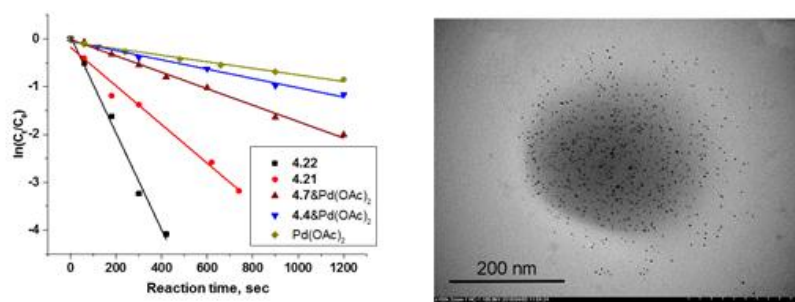


Figure 29. Plot of $\ln(C_t/C_0)$ vs catalytic reaction time for different Pd-containing catalytic systems. $C(\text{PNP}) = 0.1 \text{ mM}$, $C(\text{NaBH}_4) = 5 \text{ mM}$, $C(\text{macrocycles or Pd(OAc)}_2) = 0.2 \text{ }\mu\text{M}$, H₂O, 25 °C and TEM image of **4.22**.

Thus, herein we presented a universal synthetic approach for the preparation of wide series of amphiphilic (thia)calix[4]arene compounds, including bifunctional amphiphiles with polymerizable diacetylene fragments, CuAAC-polymerizable amphiphiles as well as NHC – Pd(II) complexes by the use of CuAAC/Menshutkin reactions. A variety of applications of the obtained systems were demonstrated.

ԱՄՖԻՖԻԼԱՑԻՆ (ԹԻԱ)ԿԱԼԻԻԲՍ[4]ԱՐԵՆՆԵՐԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՀԵՆՔԻ ՎՐԱ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՍՈՒՊՐԱՄՈԼԵԿՅԱՆԻԼԱՑԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐ

Վ.Ա. ԲՈՒՐԻԼՈՎ, Մ. ՄԱՅԻԼՅԱՆ, Ս.Է. ՍՈԼՈՎԵՎԱ, Ի.Ս. ԱՆՏԻՊԻՆ

Ակնարկային աշխատանքը ներկայացնում է համընդհանուր սինթետիկ մոտեցում մի շարք ամֆիֆիլային (թիա)կալիքս[4]արենների պատրաստմանը, ներառյալ երկֆունկցիոնալ ամֆիֆիլները՝ պոլիմերիզող դիացետիլենային հատվածներով, CuAAC-պոլիմերացվող ամֆիֆիլներ, ինչպես նաև NHC–Pd(II) համալիրներ՝ օգտագործելով CuAAC/Մենշուտկինի ռեակցիան: Հոդվածում բերվում են ստացված համակարգերի կիրառություն մի քանի ուղղություններ և բնագավառներ:

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АМФИФИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ

В.А. БУРИЛОВ ¹, М. МАИЛЯН ², С.Е. СОЛОВЬЕВА ², И.С. АНТИПИН ^{1,2}

¹ Казанский федеральный университет, Казань, Россия

² Институт органической и физической химии им. А.Э.Арбузова РАН, Казань, Россия

iantipin54@yandex.ru

В настоящей работе представлен универсальный синтетический подход для получения ряда амфифильных (тия)каликс[4]аренов, включающих бифункциональные амфифилы с полимеризуемыми диацетиленовыми фрагментами, CuAAC-полимеризуемые амфифилы, а также комплексы NHC – Pd(II) путем использование реакции CuAAC/Меншуткина. В обзоре продемонстрированы различные направления применения полученных систем.

REFERENCES

- [1] Kolb H.C. - Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. / Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2001, v. 40, № 11, p.p. 2004–2021.
- [2] Feast G.C. - The search for new amphiphiles: Synthesis of a modular, high-throughput library / Feast G.C., Lepitre T., Mulet X., Conn C.E., Hutt O.E., Savage G.P., Drummond C.J. // Beilstein J. Org. Chem., 2014, v.10, № Figure 1, p.p. 1578–1588.
- [3] Hutt O.E. - Click-chemistry as a mix-and-match kit for amphiphile synthesis / Hutt O.E., Mulet X., Paul Savage G. // ACS Comb. Sci., 2012, v.14, № 10, p.p. 565–569.

- [4] Wang J.- Assembly behaviors of calixarene-based amphiphile and supra-amphiphile and the applications in drug delivery and protein recognition / Wang J., Ding X., Guo X. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, v. 269, p.p. 187–202.
- [5] Mylonas E. - Structural analysis of a calix[4]arene-based Platonic Micelle / Mylonas E., Yagi N., Fujii S., Ikesue K., Ueda T., Moriyama H., Sanada Y., Uezu K., Sakurai K., Okobira T. // *Sci. Rep.*, 2019, v. 9, № 1, p.p. 1–9.
- [6] Makarov E. - Synthesis of functional (thia)calix[4]arene derivatives using modular azide-alkyne cycloaddition approach / Makarov E., Iskhakova Z., Burilov V., Solovieva S., Antipin I. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2023, v. 103, № 9, p.p. 319–353.
- [7] Solovieva S.E. - Thiacalix[4]arene's lower rim derivatives: synthesis and supramolecular properties / Solovieva S.E., Burilov V.A., Antipin I.S. // *Macroheterocycles*, 2017, v. 10, № 2, p.p. 134–146.
- [8] Antipin I.S. - Functional supramolecular systems: design and applications / Antipin I.S., Alfimov M. V., Arslanov V. V., Burilov V.A., Vatsadze S.Z., Voloshin Y.Z., Volcho K.P., Gorbachuk V. V., Gorbunova Y.G., Gromov S.P., Dudkin S. V., Zaitsev S.Y., Zakharova L.Y., Ziganshin M.A., Zolotukhina A. V., Kalinina M.A., Karakhanov E.A., Kashapov R.R., Koifman O.I., Konovalov A.I., Korenev V.S., Maksimov A.L., Mamardashvili N.Z., Mamardashvili G.M., Martynov A.G., Mustafina A.R., Nugmanov R.I., Ovsyannikov A.S., Padnya P.L., Potapov A.S., Selektor S.L., Sokolov M.N., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Stuzhin P.A., Suslov E. V., Ushakov E.N., Fedin V.P., Fedorenko S. V., Fedorova O.A., Fedorov Y. V., Chvalun S.N., Tsivadze A.Y., Shtykov S.N., Shurpik D.N., Shcherbina M.A., Yakimova L.S. // *Russ. Chem. Rev.*, 2021, v. 90, № 8, p.p. 895–1107.
- [9] Konovalov A.I. - Modern trends of organic chemistry in Russian Universities / Konovalov A.I., Antipin I.S., Burilov V.A., Madzhidov T.I., Kurbanalieva A.R., Nemtarev A.V., Solovieva S.E., Stoikov I.I., Mamedov V.A., Zakharova L.Ya., Gavrilova E.L., Sinyashin O.G., Balova I.A., Vasilyev A.V., Zenkevich I.G., Krasavin M.Yu., Kuznetsov M.A., Molchanov A.P., Novikov M.S., Nikolaev V.A., Rodina L.L., Khlebnikov A.F., Beletskaya I.P., Vatsadze S.Z., Gromov S.P., Zyk N.V., Lebedev A.T., Lemenovskii D.A., Petrosyan V.S., Nenaidenko V.G., Negrebetskii V.V., Baukov Yu.I., Shmigol' T.A., Korlyukov A.A., Tikhomirov A.S., Shchekotikhin A.E., Traven' V.F., Voskresenskii L.G., Zubkov F.I., Golubchikov O.A., Semeikin A.S., Berezin D.B., Stuzhin P.A., Filimonov V.D., Krasnokutskaya E.A., Fedorov A.Yu., Nyuchev A.V., Orlov V.Yu., Begunov R.S., Rusakov A.I., Kolobov A.V., Kofanov E.R., Fedotova O.V., Egorova A.Yu., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Klimochkin Yu.N., Osyanin V.A., Reznikov A.N., Fislyuk A.S., Sagitullina G.P., Aksenov A.V., Aksenov N.A., Grachev M.K., Maslennikova V.I., Koroteev M.P., Brel' A.K., Lisina S.V., Medvedeva S.M., Shikhaliev Kh.S., Suboch G.A., Tovbis M.S., Mironovich L.M., Ivanov S.M., Kurbatov S.V., Kletskii M.E., Burov O.N., Kobrakov K.I., Kuznetsov D.N. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2018, v. 54, № 2, p.p. 157–371.
- [10] Burilov V.A. - Effect of copper(I) on the conformation of the thiacalixarene platform in azide-alkyne cycloaddition/ Burilov V.A., Ibragimova R.R., Nugmatov R.I., Sitdikov R.R., Islamov D.R., Kataeva O.N., Solov'eva S.E., Antipin I.S. // *Russ. Chem. Bull.*, 2015, v. 9, p.p. 2114–2124.
- [11] Fatykhova A.M. Gallic acid-based dendrimers with a thiacalix[4]arene core: synthesis, aggregation and use for stabilization of Pd nanoparticles / Fatykhova A.M., Sultanova E.D., Burilov V.A., Gafiatullin B.K., Fedoseeva A.A., Veshta T.A., Ziganshin M.A., Ziganshina S.A., Evtugyn V.G., Islamov D.R., Usachev K.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. // *New J. Chem.*, 2023, v. 47, № 41, p.p. 19223–19234.
- [12] Burilov V.A. - “Click chemistry” in the synthesis of new amphiphilic 1,3-alternate thiacalixarenes / Burilov V.A., Nugmanov R.I., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. // *Mendeleev Commun.*, 2015, v. 25, № 3, p.p. 177–179.

- [13] Burilov V.A. - Thiacalix[4]arene-functionalized vesicles as phosphorescent indicators for pyridoxine detection in aqueous solution / Burilov V. A., Mironova D. A., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., König B., Antipin I.S. // RSC Adv., 2015, v.5, № 122, p.p. 101177–101185.
- [14] Burilov V.A. - The microwave synthesis of bifunctional derivatives of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene containing alkyl and bromoalkyl moieties. / Burilov V.A., Ibragimova R.R., Gafiatullin B.H., Solovieva S.E., Antipin I.S.// But. Commun., 2016, v. 47, № 8, p.p. 23–28.
- [15] Burilov V.A. - Synthesis of new *p*-tert-butylcalix[4]arene-based polyammonium triazolyl amphiphiles and their binding with nucleoside phosphates / Burilov V.A., Fatikhova G.A., Dokuchaeva M.N., Nugmanov R.I., Mironova D.A., Dorovatovskii P. V., Khrustalev V.N., Solovieva S.E., Antipin I.S.// Beilstein J. Org. Chem., 2018, v.14, p.p. 1980–1993.
- [16] Fatikhova G.A. - Synthesis of tetraazide derivatives of *p*-tert-butylcalix[4]arene using copper-catalyzed nucleophilic aromatic substitution/ Fatikhova G.A., Burilov V.A., Dokuchaeva M.N., Solov'eva S.E., Antipin I.S.// Dokl. Chem., 2018, v. 479, № 2, p.p. 64–67.
- [17] Burilov V.- Calix[4]arene polyamine triazoles: synthesis, aggregation and dna binding/ Burilov V., Makarov E., Mironova D., Sultanova E., Bilyukova I., Akyol K., Evtugyn V., Islamov D., Usachev K., Mukhametzyanov T., Solovieva S., Antipin I.// Int. J. Mol. Sci., 2022, 23, art. 14889.
- [18] Mironova D. - Aggregation, Cytotoxicity and DNA Binding in a Series of Calix[4]arene Amphiphile Containing Aminotriazole Groups / Mironova D., Makarov E., Bilyukova I., Akyol K., Sultanova E., Evtugyn V., Davletshin D., Gilyazova E., Bulatov E., Burilov V., Solovieva S., Antipin I. // Pharmaceuticals, 2023, v.16, № 5.
- [19] Burilov V.A. - Detection of sulfate surface-active substances via fluorescent response using new amphiphilic thiacalix[4]arenes bearing cationic headgroups with Eosin Y dye / Burilov V.A., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Nugmanov R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S.// Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 2017, v. 515, p.p. 41–49.
- [20] Ibragimova R.R. - Polycationic derivatives of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene in 1,3-alternate stereoisomeric form: new DNA condensing agents / Ibragimova R.R., Burilov V.A., Aimetdinov A.R., Mironova D.A., Evtugyn V.G., Osin Y.N., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Macrocyclics, 2016, v. 9, № 4, p.p. 433–441.
- [21] Burilov V., Mironova D.A., Ibragimova R.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. - Interactions of new bis-ammonium thiacalix[4]arene derivatives in 1,3-alternate stereoisomeric form with bovine serum albumin // Bionanoscience, 2016, v. 6, № 4, p.p. 427–430.
- [22] Burilov V. Oxyethylated fluoresceine - (thia)calix[4]arene conjugates: synthesis and visible-light photoredox catalysis in water - organic media / Burilov V., Fatikhova A., Mironova D., Sultanova E., Nugmanov R., Artemenko A., Volodina A., Daminova A., Evtugyn V., Solovieva S., Antipin I. // Molecules, 2023, v. 28, p.p. 261.
- [23] Burilov V.A. - New calix[4]arene -fluoresceine conjugate by click approach - synthesis and preparation of photocatalytically active solid lipid nanoparticles/ Burilov V.A., Artemenko A.A., Garipova R.I., Amirova R.R., Fatikhova A.M., Borisova J.A., Mironova D.A., Sultanova E.D., Evtugyn V.G., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Molecules, 2022, v. 27, art. 2436.
- [24] Fatikhova G.A. - New amphiphilic calix[4]arene derivatives with 4,5-dicarboxytriazolyl fragments: synthesis and use in micellar catalysis/ Fatikhova G.A., Makarov E.G., Mironova D.A., Sultanova E.D., Burilov V.A., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Russ. J. Phys. Chem. B, 2019, v.13, № 3, p.p.15–21.
- [25] Sultanova E.D. - Novel aminocalixarene-modified polydiacetylene vesicles: synthesis and naked-eye detection of ATP / Sultanova E.D., Gazalieva A.M., Makarov E.G., Belov R.N., Evtugyn V.G., Burilov V.A., Solovieva S.E., Antipin I.S.// Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 2021, v. 630, art. 127642.

- [26] *Burilov V.A.* - Synthesis of new p-tert-butylcalix[4]arene derivatives containing photopolymerizable 1,3-butadiyne fragments/ *Burilov V.A., Valiyakhmetova A.M., Aukhadieva R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S.* // Russ. J. Gen. Chem, 2017, v. 87, № 9, p.p. 1946-1951.
- [27] *Burilov V.* - “Clickable” thiacalix[4]arene derivatives bearing polymerizable 1,3-butadiyne fragments: Synthesis and incorporation into polydiacetylene vesicles / *Burilov V., Valiyakhmetova A., Mironova D., Safiullin R., Kadirov M., Ivshin K., Kataeva O., Solovieva S., Antipin I.* // RSC Adv., 2016, v. 6, № 50, p.p. 44873–44877.
- [28] *Burilov V.* - Novel amphiphilic conjugates of p-tert -butylthiacalix[4]arene with 10,12-pentacosadiynoic acid in 1,3- alternate stereoisomeric form. Synthesis and chromatic properties in the presence of metal ions / *Burilov V., Valiyakhmetova A., Mironova D., Sultanova E., Evtugyn V., Osin Y., Katsyuba S., Burganov T., Solovieva S., Antipin I.* // New J. Chem., 2018, v. 42, № 4, p.p. 2942-2951.
- [29] *Valiyakhmetova A.M.* - New DNA-sensor based on thiacalix[4]arene-modified polydiacetylene particles / *Valiyakhmetova A.M., Sultanova E.D., Burilov V.A., Solovieva S.E., Antipin I.S.* // Russ. Chem. Bull., 2019, v. 68, № 5, p.p. 1067–1074.
- [30] *Burilov V.A.* - Hydrazine-mediated C-O bond reductive cleavage in some bis- and mono-O-substituted derivatives of 4-tert-butylcalix[4]arene / *Burilov V.A., Belov R.N., Nugmanov R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S.* // Russ. Chem. Bull., 2022, v. 71, № 7, p.p. 1497–1505.
- [31] *Burilov V.A.* - Hydrazine-assisted one-pot depropargylation and reduction of functionalized nitro calix[4]arenes / *Burilov V.A., Belov R.N., Solovieva S.E., Antipin I.S.* // Russ. Chem. Bull., 2023, v.72, № 4, p.p. 948–954.
- [32] *Burilov V.A.* - Synthesis of bifunctional derivatives of calix[4]arene bearing azidoalkyl fragments in cone stereoisomeric form / *Burilov V.A., Garipova R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S.* // Dokl. Chem., 2020, v. 490, № 1, p.p. 1–5.
- [33] *Burilov V.* - New amphiphilic imidazolium/benzimidazolium calix[4]arene derivatives: Synthesis, aggregation behavior and decoration of DPPC vesicles for suzuki coupling in aqueous media / *Burilov V., Garipova R., Sultanova E., Mironova D., Grigoryev I., Solovieva S., Antipin I.* // Nanomater, 2020, v.10, № 6, p.p. 1–14.
- [34] *Burilov V.* - New poly-imidazolium-triazole particles by CuAAC cross-linking of calix[4]arene bis-azide/alkyne amphiphiles - a prospective support for Pd in the Mizoroki-Heck reaction / *Burilov V., Garipova R., Mironova D., Sultanova E., Bogdanov I., Ocherednyuk E., Evtugyn V., Osin Y., Rizvanov I., Solovieva S., Antipin I.* // RSC Adv., 2020, v.11, № 1, p.p. 584–591.
- [35] *Burilov V.* - NHC polymeric particles obtained by self-assembly and click approach of calix[4]arene amphiphiles as support for catalytically active pd nanoclusters / *Burilov V., Mironova D., Sultanova E., Garipova R., Evtugyn V., Solovieva S., Antipin I.* // Molecules, 2021, v. 26, № 22, art. 6864.
- [36] *Burilov V.A.* - New bifunctional amphiphilic oxyethylimidazolium derivatives of calix[4]arene containing alkynyl/azide fragments: regularities of aggregation and polymerization under azide/alkyne cycloaddition conditions / *Burilov V.A., Bogdanov I.M., Garipova R.I., Volodina A.A., Mironova D.A., Evtugyn V.G., Solovieva S.E., Antipin I.S.* // Russ. Chem. Bull, 2022, v. 71, № 1, p.p. 131–138.
- [37] *Burilov V.A.* - Unusual reactivity of aliphatic and aromatic amines with bromoalkyl derivatives of thiacalix[4]arene in 1,3-alternate stereoisomeric form / *Burilov V.A., Ibragimova R.R., Gafiatullin B.H., Nugmanov R.I., Solovieva S.E., Antipin I.S.* // Macrocyclics, 2017, v. 10, № 2, p.p. 215–220.
- [38] *Burilov V.A.* - Imidazolium p-tert-butylthiacalix[4]arene amphiphiles—aggregation in water solutions and binding with adenosine 5'-triphosphate dipotassium salt / *Burilov V.A.,*

- Mironova D.A., Ibragimova R.R., Evtugyn V.G., Osin Y.N., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Bionanoscience, 2018, v. 8, № 1, p.p. 337-343.*
- [39] *Burilov V.A. - Amphiphilic PdII-NHC complexes on 1,3-alternate p-tert-butylthiacalix[4]arene platform: synthesis and catalytic activities in coupling and hydrogenation reactions / Burilov V.A., Gafiatullin M.B.K., Mironova D.A., Sultanova E.D., Evtugyn V.G., Osin Y.N., Islamov D.R., Usachev K.S., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Eur. J. Org. Chem., 2020, v. 2020, № 15, p.p. 2180–2189.*
- [40] *Gafiatullin B.K. - Amphiphilic n-oligoethyleneglycol-imidazolium derivatives of p-tert-butylthiacalix[4]arene: synthesis, aggregation and interaction with DNA / Gafiatullin B.K., Radaev D.D., Osipova M. V., Sultanova E.D., Burilov V.A., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Macrocyclic Chem., 2021, v. 14, № 2, p.p. 171–179.*
- [41] *Gafiatullin B.K. - One-pot synthesis of mono-substituted quaternized p-tert-butylthiacalix[4]arenes / Gafiatullin B.K., Paskevich I. V., Burilov V.A., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Macrocyclic Chem., 2022, v.15, № 1, p.p. 53–58.*
- [42] *Gafiatullin B.- PEPPSI-Type Pd(II)–NHC Complexes on the Base of p-tert-Butylthiacalix[4]arene: Synthesis and Catalytic Activities / Gafiatullin B., Akchurina A., Fedoseeva A., Sultanova E., Islamov D., Usachev K., Burilov V., Solovieva S., Antipin I. // Inorganics, 2023, v.11, № 8.*

**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL PROPERTIES OF NEW 2-ARYL- AND
2-PYRIMIDINYLPROLINES (REVIEW)**

S. P. GASPARYAN, M. V. ALEXANYAN

The Scientific and Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA,
26, Azatutyan Ave., 0014, Yerevan, Armenia
E-mail: g_sahak@yahoo.com

Received 17.11.2023

In this review presents the development of new accessible methods for the synthesis of substituted 2-aryl- and 2-pyrimidinylprolines, the study of biological properties and the establishment of a relationship between the chemical structure and biological activity.

Ref. 25, fig. 12, schem. 10.

When constructing the structures of the synthesized compounds, we proceeded from an approach associated with the synthesis of hybrid molecules containing structural elements of known natural antibiotics and other biologically active compounds. These molecules particularly were the antibacterial antibiotic ampicillin, the natural antitumor antibiotic sarkomycin and the HIV none-nucleoside reverse transcriptase inhibitor lovirode (fig. 1).

The study of 2-phenylproline derivatives is limited due to the small number of available routes for the synthesis of this class of compounds. Methods described in the literature are laborious, rather sensitive to the reaction conditions, and do not provide high yields of target products [1-9].

Our proposed route for the preparation of these compounds includes the synthesis of the corresponding phenylglycine derivatives and intramolecular cyclization under phase transfer catalysis (PTC) conditions.

The most widely used phase-transfer catalysts are quaternary ammonium salts, in particular triethylbenzylammonium chloride (TEBA). According to our proposed method, the intramolecular cyclization reaction

is carried out under mild conditions, that is, under PTC conditions – in acetonitrile, in the presence of K_2CO_3 and the phase transfer catalyst TEBA.

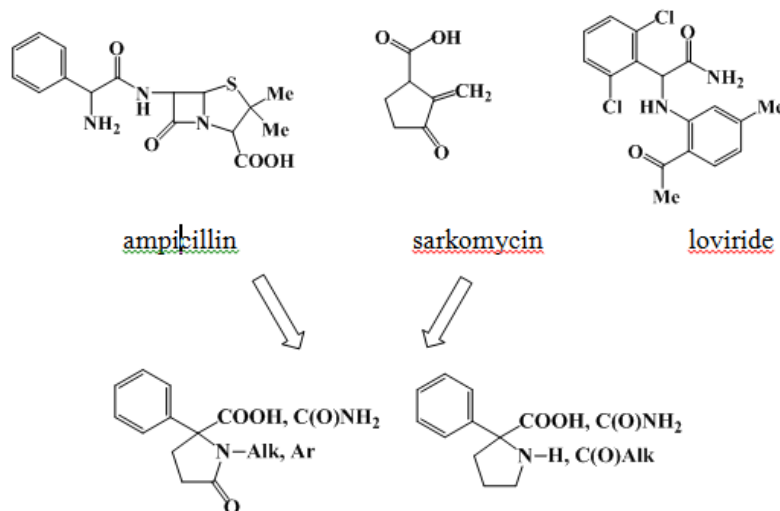


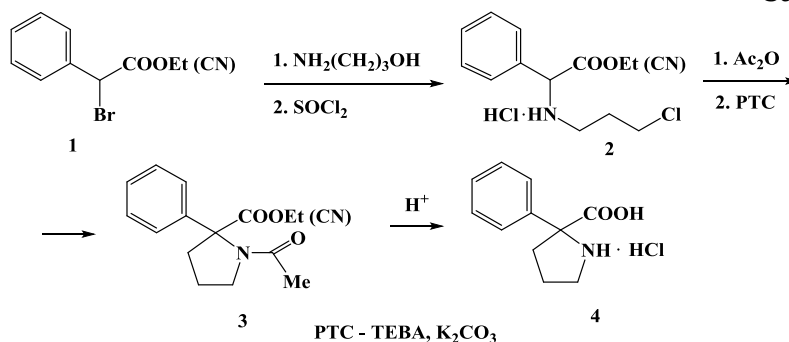
Fig. 1

2-phenylproline derivatives

Synthesis of 2-aryl- and 2-pyrimidinylprolines

Ethyl ester of 2-bromo-2-phenylacetic acid or 2-bromo-2-phenylacetonitrile used as starting materials **1**, which reacted with 1-amino-3-hydroxypropane to give the corresponding aminopropanols, which were further converted into chlorine derivatives **2** using thionyl chloride. Further acylation of these compounds with acetic anhydride to the corresponding acetamido derivatives, followed by intramolecular cyclization under PTC conditions, and acid hydrolysis resulted in prolines **4** in high yields (scheme 1) [10].

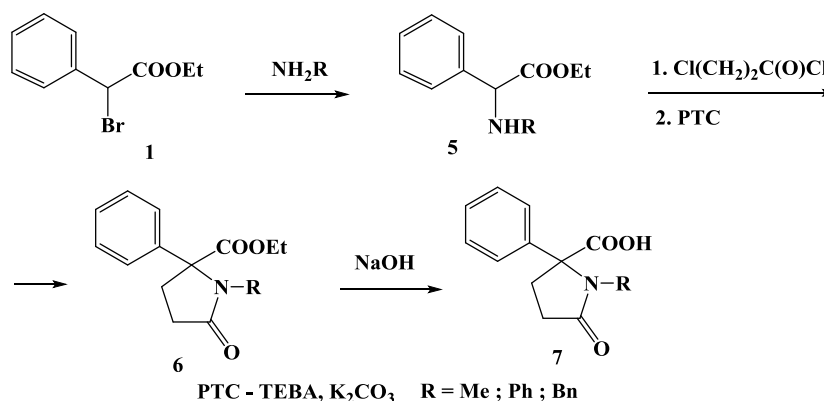
Scheme 1



In order to expand the possibility of using the PTC method, the synthesis of *N*-substituted 2-phenyl-5-oxoprolines was carried out. The ethyl ester of α -bromophenylacetic acid **1** is alkylated with different amines. Next,

the synthesized compounds **5** were acylated with 3-chloropropanoic acid chloride, followed by intramolecular cyclization under PTC conditions in the presence of the TEBA catalyst. As a result, ethyl esters of *N*-substituted 5-oxo-2-phenylpyrrolidine-2-carboxylic acids **6** were obtained, further hydrolysis of which with sodium hydroxide in methanol leads to the corresponding carboxylic acids **7** (scheme 2) [11].

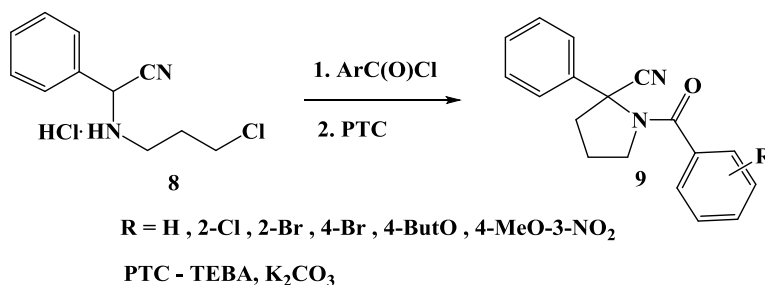
Scheme 2



In order to study biological properties in series of 2-phenylproline derivatives, as well as to reveal the relationship between the chemical structure and biological activity, methods for modifying the pyrrolidine ring were used and synthesis of new derivatives with different pharmacophore groups was carried out.

N-substituted 2-arylpyrrolidinecarbonitriles **9** were synthesized by acylation of 2-(3-chloropropylamino)-2-phenylacetonitrile **8** with substituted benzoic acid chlorides and further intramolecular cyclization under PTC conditions (scheme 3) [12].

Scheme 3

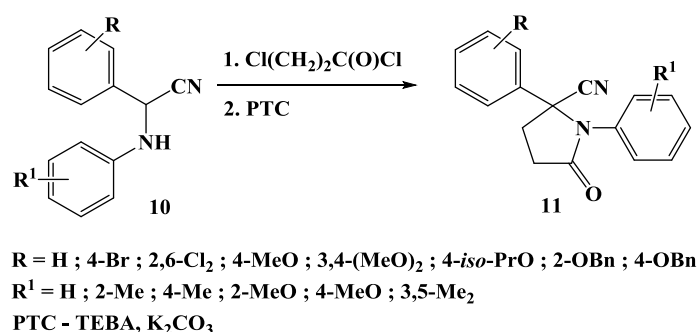


For the synthesis of the next series of 2-phenylproline derivatives, we choose α -aminonitriles as starting materials, which were synthesized by one of the main and widely used methods for the synthesis of aminonitriles by

the Strecker reaction – by the interaction of aldehydes with amines in the presence of various cyanide sources.

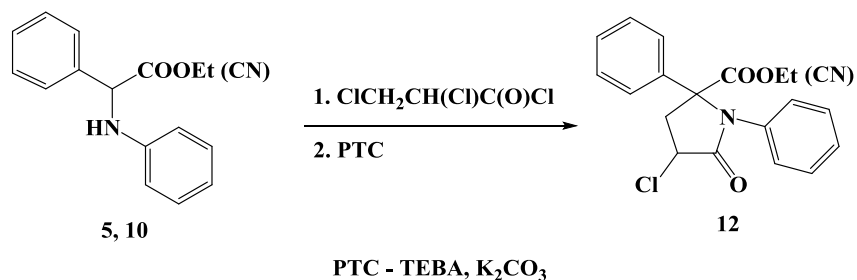
A number of substituted different benzaldehydes were introduced into interaction with aromatic amines in sodium cyanide - acetic acid system. Acylation of the obtained α -aminonitriles **10** with 3-chloropropanoic acid chloride and subsequent intramolecular cyclization under PTC conditions gave *N*-substituted 2-aryl-5-oxopyrrolidine-2-carbonitriles **11** (scheme 4) [12-15].

Scheme 4



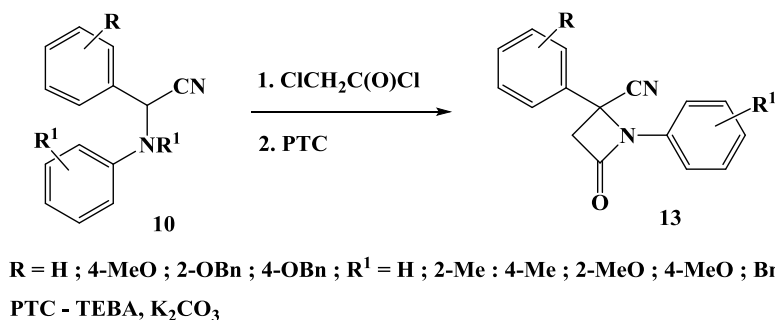
In the case of interaction of 2-anilino-2-phenylacetic acid ethyl ester **5** or nitrile **10** with α,β -dichloropropanoic acid chloride and subsequent intramolecular cyclization under PTC conditions gave chlorine-containing derivatives, 4-chloropyrrolidones **12** (scheme 5) [16,17].

Scheme 5



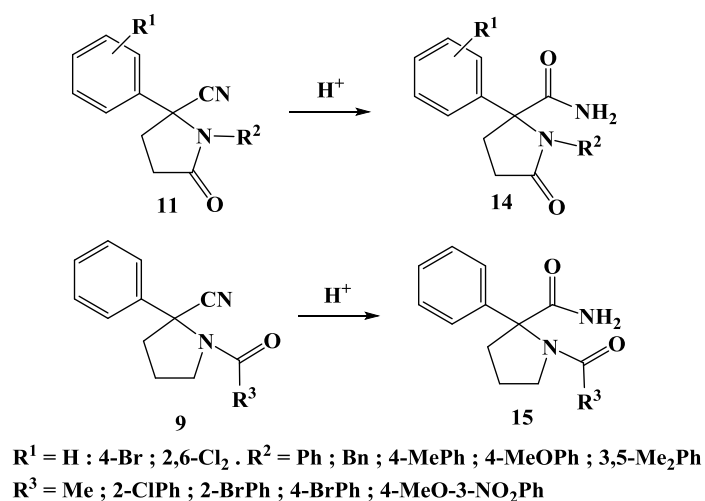
The next task was to study the effect of the size of the lactam cycle on biological activity. In order to reduce the ring size to four, we have carried out syntheses of the corresponding β -lactams – azetidines, with various substituents. The construction of the four-membered ring was realized by using monochloroacetic acid chloride instead of 3-chloropropanoic acid chloride as an acylating agent. Acylation of acetonitriles **10** with the indicated acid chloride and subsequent intramolecular cyclization under PTC conditions gave 2-aryl-4-oxoazetidine-2-carbonitriles **13** (scheme 6) [18].

Scheme 6



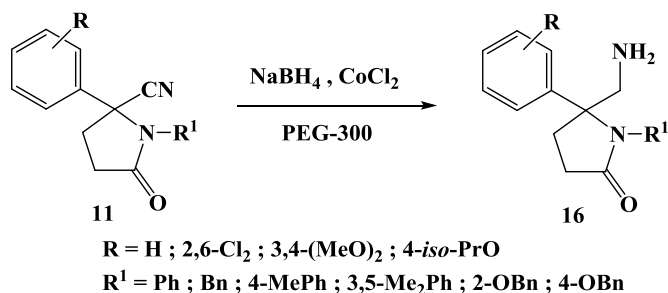
We have also obtained carboxamide derivatives **14,15** of 2-arylpyrrolidines substituted at both phenyl groups. Hydrolysis of the nitrile group of pyrrolidinecarboxamides without affecting the lactam ring was performed by treating corresponding nitriles **9,11** with concentrated sulfuric acid (scheme 7) [14].

Scheme 7



The next goal of our research was the synthesis of 2-amino-methylpyrrolidines **16** by reduction of the nitrile group in 2-arylpyrrolidinecarboxamides **11** molecules. We have developed a new method for the selective reduction of nitrile group, in which a catalytic metal complex system was used. Advantages of this method are the reduction of only the nitrile group and the use of small amounts of metal complex salt and sodium borohydride. The optimal ratio of reagents are shown (scheme 8) [19,20].

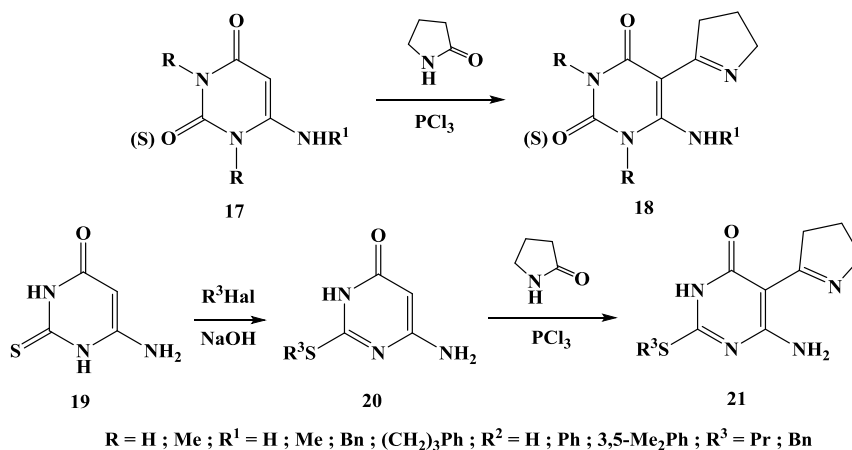
Scheme 8



pyrrolidinecarbonitrile : CoCl_2 : PEG-300 : NaBH_4 - 1 : 0.2 : 1 : 5

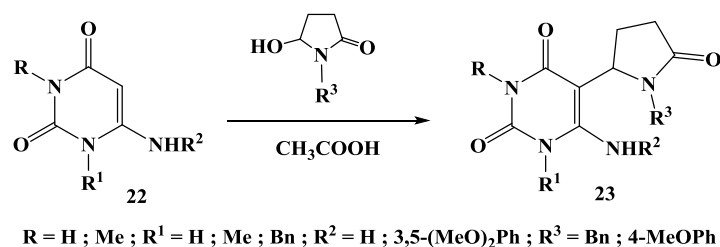
Next, we synthesized proline pyrimidinyl derivatives by combining pyrimidine molecules with the pyrrolidinone pharmacophore cycle. A method has been developed for the condensation of pyrrolidinones with 6-aminopyrimidine derivatives under Vilsmeier reaction conditions. The interaction of corresponding 6-aminopyrimidines **17** with pyrrolidinone in the presence of phosphorous trichloride synthesized 6-amino-5-(pyrrolyl) pyrimidinones **18**, which are pyrimidine analogs of *C*-azanucleosides. Similarly, 2-mercapto-substituted **17,19** pyrimidines were reacted with a pyrrolidinone under conditions already described, leading to the formation of *C*-azanucleoside analogues **18,21** substituted at various positions of the pyrimidine ring (scheme 9) [21-23].

Scheme 9



Another method for the synthesis of pyrrolinylpyrimidine derivatives **23** is the reaction of *N*-substituted 5-hydroxypyrrolidinones with various pyrimidine derivatives **22** when heated in glacial acetic acid (scheme 10) [23].

Scheme 10



Thus, we have carried out the synthesis of new analogues and derivatives of pyrrolidines substituted at various positions of the ring (fig. 2).

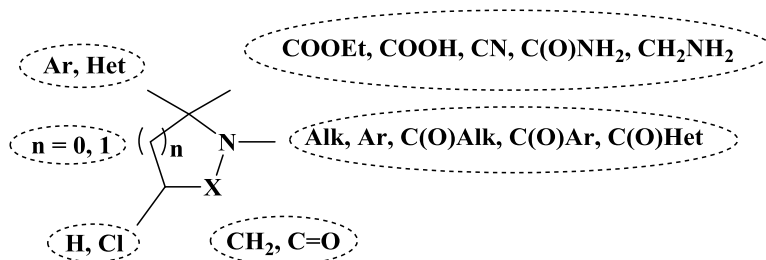


Fig. 2

Biological properties of synthesized compounds

The pyrrolidine ring is an important structural moiety of many biologically active compounds. In order to find antibacterial, antitumor and anti-viral (anti-HIV) drugs among proline analogues, biological studies of synthesized 2-aryl- and 2-pyrimidinylproline derivatives were carried out, the structure-activity relationship was studied and the fragments responsible for the activity were identified.

Antibacterial activity

Antibacterial properties of the synthesized compounds were carried out at the “Laboratory of Chemotherapy and Toxicology” of the Institute of Fine Organic Chemistry of the Scientific and Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA. In experiments were used follow microorganisms – *St. aureus* 209p, *St. aureus* 1, *Shigella dysenteriae* Flexneri 6858, and *Echerichia Coli* 055.

Among 2-arylpyrrolidines, 2-aminomethyl-1,2-diarylpyrrolidin-5-ones have a pronounced activity, some of which inhibit the growth of all used

microorganisms in a zone with a diameter of 20-25 *mm*, and the remaining 2-aminomethyl derivatives - of medium activity - with a diameter of 18-20 *mm*.

2-Phenylpyrrolidine-2-carboxylic acids showed average activity $d = 17-19$ *mm*. Derivatives containing 1,2-diaryl-5-oxo- and 1-aryl-2-phenylpyrrolidinecarbonitrile and carboxamide groups also possess weak antibacterial activity ($d = 10-14$ *mm*) (fig. 3) [11,13,24].

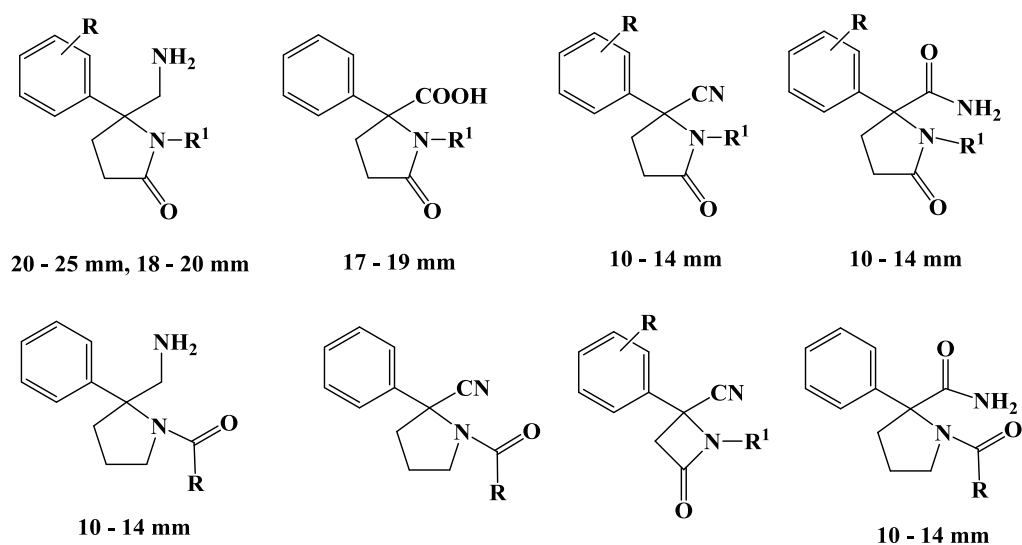


Fig. 3

Among 2-pyrimidinylprolines, one compound suppressed the growth of all used microorganisms in the 15-19 *mm* diameter zone, the rest did not show antibacterial activity (fig. 4).

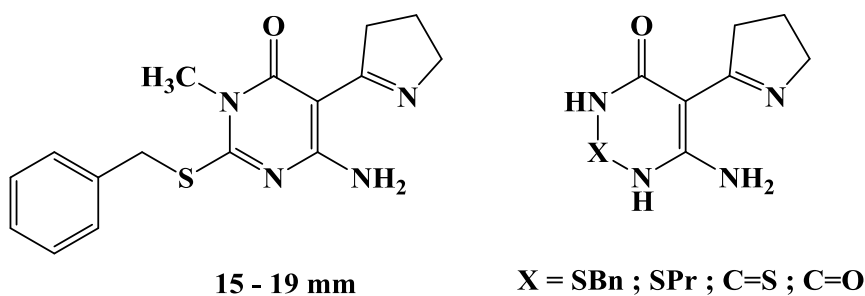


Fig. 4

Summarizing the results of studying the antibacterial properties of the studied compounds, we can highlight certain patterns of the relationship between the chemical structure and antibacterial activity:

- 1,2-Diaryl-5-oxopyrrolidines are relatively more active than 1-aryl-2-phenylpyrrolidines
- In contrast to 5-membered cyclic compounds – pyrrolidines, 4-membered cyclic derivatives – azetidines are little or no activity
- Me-, *iso*-PrO- and BnO- substituents in aryl fragments of 1-st and 2-nd positions of the pyrrolidine ring contribute to increased activity
- Among 2-arylpyrrolidines containing carboxamide-, nitrile-, carboxy- and aminomethyl- groups, an increase in antibacterial activity was observed in the following order of substituents:
- $C(O)NH_2 < CN < COOH < CH_2NH_2$
- Among pyrimidinylprolines containing oxo-, thiooxo-, propylthio- and benzylthio- groups, an increase in antibacterial activity was observed in the following arrangement of substituents:
- $C=O < C=S < PrS < BnS$.

Antitumor activity

Biological studies of antitumor properties of synthesized compounds were carried out at the “Laboratory of Chemotherapy and Toxicology” of the Institute of Fine Organic Chemistry of the Scientific and Technological Center of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA. Antitumor activity was studied in mice with transplanted tumors sarcoma – 37, sarcoma – 180 and Ehrlich's ascitic carcinoma. Some of more active compounds have been tested in rats with sarcoma – 45.

Studies have shown that 2-phenylpyrrolidinecarboxylic acids are practically non-toxic (LD_{100} 3000 and 4000 mg/kg) compounds and exhibit antitumor activity against sarcomas 45 and 37, suppressing their growth 42 – 49% (fig. 5) [13].

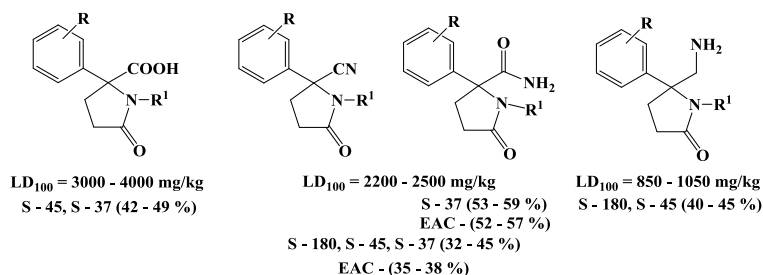


Fig. 5

Derivatives of 2-arylpyrrolidinecarbonitriles and 2-arylpyrrolidinecarboxamides have low toxicity ($LD_{100} = 2200-2500 \text{ mg/kg}$). Carboxamide derivatives from this series suppress the growth of sarcoma 37 by 59 and 53% and extend the average lifespan of mice by 52-57%. The remaining compounds show a weak effect on the growth of all type sarcomas.

2-Aminomethyl-1,2-diarylpyrrolidines suppress tumor growth against sarcomas 45 and 180 by 40-45%, but are toxic ($850-1050 \text{ mg/kg}$) compounds. 2-Pyrimidinylproline derivatives exhibit weak antitumor properties.

Summarizing results of the antitumor properties of studied compounds, some patterns of the relationship between the chemical structure and antitumor activity can be distinguished:

- Here too, 1,2-diaryl-5-oxopyrrolidines, as in antibacterial studies, are more active than 1-aryl-2-phenylpyrrolidines
- Among compounds containing aminomethyl-, nitrile-, carboxamide- and acid- groups, an increase in antitumor activity was observed in the following sequence of agents:
- $CH_2NH_2 \leq CN < C(O)NH_2 < COOH$.

Anti-HIV studies

First, a little about current approaches to HIV drug discovery. The problem of drug therapy against the human immunodeficiency virus is to affect one or more stages of the life stages of virus reproduction with the help of chemical compounds with a certain structure. One prime target is the enzyme reverse transcriptase. Reverse transcriptase inhibitors interact with chemical groups of the active center of the enzyme, block its activity.

Loviride and its derivatives belong to the group of non-nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NNRTIs). 2-Arylpyrrolidines synthesized by us are the cyclic derivatives of the latter. According to crystallographic studies, compounds of the NNRTIs class, whose structure is visibly similar to the "butterfly" conformation, show effective inhibition of reverse transcriptase enzyme (fig. 6).

X-ray structural studies of a number of synthesized 2-arylpyrrolidine derivatives were performed, in which structures of molecules are visibly similar to the "butterfly" conformation.

On the other hand, nucleoside reverse transcriptase inhibitors (NRTIs) - are known and widely used. One of drugs in this group was the 3'-azido-2',3'-dideoxythymidine (AZT), which is a derivative of the pyrimidine nucleoside thymidine (slide XXX). In this sense, 2-pyrimidinylprolines synthesized by us can be considered as C-azanucleosides (fig. 6).

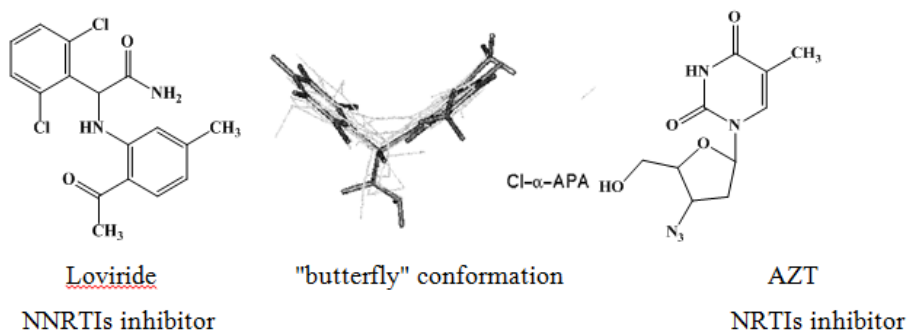


Fig. 6

Biological studies on anti-HIV activity were carried out at laboratories of "Biochemical Pharmacology" of the Center for AIDS Research and Emory University School of Medicine (USA). Compounds were evaluated for their potential toxic effects on uninfected PHA-stimulated human PBM cells, in CEM (T-lymphoblastoid cell line) and Vero (African green monkey kidney) cells.

As a result of anti-HIV studies, it was found that 20 of the tested compounds show good activity and their effective concentration $EC_{50} < 20 \mu M$, but the aforementioned compounds are inferior in their activity to the control drug AZT. Some of the most active compounds are demonstrated in fig. 7-9 [15,25].

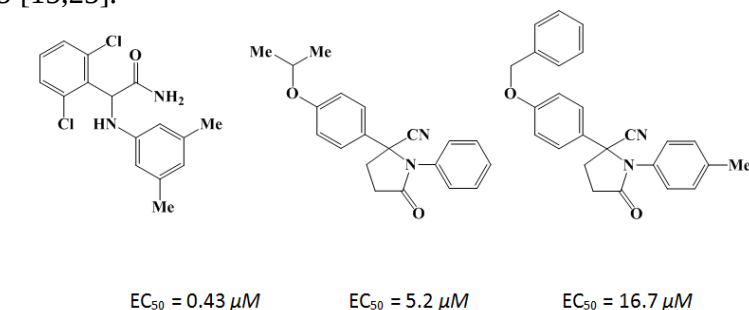


Fig 7

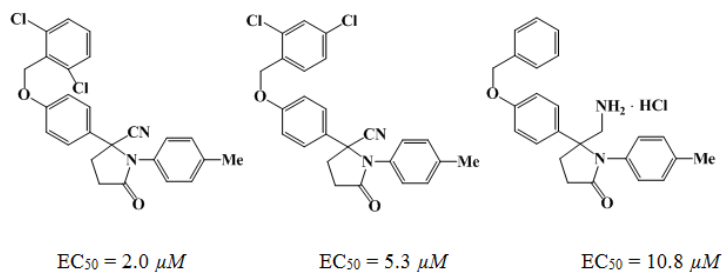


Fig 8

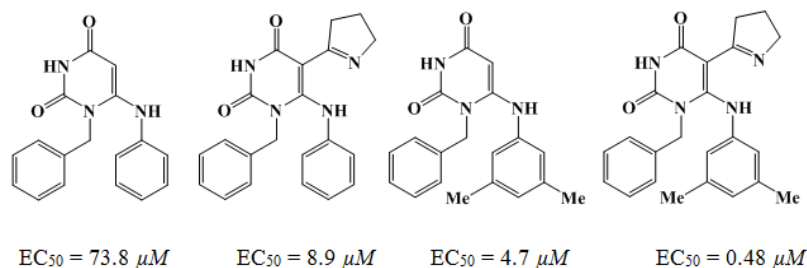


Fig 9

The NNRTIs inhibitor molecule must correspond to the spatial relief of the active site of the enzyme and the nature of the chemical groups. According to the molecular docking data, two examples of molecules of active compounds in the active center of the reverse transcriptase enzyme are shown (fig. 10,11).

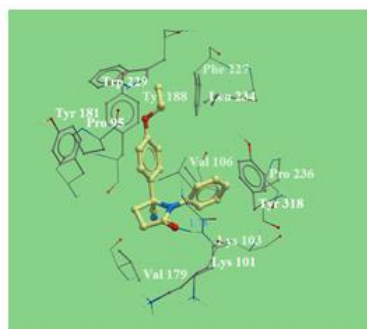
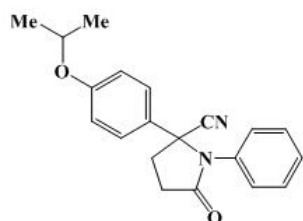


Fig. 10

Molecules in the active center of the enzyme

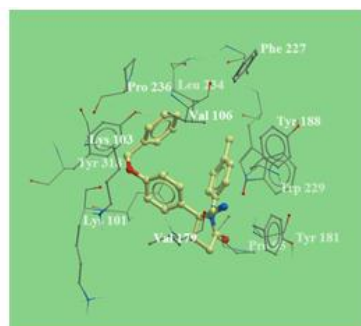
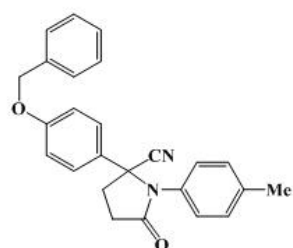


Fig. 11

Summarizing results of the investigation of antiviral properties of the studied compounds, some patterns of the relationship between the chemical structure and anti-HIV activity:

- Among derivatives of 2-arylpyrrolidines, the presence of methyl group in 4- or 3,5-positions of the aryl fragment of the 1-st position of the pyrrolidine ring, as well as the presence of benzyloxy- and isopropoxy- groups in the aryl fragment of the 2-nd position of the pyrrolidine ring increase anti-HIV activity
- Among compounds containing nitrile-, aminomethyl- and carboxamide- groups, an increase in anti-HIV activity was observed in the following order of substituents:
- $C(O)NH_2 < CH_2NH_2 < CN$
- In series of 2-pyrimidinylpyrrolidines, the best results were demonstrated by derivatives, in whose structures the presence of a benzyl fragment in the 1-st position, an aniline fragment in the 6-th position, and a pyrrolidine fragment in the 5-th position of the pyrimidine ring play a huge role in the manifestation of anti-HIV activity, the latter modification leads to a sharp increase in the biological activity of compounds.

Summarizing results of all biological studies of synthesized 2-aryl- and 2-pyrimidinylprolines, we can state following (fig. 12).

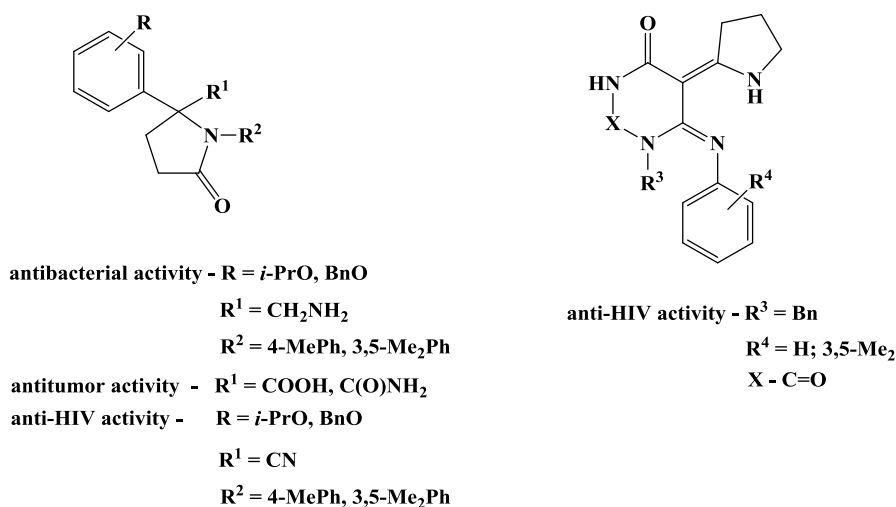


Fig. 12

**ՆՈՐ 2-ԱՐԻԼ- ԵՎ 2-ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻԼՊՐՈԼԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ
ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ս. Պ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Մ. Վ. ԱԼԵԿՍԱՆՅԱՆ

Ակնարկը նվիրված է 2-արիլ- և 2-պիրիմիդինիլպրոլինների սինթեզի նոր մատչելի եղանակների մշակմանը, կենսաբանական հատկությունների ուսումնասիրությանը և քիմիական կառուցվածքի ու կենսաբանական ակտիվության միջև կապի բացահայտմանը:

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ 2-АРИЛ- И 2-ПИРИМИДИНИЛПРОЛИНОВ

С. П. ГАСПАРЯН, М. В. АЛЕКСАНИЯН

Научно-технологический центр
органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения
Армения, 0014 Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: g_sahak@yahoo.com

В обзоре представлены разработки новых доступных методов синтеза замещенных 2-арил- и 2-пиримидинилпролинов, исследование биологических свойств и установление связи между химическим строением и биологической активностью.

REFERENCES

- [1] Chatterjee B.G., Venkateswara R.V., Roy S.K., Chawla H.P.S. - Synthesis of substituted β - and γ -lactams // *Tetrahedron*, 1967, v. 23, № 1, p.p. 493-498.
doi.org/10.1016/S0040-4020(01)83334-2
- [2] Chatterjee B.G., Nyss N.L. - Studies on lactams // *Z. Naturforsch.*, 1970, v. 25 b, p.p. 665-675.
- [3] Martin T.A., Comer W.T., Combs C.M., Corrigan J.R. - 2-Phenylaspartic acid derivatives from β -lactams // *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, № 11, p.p. 3814-3818.
doi.org/10.1021/jo00836a051
- [4] Anderson D.W., Campbell M.M., Malik M. - Tetrazolyl peptides and the tetrazole analogue of 3-aminonocardinic acid // *Tetrahedron Lett.*, 1990, v. 31, № 12, p.p. 1755-1758.
doi.org/10.1016/S0040-4039(00)88873-5
- [5] Smissman E.E., Chien P.L., Robinson R.A. - Synthesis of a bicyclohydantoin // *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, № 11, p.p. 3818-3820. DOI: doi.org/10.1021/jo00836a052
- [6] Yasuo H., Suzuki M., Yoneda N. - A convenient synthesis of α -substituted cyclic α -imino acids // *Chem. Pharm. Bull.*, 1979, v. 27, № 8, p.p. 1931-1934.
- [7] Betsbrugge J.V., Tourwe D., Kaptein B., Kierkels H., Broxterman R. - A convenient synthesis of protected (R)- α -phenylproline derivatives using the Mitsunobu reaction // *Tetrahedron*, 1997, v. 53, № 27, p.p. 9233-9240.
- [8] Foschi F., Landini D., Lupi V., Mihali V., Penso M., Pilati T., Tagliabue A. - Enantioselective rearrangement of proline sulfonamides: An easy entry to enantiomerically pure α -aryl quaternary prolines // *Chem. Eur. J.*, 2010, v. 16, № 35, p.p. 10667-10670.
DOI: 10.1002/chem.201000989
- [9] Kano T., Sakamoto R., Mii H., Wang Y.-G., Maruoka K. - Catalytic asymmetric synthesis of cyclic α -alkyl-amino acid derivatives by C,N-double alkylation // *Tetrahedron*, 2010, v. 66, № 26, p.p. 4900-4904. DOI:10.1016/j.tet.2010.01.105
- [10] Martirosyan A., Gasparyan S., Hovhannesyan V., Mnjoyan Sh., Alexanyan M., Nikishchenko M., Babayan G. - New method for the synthesis of 2-phenylproline and its derivatives // *Chem. Het. Compd.*, 2000, v. 36, № 4, p.p. 416-420.
DOI: 10.1007/BF02269538
- [11] Gasparyan S.P., Harutyunyan G.K., Alexanyan M.V., Paronikyan R.V., Stepanyan H.M. - Synthesis and biological activity of 2-aryl-5-oxopyrrolidine derivatives // *Chem. J. Arm.*, 2017, v. 70, № 4, p.p. 537-545.

- [12] *Gasparyan S.P.* - Synthesis of new analogs of 2-arylpyrrolidinecarbonitriles // *Chem. J. Arm.*, 2011, v. 64, № 1, p.p. 117-122.
- [13] *Gasparyan S.P., Alexanyan M.V., Harutyunyan G.K., Hovhannesyan V.E., Martirosyan V.V., Paronikyan R.V., Stepanyan H.M., Martirosyan A.H.* - Synthesis and biological properties of new analogs of 2-arylpyrrolidinecarbonitriles and pyrrolidinecarboxamides // *Pharm. Chem. J.*, 2012, v. 46, № 6, p.p. 331-333. DOI: 10.1007/s11094-012-0792-2
- [14] *Gasparyan S.P.* - Synthesis of new derivatives of 2-arylpyrrolidinecarbonitriles and pyrrolidinecarboxamides // *Chem. J. Arm.*, 2016, v. 69, № 3, p.p. 333-340.
- [15] *Martirosyan A.H., Gasparyan S.P., Alexanyan M.V., Harutyunyan G.K., Panosyan H.A., Schinazi R.F.* - Anti-human immunodeficiency activity of novel 2-arylpyrrolidine analogs // *Med. Chem. Research*, 2017, v. 26, № 1, p.p. 101-108. doi: 10.1007/s00044-016-1731-7
- [16] *Martirosyan A., Hovhannesyan V., Gasparyan S., Karapetyan H., Panosyan H., Martirosyan V.* – Synthesis of ethyl cys- and trans-4-chloro-5-oxo-1,2-diphenylpyrrolidine-2-carboxylate // *Chem. Het. Compd.*, 2004, v. 40, № 8, p.p. 1007-1008. DOI: 10.1023/B:COHC.0000046689.59548.e0
- [17] *Gasparyan S.P., Alexanyan M.V., Harutyunyan G.K., Martirosyan A.H., Tamazyan R.A., Ayvazyan A.G., Panosyan H.A.* - Synthesis and X-Ray analysis of 2-aryl-4-chloropyrrolidine-2-carbonitrile derivatives // *Russ. J. Org. Chem.*, 2015, v. 51, № 6, p.p. 853-859. DOI: 10.1134/S1070428015060068
- [18] *Gasparyan S.P.* - Synthesis of new analogs of 2-aryl-2-azetancarbonitriles // *Chem. J. Arm.*, 2014, v. 67, № 1, p.p. 111-118.
- [19] *Gasparyan S.P.* - Synthesis of 2-aryl-1-cyclohexyl-5-oxo-2-pyrrolidinecarbonitriles and their reaction of selective reduction // *Chem. J. Arm.*, 2013, v. 66, № 4, p.p. 655-660.
- [20] *Gasparyan S.P., Alexanyan M.V., Harutyunyan G.K., Hovhannesyan V.E., Martirosyan A.H., Panosyan H.A.* - Metal-complex reduction of nitrile groups in substituted pyrrolidinecarbonitriles // *Chem. J. Arm.*, 2014, v. 67, № 2-3, p.p. 239-246.
- [21] *Martirosyan A., Tamazyan R., Gasparyan S., Alexanyan M., Panosyan H., Martirosyan V., Schinazi R.* - Synthesis of 6-imino-5-tetrahydro-1H-2-pyrrolylidenhexahydro-2,4-pyrimidinediones as intermediates for the synthesis of C-azanucleosides // *Tetrahedron Lett.*, 2010, v. 51, № 2, p.p. 231-233. DOI: 10.1016/j.tetlet.2009.11.010
- [22] *Gasparyan S. P., Alexanyan M. V., Harutyunyan G. K., Martirosyan A. H., Stepanyan H. M., Muradyan R. E., Tamazyan R. A., Ayvazyan A. G.* - Synthesis of 10-(*R*-benzoyl)-2,4-dimethyl-6-(*R*-phenyl)-8,9-dihydropyrimido[5,4-*e*]pyrrolo[1,2-*c*]pyrimidine-1,3(2*H*,4*H*)-diones and 2,4-dimethyl-9,10-dihydro-6λ⁴-pyrimido[5,4-*d*]pyrrolo[1,2-*b*][1,2,6]thiadiazine-1,3,6(2*H*,4*H*,8*H*)-trione // *Russ. J. Org. Chem.*, 2016, v. 52, № 9, p.p. 1348-1352. DOI: 10.1134/S1070428016090177
- [23] *Gasparyan S.P., Alexanyan M.V., Harutyunyan G.K., Kocharov S.L., Martirosyan A.H., Tamazyan R.A., Ayvazyan A.G., Panosyan H.A., Danagulyan G.G.* - Synthesis of new derivatives of 5-(3,4-dihydro-2*H*-pyrrol-5-yl)pyrimidine // *Russ. J. Org. Chem.*, 2016, v. 52, № 11, p.p. 1646-1653. DOI: 10.1134/S1070428016110166
- [24] *Gasparyan S.P., Harutyunyan G.K., Alexanyan M.V., Martirosyan A.H., Avakimyan J. A., Arakelyan H. H., Stepanyan H. M.* - Screening and study of structure - antibacterial activity relationship in the series of 2-arylpyrrolidine // *Chem. J. Arm.*, 2016, v. 69, № 3, p.p. 290-295.
- [25] *Gasparyan S.P., Martirosyan A.H., Alexanyan M.V., Harutyunyan G.K., Chilingaryan G. V., Schinazi R. F.* - Design, anti-human immunodeficiency activity and molecular docking studies of synthesized 2-aryl- and 2-pyrimidinyl pyrrolidines // *Mol. Divers.*, 2021, v. 25, № 4, p.p. 2045-2052. DOI: 10.1007/s11030-020-10095-1

**DITHIOMALONDIAMIDES AS VERSATILE REAGENTS FOR THE
SYNTHESIS OF HETEROCYCLES AND COORDINATION COMPOUNDS**

VICTOR V. DOTSENKO^{1,2,*}, and A. E. SINOTSKO¹

¹Department Organic Chemistry and Technologies, Kuban State University,
149 Stavropolskaya St., 350040 Krasnodar, Russia;

²Department of Chemistry, North Caucasus Federal University, 1a Pushkin St.,
355017 Stavropol, Russia.

E- mail: victor_dotsenko_@mail.ru

Received 03.12.2023

This review presents the data on the general synthetic methods for dithiomalondiamides with the focus on the chemistry of dithiomalon dianilide. This work is based on a conference paper "Active methylene thioamides and selenoamides as versatile building blocks in heterocyclic chemistry" presented at «New Emerging Trends in Chemistry» Conference (NewTrendsChem-2023) (September 24-28, 2023, Yerevan, Armenia).

1. Introduction

Active methylene thioamides are routinely used for synthesis of various functionalized N,S-heterocycles such as 2-mercapto(2-thioxo)pyridines [1–6], 4H-thiopyrans [7,8] and thiochromones [9], thiazolines [10], isothiazoles [11,12], 1,2,4-dithiazoles [13], 1,2,3-thiadiazoles and 1,2,3-triazoles [14,15], thieno[2,3-b]pyridines [16–21], 1,3,5-thiadiazines [22,23] many of which are shown to be promising organic semi-conductors, fluorescent dyes, drugs, agrochemicals etc.

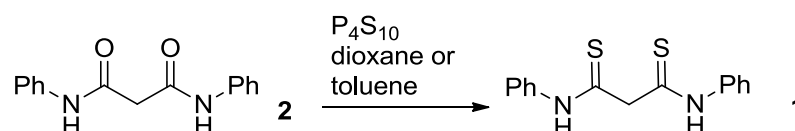
While the chemistry of cyanothioacetamide $\text{NCCH}_2\text{C(S)NH}_2$ [24–27] and β -ketothioamides [27,28] is quite well developed, less attention has been paid to the chemistry of active methylene thio- and dithiomalonamides despite the fact that the latter show often quite different behavior resulting in unique products. Thus, the chemistry of the readily available dithiomalon dianilide (N,N'-diphenyldithiomalon diamide) is considered in only a few dozen papers. The aim of this microreview is to popularize the chemistry of

these reagents and to demonstrate the synthetic potential of dithiomalonamides.

2. General approaches to preparation of dithiomalonamides

One of the most obvious approaches to the synthesis of dithiomalon-dianilides is based on the action of tetraphosphorus decasulfide (P_4S_{10}) on N,N'-diphenylmalonamide **2** in anhydrous solvents such as dioxane or toluene (schem. 1) [29].

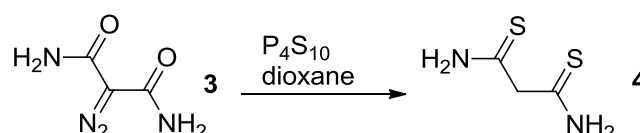
Scheme 1



N,N'-Diphenyldithiomalonamide **1** is a yellow powder (m.p.150-152°C), readily soluble in acetone, DMF, ethyl acetate, DMSO, sparingly soluble in ethanol, insoluble in water and ethers [30].

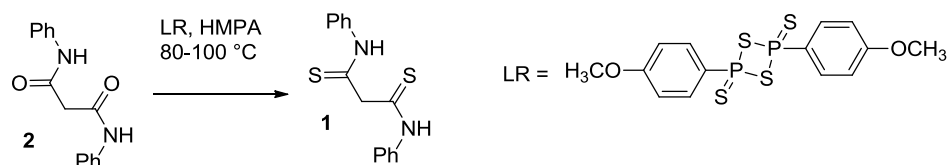
Upon treatment with P_4S_{10} in dioxane, diazomalondiamide **3** undergo transformation to the unsubstituted dithiomalonamide **4** [31] (schem. 2). However, it is obvious that this approach is not effective and cannot be used for the large-scale synthesis of dithiomalonamides.

Scheme 2



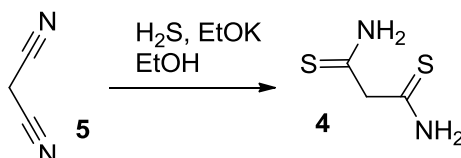
Lawesson's reagent (2,4-bis-(4-methoxyphenyl)-1,3-dithiadiphospheta-ne-2,4-dithione) (LR) is a more effective thiating reagent superior to P_4S_{10} [32]. Dithiomalonanilide **1** can be prepared by treatment of the corresponding amide **2** with LR in hexamethylphosphortriamide (HMPA) at 80-100°C (schem. 3) [33].

Scheme 3



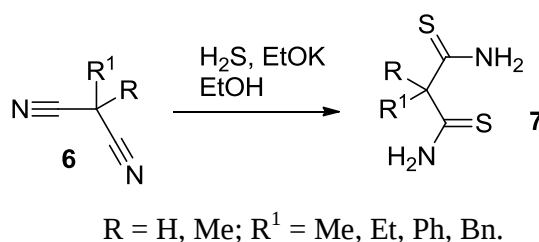
A better approach to the preparation of unsubstituted dithiomalonamide **4** is based on the reaction of hydrogen sulfide with malononitrile **5**. The reaction readily occurs in absolute ethanol at -10°C and catalyzed by potassium ethoxide formed *in situ* from potassium metal and cold EtOH (schem. 4) [34].

Scheme 4



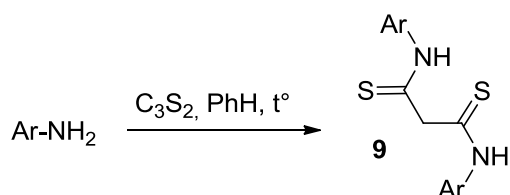
In a similar way, substituted dithiomalonamides **7** can be prepared using substituted malononitriles **6**. The synthesis is carried out at room temperature and catalyzed with potassium ethoxide. The reaction mixture was treated with hydrogen sulfide at elevated pressure (schem. 5) [35].

Scheme 5



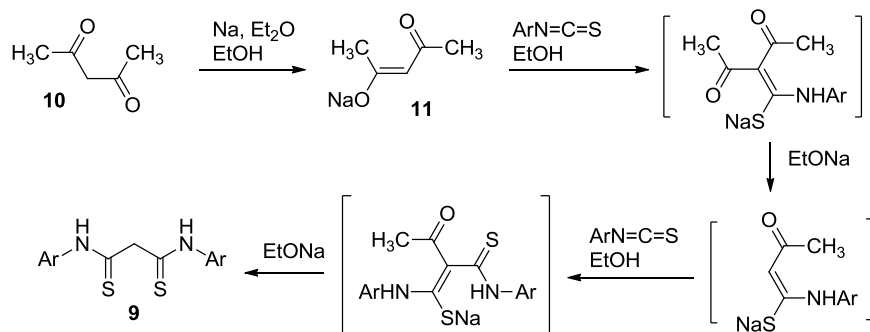
Also, the method based on the treatment of arylamines **8** with carbon subsulfide C_3S_2 useful for preparation dithiomalonamides **9** was described in the early literature [9] (schem. 6). However, this method is used quite rarely due to the instability of C_3S_2 and low yields of the products.

Scheme 6



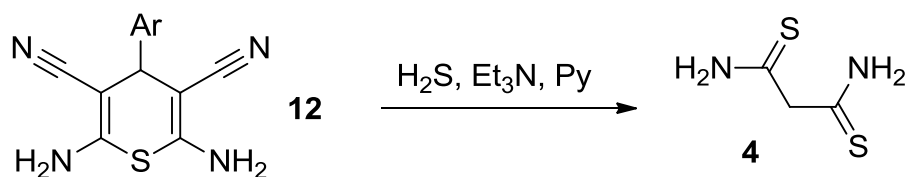
The best and most handy approach to the preparation of dithiomalononic acid diarylamides **9** includes the reaction aryl isothiocyanates with sodium acetylacetonate **11**. The latter can be prepared *in situ* by dissolving acetylacetone **10** in absolute ether followed by treatment with sodium metal dust (schem. 7). The yields of the products **9** in this reaction are almost quantitative [10].

Scheme 7



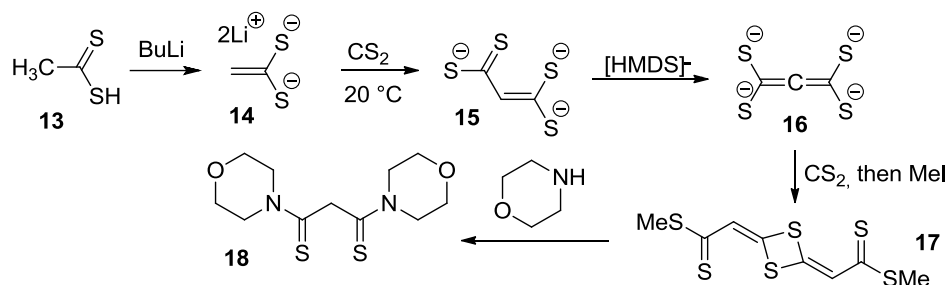
Dithiomalonamide **4** can be prepared by the recyclization of 4-aryl-2,6-diamino-4H-thiopyran-3,5-dicarbonitriles **12** upon treatment with hydrogen sulfide in pyridine in the presence of Et₃N. The yields vary in the range of 70-79%, though the method cannot be considered as atom-economic (scheme 8) [38].

Scheme 8



The paper [39] describes a method for preparation of dithiomalonic acid dimorpholide **18**. The starting substrate is dithioacetic acid **13**, which was treated with strong bases such as butyl lithium or LDA to form dianion **14**. When treated with CS₂ at 20 °C this dianion afforded tetrathiomalonic acid trianion **15**. The latter via tetraanion **16** and dithiethane **17** gave dithiomalonic acid dimorpholide **18** (scheme. 9).

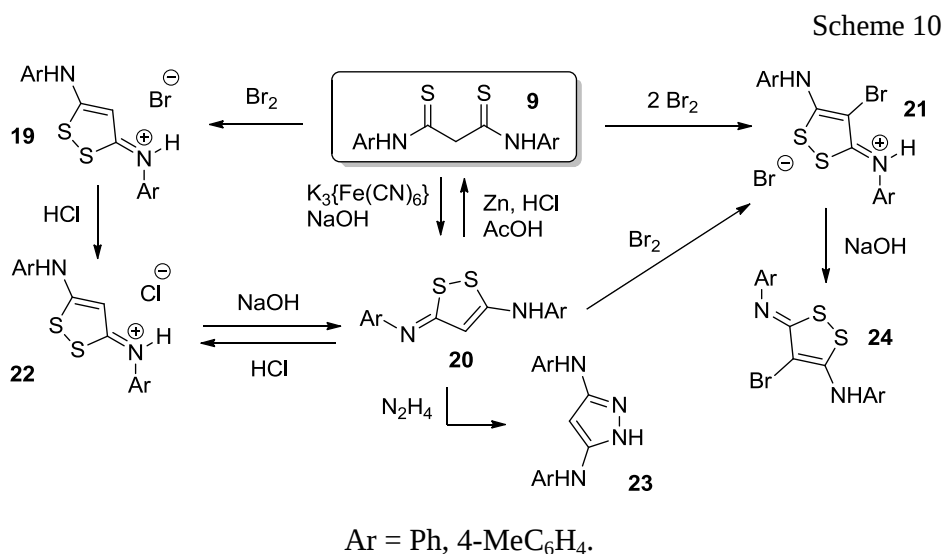
Scheme 9



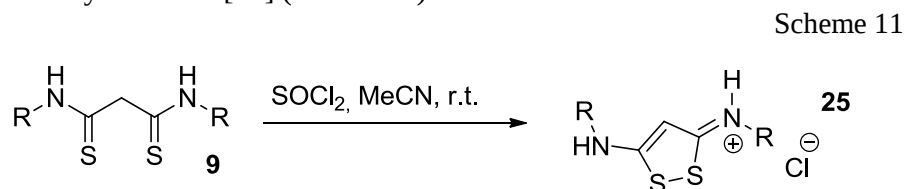
3. The reactions of dithiomalonamides

3.1. Preparation of 1,2-dithiol derivatives

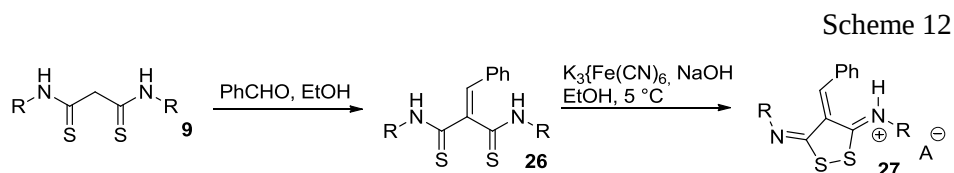
As it was shown in the paper [40], dithiomalonamides **9** can be easily oxidized to form cyclization products, 1,2-dithiols. Dithiols were found to react easily with alkali or acids, reducing agents, hydrazine, bromine to give a couple of heterocyclic products **19-24** (scheme. 10).



The oxidation of dithiomalonamides **9** to 1,2-dithiols **25** can be initiated with thionyl chloride [41] (scheme. 11).

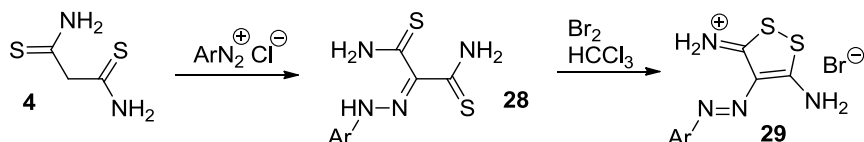


The products of Knoevenagel condensation of aldehydes with dithiomalonamides **9**, e.g. compounds **26**, under similar conditions also react to provide functionalized 1,2-dithiols **27** [41] (scheme. 12).



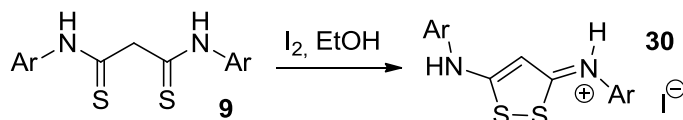
The reaction of dithiomalonamide **4** with aryl diazonium salts was reported [42]. As a result, arylhydrazones of dithiomesoxalic acid diamides **28** were formed in good yields. The oxidation with bromine in chloroform leads to the formation of 4-arylozo-1,2-dithiolium bromides **29** (scheme. 13). Compounds **28** are of special interest due to antimicrobial, pesticide and fungicidal activity of close analogs [43].

Scheme 13



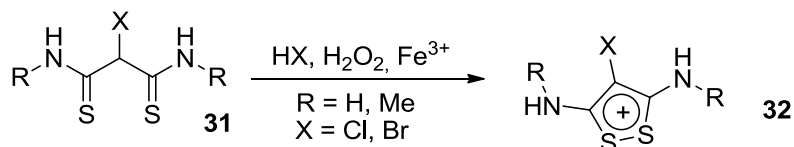
When reacted with iodine, dithiomalonamide **9** undergo oxidation reaction to afford 1,2-dithiols **30** (scheme. 14) [44]:

Scheme 14



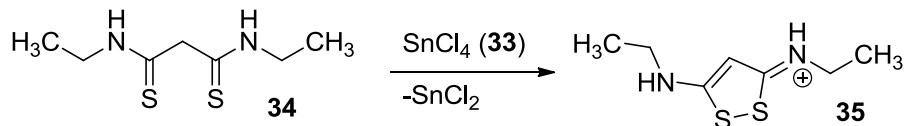
Dithiomalonamides **31** undergo oxidation by hydrogen peroxide in the presence of strong acids HX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), or $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}[\text{ClO}_4]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in aqueous solution to give pseudoaromatic salts **32** (scheme.15) [45, 46].

Scheme 15



1,2-Dithiolium salt **35** was prepared by the reaction of tin(IV) chloride **33** with N,N'-diethyl dithiomalondiamide **34** [47] (scheme. 16). The product was purified by recrystallization from benzene.

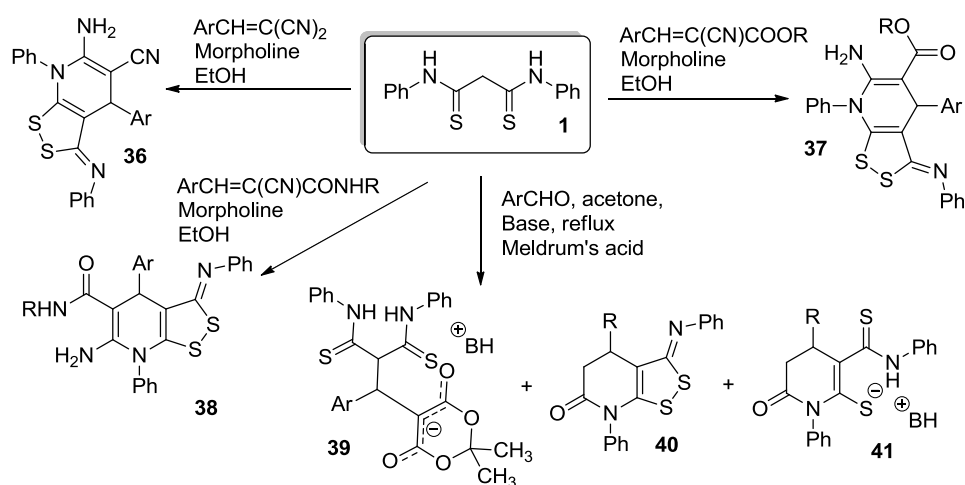
Scheme 16



Earlier we found that dithiomalonanilide **1** reacts with arylidene malononitriles in the presence of morpholine in hot EtOH to give [1,2]dithiolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitriles **36** [48]. Further studies showed that dithiomalonanilide **1** reacts with 3-aryl-2-cyanoacrylates [49] and

3-aryl-2-cyanoacrylamides [50,51] to give similar [1,2]dithiolo[3,4-b]pyridine-5-carbonitriles **37,38** in moderate yields (schem. 17). Dithiomalon-dianilide **1** reacts with arylidene Meldrum's acids (or, in three-component one-pot manner, with aromatic aldehydes and Meldrum's acid) to afford stable Michael adducts **39** [52,53]. Upon long term heating, adducts **39** undergo cyclization with simultaneous partial oxidation to result in a complex mixtures consisting of adducts **39**, pyridine-2-thiolates **41** and tetrahydrodithiopyridines **40** [52].

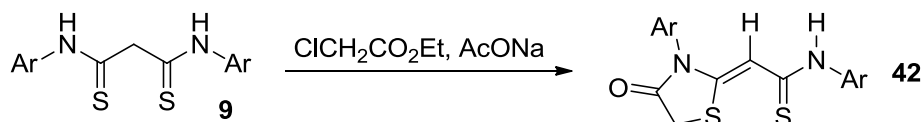
Scheme 17



3.2. Synthesis of thiazoles

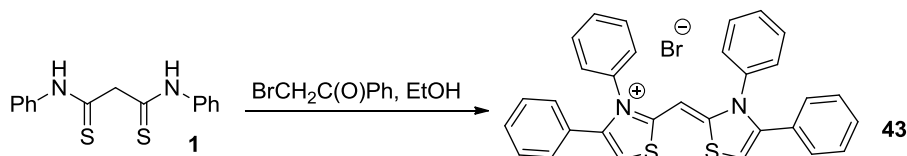
Dithiomalon-dianilides **9** reacts with ethyl chloroacetate in the presence of sodium acetate to form thiazolidinones **42** in 30-55% yields. The reaction proceeds as the Hantzsch-type thiazole cyclization (schem. 18) [54].

Scheme 18



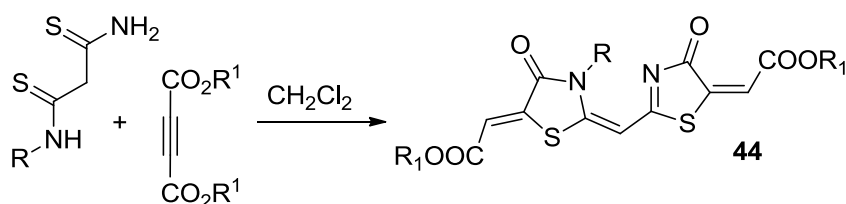
When heated with ω -bromoacetophenone, dithiomalon-dianilide **1** gives 3,3-diaryl-1,4,4-diphenyl-2-methylenedithiazole monobromide **43** regardless of the ratio of the reagents used (schem. 19) [55].

Scheme 19



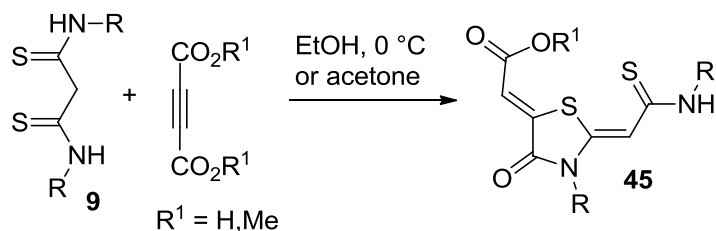
Unsubstituted dithiomalonamide **4** and N-monosubstituted analogs react with dialkyl acetylenedicarboxylates to provide thiazoles **44** [41] (schem. 20):

Scheme 20



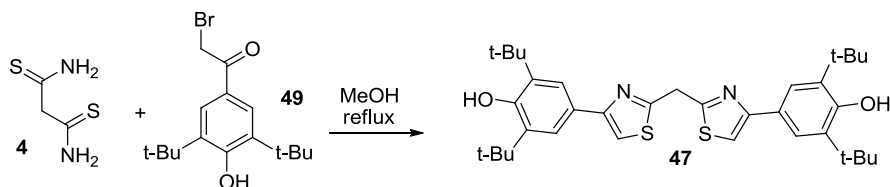
At the same time, N,N'-disubstituted dithiomalonamides **9** react either with acetylenedicarboxylic acid in ethanol, or dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) in acetone at only one thioamide fragment to give thiazolidin-4-ones **45** (schem. 21). The reaction proceeds smoothly at 0°C ; at elevated temperatures resinification was observed [41].

Scheme 21



The reaction of dithiomalonamide **4** with α -bromo-4-acetyl-2,6-di-*tert*-butylphenol **49** in methanol afforded 2,2'-methylene-bis-4-(3'',5''-di-*tert*-butyl-4''-hydroxyphenyl)thiazole **47** (schem. 22). The resulting product can be used as a polymer stabilizer [56].

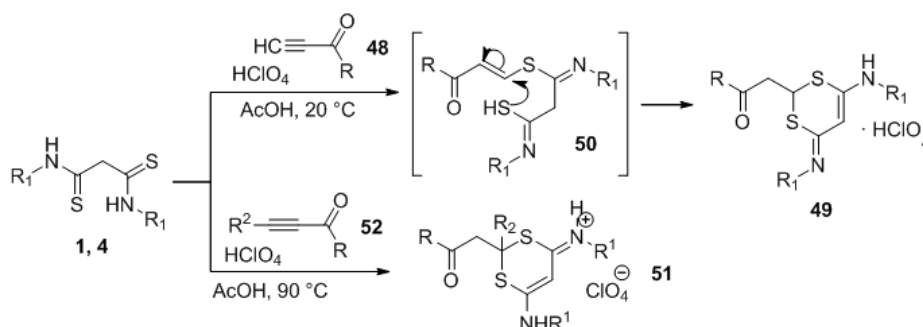
Scheme 22



3.3. Synthesis of 1,3-dithiine derivatives

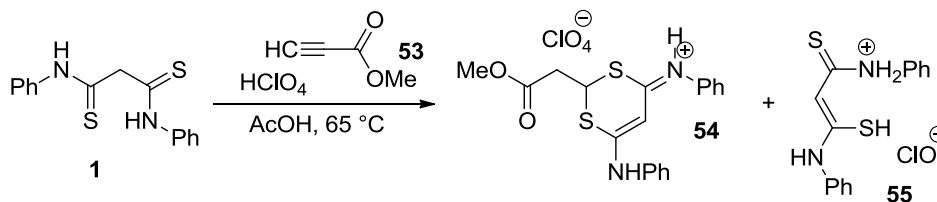
Both dithiomalonamide **4** and dithiomalonanilide **1** readily react with benzoyl- and thenoyl-2-acetylenes **48** in acidic medium to form the products of formal double S,S-Michael addition – 1,3-dithiin-6-iminium perchlorates **49** (schem. 23). The synthesis proceeds in glacial acetic acid at 20 °C in the presence of an equimolar amount of HClO₄. Authors claimed that in the absence of perchloric acid unidentified compounds are formed [57]. Presumably, the reaction proceeds through the formation of intermediate keto vinyl sulfide **50** due to S-nucleophilic Michael-type attack of thioamide mercaptoimine tautomer on the electron-deficient β-carbon atom of the starting activated acetylenes **48**. Dithiomalonamide **4** and dianilide **1** form 1,3-dithiines **51** by reaction with substituted acetylene ketones **52** in glacial AcOH at 90 °C in the presence of HClO₄ (schem. 23) [58,59]. The mechanism seems to be similar to the one described above.

Scheme 23



As it was reported [60], dithiomalonanilide **1** reacts with methyl propiolate **53** in AcOH at 65 °C in the presence of perchloric acid to form 4-anilino-2-methoxycarbonylmethyl-1,3-dithiin-6-phenyliminium perchlorate **54** in 42% yield and dithiomalonamide perchlorate **55** in 27% yield (schem. 24).

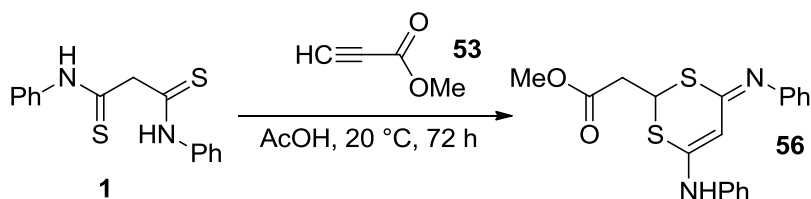
Scheme 24



Noteworthy that 1,3-dithiine **54** could not be prepared by heating dithiomalonamide perchlorate **55** with methyl propiolate **53**. Perchloric acid's role is crucial as a catalyst for this reaction: HClO₄ protonates methyl

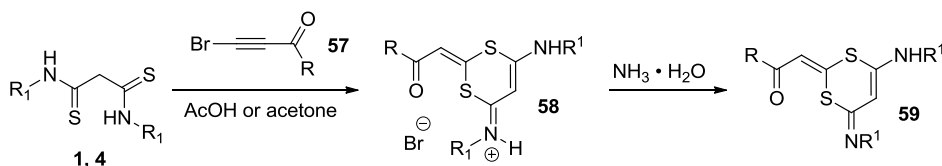
propiolate molecule **53** thereby increasing the partial positive charge on acetylene carbon atom to increase its electrophilicity which promotes significantly further reaction with S-nucleophile – dithiomalonedianilide **1**. In the absence of perchloric acid, the reaction of dithiomalonedianilide **1** and methyl propiolate **53** proceeds with the formation of 4-anilino-2-methoxycarbonylmethyl-6-phenylimino-1,3-dithiine **56** but in very low yield, up to 5% (schem. 25) [60].

Scheme 25



The authors of the paper [61] reported that the reactions of dithiomalonamide **4** or dithiomalonic acid dianilide **1** with 1-bromo-2-benzoyl- and 1-bromo-2-(2-thenoyl)acetylenes **57** in acetone or acetic acid resulted in the formation of 6-amino(anilino)-2-(2-oxo-2-phenylethylidene)-1,3-dithiin-4-iminium(phenyliminium) bromides **58**. Upon treatment with an aqueous ammonia solution, 1,3-dithiine salts **58** released free 1,3-dithiine base **59** (schem. 26).

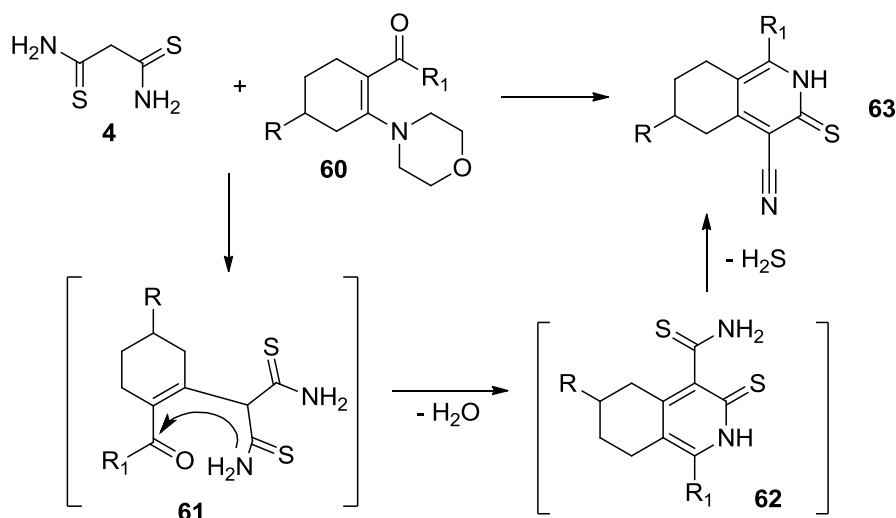
Scheme 26



3.4. Other reactions of dithiomalonamides

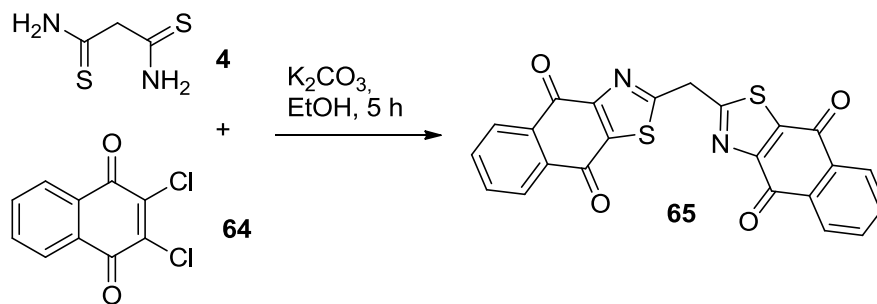
The Guareschi-Thorpe-type synthesis of 3-thioxo-2,3,5,6,7,8-hexahydroisoquinoline-4-carbonitriles **63** starting from dithiomalondiamide **4** and enamino ketone **60** was reported in the paper [62] (schem. 27). At the first stage, nucleophilic substitution of morpholine fragment occurs to give intermediate **61**. Next, after intramolecular dehydration resulted in the formation of isoquinoline-4-thiocarboxamide **62**, elimination of hydrogen sulfide from the thiocarbamoyl group occurs to give nitriles **63**. The structure of the products **63** was confirmed by IR spectroscopy and NMR spectroscopy data.

Scheme 27



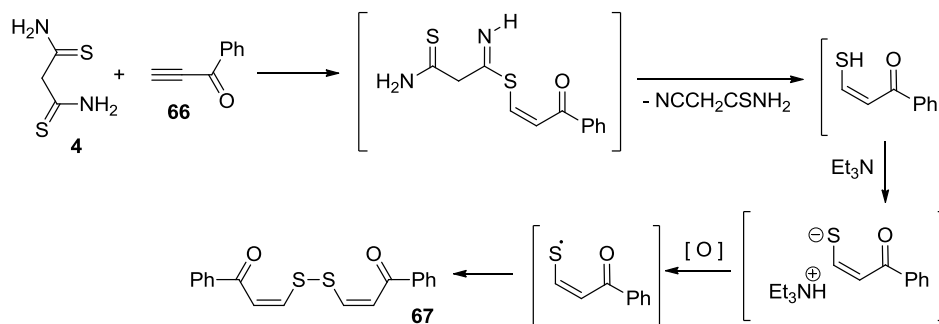
A.R. Katritzky reported [63] the reaction of dithiomalonamide **4** with 2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone **64** leading to 1,2-bis(4,9-dioxo-naphtho[2,3-d]thiazol-2-yl)methane **65**. Compounds **65** are promising starting molecules for preparation of new quinone dyes. As it was reported, the reaction proceeds smoothly in EtOH in the presence of potassium carbonate (scheme. 28). The structure of the product was proven using NMR spectroscopy [63].

Scheme 28



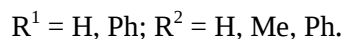
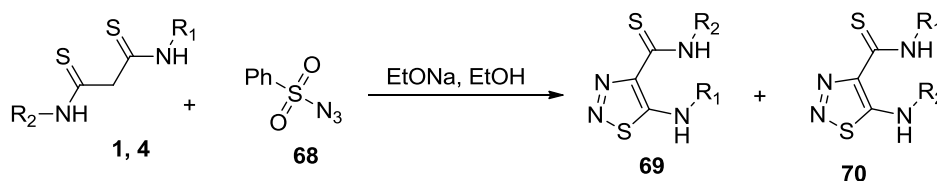
The only isolated product of the reaction of dithiomalonamide **4** with benzoyl acetylene **66** was reported to be 3,3'-dithiobis-1-phenylprop-2-en-1-one **67** [64]. The reaction proceeds in Et₂O in the presence of Et₃N in 39% yield (scheme. 29). The structure of this product was confirmed by IR spectroscopy and NMR spectroscopy.

Scheme 29



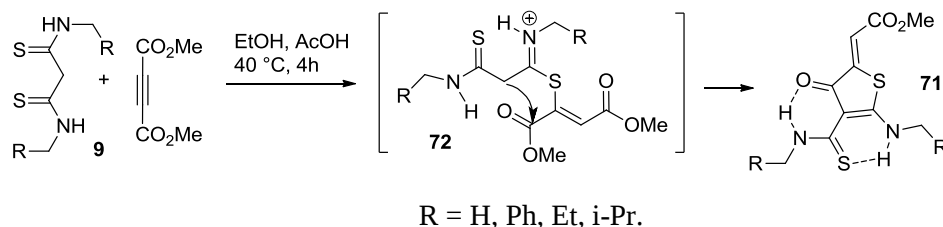
When benzenesulfonyl azide **68** reacts with dithiomalonamide **4** or dithiomalonanilide **1**, 5-amino-1,2,3-thiadiazole-4-carbothioamides **69,70** are formed in good yields. The reaction proceeds in the presence of sodium ethoxide (scheme. 30). The structure of the products was proven using IR spectroscopy, NMR spectroscopy and mass spectrometry data [65]. In the case of unsymmetrically substituted dithiomalonamides, isomeric 1,2,3-thiadiazoles are formed.

Scheme 30



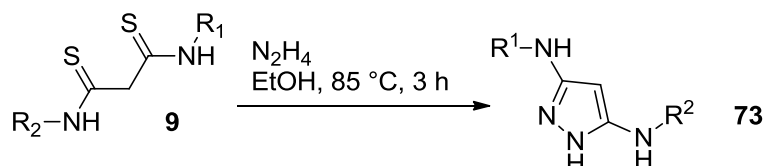
In contrast to compound **1**, N,N'-dialkyl substituted dithiomalonamides **9** react with DMAD to form 3-oxothien-2(3H)-ylidene derivatives **71**. The reaction presumably proceeds through the formation of an intermediate **72**. Intramolecular hydrogen bonds in the intermediate **72** favors further condensation (scheme. 31). According to X-ray diffraction data, the product has a flat structure that can be explained by intramolecular hydrogen bonds and weak interatomic interactions between heteroatoms [66].

Scheme 31



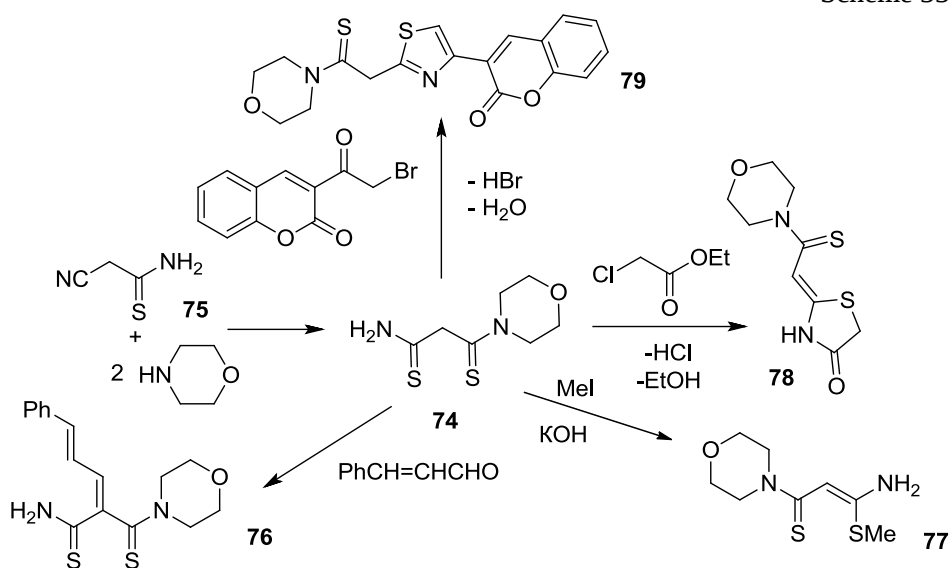
Dithiomalonamides **9** are good starting molecules for the synthesis of valuable 3,5-bis(arylamino)pyrazoles **73**. Thus, when treated with hydrazine in hot EtOH, N,N'-substituted dithiomalonamides form desired pyrazoles in good yields (schem. 32) [35].

Scheme 32



(1-Amino-3-(morpholin-1-yl)-1,3-propanedithione) **74**, prepared by the treatment of cyanothioacetamide **75** with two-fold excess of morpholine, was reported to be a good starting platform for the preparation of a couple of heterocycles [68] (schem. 33).

Scheme 33

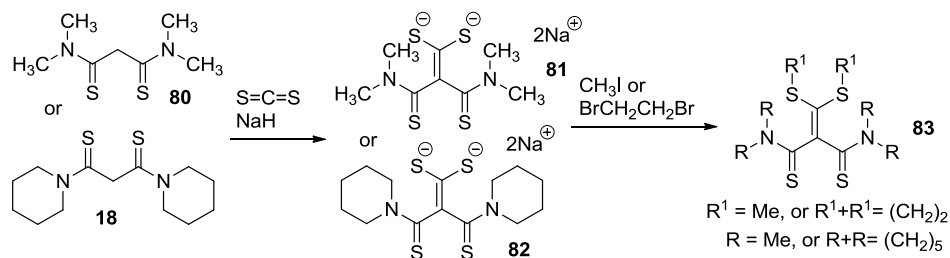


As an active methylene compound, thioamide **74** reacts under Knoevenagel conditions with cinnamaldehyde to give compound **76**. Alkylation with MeI leads to enamino thiomorpholide **77**. Thiazoles **78** and **79** were prepared by reaction with active α -halo carbonyls [68]. The structure of the new products was proven by means of mass spectrometry, IR and NMR spectroscopy.

The reaction of N,N,N',N'-tetrasubstituted dithiomalonamides **18,80** with carbon disulfide and sodium hydride occurs at active methylene group and leads to the formation of sodium dithiocarboxylates **81-82**. The latter

upon treatment with either 1,2-dibromoethane or iodomethane afforded methylene dithiomalonamides **83** (schem. 34) [69].

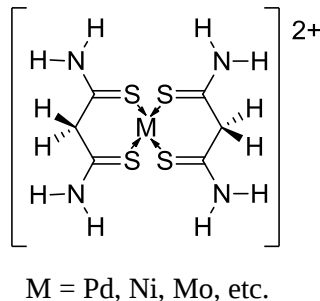
Scheme 34



3.5. Complex compounds based on dithiomalonamides

Acting as bidentate ligands, dithiomalonamide and its derivatives can form complex compounds with many transition metals. Many of the resulting complexes have similar properties. They are diamagnetic and can be neutral or cationic. Cationic complexes have a flat square configuration around the complexing metal, which is confirmed by electron spectroscopy data [70]. The structural formula of the square-type complex cation is presented in schem. 35.

Scheme 35



In strongly acidic media, only sulfur atoms act as coordination centers. Strong polarity of thiocarbonyl group, delocalization of electrons due to conjugation and the “softness” of complexing metals – for example, $\text{Pd}(\text{II})$ and $\text{Pt}(\text{II})$ – strongly favor the S-coordination. The S,S-coordination of dithiomalonamide complexes was confirmed by X-ray diffraction data.

In cationic complexes, the exact location of the counterions has not been determined, but according to IR spectroscopy data, one can assume that the counter ions form hydrogen bonds with amino groups of the complex cation, and the amino groups have a partial ammonium character [70].

With nickel cations, dithiomalonamide **4** ($\text{HL} = \text{Hdtma}$) and diphenyldithiomalonamide **1** ($\text{HL} = \text{Hdpma}$) form: diamagnetic flat red complexes $\text{Ni}(\text{dtma})_2$, $\text{Ni}(\text{dpma})_2$, $\text{Ni}(\text{Hdtma})_2\text{X}_2$, where $\text{X} = \text{Cl, Br, I, ClO}_4$, and also

$\text{Ni}(\text{Hdpma})_2\text{X}_2$, where $\text{X} = \text{I}$ or ClO_4 ; paramagnetic octahedral green complexes $\text{Ni}(\text{Hdpma})_3\text{X}_2$, where $\text{X} = \text{Cl}$, Br or ClO_4 and paramagnetic complexes, presumably $[\text{Ni}(\text{HL})_2][\text{NiX}_4]$ ($\text{X} = \text{Br}$, I), containing a planar cation and a tetrahedral anion. NiL_2 complexes were prepared by reacting the ligand and nickel acetate dissolved in ethanol or DMF at 5°C . The NiL_2X_2 and NiL_3X_2 complexes are prepared similarly, adding the corresponding acid HX dissolved in HOAc or EtOH ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , ClO_4) to the reaction mixture. The cationic red complex $[\text{Ni}(\text{HL})_2]\text{Cl}_2$ is capable to transform into green complex $[\text{Ni}(\text{HL})_2\text{Cl}_2]$ in the solid state; the transformation occurs in moist air, whereas in a vacuum or dry atmosphere this process does not occur [71, 72].

Different types of palladium complexes can be prepared as follows:

1. PdL_2 , where L is the dtma (dithiomalonamide **4**) or dpma (dithiomalondianilide **1**) ligand, is prepared by reacting palladium hydroxide $\text{Pd}(\text{OH})_2$ with the ligand dissolved in AcOH in a molar ratio of 1:2.
2. $\text{PdL}_2 \times 2\text{DMF}$ is prepared by adding diethyl ether to a solution of the PdL_2 complex in dimethylformamide.
3. $\text{Pd}(\text{HL})_2\text{X}_2$ and PdHLX_2 , where $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , ClO_4 , were prepared by reaction of PdX_2 or $\text{Pd}(\text{OH})_2$ in ethanol or aqueous ethanol with a ligand in the presence of HX .

Complexes of palladium with dithiomalonamides differ in stoichiometry depending on the medium from which they were isolated. Internal PdL_2 complexes were isolated from glacial acetic acid. Cationic $\text{Pd}(\text{HL})_2\text{X}_2$ and neutral PdHLX_2 complexes were isolated from strongly acidic media, in which the undissociated form of the ligand predominates. All the isolated complexes are diamagnetic. They are insoluble in non-polar solvents; internal complexes are soluble in polar solvents such as DMF, 2-methoxyethanol (methyl cellosolve) or ethanol to reach the concentration being 10^{-3} M; cationic and neutral complexes are soluble only in DMF [73, 74].

Zinc complexes were prepared by mixing a warm solution of zinc salt ZnX_2 , where $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , ClO_4 , with a warm solution of a ligand (Hdtma , HMe_2dtma , HPh_2dtma) in EtOH or AcOH . According to IR spectroscopy data, Zn complexes such as $\text{Zn}(\text{Hdtma})\text{X}_2$ and $\text{Zn}(\text{HPh}_2\text{dtma})\text{X}_2$ have S,S-type of coordination, while complexes $\text{Zn}(\text{HMe}_2\text{dtma})\text{X}_2$ have an S,N-configuration. It was explained by the positive inductive effects of methyl groups, which increases the electron density on nitrogen atoms [75].

The platinum dithiomalonamide complex $\text{Pt}(\text{Hdtma})_2$ was prepared by adding a warm aqueous solution of sodium tetrachloroplatinate (II) to a hot aqueous solution of dithiomalonamide and sodium acetate trihydrate [76].

Silver complexes were prepared by mixing warm solutions of a ligand HL ($\text{HL} = \text{Hdtma}$, HMe_2dtma , HPh_2dtma) and a silver salt containing a

certain amount of the corresponding strong acid [77]. Thus, AgHLX complexes ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) were prepared by reacting silver acetate AgOAc in aqueous AcOH with a ligand HL dissolved in AcOH with the addition of the corresponding acid HX. Another type of silver complexes, $\text{Ag}(\text{HL})_3\text{X}_2$ ($X = \text{ClO}_4, \text{BH}_4$), were prepared by reacting the ligand HL in AcOH with an aqueous solution of silver acetate AgOAc with the addition of the corresponding strong acid HX [77].

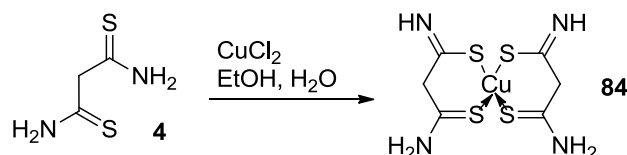
Copper complexes were prepared in a similar way:

1. Cu complexes HdtmaX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$) are formed by the reaction of copper (I) oxide Cu_2O dissolved in the corresponding acid HX and a solution of the Hdtma ligand in AcOH [77]. All the complexes of this type are soluble in DMF; the perchlorate complex is also soluble in methyl cellosolve and methanol.
2. Complexes $\text{Cu}(\text{HMe}_2\text{dtma})_2\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$) were prepared by reacting an EtOH solution of copper (I) oxide Cu_2O with the addition of HX and a solution of the ligand HMe_2dtma in AcOH. These complexes are soluble in DMF; the perchlorate complex is also soluble in methyl cellosolve, methanol, nitrobenzene and acetone.
3. Complexes $\text{Cu}(\text{HPh}_2\text{dtma})_2\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) were isolated by adding copper oxide (I) Cu_2O to a solution HPh_2dtma in EtOH, containing the corresponding acid HX. The compounds are soluble in DMF; the bromide complex is also soluble in methyl cellosolve and chloroform.

According to IR spectroscopy data, the complexes of Ag(I) and Cu(I) have an S,N-configuration and are electrolytes [77].

Interesting methods for preparation of Cu(II) complexes using template synthesis were described in the papers [78, 79]. In the classical method of Cu(II) complex compounds synthesis, only the complex with S,S-coordination **84** was isolated when dithiomalonamide **4** was taken as a ligand (schem. 36).

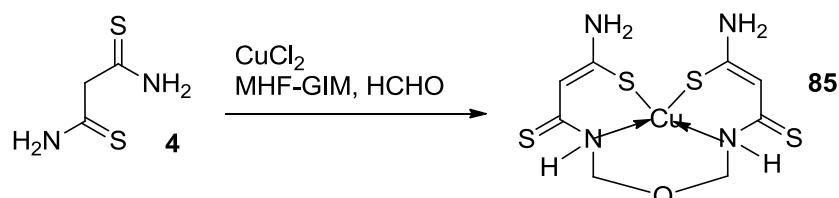
Scheme 36



However, any attempts to isolate S,N-complexes failed under usual conditions, since at low temperatures the reaction is too slow but with increasing temperature the formation turns out to be thermodynamically prohibited. The authors [78, 79] succeeded to prepare S,N-complexes **85** using template synthesis approach with gelatin-immobilized matrix implants based

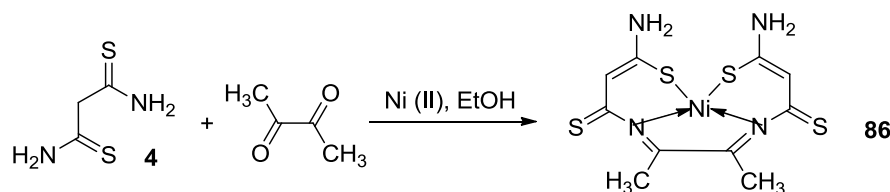
on hexacyanoferrates (II) of various *p*-, *d*- and *f*-elements (MHF-GIM). A copper ion Cu^{2+} acts as the template and carbonyl compounds, for example, formaldehyde, were used as auxiliary reagents that “cross-link” the resulting metallocycle (scheme 37). The structure of the complex compounds was confirmed using IR spectroscopy and mass spectrometry data.

Scheme 37



As it was shown in the dissertation [80], similar complexes **86** of dithiomalonamide **4** with the S,N-coordination pattern can be prepared with nickel using diacetyl as an auxiliary reagent (scheme 38). When attempting to perform the template synthesis in a gelatin-immobilized matrix based on nickel (II) hexacyanoferrate, the reaction does not proceed.

Scheme 38



Antimony and bismuth form trihalide complexes with dithiomalonamide **4**, N,N'-dimethyl- and N,N'-diphenyldithiomalonamide **1**: LMX_3 , where L = Hdtma, HMe₂dtma, HPh₂dtma; M = Sb, Bi; X = Cl, Br, I. The reaction occurs in dichloromethane with the addition of a small amount of acetone. Complexes of this type are neutral and have S,S-configuration; their structure was proven using IR spectroscopy and mass spectrometry data [81].

4. Biological activity and practical use of dithiomalonamides

Some complex compounds containing dithiomalonamide **4** and its derivatives as ligands were used as fungicides against such common fungal infections as botrytis gray caused by *Botrytis cinerea* and downy mildew of grapes [82]. Substituted dithiomalonamides are quite effective corrosion inhibitors for AISI 304SS stainless steel. The corrosion inhibition effects was determined at various concentrations in a H_3PO_4 –HCl mixture at 25 °C using a potentiostatic method. The most effective inhibitor is 1,5-di-*p*-methylphenyl-2,4-dithiomalonamide [83]. Dithiomalonamide complexes

containing trivalent and tetravalent manganese, as well as *bis*(1,5-diaryl-2,4-dithiomalonamido)-dioxomolybdenum (VI) complexes, can be used as corrosion inhibitors, rust and oxidation inhibitors [84,85].

Dithiomalon dianilide **1** is useful reagent for accurate and selective gravimetric determination of cobalt and nickel [30]. N,N'-dimethyl-N,N'-diphenyl-dithiomalonamide and N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexyldithiomalonamide are effective agents for extraction of silver Ag(I) from aqueous chloride phases. However, the use of these reagents has a limitation – they are non-selective with respect to Ag (I) if Cu (II) and Fe (III) are present in a solution [86].

The addition of N,N'-disubstituted dithiomalonamides to paraffin oil, which is a lubricant, significantly increases the wear resistance of machine parts [87, 88].

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant number 22-23-00458, <https://rscf.ru/en/project/22-23-00458/>

**ԴԻԹԻՈՄԱԼՈՆԴԻԱՄԻԴՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՈՒՆԻՎԵՐՍԱԼ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐ
ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼՆԵՐԻ ԵՎ ԿՈՈՐԴԻՆԱՑԻՈՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՍԻՆԹԵԶԻ ՀԱՄԱՐ**

Վ. Վ. ԴՈՑԵՆԿՈ, Ա. Ե. ՍԻՆՈՑԿՈ

Ակնարկային հոդվածում ներկայացված են ընդհանուր դրույթներ դիթիոմալոնդիամիդների ստացման վերաբերյալ, մասնավորապես՝ դիթիոմալոնդիանիլիդների փմիայի մասին: Սույն աշխատանքը հիմնված է «Ակտիվ մեթիլենթիոամիդները և սելենոամիդները որպես ունիվերսալ շինանյութեր հետերոցիկլիկ փմիայում» գեկույցի վրա, որը ներկայացված է եղել Երևանում «NewTrendsChem-2023» միջազգային գիտաժողովին 2023 թ. սեպտեմբերի 24-ից 28-ը:

**ДИТИОМАЛОНДИАМИДЫ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ
СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛОВ И КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

В. В. ДОЦЕНКО, А. Е. СИНОЦКО

Кафедра органической химии и технологий, Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, 350040, Краснодар, Россия;
Химический факультет Северо-Кавказского федерального университета,
ул. Пушкина, 1а, 355017, Ставрополь, Россия.
victor_dotsenko_@mail.ru

В обзоре представлены данные об общих методах синтеза дитиомалондиамидов с акцентом на химию дитиомалондианилида. Данная работа основана на докладе конференции «Активные метиленттиоамиды и селеноамиды как универсальные строительные блоки в гетероциклической химии», представленном на конференции «Новые тенденции в химии» (NewTrendsChem-2023) (24-28 сентября 2023 г., Ереван, Армения).

REFERENCES

- [1] Becker, J., Stidsen, C.E. - Recent developments in the synthesis and chemistry of 2(1H)-pyridinethiones and related compounds // *Sulfur Rep.* 1988, v. 8, p.p. 105–146.
- [2] Litvinov V.P., Rodinovskaya L.A., Sharanin Yu.A., Shestopalov A.M., Senning A. - Advances in the chemistry of 3-cyanopyridin-2(1H)-ones, -thiones, and -selenones // *J. Sulfur Chem.* 1992, v.13, p.p. 1–142.
- [3] Litvinov V.P. - Advances in the chemistry of hydrogenated 3-cyanopyridine-2(1H)-thiones and -selenones // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 1993, v.74, p.p.139–156.
- [4] Litvinov V.P. - Partially hydrogenated pyridinechalcogenones // *Russ. Chem. Bull.*, 1998, № 47, p.p. 2053–2073.
- [5] Litvinov V.P., Krivokolysko S.G., Dyachenko V.D. - Synthesis and properties of 3-cyanopyridine-2(1H)-chalcogenones // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1999, v. 35, p.p 509–540.
- [6] Litvinov V.P. - The chemistry of 3-cyanopyridine-2(1H)-chalcogenones // *Russ. Chem. Rev.*, 2006, v. 75, 577–599.
- [7] Kuthan J., Šcebek P., Böhm S. - Developments in the chemistry of thiopyrans, selenopyrans, and teluopyrans // *Adv. Heterocycl. Chem.* 1994, v. 59, p.p. 179–244.
- [8] Elnagdi M.H., Moustafa M.S., Al-Mousawi S.M., Mekheimer R.A., Sadek K.U. - Recent developments in utility of green multi-component reactions for the efficient synthesis of polysubstituted pyrans, thiopyrans, pyridines, and pyrazoles // *Mol. Divers.*, 2015, v.19, p.p. 625–651.
- [9] Sosnovskikh V. Y. - Synthesis and properties of 2,3-heteroannulated thiochromones-hetero analogs of thioxanthone // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2019, v. 55, p.p. 103–125.
- [10] Litvinchuk M.B., Bentya A.V., Slyvka N.Y., Vovk M.V. - 2-Ylidene-1,3-thiazolidines and their nonhydrogenated analogs: methods of synthesis and chemical properties // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2020, v. 56, p.p.1130–1145.
- [11] Taubert K., Kraus S., Schulze B - Isothiazol-3(2H)-Ones, Part I: Synthesis, reactions and biological activity// *J. Sulfur Chem.*, 2002, v. 23, p.p. 79–121.
- [12] Kletskov A.V., Bumagin N.A., Zubkov F.I., Grudin D.G., Potkin V.I. - Isothiazoles in the design and synthesis of biologically active substances and ligands for metal complexes // *Synthesis* 2020, v. 52, p.p. 159–188.
- [13] Metwally M.A., Abdel-Latif E., Bondock S. - Thiocarbamoyl derivatives as synthons in heterocyclic synthesis // *J. Sulfur Chem.*, 2007, v. 28, p.p. 431–466.
- [14] Shafran Y., Glukhareva T., Dehaen W., Bakulev V. - Recent developments in the chemistry of 1,2,3-thiadiazoles // *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2018, v. 126, p.p. 109–172.
- [15] Bakulev V., Shafran Y., Dehaen W. - Progress in intermolecular and intramolecular reactions of thioamides with diazo compounds and azides // *Tetrahedron Lett.*, 2019, v. 60, p.p. 513–523.
- [16] Bakhite E.A.-G. - Recent trends in the chemistry of thienopyridines // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.*, 2003, v.178, p.p. 929–992.
- [17] Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. - Thienopyridines: synthesis, properties, and biological activity// *Russ. Hcem. Bull. Int. Ed.*, 2005, v. 54, p.p. 864–904.
- [18] Litvinov V.P., Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G. - The chemistry of thienopyridines // *Adv. Heterocycl. Chem.*, 2007, v. 93, p.p. 117–178.
- [19] Sajadikhah S.S., Marandi G. - Recent approaches to the synthesis of thieno[2,3-b]pyridines (microreview) // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2019, v. 55, p.p. 1171–1173.

- [20] Dotsenko V.V., Buryi D.S., Lukina D.Yu., Krivokolysko S.G. - Recent advances in the chemistry of thieno[2,3-*b*]pyridines 1. Methods of synthesis of thieno[2,3-*b*]pyridines // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2020, v. 69, p.p. 1829–1858.
- [21] Larionova N.A., Shestopalov A.M., Rodinovskaya L.A., Zubarev A.A. - Synthesis of biologically active heterocycles via a domino sequence involving an S_N2/Thorpe–Ziegler Reaction Step // *Synthesis* 2022, v. 54, p.p. 217–245.
- [22] Dotsenko V.V., Frolov K.A., Krivokolysko S.G. - Synthesis of partially hydrogenated 1,3,5-thiadiazines by Mannich reaction // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2015, v. 51, p.p. 109–127.
- [23] Dotsenko V.V., Frolov K.A., Chigorina E.A., Khrustaleva A.N., Bibik E.Y., Krivokolysko S.G. - New possibilities of the Mannich reaction in the synthesis of N-, S,N-, and Se,N-heterocycles. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2019, v. 68, p.p. 691–707.
- [24] Abdel-Galil F.M., Sherif S.M., Elnagdi M.H. - Utility of cyanoacetamide and cyanothioacetamide in heterocyclic synthesis // *Heterocycles*, 1986, v. 24, p.p. 2023–2048.
- [25] Litvinov V.P. - Cyanoacetamides and their thio- and selenocarbonyl analogues as promising reagents for fine organic synthesis // *Russ. Chem. Rev.* 1999, v. 68, p.p. 737–763.
- [26] Dyachenko V.D., Dyachenko I.V., Nenajdenko V.G. - Cyanothioacetamide: a polyfunctional reagent with broad synthetic utility // *Russ. Chem. Rev.* 2018, v. 87, p.p. 1–27.
- [27] Britsun V.N., Esipenko A.N., Lozinskii M.O. - Heterocyclization of thioamides containing an active methylene group (review) // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2008, v. 44, p.p. 1429–1459.
- [28] Lozynskii M.O., Britsun V.M., Esipenko A.M., Borysevykh A.M. - Thio- and dithioamides of malonic acid: synthesis, structure and heterocyclizations // *Ukr. Khim. Zhurn.*, 2008, v. 74, № 9, p.p. 3–21 (in Urkianian).
- [29] Dankova E.F., Bakulev V.A., Morzherin Y.Y. - Study of direction of cyclization of malonodithioamides as a method of investigation of reactivity of α -diazothioacetamides // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1992, v. 28, № 8, p.p. 931–936.
- [30] Pal T., Ganguly A., Maity D.S., Livingstone S.E. - N,N'-diphenyldithiomalonamide as a gravimetric reagent for nickel and cobalt // *Talanta*, 1986, v. 33, № 12, p.p. 973–977.
- [31] Bakulev V.A., Dankova E.F., Mokrushin V.S., Sidorov E.O., Lebedev A.T. - Heterocyclization of compounds containing diazo and cyano groups. 4. Reactions of 2-diazo-2-cyanoacetic acid amides with P₄S₁₀ and the Lawesson reagent. Synthesis and recyclization of 5-amino-1,2,3-thiadiazole-4-carbothioamides // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1987, v. 23, p.p. 698–701.
- [32] Ozturk T., Ertas E., Mert O. - Use of Lawesson's reagent in organic syntheses // *Chem. Rev.*, 2007, v. 107, № 11, p.p. 5210–5278.
- [33] Scheibye S., Pedersen B.S., Lawesson S.O. - Studies on organophosphorus compounds XXI. The dimer of p-methoxyphenylthionophosphine sulfide as thiation reagent. a new route to thiocarboxamides // *Bull. des Soc. Chim. Belg.*, 1978, v. 87, № 3, p.p. 229–238.
- [34] Lehr H., Guex W., Erlenmeyer H. - Strukturchemische Untersuchungen XIII. Zur Kenntnis des Malonsäure-dithio-amids // *Helv. Chim. Acta*, 1944, v. 27, № 1, p.p. 970–972.
- [35] Jensen K.A., Baccaro H.R., Buchardt O., Kvande P.C., Meisingseth E. - Studies of Thioacids and Their Derivatives. VIII. On Dithiolyl Salts and Related Compounds // *Acta Chem. Scand.*, 1963, v. 17, p.p. 163–172.
- [36] Stock A., Praetorius P. - Zur Kenntnis des Kohlensubsulfids, C₃S₂ // *Ber. Deutsch. chem. Ges.*, 1912, v. 45, № 3, 3568–3578.
- [37] Grabenko A.D., Pelkis P.S., Borisevic A.A., Kulaeva L.N. - Method of preparation of diarylamides of dithiomalonic acid // Patent USSR 198327 (1967) (in Russian).

- [38] Dyachenko, V. D.; Ryl'skaya, T. A. New cross recyclizations of 4-aryl-2,6-diamino-4H-thiopiran-3,5-dicarbonitriles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2011, v. 81, № 1, p.p. 160-161.
- [39] Hartke K. Rettberg N. Dutta D. Gerber H. D. - Dithio- und Thionester, 59. Zur Reaktion von aliphatischen Dithiosäure-dianionen mit Schwefelkohlenstoff // *Liebigs Ann. Chem.*, 1993, № 10, p.p. 1081-1089.
- [40] Grabenko A.D., Kulaeva L.N., Pel'kis P.S. - Research on a number of substituted arylamides of dithiocarboxylic acids: XV. Oxidation of dithiomalonic acid arylamides to substituted 1,2-dithiols // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1974, v. 10, p.p. 806-809.
- [41] Obydenov K.L. - Synthesis, structure and properties of conjugated dithiolane-, thiazole- and thienylidenes based on malonthioamides: PhD Dissertation, Ekaterinburg, 2015 (in Russian). Avail. URL: https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/33569/1/urfu1468_d.pdf
- [42] Kulaeva L.N., Grabenko A.D., Pel'kis P.S. - Research on 1,2-dithiolium derivatives II. Oxidation of arylhydrazones of dithiomesoxalic acid diarylamides to 1,2-dithiolium derivatives // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1978, v. 14, p.p. 731-733.
- [43] Acker D.S., Prichard W.W. - Method for inhibiting plant and fungal growth. US Patent 3062635 (1962).
- [44] Barnikow G. - Isothiocyanate, XIV. 3,5-Bis-arylamino-1,2-dithioliumsalze aus N,N'-Diaryl-dithiomalonsäure-diamiden // *Chem. Ber.*, 1967, v. 100, № 5, p.p. 1389-1393.
- [45] Menabue L., Pallacani G.C. - Preparation and study of some dithiolylium salts // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, № 5, p.p. 455-459.
- [46] Ainscough E.W., Brodie A.M. - Oxidation and other products from the reaction of thiones and phosphine sulphides with metal salts and halogens // *Coord. Chem. Rev.*, 1978, 27, № 1, p.p. 59-86.
- [47] Drew M.G. Kisenyi J.M. Willey G.R. - Unexpected cyclisation of NN'-diethyl-dithiomalonamide. Crystal and molecular structure of [EtNHC(S)CHC(S) NHEt]₂ [SnCl₆] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, № 8, p.p. 1727-1729.
- [48] Dotsenko V.V., Krivokolysko S.G., Frolov K.A., Chigorina E.A., Polovinko V.V., Dmitrienko A.O., Bushmarinov I.S. - Synthesis of [1,2]dithiolo[3,4-b]pyridines via the reaction of dithiomalondianilide with arylmethylidenemalononitriles // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2015, v. 51, p.p. 389-392.
- [49] Dotsenko V.V. Sinotsko A.E. Strelkov V.D. Varzieva E.A. Russkikh A.A. Levchenko A.G. Temerdashev A.Z. Aksenov N.A. Aksenova I.V. - Alkyl 4-aryl-6-amino-7-phenyl-3-(phenylimino)-4,7-dihydro-3H-[1,2]dithiolo-[3,4-b]pyridine-5-carboxylates: Synthesis and Agrochemical Studies // *Molecules*, 2023, v. 28, № 2, p. 609.
- [50] Varzieva E.A. Sinotsko A. E. Dotsenko V.V. Aksenov N.A. - One-Pot Synthesis of New 4,5,6,7-tetrahydro-3H-[1,2]dithiolo[3,4-b]pyridines Starting from N, N'-Diphenyldithio-malondiamide // *Chem. Proc.*, 2023, v. 14., Avail. URL: <https://sciforum.net/manuscripts/16134/manuscript.pdf>
- [51] Dotsenko V.V., Sinotsko A.E., Varzieva E.A., Buryi D.S., Vasilin V.K., Aksenov N.A., Aksenova I.V. - Reaction of N,N'-diphenyldithiomalondiamide with aromatic aldehydes and cyanoacetamide // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2023, v. 93, № 10, p.p. 2518-2522.
- [52] Dotsenko V.V., Aksenov A.V., Sinotsko A.E., Varzieva E.A., Russkikh A.A., Levchenko A.G., Aksenov N.A., Aksenova I.V. - The reactions of N,N'-diphenyldithiomalondiamide with arylmethylidene Meldrum's acids // *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, v. 23, № 24, p. 15997.
- [53] Dotsenko V.V. Sinotsko A.E. Varzieva E.A. Chigorina E.A. Aksenov N.A. Aksenova I.V. - N,N'-Diphenyldithiomalon- amide as methylene active thioamide: A first synthesis of stable Michael adducts // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2022, v. 92, № 11, p.p. 2530-2535.

- [54] Obydenov K.L., Golovko N.A., Kosterina M.F., Pospelova T.A., Slepukhin P.A., Morzherin Y.Y. - Synthesis of 4-oxothiazolidine-2,5-diylidenes containing thioamide group based on dithiomalonamides // *Russ. Chem. Bull.*, 2014, v. 63, p.p. 1330-1336.
- [55] Grabenko A.D. Kulaeva L.N. Pel'kis P.S. - Researches on substituted arylamides of thiocarboxylic acids: VIII. Cyclizing arylamide derivatives of monothio- and dithiomalic acids // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1967, v. 2, № 3, p.p. 261-263.
- [56] Spivack J.D., Steinberg D.H., Martin D. - Certain bis-o-alkylhydroxyphenylthiazoles. US Patent 3288798 (1966).
- [57] Nizovtseva T.V., Komarova T.N., Nakhmanovich A.S., Larina L.I., Lopyrev V.A., Kalistratova E.F. - Reaction of dithiomalonamide and dianilide with α -acetylenic ketones. *Russ. J. Org. Chem.* 2002, v. 38, p.p. 1205-1207.
- [58] Elokhina V.N., Yaroshenko T.I., Nakhmanovich A.S., Larina L.I., Amosova S.V. - Reaction of dithiomalic acid dianilide with substituted acetylenic ketones // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2006, v. 76, p.p. 1916-1918.
- [59] Nizovtseva T.V., Komarova T.N., Nakhmanovich A. S., Lopyrev V.A. - Synthesis of 2-Acylmethylene-4-amino-1,3-dithien-6-iminium Perchlorates // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2002, v. 38, p.p. 1134-1135.
- [60] Volkova K., Nakhmanovich A., Elokhina V., Yaroshenko T., Larina L., Shulunova A., Amosova S. - Reaction of dithiomalic acid dianilide with methyl propiolate // *Russ. J. Org. Chem.*, 2007, v. 43, № 5, p.p. 768-770.
- [61] Nizovtseva T.V., Komarova T.N., Nakhmanovich A.S., Larina L.I., Lopyrev V.A. - Synthesis of 1,3-dithiinium salts // *Arkivoc*, 2003, v. 13, p.p. 191-195.
- [62] Dyachenko I.V., Vovk M.V. - Synthesis and alkylation of 1-substituted 3-thioxo-2,3,5,6,7,8-hexahydroisoquinoline-4-carbonitriles // *Russ. J. Org. Chem.*, 2012, v. 48, p.p. 1544-1549.
- [63] Katritzky A.R., Fan W.Q. - Some novel quinone-type dyes containing naphthoquinone and related fused ring systems // *J. Heterocycl. Chem.*, 1988, v. 25, № 3, p.p. 901-906.
- [64] Nizovtseva T.V., Komarova T.N. Nakhmanovich A.S.- Reaction of dithiomalonamide with benzoylacetylene // *Russ. J. Org. Chem.*, 2007, v.43, p.p. 148-149.
- [65] Bakulev V.A., Lebedev A.T., Dankova E.F., Mokrushin V.S., Petrosyan V.S. - Two directions of cyclization of α -diazo- β -dithioamides. New rearrangements of 1,2, 3-triazole-4-carbothiamides // *Tetrahedron*, 1989, v. 45, № 23, p.p. 7329-7340.
- [66] Obydenov K.L., Klimareva E.L., Kosterina M.F., Slepukhin P.A., Morzherin Y.Y. - Influence of solvent and substituents on the reaction of N-alkylthioacetamides with dimethyl acetylenedicarboxylate: synthesis of functionalized thiophenes containing an exocyclic double bond // *Tetrahedron Lett.*, 2013, v. 54, № 36, p.p. 4876-4879.
- [67] Degorce S., Jung F.H., Harris C.S., Koza P., Lecoq J., Stevenin A. - Diversity-orientated synthesis of 3,5-bis(arylamino)pyrazoles // *Tetrahedron Lett.*, 2011, v. 52, № 50, p.p. 6719-6722.
- [68] Dyachenko V.D., Chernega A.N., Dyachenko S.V. - Transamination of cyanothioacetamide with morpholine. molecular and crystal structure of 3-(morpholin-1-yl)-3-thioxopropanenitrile and 3-(morpholin-1-yl)-3-thioxo-propanethioamide // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2012, v. 82, p.p. 720-724.
- [69] Gompper R., Polborn K., Strassberger W. - Dications of the 1,2-dithiole series and a stable thiete // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, v. 18, p.p. 1346-1347.
- [70] De Beukeleer S.H., Desseyn H.O. - The spectroscopic study of cationic complexes of dithiomalonamide with Ni (II), Pd (II) and Pt (II) // *Spectrochim. Acta A*, 1995, v. 51, № 10, p.p. 1617-1633.

- [71] Peyronel G., Pellacani G.C., Benetti G., Pollacci G. - Nickel (II) complexes with dithiomalonamide and NN'-diphenyldithiomalonamide // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1973, № 8, p.p. 879-882.
- [72] Pellacani G.C., Peyronel G., Malavasi W. - Nickel (II) complexes with N, N'-dimethyldithiomalonamide // *Inorg. Chim. Acta*, 1974, v. 8, p.p. 49-54.
- [73] Pellacani G.C. - Palladium (II) complexes with dithiomalonamide and N,N'-diphenyldithiomalonamide // *Can. J. Chem.* 1974, v. 52, № 20, p.p. 3454-3458.
- [74] Pellacani G.C., Malavasi W.D. - Palladium (II) complexes with N,N'-dimethyldithiomalonamide // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, v. 37, № 2, p.p. 477-481.
- [75] Pellacani G.C., Peyronel G., Pollacci G., Coronati R. - Zinc (II) complexes of dithiomalonamide, N,N'-dimethyl- and N,N'-diphenyl-dithiomalonamide: $ZnLX_2$ ($X = Cl, Br, I$) and $ZnL_2(ClO_4)_2$ // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, v. 38, № 9, p.p. 1619-1621.
- [76] Martin R.L., Masters A.F. - Thio derivatives of 1,3-diketones and their metal complexes. Dithiomalonamide and its nickel (II), palladium (II), and platinum (II) derivatives // *Inorg. Chem.* 1975, v. 14, № 4, p.p. 885-892.
- [77] Pellacani G.C., Peyronel G., Feltri T., Menabue L. - Copper (I) and silver (I) complexes of dithiomalonamide, NN'-dimethyl- and NN'-diphenyl-dithiomalonamide // *Spectrochim. Acta A*, 1976, v. 32 № 2, p.p. 285-289.
- [78] Mikhailov O.V. - Template synthesis in gelatin-immobilized metalhexacyanoferrates with preliminary entropy reduction with the participation of ambidentate ligand synthons // *Bulletin of Kazan Technological University*, 2006, № 3, p.p. 64-69 (in Russian).
- [79] Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Shumilova T.A. - Mild template synthesis in the Cu (II)-dithiomalonamide-formaldehyde ternary system // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2008, v. 78, p.p. 258-263.
- [80] Shumilova T.A. - Synthesis and structure of complexes formed in the system-thioamide, carbonyl compound, metal ion (Ni(II), Cu(II)) // PhD Dissertation, Kazan', 2004 (in Russian).
- [81] Pellacani G.C., Peyronel G., Malavasi W., Menabue L. - Antimony and bismuth trihalide complexes of dithiomalonamide, N,N'-dimethyl- and N,N'-diphenyl-dithiomalonamide // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, v. 39, p.p. 1855-1857.
- [82] Bayer H., Weiler E. - Fungicidal dithiomalonamides and their congeners. US Patent 3829580 (1974).
- [83] Kumar A., Singh M.M. - Substituted dithiomalonamides as inhibitor for the corrosion of AISI 304SS in phosphoric acid-hydrochloric acid mixture // *ANTI-CORROSION METHOD M*, 1993, v. 40, № 12, p.p. 4-7.
- [84] Sturgill J.A., Phelps A.W. - US Patent 7789958 (2010).
- [85] Singh T. - Tribochemistry and EP activity assessment of Mo-S complexes in lithium-base greases // *Advances in Tribology*, 2008, p.p. 1-6.
- [86] Ortet O., Paiva A.P. - Liquid-liquid extraction of silver from chloride media by N, N'-tetrasubstituted dithiomalonamide derivatives // *Sep. Sci. Technol.*, 2010, v. 45, № 8, p.p. 1130-1138.
- [87] Singh T., Singh R., Verma V.K. - Evaluation of 2,4-dithiomalonamides as extreme pressure additives in the four-ball test // *P I MECH ENG D-J AUT*, 1990, v. 204, № 2, p.p. 103-107.
- [88] Bhattacharya A., Singh T., Tripathi A.K., Verma V.K., Nakayama K. - Wear and friction studies on silicon nitride bearing balls using S-containing potential lubricant additives // *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 1996, v. 3, № 4, p.p. 70-72.

**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, № 4, 2023 Chemical Journal of Armenia

**Международная научная конференция
«New Emerging Trends in Chemistry»**

С 24 по 28 сентября 2023 г в Ереване, в здании Президиума Национальной академии наук Республики Армения проходила большая международная конференция «New Emerging Trends in Chemistry» (Новые тенденции в химии). Инициатором идеи проведения такой конференции выступил академик РАН В. Анаников. Организаторами форума являлись НАН РА, НИЦ Органической и фармацевтической химии НАН РА, НИИ Органической химии им. Зелинского РАН и Ереванский гос. университет.

На конференции было представлено 13 пленарных, 16 приглашенных, 55 устных доклада, из которых 25 сделано молодыми учеными в виде коротких 10 минутных презентаций и более 250 стендовых докладов.

В работе конференции участвовали известные ученые из США, Франции, Великобритании, России, Армении, Италии, Германии, Нидерландов, Саудовской Аравии, Канады, Польши, а также большое число молодых ученых и аспирантов, в основном из Армении и России. С пленарными докладами выступили известные ученые, в числе которых отметились В. Фокин (США), А. Оганов (РФ), В. Анаников (РФ), В. Геворгян (США), А. Малков (Великобритания), И. Алабугин (США), М. Саллогуб (Франция), академики НАН РА А. Сагян и Л. Тавадян. Не менее интересные работы были представлены и в категории «Приглашенные доклады», где выступили чл-корр. РАН И. Антипин (РФ), профессора А. Бенедетто (Италия), М. Азнаурян (Франция), Х. Джулфакян (Саудовская Аравия), А. Мардюков (Германия), Г. Никонов (Канада), Е. Антипов (РФ), А. Галстян (Германия), В. Дотченко (РФ), а также армянские ученые С. Гаспарян, чл-корр. НАН РА Г. Данагулян, А. Шахатуни и др.

Конференция, несомненно, была интересной и полезной, прежде всего, для химической общественности Армении. Она продемонстрировала пути развития современной химической науки, стала площадкой для завязывания новых международных связей ученых Армении с зарубежными коллегами.

Напряженная научная программа конференции успешно сочеталась и с насыщенной культурной программой.

Планируется сделать данный формат научного общения традиционным и проводить подобные конференции в Ереване каждые 2 года.

Г. Данагулян

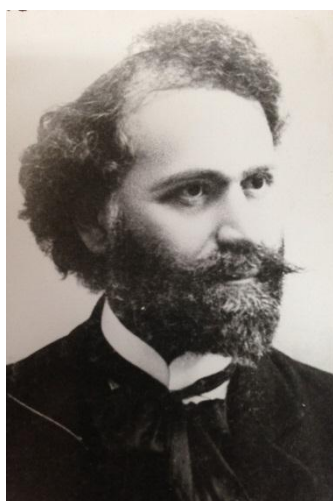
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 76, № 4, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.4-414

Биографии учёных в документах

Ованес Акунян



Видный учёный-химик, инженер-технолог, педагог, профессор Ованес Амбарцумович Акунян является основоположником неорганической и аналитической химии и химического высшего образования в Армении. Родился 13 января 1869г. в г. Шамахи бывшей Бакинской губернии. Учился в Бакинском реальном училище, в 1895г. окончил Императорское московское техническое училище. 2 года работал как химик в Бакинском городском самоуправлении. В конце 1897 г. уехал в Германию, поступил в Дрезденский политехнический институт, затем подготовился к званию профессора в Геттингенском университете. С начала 1900-х годов жил в Швейцарии, в г. Цюрихе, где вел работу по технической химии. В 1898г. в Женеве познакомился с первым русским марксистом Г. В. Плехановым и стал членом Российской социал-демократической рабочей партии. В конце 1907 г. вернулся на родину, где с 1 сентября 1907 по 1 сентября 1918г. был директором Тифлисского Михайловского ремесленного училища. С сентября 1918 до сентябрь 1919г. был председателем кустарного комитета в Тифлисе. В 1913-1916гг. основал и редактировал педагогический журнал «Кавказская школа». В 1919г., избегая от преследований меньшевистского правительства Грузии, О. Акунян переехал в Армению, где с 15 декабря 1920 г. до 18 февраля 1921г. исполнял обязанности начальника Главпрофбюро Наркомпроса Армении. С декабря 1920г. по сентябрь 1921г. занимал должность Чрезвычайно уполномоченного по снабжению Армянской Красной

Армии. С 1 февраля 1922г. до 1 сентября 1924г. исполнял должность преподавателя Ереванского индустриального техникума, а с сентября 1924г.-преподавателя школы II ступени имени Х. Абовяна. В 1925-1926гг. исполнял должность преподавателя в Ереванском рабфаке, являясь одновременно заведующим физического и химического кабинетов.

В 1924г. О. Акунян был приглашён в Государственный университет ССР Армении, где заведовал кафедрой неорганической и аналитической химии. В 1931-1937гг. он руководил кафедрами неорганической и аналитической химии в Ереванском медицинском и Армянском сельскохозяйственном институтах. В 1935г. Центральная квалификационная комиссия при Наркомпросе Армении присудила Акуняну звание профессора. Он-автор «Пособия количественного анализа» (1928), учебников «Качественного анализа» (1932), «Неорганической химии: задания» в семи выпусках (1931-1935гг.) и нескольких изобретений.

В период культа личности Сталина водоворот репрессий взял в свои объятия многих представителей научной и научно-педагогической интеллигенции нашей республики, в том числе О. Акуняна и его жену, немку по национальности Елизавету Вильгельмовну Акунян-Клеменс, которая окончила медицинский факультет Гейдельбергского университета, в середине 1930-х годов работала старшим ассистентом кафедры биохимии Ереванского медицинского института, а в 1935-1937гг. по совместительству занимала должность научного сотрудника первого разряда сектора биохимии Химического института Армянского филиала АН СССР. Ованес Акунян был арестован 28 июля 1937г. В составленном в предыдущий день постановлении о выборе меры пресечения и обвинительном заключении отмечалось: «С первых же дней установления Советской власти в Армении проявлял враждебное отношение. В 1924г. связался с установленным немецким разведчиком Бошем, выдворенным из СССР. [Вильгельм Бош в 1925-1932гг. работал в типографии Госиздата ССР Армении как инструктор по линотипу, в июле 1932г. уехал на родину-Германию и не вернулся-С. Г.]. Является германофилом. Систематически дискредитирует политику ВКП(б) и правительства. Озлоблен на СССР из-за ликвидации частного капитала. Жена его-Елизавета Вильгельмовна, связана с «Комитетом помощи голодающим в СССР»-каналом разведки Гестапо, откуда в 1933-34гг. получала материальную помощь. Связь с комитетом законспирирована». Вскоре, 3 сентября 1937г., Е. Акунян по ложным обвинениям была арестована и впоследствии необоснованно осуждена Особым совещанием при НКВД СССР от 29 мая 1939г. как «социально-опасный элемент и соучастница в шпионско-разведывательной работе своего мужа-бывшего профессора химии Медицинско-

го и Сельскохозяйственного институт гор. Еревана Акуняна Ованеса Амбарцумовича». Е. Акунян была заключена в исправительно-трудовой лагерь сроком на 5 лет в Караганду. Однако, вместо предусмотренных пяти лет, пробыла в заключении почему-то десять лет. Определением Судебной коллегии по уголовным делам Верховного суда Армянской ССР от 28 сентября 1957г. дело в отношении Акунян прекращено за отсутствием состава преступления. Е. Акунян скончалась 19 января 1959г., похоронена в Донском монастыре г. Москвы.

В середине 1930-х годов Ованес Акунян стал жертвой одного из самых «громких» и абсурдных судебных разбирательств тех суровых лет-«Дела профессоров и преподавателей Ереванского университета», по которому проходили 18 «активных участников» (среди них 4 химика) этого фарса, в том числе самым пожилым был О. Акунян. Добропорядочному интеллигенту досталась тяжёлая судьба пройти через долгие длинные годы судопроизводства. Курьезными звучат его меткие слова, прозвучавшие на закрытом заседании Выездной сессии Военного трибунала Закавказского военного округа 6 сентября 1939г.: «В 1918г. в течение 2 месяцев был членом партии «Гнчак», но потом отошёл и больше никакой партии не принадлежал. Я обвиняюсь в шпионаже, причастности к партии Дашнакцутюн, Гнчакистов, не прибавили только Эсэров. Положим, что я такой феноменальный человек, участвовал на заседаниях 3-4-х партий и ввёл две кафедры. Мне 70 лет, откуда у меня могла быть такая энергия? Нужно ещё раз произвести следствие, ибо создана инсценировка для того, чтобы погубить профессоров». После 4 лет заключения в Ереванской городской тюрьме, О. Акунян постановлением Особого совещания при НКВД СССР от 3 сентября 1941г. «за участие в антисоветской организации» был осужден к 5-и годам заключения в исправительно-трудовом лагере и сослан в село Георгиевка Жарминского района Семипалатинской области Казахской ССР. В 1942-1944гг. работал учителем в средней школе села Казан-Чункур. Затем был приглашен в Государственный педагогический институт им. М. И. Калинина г. Благовещенск на Амуре Хабаровского края, по конкурсу занимая должность заведующего кафедрой общей химии.

Ованес Акунян скончался в результате трагического случая 14 июля 1947г. Он полностью был оправдан постановлением Военной коллегии Верховного суда СССР от 2 апреля 1955г.

(Подробнее см.: Документы и материалы семейного архива О. Акуняна; Национальный архив Армении. Ф.1191. Оп.1. Д.1091-1107; Оп.3. Д.765; Ф.571. Оп.5. Д.935; Гюльбудагян Л. Акунян Ованес

Амбарцуми//Профессора Ереванского университета. Часть 1. Ереван, 1970. С.15-16).

Ниже впервые публикуется автобиография О. Акуняна, хранящаяся в его семейном архиве.

Автобиография Ованеса Акуняна

Родился я в 1869г., 1 января, в городе Шемахе бывшей Бакинской губернии. В 1888г. окончил среднее образование в Бакинском реальном училище и поступил в бывшее Императорское Московское техническое училище, которое успешно окончил. В 1895г. я был приглашён Бакинским городским самоуправлением на должность городского химика, где проработал два года как химик по анализу пищевых продуктов. В это время я был редактором журнала «Труды Бакинского отделения Императорского технического общества». В конце 1897г. я поехал в Германию для пополнения и усовершенствования моей специальности. Я поступил в Дрезденский политехникум, где один семестр работал по органической химии у профессора Мейера, а второй семестр по газовому анализу у профессора Гемпеля. В 1901г. я переехал в гор. Цюрих, где работал у профессора Лунге по технической химии. В это время Императорское техническое училище присудило мне стипендию Министерства народного просвещения как лицу, окончившему с наилучшими данными. Стипендия эта была на 2 года для командировки за границу для подготовки к профессорской деятельности. Я принял эту стипендию и вернувшись опять в Германию поступил в Геттингенский университет, где работал 2 года у профессора Нереста. В 1903г. я переехал в Швейцарию. Когда началась война с Японией в 1904г. меня вызвали как прапорщика запаса. Я уклонился от участия в войне и таким образом сделался эмигрантом. И только в конце 1907г. я имел возможность вернуться на родину, где с 1907 по 1918 год состоял директором Тифлиского городского ремесленного училища.

По советизации Армении я переехал в Армению. Был первым чрезвычайным уполномоченным по снабжению Красной Армии, а с 1922г. опять начал свою педагогическую деятельность в средней школе имени Хачатура Абовяна и индустриальном техникуме, а с 1924г. был приглашен в университет, где занимал кафедру неорганической и аналитической химии, а после реорганизации университета занимал кафедру опять таки неорганической и аналитической химии в Медицинском и Сельскохозяйственном институтах, вплоть до моего ареста, после-

довавшего 28 июля 1937 года. Получив административную ссылку постановлением Особого отдела сроком на 5 лет, я был выдворен в село Георгиевка Жармынского района Семипалатинской области Казахской ССР. После окончания срока, 28 июля 1942 года, я получил место преподавателя в средней школе села Казан-Чункур недалеко от села Георгиевка. Там я учительствовал 2 года, до осени 1944г. после чего был по конкурсу приглашен Госпедагогическим институтом им. М. И. Калинина в город Благовещенск- на-Амуре, где работаю по настоящее время

Первые мои работы я начал в Баку, в журнале «Труды Бакинского Императорского технического общества», редактором которого был два года. Я печатал ряд своих исследований по химии, из коих упоминаю следующие: 1. «Химический и санитарный облик грунтовых вод города Баку и его окрестностей»; 2. «Роль углекислого газа на заводах искусственных минеральных вод как источник загрязнения этих вод»; 3. «Йодное число как фактор для установки доброкачественности нефтяных осветительных масел»; 4. «Стандартный метод оценки сырой нефти на основе фракционной её перегонки и переработки»; 5. «К вопросу о приготовлении свечей из щелочных отходов после слития нефтяных масел».

Работая в разных высших учебных заведениях за границей и работая в городской лаборатории в Баку, я держал тесную связь с техникой и промышленностью. В Баку я работал на заводе Братьев Нобеля четыре месяца и послал обширную докладную записку в Императорское техническое училище- кафедре технологии. В этом докладе я дал подробное, детальное описание нефтяного завода Братьев Нобеля с подробным изложением всех установок и всей технологии обработки нефти и получения продуктов.

Работая в Дрезденском политехникуме, я поступил чернорабочим-«моцаром» на стеклянный завод фирмы Симменса, где основательно изучил технологию стеклянного дела и изготовления бутылочного стекла. Работая в Цюрихском политехникуме, я получил возможность, благодаря рекомендации профессора Лунге работать на газовом заводе в Цюрихе и изучить сухую перегонку угля для получения светильного газа. В Цюрихском политехникуме я сделал следующие две работы: 1. «Получение гексагидробензола из бензола и водорода с помощью платинового катализатора»; 2. «Получение тетрагидробензола из бензола и водорода с помощью палладиевого катализатора». Эти работы были напечатаны в немецком журнале «Zeitschrift et Technische Chemie» за 1901г. Работая в Геттингенском университете у профессора Нереста я сделал работу «Реакция между хлором и водородом». Работа эта напечатана была в журнале «Zeitschrift et Electro Chemie».

Последняя проблема, над которой я работал в Сельскохозяйственном институте, была «Борьба с сорняками на основе адсорбции с помощью коллоидов». Эта работа была не закончена благодаря моего ареста.

Кроме того, имею следующие изобретения: 1. «Универсальный ареометр для всех жидкостей от ртути до самых легких»; 2. «Набор для обнаружения фальсификации сливочного масла на принципе внутреннего трения»; 3. «Экспериментальный анализ сопротивления балки, укрепленной одним концом». Этот прибор даёт возможность экспериментально, не ломая балку, установить количественно снятие длины, ширины и высоты и образа нагрузки на сопротивление балки, а тем же снятия формы сечения и способа укладки балки; 4. «Об изготовлении свечей из щелочных остатков после слития нефтяных осветительных масел».

Ованес Акунян.
Из материалов семейного архива О. А. Акуняна. Рукопись.

Публикацию подготовил
Степан Гарибджанян,
кандидат исторических наук.

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.

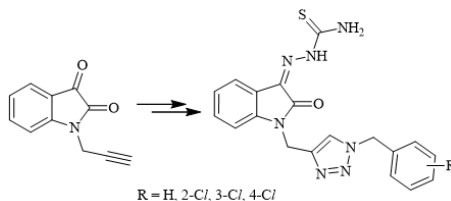
В первых абзацах основного текста кратко обсуждается известная литературная информация по исследуемому вопросу. Далее объясняется сущность работы, четко указываются цель и задачи исследования. Затем следует обсудить и объяснить все полученные в работе важнейшие результаты. Основной текст статьи завершается 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^{1,2*}, Г.А. ПАНОСЯН², Т.Э. ГЕОРГЯН^{1,2}, О.С. АТТАРЯН^{1,2} и М.Р. АРАКЕЛЯН²

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

² 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 стирилпроизводные, а продукты присоединения исходных реагентов – 2-гидрокси-4-[(2-(4-(диалкиламино)-фенил)-2-гидроксиэтил)]-6-фенилпиримидины, то есть продукты гидратации ожидаемых стирил производных.

Библ. ссылок 10, рис. 2, табл. 1.

Ключевые слова: пиримидин, альдегиды, 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидин, стирил-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 ^1H ЯМР (при необходимости спектры ^{13}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, CH_3 – Me, C_2H_5 – Et, C_3H_7 – Pr(i-Pr), C_4H_9 – Bu (соответственно s-Bu, i-Bu, t-Bu), C_6H_5 – Ph, CH_3CO – 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-этилпиридина...". 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 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$). 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, "жёлтые 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), ν , см^{-1} : 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): 242 (4.55), 380 (4.22).

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C . Должны быть указаны частота прибора, использованный стандарт и растворитель. Если для ЯМР ^1H и ^{13}C используется не ТМС, то следует указать химический сдвиг стандарта в шкале δ . Для обозначения положения атомов водорода следует использовать обозначения типа H-3. Протоны в составе сложных групп, к которым относится сигнал, следует подчеркнуть снизу [$3.17\text{--}3.55$ (4H, м, N($\underline{\text{CH}_2\text{CH}_3})_2$)] для положения заместителей обозначения 3- CH_3 ; 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 ^1H (400 МГц, CDCl_3), δ , м. д. (J , Гц): 0.97 (3H, т, $J = 7.0$, CH_3); 3.91 (2H, к, $J = 7.0$, COOCH_2); 4.46 (2H, д, $J = 6.1$, NCH_2); 7.10–7.55 (9H, м, H-6,7,8 + $\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 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 ^{13}C (100 МГц, CDCl_3), δ , м. д.: 16.8 (CH_3); 36.3 (CH_2); 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 $[\text{M}]^+$ (36), 368 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (100), 353 $[\text{M}-\text{Me}]^+$ (23). Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 387 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100), 369 $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ (23).

Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения: Найдено, m/z : 282.1819 $[M+Na]^+$. $C_{17}H_{25}NNaO$. 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. $C_{18}H_{16}BrClN_2O$. 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**, шрифт – **Times New Roman**.

СОДЕРЖАНИЕ

Графические рефераты	305
----------------------------	-----

Общая, неорганическая и физическая химия

<i>А.А. Саргсян, Р.А. Мнацаканян, Т.В. Григорян, А.А. Казарян, А.А. Петросян, Т.С. Азатян, В.В. Арутюнян, А.О. Бадалян, Э.М.Алексян, Н.Р. Агамян, В.В. Баграмян</i> – Микроволновый синтез силиката цинка для фотокатализа	308
<i>М.А. Эвинян, А.Г. Давтян, С.Д. Арсентьев</i> - К механизму образования спиртов при газофазном термическом окислении этилена	322
<i>М.С. Айрапетян, С.С. Айрапетян, А.С. Аракелян, Л.А. Маргарян, А.Г. Хачатрян</i> - Сорбционные свойства сорбента на основе бентонита-диатомита по отношению к щелочным металлам	330
<i>Р.А. Пашаян, Дж.К. Карапетян, К.Г. Товмасын</i> – Химический состав минеральных вод Центральной Армении	338

Органическая и биоорганическая химия

<i>В.А. Бурилов, М. Маилян, С.Е. Соловьева, И.С. Антипин</i> – Функциональные супрамолекулярные системы на основе амфифильных производных (тия)каликс[4]аренов	350
<i>С.П. Гаспарян, М.В. Алексян</i> – Синтез и биологические свойства новых 2-арил- и 2- пиримидинилпропионов	375
<i>В.В. Доценко, А.Е. Синоцко</i> -Дитиомалондиамиды как универсальные реагенты для синтеза гетероциклов и координационных соединений	390
<i>Г.Г. Данагулян</i> - Международная научная конференция «New Emerging Trends in Chemistry»	413
<i>С.Гарибжаниян-Ованес Акунян</i>	414
Правила для авторов	420

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Գրաֆիկական ռեֆերատներ	305
-----------------------------	-----

Ընդհանուր, անօրգանական և ֆիզիկական քիմիա

Ա.Ա. Սարգսյան, Ռ.Ա. Մնացականյան, Տ.Վ. Գրիգորյան, Ա.Ա. Ղազարյան, Ա.Ա. Պետրոսյան, Տ.Ս. Ազատյան, Վ.Վ. Հարությունյան, Ա.Հ. Բաղդյան, Է.Մ. Ալեքսանյան, Ն.Ռ. Աղամալյան, Վ.Վ. Բաղրամյան – Ցինկի սիլիկատի միկրոալիքային սինթեզ ֆոտոկատալիզի համար	308
Մ.Ա. Էվինյան, Ա.Հ. Դավթյան, Ս.Դ. Արսենտև – Գազաֆազ էթիլենի ջերմային օքսիդացման ընթացքում սպիրտների առաջացման մեխանիզմի մասին	322
Մ.Ս. Հայրապետյան, Ս.Ս. Հայրապետյան, Ա.Ս. Առաքելյան, Լ.Ա. Մարգարյան, Հ.Գ. Խաչատրյան – Բենտոնիտի-դիատոմիտի հիմքով սորբենտի կողմից ալկալիական մետաղների սորբման հատկությունները .	330
Ռ.Ա. Փաշայան, Ջ.Կ. Կարապետյան, Ք.Գ. Թովմասյան – Կենտրոնական Հայաստանի հանքային ջրերի քիմիական կազմը	338

Օրգանական և կենսաօրգանական քիմիա

Վ.Ա. Բուրիլով, Մ. Մայիլյան, Ս.Է. Սուրովևա և Ի.Ս. Անտիպին – Ամֆիֆիլային (թիա)կալիքս[4]արենների ածանցյալների ենթի վրա կառուցված ֆունկցիոն սուպրամոլեկուլային համակարգեր	350
Ս.Պ. Գապարյան, Մ.Վ. Ալեքսանյան – Նոր 2-արիլ- և 2-պիրիմիդինիլ-պրոլինների սինթեզը և կենսաբանական հատկությունները	375
Վ.Վ. Դոցենկո, Ա.Ե. Սինոցկո -Դիթիոմալոնդիամիդները որպես ունիվերսալ ռեագենտներ հետերոցիկլների և կորդինացիոն միացությունների սինթեզի համար	390
Գ. Դանադուլյան- Միջազգային գիտական կոնֆերանս «New Emerging Trends in Chemistry»	413
Ս. Ղարիբջանյան- Հովհաննես Ակունյան	414
Ուղեցույց հեղինակների համար	420

CONTENTS

Graphic Abstract	305
General, Inorganic and Physical Chemistry	
<i>A.A. Sargsyan, R.A. Mnatsakanyan, T.V. Grigoryan, A.A. Ghazaryan, A.A. Petrosyan, T.S. Azatyan, V.V. Harutyunyan, E.M. Aleksanyan, A.H. Badalyan, N.R. Aghamalyan, V.V. Baghramyanyan</i> - Microwave synthesis of zinksilicate for photocatalysis	308
<i>M.A. Evinyan A.H. Davtyan, S.D. Arsentev</i> - On the mechanism of formation of alcohols during gas-phase thermal oxidation of ethylene	322
<i>M.S. Hayrapetyan, S.S. Hayrapetyan, A.S. Arakelyan, L.A. Margaryan, H.G. Khachatryan</i> - Alkaline metals' sorption properties of a bentonite-based sorbent	330
<i>R.A. Pashayan, J.K. Karapetyan, K.G. Tovmasyan</i> – Chemical composition of mineral waters of Central Armenia	338
Organic and Bioorganic Chemistry	
<i>V.A. Burilov, M. Mailyan, S.E. Solovieva, I.S. Antipin</i> - Functional supramolecular systems based on amphiphilic (thia)calix[4]arenes derivatives ...	350
<i>S.P. Gasparyan, M.V. Alexanyan</i> - Synthesis and biological properties of new 2-aryl- and 2-pyrimidinylprolines	375
<i>V.V. Dotsenko, A.E. Sinotsko</i> - Dithiomalonamides as versatile reagents for the synthesis of heterocycles and coordination compounds	390
<i>G. Danagulyan</i> – Международная научная конференция «New Emerging Trends in Chemistry»	413
<i>S. Gharibjanyan</i> - "Hovhannes Akunyan"	414
Guidance for authors	420

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

Органическая и биоорганическая химия

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

Химия полимеров

<i>А.О. Тоноян, Д.С. Давтян, А.З. Вардересян, А.Г. Кетян</i> - Нюансы синтеза полиакриламидных гидрогелей методом фронтальной полимеризации в непрерывном режиме	257
<i>М.С. Торосян, Н.Ш. Мартикян, Н.А. Дургарян</i> - Синтез полимеров, 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 β -“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