



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

ՀԱՏՈՐ 77 ТОМ

1

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

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

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

*Արսենտև Ս.Դ. (պատասխանատու խմբագիր), Բաբան Ե. Վ. (ՌԴ), Գևորգյան Վ. Ն. (ԱՄՆ),
Հանգեռ Պ. (Գերմանիա), Խաչատրյան Հ. Գ., Խորիկին Ա.Բ. (ՌԴ), Կնյազյան Ն.Բ.
(պատասխանատու խմբագիր), Հայրապետյան Ս.Ս., Հարությունով Վ.Ս. (ՌԴ),
Հարությունյան Ա.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), Ղուկասյան Ս.Վ., Մալեև Վ.Բ. (ՌԴ),
Մարկով Ա.Վ. (Անգլիա), Նենայդենկո Վ.Գ. (ՌԴ), Շահխատունի Ա.Ա., Փանոսյան Հ.Ա.,
Քեհեկյան Ե. (Բուլղարիա):*

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), Кочилян 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), Шахатунни А.А.

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

EDITORIAL BOARD

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

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

<http://chemjournal.sci.am>
www.flib.sci.am

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL
OF ARMENIA

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ՀԱՏՈՐ 77 TOM

1

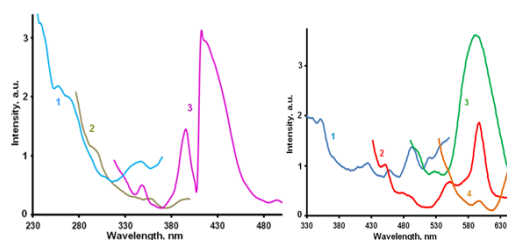
Заказ N
Подписано к печати .2024.
печ. листов. Тираж 150.
Типография НАН РА,
Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24.

ГРАФИЧЕСКИЕ РЕФЕРАТЫ

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Фотостимулированные процессы в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра

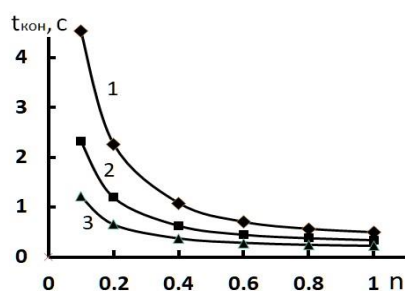
С.К. Евстропьев
Д.В. Булыга
А.В. Шашкин
К.В. Дукельский
В.Л. Столярова
Г.Г. Манукян
Н.Б. Князян



Хим. ж. Армении, 2024, т.77, №1, с. 6

О влиянии сернистого газа на кинетику цепной реакции окисления водорода

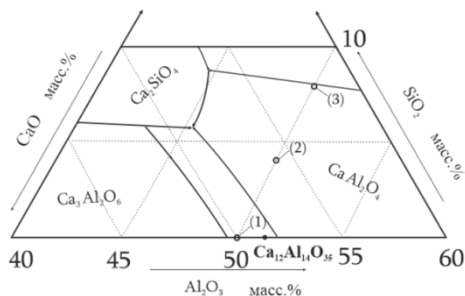
Э.М. Макарян,
А.А. Арутюнян



Хим. ж. Армении, 2024, т.77, №1, с. 21

Особенности получения высокоглиноземистого цемента, содержащего оксифторидные добавки трёхвалентных элементов.

Б.В. Мовсисян

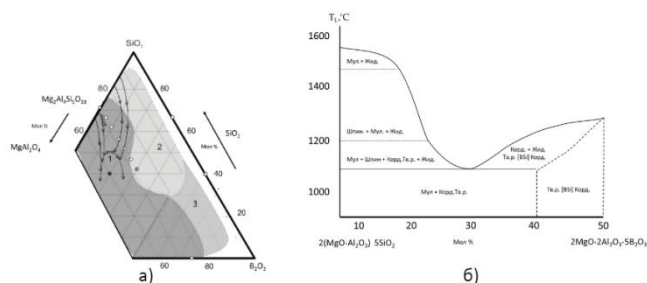


Хим. ж. Армении, 2024, т.77, №1, с. 34

Синтез и свойства прозрачных ситаллов системы

MgO/MgF₂-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

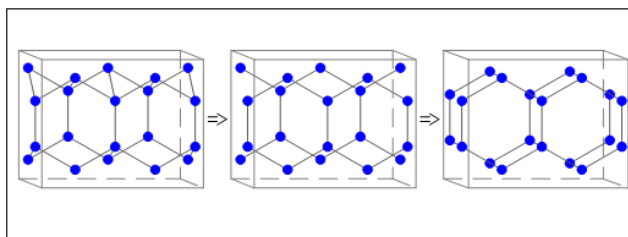
Дж.Р. Еганян



Хим. ж. Армении, 2024, т.77, №1, с. 43

Химические эффекты анизотропии конденсированных фаз

Я.О. Шабловский

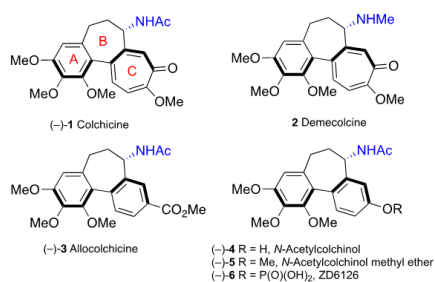


Хим. ж. Армении, 2024, т.77, №1, с. 52

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Total synthesis of colchicine alkaloids

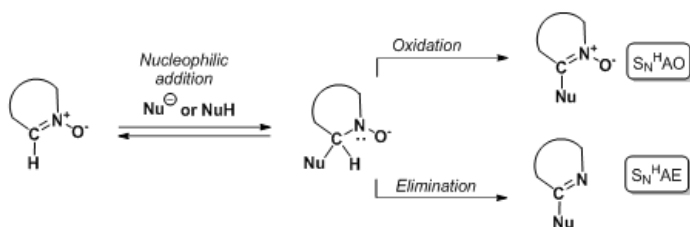
Yi Du
A.V. Malkov



Хим. ж. Армении, 2024, т.77, №1, с. 70

Strategy of C-H functionalization in the design of pharmacologically active compounds and functional materials

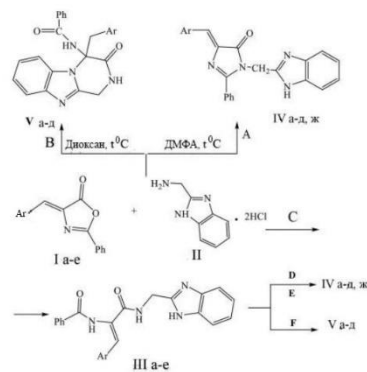
M.V. Varaksin,
T.D. Moseev,
A.A. Akulov,
E.A. Nikiforov,
I.A. Lavrinchenko,
V.N. Charushin,
O.N. Chupakhin



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №1, с. 86

Изучение реакции ненасыщенных оксазолонов с аминотимбензимидазолом

С.Г. Мангасарян
Э.А. Акопян
А.А. Шахатуни
В.О. Топузян



Хим. ж. Армении, 2023, т.76, №1, с.111

**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 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-6

**ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ В
СТЕКЛАХ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ
СИСТЕМЫ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$,**

МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИФФУЗИЕЙ СЕРЕБРА

**ЕВСТРОПЬЕВ С.К.^{1,2,3}, БУЛЫГА Д.В.^{1,3}, ШАШКИН А.В.³,
ДУКЕЛЬСКИЙ К.В.^{1,3}, СТОЛЯРОВА В.Л.^{4,5}, МАНУКЯН Г.Г.⁶,
КНЯЗЯН Н.Б.⁶**

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный Технологический институт, Россия

³АО НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

⁵Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁶Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения

E-mail: knigo51@mail.ru

Поступило 21.01.24

В статье приведены результаты исследований фотостимулированных процессов кристаллизации в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра ионообменной обработкой в солевом расплаве $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ при различных температурах, УФ-облучением и дополнительной одноступенчатой термической обработкой. Полученные материалы были исследованы методами оптической и люминесцентной спектроскопии, рефрактометрии, рентгенофазового анализа и измерениями микротвердости. Облучение стекол, подвергнутых ионообменной обработке, приводит к образованию и росту молекулярных кластеров и наночастиц серебра, которые играют роль центров кристаллизации и ускоряют кристаллизацию стекла в процессе его дополнительной термообработки. Экспериментально установлено влияние УФ облучения на показатель преломления и микротвердость прозрачных и опалесцирующих стекол и стеклокристаллических материалов, полученных при дополнительной термообработке стекол, подвергнутых ионному обмену.

Библ. ссылок 31, рис. 6, табл. 2

Ключевые слова: стекло, кристаллизация, ионный обмен, диффузия, молекулярные кластеры Ag.

Фоточувствительные силикатные стекла и ситаллы известны много лет и широко используются в качестве фотохромных материалов, фотоситаллов, в качестве оптических сред для голографии и записи информации [1-8]. В качестве фоточувствительного компонента в этих материалах часто используется серебро. Введение серебра в состав силикатных материалов осуществляется добавлением его соединений в состав стекольной шихты [9-11] или диффузией ионов Ag^+ в поверхностные слои стекол или стеклокристаллических материалов [1,4,12].

Известно [1, 3, 5, 6], что частицы Ag могут играть роль центров кристаллизации в процессе формирования стеклокристаллических материалов. Некоторые компоненты фоточувствительных стекол (такие как соединения Ce и Sb) или примеси (Fe, Sn) могут восстанавливать ионы Ag^+ и способствовать формированию металлических наночастиц серебра [1, 7, 13]. Так, в работе [13] было установлено, что концентрация соединений Ce и Sb оказывает сильное влияние на восстановление ионов Ag^+ и эффективность металлических частиц серебра как гетерогенных нуклеаторов кристаллизации стекла.

УФ облучение стимулирует восстановление ионов Ag^+ и последующее образование в стеклах наночастиц серебра. Фотохимические процессы, протекающие под действием УФ излучения в фоточувствительных стеклах, играют ключевую роль в изготовлении голографических элементов для лазерной техники [14-16].

Образование наночастиц серебра значительно ускоряет процессы кристаллизации в стеклах. В работе [11] было предположено, что небольшие молекулярные кластеры серебра также ускоряют кристаллизационные процессы в стеклах. Было установлено, что облучение УФ светом Ag-содержащего фоточувствительного стекла понижает температуру начала его кристаллизации на $\sim 50^\circ$ [2].

Механизмы изменения показателя преломления в процессе кристаллизации фоточувствительных Ag-содержащих стекол были обсуждены в [6-8, 17, 18]. Различные процессы, такие как кристаллизация фторидных кристаллов NaF [6], CaF_2 [11, 18] или формирование структурных напряжений рассматривались в качестве механизмов, определяющих изменения показателя преломления в процессе кристаллизации этих стекол.

Ионный обмен хорошо известен и широко используется в технологии стеклокристаллических материалов [1, 19-22]. В результате ионного обмена происходит изменение химического состава, кристаллической структуры и свойств поверхностных слоев стеклокрис-

таллических материалов. Обычно в процессе ионообменной обработки одновалентные ионы (K^+ ; Na^+ ; Ag^+) из расплавов солей замещают щелочные катионы (Li^+ , Na^+) исходно находящиеся в составе стекла или стеклокристаллического материала. Так, ионный обмен $Li^+_{\text{стекло}} + K^+_{\text{расп.}} \leftrightarrow Li^+_{\text{расп.}} + K^+_{\text{стекло}}$ используется для упрочнения ситаллов [20]. Диффузия Ag^+ ионов из расплава системы $NaNO_3/AgNO_3$ в фоточувствительное стекло была описана в [1]. Также, в литературе описано ионообменное упрочнение ситаллов при замещении ионов Mg^{2+} ионами Li^+ [20, 21]. Этот процесс существенно увеличивает микротвердость и модуль Юнга стеклокристаллического материала.

Известно, что ситаллы системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, содержащие различные нуклеаторы (TiO_2 , ZrO_2 , $ZrO_2+Y_2O_3$) [19, 22, 23, 24], широко используются во многих практических приложениях [24, 25]. Ионообменная обработка стекол системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ с использованием расплава $KNO_3/AgNO_3$ или специальных паст приводит к формированию в их поверхностных слоях небольших молекулярных кластеров серебра и существенно повышает механическую прочность материалов [19, 22]. Серебро, внедренное в стекло, понижает температуру его кристаллизации и играет роль нуклеатора, существенно ускоряя кристаллизацию стекла [22].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния УФ облучения на термическую эволюцию структуры и свойств стекла системы $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, модифицированного диффузией серебра.

Материалы и методы

Синтез стекла был осуществлен традиционным методом плавления исходных компонентов в корундовом тигле в течение 3 ч при температуре $1560^\circ C$ в воздушной атмосфере. Полученный однородный расплав был отлит на предварительно подогретую графитовую форму. Аналитический состав стекла был установлен энерго-дисперсионным методом, используя микроскоп TESCAN VEGA 3 SBH с приставкой Advanced Aztec Energy setup (Oxford Instruments). Определенный этим методом аналитический состав стекла составил, (мол.%): Al_2O_3 - 18.2; MgO - 18.2; TiO_2 - 9.0; и SiO_2 - 54.6. Температурный интервал стеклования стекла составляет $716^\circ C \div 732^\circ C$ [22].

Полированные образцы стекла размерами $30 \times 30 \times 2$ мм подвергались ионообменной обработке в солевом расплаве $99KNO_3/1AgNO_3$ при температурах $400^\circ C$ или $500^\circ C$ в течение 2 или 3 часов.

Часть полученных образцов была подвергнута УФ облучению при использовании ртутной лампы высокого давления (ДРТ-250; Россия).

Спектр эмиссии этой лампы был приведен ранее в [26]. При проведении экспериментов плотность мощности излучения составляла 0.3 Вт/см^2 .

После УФ облучения исходное стекло, а также образцы, полученные в результате ионного обмена, были подвергнуты дополнительной термообработке. Описания условий диффузионной обработки, УФ облучения и дополнительной термообработки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Технологические условия обработки материалов

Образец	Температура диффузии, °C	Продолжительность диффузии, час.	Продолжительность УФ облучения, мин.	Температура термообработки, °C	Внешний вид образца
1	400	4	-		Прозрачный
2	400	4	3	-	Прозрачный
3	400	4	120	-	Прозрачный
4	400	4	-	900	Опалесцирующий
5	400	4	120	900	Опалесцирующий
6	500	2	-	-	Прозрачный
7	500	2	-	600	Прозрачный
8	500	2	30	-	Прозрачный
9	500	2	60	-	Прозрачный
10	500	2	60	600	Прозрачный

Спектры поглощения образцов были измерены в спектральном диапазоне 300÷700 нм на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650. Спектры фотolumинесценции и спектры возбуждения люминесценции были исследованы на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS-50 B.

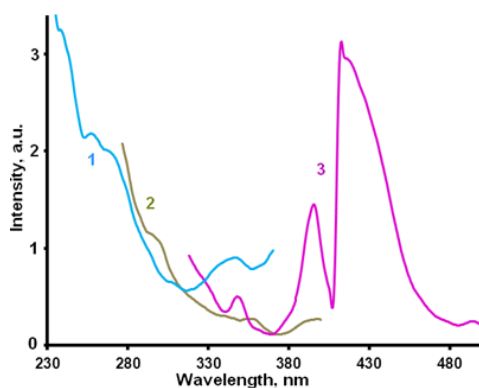
Кристаллическая структура материалов изучалась методом рентгенофазового анализа, используя прибор Rigaku Ultima IV.

Измерения микротвердости по Виккерсу образцов проводилось на приборе ПМТ-3 (Россия) с погрешностью $\pm 5\%$. Рефрактометр ИРФ-454В2М (АО ЛОМО, Россия) был использован для измерений показателя преломления n_D стекол и стеклокристаллических материалов.

Результаты и обсуждение

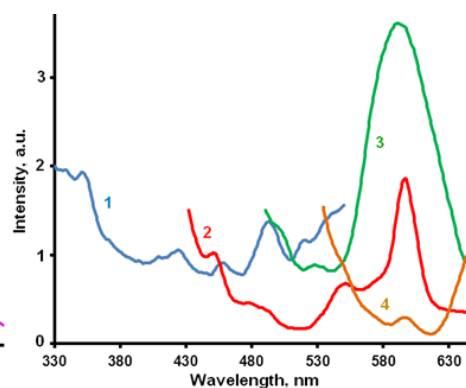
В процессе ионного обмена ионы Ag^+ и K^+ диффундируют в поверхностные слои стекла. Часть ионов Ag^+ восстанавливается и формирует небольшие молекулярные кластеры Ag_n ($n < 5$) в диффузионном слое стекла [22]. Известно [1, 15, 16, 19, 22], что эти кластеры характеризуются наличием многочисленных полос люминесценции в видимой части спектра. Относительные интенсивности этих полос люминесценции зависят от концентрации и размеров кластеров серебра.

Рис. 1 демонстрирует спектры возбуждения люминесценции (а) и спектры эмиссии (б) образца №1 (табл. 1), подвергнутого ионообменной обработке. Наблюдаемые многочисленные полосы люминесценции в видимом спектральном диапазоне связаны с образованием в поверхностных слоях стекла молекулярных кластеров серебра Ag_n [1, 19, 22, 27]. Так, интенсивные полосы эмиссии с $\lambda_{\text{max}} = 560$ и ~ 605 нм могут быть приписаны эмиссии молекулярных кластеров Ag_3 [27]. Эксперименты показали, что изменения температуры (от 400°C до 500°C) и продолжительности ионообменной обработки влияют на относительные интенсивности пиков эмиссии и полос возбуждения люминесценции, но общий вид спектров сохранялся.



а)

Рис. 1.а Спектры возбуждения люминесценции стекла, подвергнутого ионообменной обработке (образец 1). Длина волны эмиссии, нм: 400 (кривая 1); 490 (кривая 2); 590 (кривая 3).



б)

Рис.1.б Спектры фотолюминесценции стекла, подвергнутого ионообменной обработке (образец 1). Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 300 (кривая 1); 400 (кривая 2); 420 (кривая 3); 500 (кривая 4).

Сопоставление рис. 1.а и рис. 1.б показывает, что в спектральном диапазоне $\lambda = 380\div 430$ нм наблюдается перекрытие полосы эмиссии (кривая 1 ($\lambda_{\text{возб.}} = 300$ нм), рис. 1.б) и полосы возбуждения люминесценции (кривая 3 ($\lambda_{\text{эм.}} = 590$ нм, рис. 1.а). Это позволяет предположить возможность передачи энергии возбуждения между молекулярными

кластерами серебра различного размера или процесса реабсорбции излучения. Маленькие молекулярные кластеры серебра Ag_n ($n < 5$), имеющие полосы поглощения в УФ диапазоне поглощают коротковолновое излучение (300 нм) и могут передать энергию большим по размеру кластерам серебра, которые излучают свет в желто-красной области спектра (590 нм).

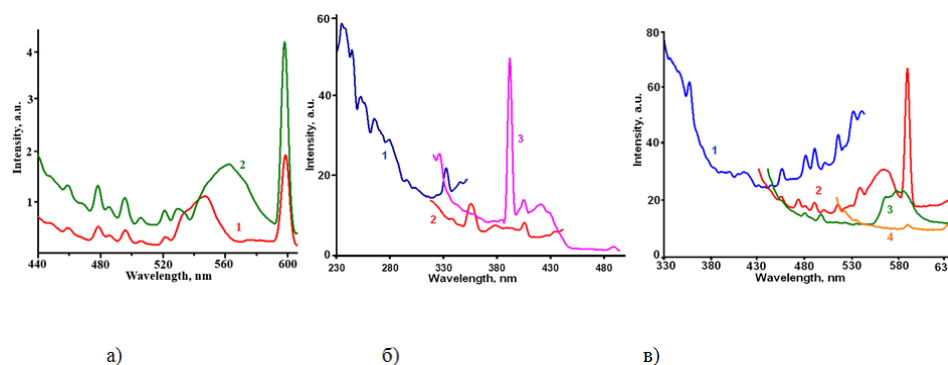


Рис. 2.а. Спектры фотолюминесценции образцов 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2). Длина волны возбуждения люминесценции 400 нм.

Рис. 2.б. Спектры возбуждения люминесценции стекла, подвергнутого ионному обмену и последующему УФ облучению в течение 30 минут (образец 7). Длины волн эмиссии, нм: 400 (кривая 1); 490 (кривая 2); 590 (кривая 3).

Рис. 2.в. Спектры эмиссии стекла, подвергнутого ионообменной обработке и УФ облучению в течение 30 минут (образец 7). Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 300 (кривая 1); 400 (кривая 2); 420 (кривая 3); 500 (кривая 4).

Рис. 2.а показывает влияние кратковременного УФ облучения на спектр эмиссии стекла, предварительно подвергнутого ионному обмену. Значительное увеличение интенсивности полос люминесценции (почти в 2 раза) наблюдалось в спектре стекла, подвергнутого ионному обмену, уже после УФ облучения в течение 3 мин (рис. 2.а). Этот факт позволяет предположить, что ионы Ag^+ расположены в ионообменном слое стекла близко друг от друга.

Рис. 2.а,б,в демонстрирует спектры возбуждения люминесценции (а) и эмиссии (б) подвергнутого ионному обмену образца №7 (табл. 1) после его УФ облучения. Сопоставление рис. 1 и рис. 2 показывает, что интенсивности всех пиков как в спектре возбуждения люминесценции, так и в спектре эмиссии сильно (более чем на порядок величины) выросли. Также, пики стали более резкими и их разрешение значительно увеличилось. Таким образом, УФ облучение стекла, модифицированного диффузией серебра, значительно увеличивает интенсивность его люминесценции за счет восстановления дополнительных количеств ионов Ag^+ с последующим образованием люминесцирующих молекулярных кластеров серебра.

Рис. 3 иллюстрирует влияние длительности УФ облучения на спектры люминесценции стекла, предварительно подвергнутого ионообменной обработке при 500 °C в течение 2 ч. Более длительное облучение уменьшает люминесценцию стекла в синем спектральном диапазоне (рис. 3.а) и увеличивает интенсивность люминесценции в красной области спектра (рис. 3.б).

Известно [27], что общей тенденцией является сдвиг полос люминесценции молекулярных кластеров серебра в длинноволновую часть спектра при увеличении их размеров. Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах люминесценции (сдвиг полос люминесценции в красную область спектра) может отражать увеличение размеров молекулярных кластеров серебра при увеличении длительности УФ облучения.

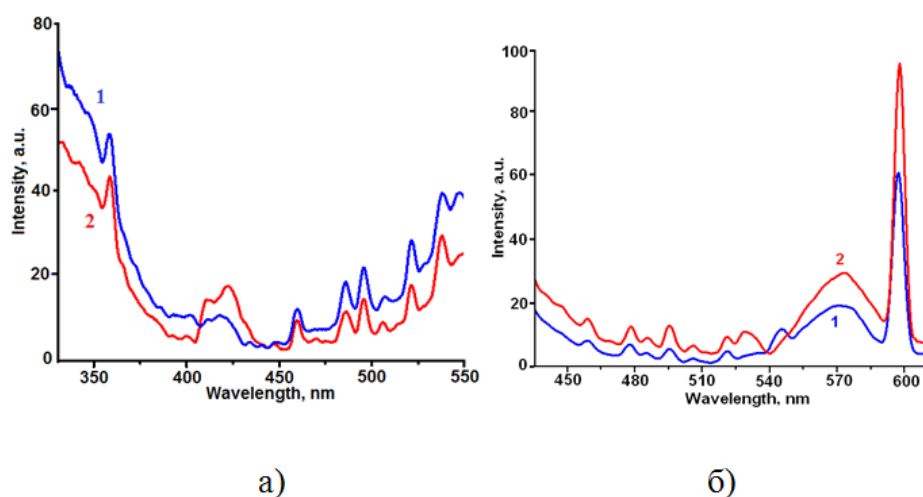


Рис. 3. Влияние продолжительности УФ облучения на спектры фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex.}} = 300 \text{ нм}$ (а) и 400 нм (б)) стекла после ионообменной обработки при 500 °C в течение 2 ч. Длительность УФ облучения: 30 мин. (кривая 1), 60 мин (кривая 2).

Разница между интенсивностями фотолюминесценции облученных образцов №8 и №9 относительно мала по сравнению с различием между высокими интенсивности фотолюминесценции этих образцов и малой интенсивностью эмиссии необлученного образца №6. Дополнительное УФ облучение в течение 30 мин образца №7 слабо влияет на концентрацию молекулярных кластеров серебра, но несколько изменяет их распределение по размерам. Это позволяет предположить, что после УФ облучения в течение 30 мин восстановление ионов Ag^+ и образование кластеров Ag_n в облученных образцах практически завершено.

Процессы кристаллизации

После термообработки при 500 °C образцы сохраняют визуальную прозрачность. Однако, на рентгенограмме облученного образца №10 наблюдаются небольшие пики, которые могут быть приписаны петалито-подобной кристаллической фазе [25, 28] (петалит – $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) (рис. 4.а). Эта кристаллическая фаза часто проявляется в стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [25, 28, 29]. Также, рис. 4.а показывает отсутствие каких-либо пиков на рентгенограмме необлученного образца №7. Наблюдаемое различие в рентгенограммах связано с более эффективным ускорением кристаллизации стекла соединениями серебра в облученном образце.

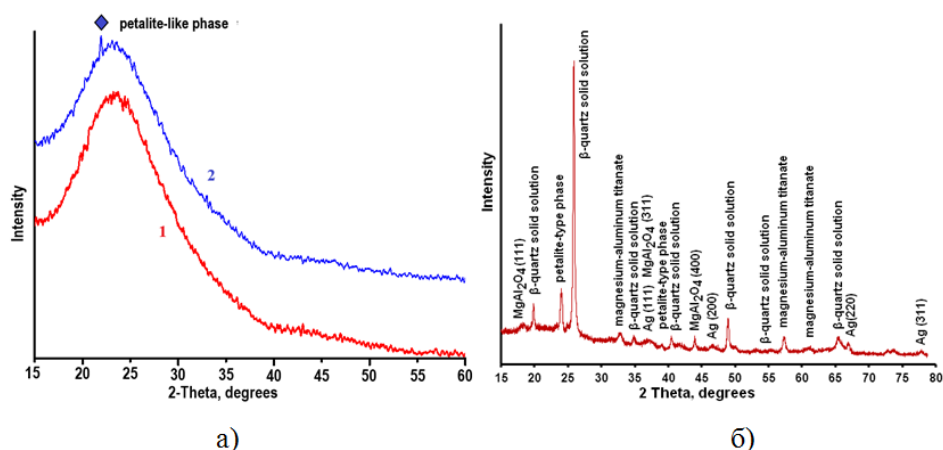


Рис. 4.а. Рентгенограммы образцов 7 (кривая 1) и 10 (кривая 2)

Рис. 4.б. Рентгенограмма образца 5

Кристаллизация стекла при 900 °C протекает быстро и образцы становятся опалесцирующими после термообработки при этой температуре. Рис. 4.б показывает рентгенограмму образца №5, на которой видны пики различных кристаллических фаз (шпинель MgAl_2O_4 ; твердый раствор со структурой β -кварца; магниево-алюминиевый титанат). Формирование этих кристаллических фаз в стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ в процессе кристаллизации материала соответствует ранее опубликованным данным, описанным в [25]. Также, следует отметить присутствие на рентгенограмме пиков металлических Ag наночастиц.

Рис. 5 демонстрирует спектры светоослабления исходного стекла (кривая 1) и образцов 7 (кривая 2) и 10 (кривая 3), подвергнутых термообработке при 600 °C. Оба образца сохраняют визуальную прозрачность.

ность после термообработки. Однако уровень светоослабления, который определяется как поглощением света, так и его рассеянием увеличивается ($k \sim 0.3 \text{ см}^{-1}$) в обоих термообработанных образцах (кривые 2 и 3) по сравнению с исходным стеклом (кривая 1). Следовательно, основной вклад в увеличение светоослабления вносит рост рассеяния света, связанный с начавшимся протеканием в термообработанных образцах процессов кристаллизации.

Небольшие полосы поглощения света наночастицами Ag наблюдаются в спектре облученного образца 10 (рис. 5, кривая 3). Наличие двух небольших максимумов может быть связано с несферической формой сформировавшихся наночастиц серебра [30,31].

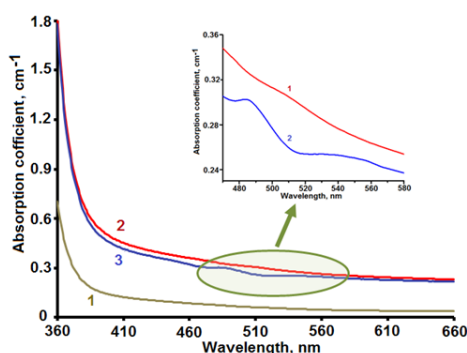


Рис.5. Спектры светоослабления исходного стекла (кривая 1) и образцов №7 (кривая 2) и №10 (кривая 3), подвергнутых термообработке при 600 °C.

Рис.5 показывает, что потери света в образце №7, не подвергнутому облучению, (кривая 2) значительно выше, чем потери света в исходном стекле (кривая 1). Это явление проявляется эффектом предкристаллизационных процессов, протекающих во внутренних слоях стекла, не содержащих серебро. В статье приведены результаты исследований фотостимулированных процессов кристаллизации в стеклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра. Стекло модифицировали ионообменной обработкой в солевом расплаве $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ при различных температурах, УФ-облучением и дополнительной одноступенчатой термической обработкой. Полученные материалы были исследованы методами оптической и люминесцентной спектроскопии, рефрактометрии, рентгенофазового анализа и измерениями микротвердости. Облучение стекол, подвергнутых ионообменной обработке, приводит к образованию и росту молекулярных кластеров и наночастиц серебра, которые играют роль центров кристаллизации и ускоряют кристаллизацию стекла в процессе его дополнительной термообработки. Экспериментально установлено влияние УФ облучения на показатель преломления и микротвердость прозрачных и опалесцирующих стекол

и стеклокристаллических материалов, полученных при дополнительной термообработке стекол, подвергнутых ионному обмену.

Спектры фотолюминесценции опалесцирующих образцов № 4 и № 5, подвергнутых термообработке при 900 °C приведены на рис. 6. Наблюдаемые интенсивности пиков эмиссии молекулярных кластеров серебра малы по сравнению с интенсивностью пиков, наблюдаемых в спектрах стекла до его кристаллизации (рис. 1-3). Рис. 6 показывает, что интенсивности пиков эмиссии немного выше в облученном УФ светом образце № 5, по сравнению и интенсивностью пиков в образце № 4, не подвергавшемся облучению. Присутствие маленьких люминесцирующих молекулярных кластеров серебра в материалах, прокаленных при относительно высокой температуре (900 °C) может объясняться как высокой вязкостью стекла, так и формированием «диффузионного барьера», окружающего кластеры серебра и препятствующего их агрегации и росту [11].

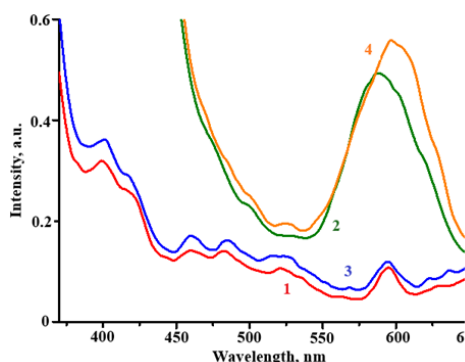


Рис. 6 Спектры фотолюминесценции образцов № 4 (кривые 1,2) и № 5 (кривые 3, 4). Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 350 (кривые 1, 3); 420 (кривые 2, 4).

Выполненные эксперименты показали, что процесс кристаллизации заметно изменяет оптические и механические свойства стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра. Результаты измерений микротвердости и показателя преломления образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Показатель преломления и микротвердость образцов
стекло и ситаллов**

Образец	Микротвердость, МПа	Показатель преломления n_D
4	832	1.6072
5	1038	1.6064
7	861	1.5786
10	977	1.5816
Исходное стекло	836	1.5908

Величины микротвердости всех образцов, подвергнутых ионному обмену с последующей термообработкой, выше, чем значение микротвердости исходного стекла. Это явление наблюдалось в [22] и могло быть связано как с изменением химического состава и кристаллической структуры материала в поверхностном слое материала, модифицированным ионным обменом, так и действием сформированных при этом внутренних напряжений.

Измерения показателя преломления и микротвердости показали значительное влияние УФ облучения на свойства образцов, предварительно подвергнутых ионному обмену. Предварительное УФ облучение образцов № 5 и № 10 существенно увеличивает их микротвердость по сравнению с необлученными образцами № 4 и № 7. Наблюдаемое явление может объясняться некоторым различием в кристаллической структуре облученных и необлученных образцов.

Показатель преломления предварительно облученного прозрачного образца 10 выше, чем показатель преломления необлученного прозрачного образца № 7, и разница в показателях преломления образцов достигает $3 \cdot 10^{-3}$. Маленькие кристаллы, имеющие петалито-подобную структуру, наблюдались на рентгенограмме образца № 10. Однако, их химический состав и показатель преломления неизвестны.

В отличие от прозрачных образцов, показатель преломления облученного опалесцирующего образца № 5 ниже, чем у необлученного образца № 4. В этих образцах разница в показателях преломления существенно меньше ($8 \cdot 10^{-4}$).

Физико-химические механизмы, определяющие наблюдаемые изменения показателя преломления требуют дополнительного детального исследования. Тем не менее, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что стекло системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированное диффузией серебра, демонстрирует фоточувствительные свойства и может быть перспективно для различных оптических приложений.

Заключение

Исследования показали, что УФ облучение стимулирует рост молекулярных кластеров Ag_n ($n < 5$) и образование металлических Ag наночастиц в поверхностных слоях стекол и стеклокристаллических материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра. Это существенно ускоряет кристаллизационные процессы в стекле при его дополнительной термообработке. УФ облучение существенно изменяет кристаллическую структуру, показатель пре-

ломления и микротвердость стеклокристаллических материалов системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра.

Благодарность

Авторы признательны РФФИ за поддержку настоящего исследования согласно проекту № 20-53-05013 РФФИ и МОНКС КВОН РА.

ՖԻՆԱՆՍԻՄՈՒԼԱՑՎԱԾ ՊՐՈՑԵՄՆԵՐ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ԵՎ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐՈՒՄ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ԱՐԾԱԹԻ ԴԻՖԴԻԶԻԱՅԻՆՈՎ

**Ս.Կ. ԵՎԱՏՐՈՊԵՎ, Դ.Վ. ԲՈՒԼԻԳԱ, Ա.Վ. ՇԱՇԿԻՆ, Կ.Վ. ԴՈՒԿԵԼՄԿԻ,
Վ.Լ. ՍՏՈՆՅԱՐՈՎԱ, Գ.Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ն.Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ**

Հոդվածում ներկայացված են $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ համակարգի՝ արծաթի դիֆուզիայի միջոցով մոդիֆիկացված, ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի ֆոտոստիմուլացված բյուրեղացման պրոցեսների ուսումնասիրության արդյունքները: Ապակիները մոդիֆիկացվել են իոնափոխանակային մշակմամբ $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ աղերի հալույթում տարբեր ջերմաստիճաններում, ՈՒՄ ճառագայթմամբ և լրացուցիչ մեկաստիճանային ջերմային մշակմամբ: Ստացված նյութերն ուսումնասիրվել են օպտիկական և լյումինեսցենսային սպեկտրասկոպիայի, ռեֆրակտոմետրիայի, ռենտգենաֆազային վերլուծության եղանակներով և միկրոկարծրության չափումներով: Իոնափոխանակման ենթարկված ապակիների ճառագայթումը հանգեցնում է մոլեկուլային կլաստերների և արծաթի նանոմասնիկների ձևավորման ու աճի, որոնք հանդես են գալիս որպես բյուրեղացման կենտրոններ և արագացնում են ապակու բյուրեղացումը նրա լրացուցիչ ջերմային մշակման ժամանակ: Փորձնականորեն հաստատվել է ՈՒՄ ճառագայթման ազդեցությունը թափանցիկ և օպալեսցենտային ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի բեկման ցուցիչի և միկրոկարծրության վրա, որոնք ստացվել են իոնափոխանակության ենթարկված ապակիների լրացուցիչ ջերմային մշակմամբ:

PHOTOSTIMULATED PROCESSES IN GLASSES AND GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS OF THE $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SYSTEM MODIFIED BY SILVER DIFFUSION

EVSTROPIEV S.K.^{1,2,3}, BULYGA D.V.^{1,3}, SHASHKIN A.V.³, DUKELSKY K.V.^{1,3},
STOLYAROVA V.L.^{4,5}, MANUKYAN G.G.⁶, KNYAZYAN N.B.⁶,

¹ITMO University, Saint Petersburg, Russia

² St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia

³ JSC "Research and Production Corporation S.I. Vavilova", Saint Petersburg, Russia

⁴ St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

⁵ Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

⁶ Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Armenia

The article presents the results of studies of photostimulated crystallization processes in glasses and glass-crystalline materials of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system modified by silver diffusion. The glass was modified by ion-exchange processing in $\text{AgNO}_3/\text{KNO}_3$ salt melt at different temperatures, UV irradiation and an additional one-step thermal treatment. Received materials were studied using optical and luminescent spectroscopy, refractometry, X-ray phase analysis and microhardness measurements. Irradiation of glasses subjected to ion-exchange treatment leads to the formation and growth of molecular clusters and silver nanoparticles, which play the role of crystallization centers and accelerate the crystallization of glass during its additional heat treatment. The effect of UV irradiation on the refractive index and microhardness of transparent and opalescent glasses and glass-crystalline materials obtained by additional heat treatment of glasses subjected to ion exchange has been experimentally established.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I.* - High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: influence of antimony content and heat treatment parameters // *J. Lumin.* 188, 2017, pp. 172-179.
- [2] *Glebov L.B.* - Photosensitive holographic glass – new approach to creation of high-power lasers // *Phys. Chem. Glasses-B*, 2007, v. 48, pp. 123-128.
- [3] *Bereznoi A.I.* - Glass ceramics and photo-sitalls. 1970. Plenum Press. New York.
- [4] *Borelli N.F.* - Photosensitive glasses and glass ceramics. In: *Photosensitive glass and glass ceramics*. Ed. N.F. Borelli, CRC Press, 2016.
- [5] *Stookey S.D.* - Photosensitive Glass – a new photographic medium// *Int. Eng. Chem.*, 1949, v. 41, №4, pp. 856-861.
- [6] *Ivanov S.I., V. Dubrovin, Nikonorov N., Stolyarchuk M., Ignatiev A.* - Origin of refractive index change in photo-thermo-refractive glass // *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, v. 521, p. 119496. <https://doi.org/10.1016/j.noncrysol.2019.119496>.
- [7] *Lumeau J., Zanutto E.D.* - A review of the photo-thermal mechanism and crystallization of photo-thermo-refractive (PTR) glass. *International Materials Reviews*. ASM International, 2017, v. 62, №6, pp. 348-366. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1264132>. hal-01528362.

- [8] Krug P.A., Rogojan R.M., Albert J. - Directly photoinscribed refractive index change and Bragg grating in Ohara WMS-15 glass ceramic// *Appl. Opt.*, 2009, v. 48, №18, pp. 3429-3437.
- [9] Kim H., Choi S. - Effect of Sb₂O₃ and raw materials on the crystallization of silver containing glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 2000, v. 41, №2, pp. 55-58.
- [10] Thieme C., Vladislavova L., Thieme K., Patzig C., Höche T., Rüssel C. - Noble metals Pt, Au, and Ag as nucleating agents in BaO/SrO/ZnO/SiO₂ glasses: formation of alloys and core-shell structures. *J. Mater. Sci.*, 2022, v. 57, pp. 6607-6618.
- [11] Stoica M., G.N.B.M. de Macrdo, Rüssel C. - Photo induced crystallization of CaF₂ from a Na₂O/K₂O/CaO/CaF₂/Al₂O₃/SiO₂ glass. *Opt. Mater. Express*, 2014, v. 4 (8), pp. 1574-1585. <https://doi.org/10.1364/OME.4.001574>.
- [12] Enrichi F., Cattaruzza E., Finotto T., Riello P., Righini G., Trave E., Vorniero A.- Ag-sensitized NIR-emitting Yb³⁺-doped glass ceramics // *Appl. Sci.*, 2020, v. 10, № 6, pp. 2184. <https://doi.org/10.330/app10062184>.
- [13] Kim H., Choi S. - Effect of Sb₂O₃ and raw materials on the crystallization of silver containing glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 2000, v. 41, № 2, pp. 55-58.
- [14] Zanotto E.D. - A bright future for glass ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bulletin*, 2010, v. 89, №8, pp. 19-27.
- [15] Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. - Optical response of Ag₂, Ag₃, Au₂, and Au₃ in argon matrices// *J. Chem. Phys.*, 1993, v. 99, pp. 5712-1717.
- [16] Harbuch W., Fedrigo S., Meyer F., Lindsay D.M., Lignieres J., Rivoal J.C., Kreisle D. - Deposition of mass selected silver clusters in rare gas matrices// *J. Chem. Phys.*, 1990, v. 93, № 12, pp. 8535-8543.
- [17] Berthier T., Fokin V.M., Zanotto E.D. - New large grain, highly crystalline, transparent glass-ceramics// *J. Non-Cryst. Solids.*, 2008, v. 354, pp. 1721-1730. <https://doi.org/10.1016/j.noncrsol.2007.08.052>.
- [18] Rüssel C., Bocker C., Stoica M., Thieme K., Keshavarzi A. - News from glass crystallization// *J. Chem. Technol. Metallurgy*, 2015, v. 50, № 4, pp. 357-366.
- [19] Yurchenko D.A., Evstropiev S.K., Shashkin A.V., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Stolyarova V.L. - Modification of the MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ glass by silver diffusion for the formation of luminescent molecular clusters // *Doklady Chem.*, 2021, v. 499, № 2, pp. 159-162. <https://doi.org/10.1134/S0012500821080048>.
- [20] Beall G.H., Karstetter B.R., Ritter H.L. - Crystallization and chemical strengthening of stuffed β -quartz glass-ceramics // *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1967, v. 50, № 4, pp. 181-10. <https://doi.org/10.1111/j/1151-2916.1967.tb15077.x>
- [21] G.H. Beall, M. Comte, M.J. Dejneka, P. Marques, P. Pradeau, C. Smith, Ion-exchange in glass-ceramics// *Frontiers in Mater.*, 2016., v. 3, art. 41. <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00041>
- [22] Evstropiev S.K., Yurchenko Y.A., Stolyarova V.L., Knyazyan N.B., Manukyan G.G., Shashkin A.V. - Some features of the surface modification of MgO-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ glass and glass ceramics by Ag diffusion// *Ceram. Int.*, 2020 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.090>.
- [23] Wange P., Höche T., Rüssel C., Schnapp J.-D. -Microstructure-property relationship in high-strength MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, v.298, pp. 137–145.
- [24] Seidel S., Patzig C., Wisniewski W., Gawronski A., Hu Y., Höche T., Rüssel C. - Characterizing the residual glass in a MgO/Al₂O₃/SiO₂/ZrO₂/Y₂O₃ glass ceramic// *Sci. Rep.*, 2016, v. 6, p. 34965. DOI: 10.1038/srep34965.
- [25] Bortkevich A.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Polushkin A.Yu., Tsenter M.Ya., Shashkin A.V., Golubkov V.V., B'en Vu-Bong, Li Keng-Khi, Pak Eng-Be - Study of phase

- transformations in titanium-containing magnesium-aluminum silicate glasses and glass-ceramics for diffuse reflectors// J. Opt. Technol., 2002, v. 69, №8, pp. 558-594.
- [26] *Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenkov I.A.* - Photoactive ZnO nanosuspension for intensification organics contaminations decomposition// Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2018, v. 134, pp. 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.10.020>.
- [27] *Stolyarchuk M.V., Sidorov A.I.* - Electronic absorption spectra of neutral and charged silver molecular clusters//Opt. Spectr., 2018, v. 125, № 3, 305-310.
- [28] *Feng G.-F., Zhou S.-F., Zhang S.-M., Yang H.-C., Qiu J.-R.* - Broadband infrared luminescence of Ni²⁺ in petalite-type transparent glass ceramics// Chin. Phys. Lett., 2007, v. 24, №4, pp. 968-970.
- [29] *Buch A., Ish-Shalom M., Reisfeld R., Kiselev A., Greenberg E.* -Transparent glass ceramics: preparation, characterization and properties// Mater. Sci. Eng., 1985, v. 71, pp. 383-389.
- [30] *Amendola V., Bakr O.M., Stellacci F.* - A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: effect of shape, size, structure, and assembly// Plasmonics, 2010, v. 5, pp. 85-97. <https://doi.org/10.1007/s11468-009-9120-4>.
- [31] *Krajczewski J., Kołtąj K., Kudelski A.* - Plasmonic nanoparticles in chemical analysis// RSC Adv., 2017, №7, pp. 17559-17576.

**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 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-21

**О ВЛИЯНИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА НА КИНЕТИКУ ЦЕПНОЙ
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Э.М. МАКАРЯН*, А.А. АРУТЮНЯН

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

Поступило 23.02.2024

Изучено влияние сернистого газа на процесс окисления водорода. Показано, что реакция окисления водорода в присутствии сернистого газа в области самовоспламенения при определённых условиях (давление, температура, состав газовой смеси, время контакта) протекает в колебательном режиме и сопровождается светоизлучением. Показано, что сернистый газ в малых количествах и при пониженных температурах (700 К - 900 К) оказывает значительное ускоряющее воздействие на процесс окисления водорода. По кинетическим кривым расхода кислорода для разных температур, которые были получены расчётным путём, определено значение эффективной энергии активации для процесса в целом. Сопоставление экспериментальных данных, полученных при окислении водорода в присутствии сернистого газа с результатами расчётов предлагаемой модели исследуемого процесса, показало хорошее совпадение. Выяснено, что процесс окисления водорода в присутствии сернистого газа протекает по вырожденно-цепному механизму и существенную роль в протекании процесса играет первичный продукт превращения сернистого газа – закись серы (SO).

Библ. ссылок 30, рис. 8, табл. 3.

Ключевые слова: окисление водорода, сернистый ангидрид, сера, светоизлучение.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время весьма актуальной является проблема утилизации сернистого газа, выбрасываемого в атмосферу с отходящими газами теплоёмких производств. В работах [1-3] показано, что в процессе горения водород-кислородных смесей, добавки сернистого газа подвергаются химическому превращению с образованием серы. Необхо-

димо также отметить, что сернистый газ в процессе горения водород-кислородных смесей, подвергаясь химическому превращению, одновременно оказывает влияние на динамику процесса, и, в зависимости от условий протекания процесса, может оказывать как промотирующее, так и ингибирующее влияние [4-6].

При определенных давлениях, температурах и скоростях прохождения газовой смеси через реактор возникает новое явление: процесс низкотемпературного горения из режима непрерывного пламени переходит в колебательный режим, характеризующийся последовательными световыми вспышками определенной частоты и интенсивности [7, 8].

Данная работа посвящена изучению химического превращения диоксида серы с образованием элементарной серы в режиме низкотемпературного горения богатой водород-кислородной смеси с добавкой сернистого газа. Процесс окисления водорода в присутствии сернистого газа изучали в колебательном режиме. Специально разработанная методика позволяла регистрировать светоизлучение и анализировать данные по интенсивности, частоте и динамике вспышек, которыми сопровождалось химическое превращение в колебательном режиме, и эти данные сопоставляли с результатами, полученными расчетным путем. Соответствие экспериментальных данных и результатов расчетов позволило применить метод численного моделирования для более подробного анализа кинетики и механизма изучаемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на вакуумной проточной установке, схема которой приведена на рис. 1. В качестве реактора использовали кварцевый цилиндр ($d=80$ мм, $l=230$ мм). Смесь реагирующих газов готовили в стеклянных баллонах (12), присоединённых к коллектору (14), откуда она под нужным давлением подавалась в реактор (1). Скорость газового потока и давление регулировали с помощью вентилей (16), установленных на входе и выходе реактора. Давление в реакторе измеряли ртутным манометром (15). Реактор подогревался электропечью (3) специальной конструкции. В боковой стенке и на торце печи имелись смотровые окна (2) для визуальных наблюдений и датчик (7) для регистрации вспышек светочувствительным приёмником.

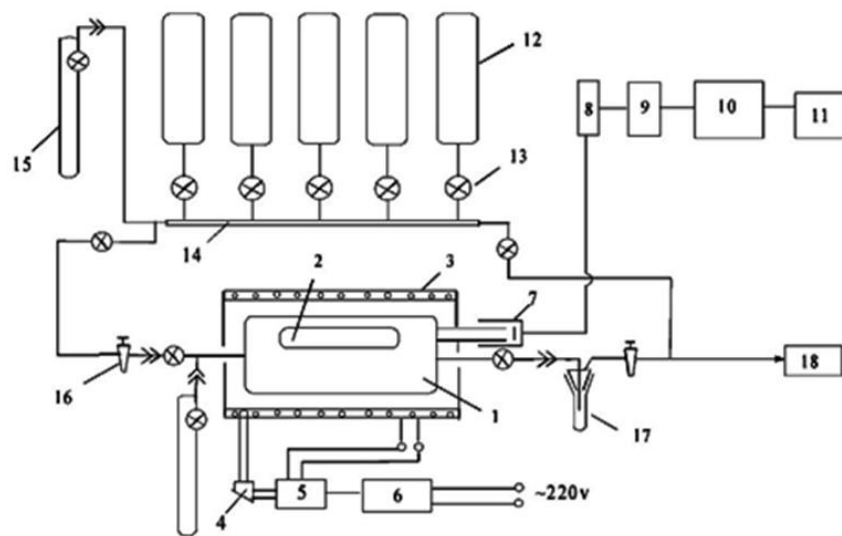


Рис. 1. 1– кварцевый реактор, 2– смотровое окно, 3– электронагреватель, 4– термопара, 5- терморегулятор, 6- регистратор температуры, 7- датчик для регистрации светозлучения, 8- регистратор светозлучения, 9- электронный преобразователь, 10- электронный осциллограф «S-Recorder-2», 11- персональный компьютер, 12- баллоны для составления и хранения реагирующей газовой смеси, 13- вакуумные краны, 14- коллектор, 15- ртутные манометры, 16- вентили для регулировки давления в реакторе, 17- ловушка, охлаждаемая жидким азотом, 18- вакуумный насос.

Для получения воспроизводимых данных, перед проведением измерений производили очистку внутренней поверхности реактора. С этой целью реактор при температуре $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ продувался кислородом в течение часа. Светозлучение регистрировалось преобразователем и цифровым многоканальным самописцем «S-Recorder-2», подсоединённым к компьютеру, что позволяло проводить визуальные наблюдения и регистрацию.

Анализ влияния SO_2 на процесс окислительного превращения водорода проводился методом численного моделирования с помощью программы SENKIN:CHEMKIN II [9] для условий (давление, температура, состав газовой смеси, время контакта), при которых изучали колебательный процесс. Опыты проводили со смесью богатой водородом с добавкой сернистого газа: $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$, при температурах 743, 763 и 783 K, давлении $P_0 = 30\text{ Torr}$ и времени контакта $\tau = 0.9\text{ c}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные по изучению процесса окисления водорода в колебательном режиме, полученные фиксацией и последующей компьютерной записью светозлучения при различных температурах (743,

763 и 783 K), давлении $P=30 \text{ Torr}$ и времени контакта $\tau=0.9 \text{ с}$, представлены на рис. 2.

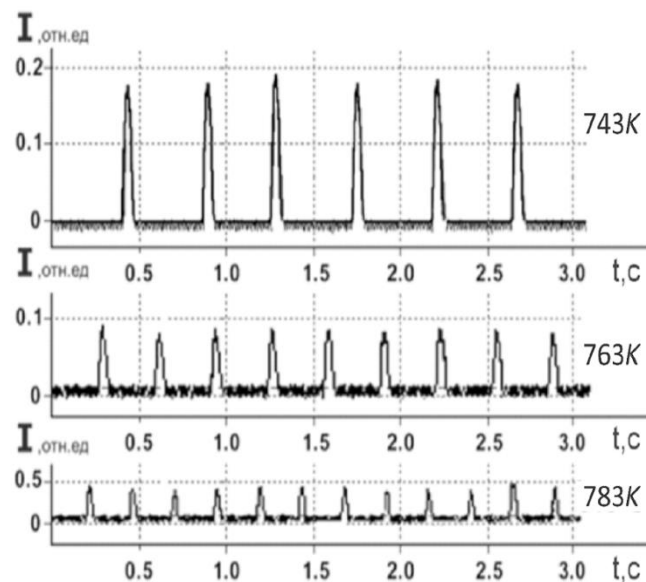


Рис. 2. Изменение интенсивности светоизлучения во времени при температурах 743, 763 и 783 K, давлении $P = 30 \text{ Torr}$ и времени контакта $\tau = 0.9 \text{ с}$.

Основные характеристики светоизлучения, наблюдаемого в процессе окисления водорода с добавками сернистого газа, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние температуры на интенсивность, частоту и период колебаний в процессе окисления водорода с добавками сернистого газа

T, K	I, относительные единицы	$\nu, \text{с}^{-1}$	период колебаний, с эксперимент	период индукции, с расчёт
743	0.20	2	0.51	0.49
763	0.09	3	0.33	0,34
783	0.05	4	0.24	0,22

Как видно из табл. 1, периоды колебаний в эксперименте и в расчётах очень близки, и с увеличением температуры наблюдается увеличение частоты всплесков и уменьшение их интенсивности, что объясняется уменьшением времени индукции процесса и уменьшением минимального количества газовой смеси, обеспечивающей протекание колебательного процесса.

Таблица 2

Набор основных элементарных реакций, характеризующих окислительное превращение водорода с добавками диоксида серы

№	Реакции	$k = AT^n \exp(-E/RT)$			Литература
		A, моль-см-с- K	n	E, кал/моль	
1	$H_2 + O_2 \rightarrow 2OH$	$7.95 \cdot 10^{14}$	0.0	44950.0	10
2	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$2.20 \cdot 10^{13}$	0.0	5140.0	11
3	$H + O_2 \rightarrow OH + O$	$9.75 \cdot 10^{13}$	0.0	14850.0	12
4	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$4.78 \cdot 10^4$	2.67	6290.0	13
5	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$1.10 \cdot 10^{15}$	0.0	0.0	14
6	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.00 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	15
7	$H_2O_2 \rightarrow OH + OH$	$3.00 \cdot 10^{14}$	0.0	50700.0	13
8	$H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$1.21 \cdot 10^{17}$	0.0	47500.0	13
9	$H + SO_2 \rightarrow SO + OH$	$1.35 \cdot 10^{22}$	-2.30	30965.0	16
10	$H + SO_2 \rightarrow HSO_2$	$5.31 \cdot 10^8$	1.59	2470.0	16
11	$H + SO_2 \rightarrow HOSO$	$2.33 \cdot 10^8$	1.63	7300.0	16
12	$HSO_2 + M \rightarrow SO + OH + M$	$3.01 \cdot 10^{22}$	0.0	0.0	17
13	$HOSO \rightarrow OH + SO$	$1.66 \cdot 10^{16}$	-0.32	67724.0	18
14	$SO + SO \rightarrow S + SO_2$	$1.21 \cdot 10^{11}$	0.0	0.0	19
15	$SO + O \rightarrow S + O_2$	$2.05 \cdot 10^{13}$	0.0	14150.0	20
16	$SO + O + M \rightarrow SO_2 + M$	$1.81 \cdot 10^{17}$	0.0	0.0	21
17	$S + O_2 \rightarrow SO + O$	$5.18 \cdot 10^4$	2.4	-1907.0	22
18	$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	$9.63 \cdot 10^{10}$	0.0	4531.0	23
19	$S + SO_2 \rightarrow SO + SO$	$5.88 \cdot 10^{12}$	0.0	9034.0	24
20	$S + S + M \rightarrow S_2 + M$	$7.18 \cdot 10^{14}$	0.0	-407.0	25
21	$SO_2 + O \rightarrow SO + O_2$	$5.00 \cdot 10^{12}$	0.0	19460.0	21
22	$H + HSO_2 \rightarrow H_2 + SO_2$	$1.57 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	26
23	$OH + HSO_2 \rightarrow H_2O + SO_2$	$4.58 \cdot 10^{12}$	0.0	0.0	26
24	$SO_2 + O + M \rightarrow SO_3 + M$	$3.45 \cdot 10^{25}$	-3.0	4765.0	27
25	$SO_3 + SO \rightarrow SO_2 + SO_2$	$1.27 \cdot 10^7$	0.0	0.0	28
26	$H \rightarrow 0.5 H_2$	$2.50 \cdot 10^3$	0.0	0.0	
27	$OH + H + M \rightarrow H_2O + M$	$3.27 \cdot 10^{13}$	0.0	0.0	
28	$O \rightarrow 0.5 O_2$	$3.10 \cdot 10^3$	0.0	0.0	

Вследствие малых времен протекания процесса экспериментально получить данные по кинетике расхода исходных реагентов и накопления продуктов реакции не представляется возможным, поэтому была

предпринята попытка сделать это методом численного моделирования с использованием компьютерной программы SENKIN:CHEMKIN II.

Изучение кинетики окислительного превращения водорода в колебательном режиме и анализ влияния сернистого газа на этот процесс проводили при условиях, соответствующих появлению световых вспышек, с использованием модели, включающей элементарные реакции, представленные в табл. 2.

Рассматриваемая модель включала элементарные реакции процесса окислительного превращения водорода в присутствии SO_2 , а именно реакции зарождения, продолжения, разветвления и гибели цепей. Расчеты данной модели для состава исходной газовой смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2=10:1:1:0.5$, в температурном интервале 700 K – 900 K и давления $P_0=30 \text{ Torr}$ показали заметное ускорение процесса, что соответствует экспериментальным данным.

Зависимости изменения концентрации кислорода и некоторых продуктов реакции в реакторе от времени при различных температурах представлены на рис. 3-5. В правом верхнем углу рисунков 3-5 представлены записи светоизлучения, наблюдаемого во время процесса окисления водорода в присутствии сернистого газа, полученные с помощью цифрового многоканального самописца «S-Recorder-2».

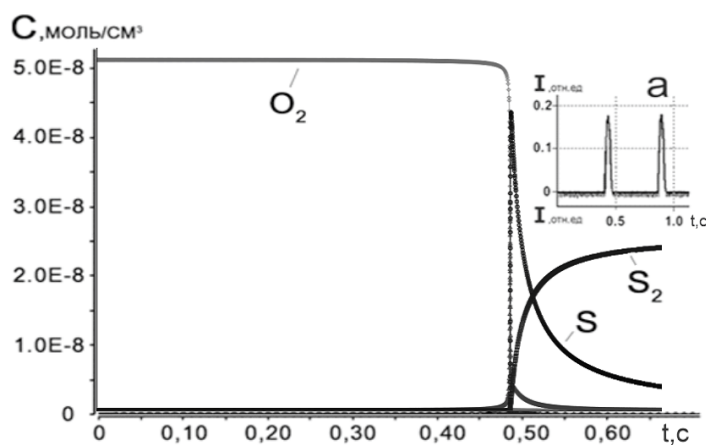


Рис. 3. Кинетические кривые расхода кислорода, а также накопления S и S_2 в процессе окисления водорода в присутствии SO_2 . $T = 743 \text{ K}$, $P = 30 \text{ Torr}$.

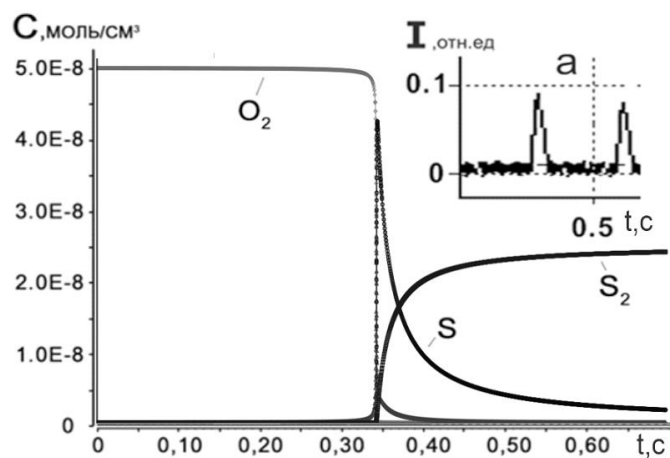


Рис. 4. Кинетические кривые расхода кислорода, а также накопления S и S₂ в процессе окисления водорода в присутствии SO₂. T = 763 K, P = 30 Torr.

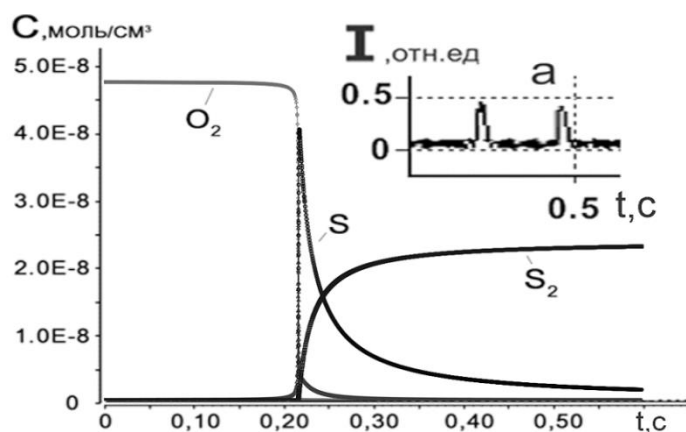


Рис. 5. Кинетические кривые расхода кислорода, а также накопления S и S₂ в процессе окисления водорода в присутствии SO₂. T=783K, P=30 Torr.

Сравнение периода колебаний светоизлучения и времени полного расхода кислорода в реакционной среде на рис. 3-5 показывает, что они в каждом из трёх случаев совпадают. Этот факт говорит о том, что результаты расчётов, выполненных с использованием, представленной модели процесса окисления водорода в присутствии сернистого газа, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Следовательно, модель, представленная в табл. 2, может быть успешно применена для анализа процесса окисления водорода в присутствии сернистого газа при повышенных температурах, давлениях и различных соотношениях реагентов.

Так, используя расчетные данные по изменению концентрации сернистого газа от времени в интервале температур 700–1300 К, были рассчитаны максимальные скорости процесса превращения сернистого газа для указанного температурного интервала, и они представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Зависимость максимальной скорости
превращения сернистого газа от температуры**

№	T, K	W, моль/см ³ с	lgW	1/T, K ⁻¹
4	700	0,780404E-6	-5,1057	1.4286 E-3
5	750	0,83524 E-6	-5,0765	1.3333 E-3
6	800	0,92890 E-6	-5,0321	1.2500 E-3
7	850	0,98618 E-6	-5,0060	1.1764 E-3
8	900	1,07897 E-5	-4,9670	1.1111 E-3
9	1000	1,22441E-5	-4,9121	1.0000 E-3
10	1100	1,34513 E-5	-4,8712	0.9091 E-3
11	1200	1,45242 E-5	-4,8379	0.8333 E-3
12	1300	1,64239 E-5	-4,7845	0.7692 E-3

Приняв, что скорость реакции пропорциональна константе скорости, рассчитанной при одинаковых концентрациях кислорода 0.5E-9 моль/см³ в области, которой наблюдается максимальная скорость, построили графическую зависимость логарифмической формы уравнения Аррениуса. Зависимость lgW - 1/T представлена на рис. 6.

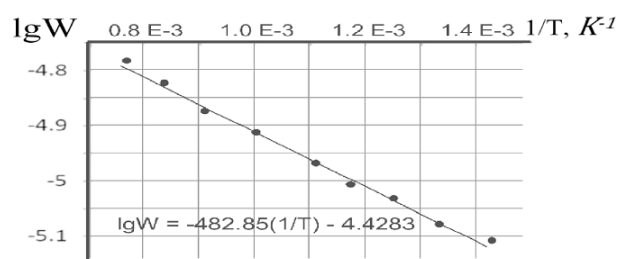


Рис. 6. Зависимость логарифма максимальной скорости процесса, определяемой по расходу кислорода от обратной температуры.

Как видно из рис. 6, данная зависимость подчиняется линейному закону. По тангенсу угла наклона было рассчитано значение эффективной энергии активации процесса, которая оказалась равной 2200 кал/моль.

Анализ расчетных данных (рис. 7) по изучению влияния количества сернистого газа, замещающего инертный газ азот в водород-кислородной смеси, на кинетику процесса, показал, что ускоряющее влияние более заметно при его малых количествах и при более низких температурах.

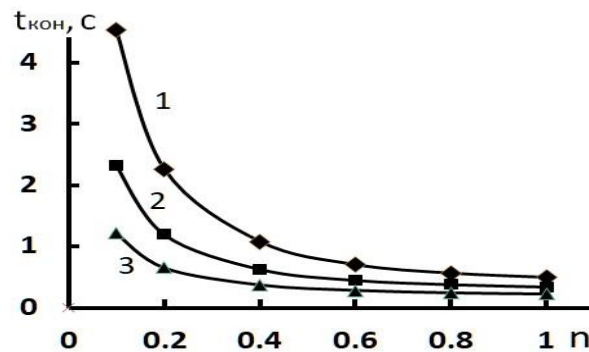


Рис. 7. Зависимость времени 99% расхода кислорода ($t_{кон}$) от величины n-части сернистого газа, замещающего инертный газ азот в газовой смеси $H_2:O_2:SO_2:N_2=10:1:n:(1.5-n)$. 1-743, 2-763, 3-783 K.

Интересно было также проследить изменение рассчитанных значений соотношения времени индукции процесса ($t_{инд}$) ко времени протекания процесса ($t_{кон}-t_{инд}$) и сопоставить их с аналогичными полученными в эксперименте. Эти данные представлены на рис. 8.

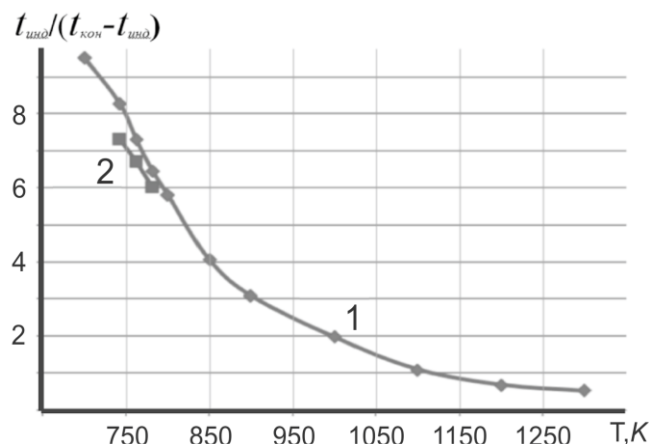


Рис. 8. Зависимость жёсткости $t_{инд}/(t_{кон}-t_{инд})$ кривой изменения концентрации сернистого газа во времени от температуры. 1 – расчёт, 2 – эксперимент.

Из рис. 8 видно, что экспериментальные данные совпадают с расчетными данными. В низкотемпературной области - до 800 K жёсткость

кривой высока, и в этой области наблюдается прерывистый взрывной процесс, а при высоких температурах реакция окисления водорода протекает в спокойном режиме. Однако расчёты показали, что количество превращенного сернистого газа в молекулярную серу (S_2), независимо от температуры, достигает максимального значения ко времени процесса приблизительно секунда и они очень близки к 100%-ному превращению сернистого газа SO_2 в S_2 . Исходя из этого, можно предположить, что такого типа процессы практичнее и выгоднее проводить при относительно низких температурах – до 900 K.

Следует отметить, что утилизация SO_2 в виде S_2 намного удобнее и практичнее, чем превращение сернистого газа в серный ангидрид. Использование порошкообразной серы намного проще в отличие от серного ангидрида, требующего его превращения в серную кислоту.

Заключение

Анализируя кинетические кривые изменения концентрации реагентов, свободных радикалов, монооксида серы и продуктов реакции в широком интервале температур можно предположить, что процесс окисления водорода в присутствии сернистого газа протекает по вырождено - цепному механизму и одним из главных инициаторов протекания процесса является первичный продукт превращения сернистого газа – закись серы (SO). Рассчитанное значение эффективной энергии активации не противоречит вышеизложенному предположению [29].

Утилизацию сернистого газа в виде элементарной серы целесообразно проводить при относительно низких температурах – до 900 K.

ԾԵՄՔԻ ԵՐԿՕՔՄԻԴԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԱԾՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՎՐԱ

Է.Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ*, Հ.Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ծծմբային գազի ազդեցությունը ջրածնի օքսիդացման գործընթացի վրա: Ցույց է տրվել, որ ջրածնի օքսիդացման ռեակցիան ծծմբի երկօքսիդի առկայությամբ ինքնաբեռնկման տիրույթում որոշակի պայմաններում (ճնշում, ջերմաստիճան, գազային խառնուրդի բաղադրություն, կոնտակտի ժամանակ) ընթանում է տատանողական ռեժիմով, որն ուղեկցվում է լուսարձակմամբ: Ցույց է տրվել, որ ջրածնի օքսիդացման պրոցեսի վրա ծծմբի երկօքսիդը փոքր քանակությամբ և ցածր ջերմաստիճաններում (700K-900K) ունի զգալի արագացնող ազդեցություն: Տարբեր ջերմաստիճանների համար թթվածնի սպառման կինետիկ կորերի հիման վրա, որոնք ստացվել են հաշվարկային եղանակով, որոշվել է ամբողջ պրոցեսի համար արդյունավետ ակտիվացման էներգիայի արժեքը: Ծծմբի երկօքսիդի առկայությամբ ջրածնի օքսիդացման ժամանակ ստացված փորձարարական տվյալների համեմատությունը ուսումնասիրվող գործընթացի առաջարկված մոդելի

հաշվարկների արդյունքների հետ ցույց է տվել բարձր համապատասխանություն: Պարզվել է, որ ծծմբի երկօքսիդի առկայության դեպքում ջրածնի օքսիդացման պրոցեսն ընթանում է փոփոխված շղթայական մեխանիզմով, և պրոցեսում էական դեր է խաղում ծծմբի երկօքսիդի փոխակերպման առաջնային արգասիքը՝ ծծմբի օքսիդը (SO):

ON THE INFLUENCE OF SULFUR DIOXIDE ON THE KINETICS OF THE CHAIN REACTION OF HYDROGEN OXIDATION

EM. MAKARYAN*, H.A. HARUTYUNYAN

Institute of Chemical Physics named after. A.B. Nalbandyan NAS RA
0014, Yerevan, 5/2 P. Sevak str.,
E-mail: makaryan@mail.ru

The influence of sulfur dioxide on the process of hydrogen oxidation has been studied. It has been shown that the oxidation reaction of hydrogen in the presence of sulfur dioxide in the autoignition region under certain conditions (pressure, temperature, composition of the gas mixture, contact time) proceeds in an oscillatory mode and is accompanied by light emission.

It has been shown that sulfur dioxide in small quantities and at low temperatures (700 K-900 K) has a significant accelerating effect on the process of hydrogen oxidation.

Based on the kinetic curves of oxygen consumption for different temperatures, which were obtained by calculation, the value of the effective activation energy for the process as a whole was determined.

Comparison of experimental data obtained during the oxidation of hydrogen in the presence of sulfur dioxide with the results of calculations of the proposed model of the process under study showed good agreement.

It was found that the process of hydrogen oxidation in the presence of sulfur dioxide proceeds according to a degenerate-chain mechanism and the initial product of the transformation of sulfur dioxide, sulfur oxide (SO), plays a significant role in the process.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rasmusen G.L., Glarborg P., Marshall P. - Mechanisms of radical removal by SO // Proc. Com bust. Inst., 2007, v. 31, pp. 339-347
- [2] Gimenez-Lopez J., Martinez M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U. - SO₂ effects on CO oxidation in a CO₂ atmosphere, characteristic of Oxy-Fuel Conditions // Combust. Flame, 2011, v. 158, pp. 48-56
- [3] Kallend A.S. - Kinetics of the sulfur dioxide catalyzed recombination of radicals in hydrogen flames // Combust. Flame, 1972, v. 19, №2, pp. 227-236.
- [4] Durie R.A., Smith M.Y., Johnson G.M. - The effect of sulfur dioxide on hydrogen-atom recombination in the burnt gas of premixed fuel-rich propane-oxygen-nitrogen flames // Combust. Flame, 1971, v.17, №2, pp. 197-203.
- [5] Мкрян Т.Г., Гукасян П.С., Манташян А.А. - Медленное и холоднопламенное окисления пропана в присутствии сернистого ангидрида // Хим. физика, 2002, т. 21, №11, с. 33-42.
- [6] Макарян Э.М., Гукасян П.С., Арутюнян А.А. - Изучение природы вспышек свETOизлучения процесса окисления водорода в присутствии SO₂ // ЖФХ, 2023, т. 97, № 8, с. 1213-1217. DOI: 10.31857/S0044453723080150

- [7] *Мантаян А.А.* - Кинетические проявления процесса низкотемпературного горения углеводородов и водорода – холодные и прерывистые пламена. // ФГВ, 2016, т. 52, №2, с. 3-17.
- [8] *Мантаян А.А.* - Многообразие кинетических проявлений цепных разветвлённых реакций // Хим. физика, 2021, т. 40, №4, с. 1-10.
- [9] *Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A.* - SENKIN: a fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis// Sandia National Laboratory, Rep. SAND-87-8248.
- [10] <https://ntrl.ntis.gov/NTRL/dashboard/searchResults/titleDetail/DE88006928.xhtml>
- [11] *Semenov N.* - On the constants of the reactions $H + O_2 = OH + O$ and $H_2 + O_2 = 2OH$ // Acta Physicochim. U.R.S.S., 1945, v. 20, pp. 291-292
- [12] *Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G.* - An assessment of rate data for high-temperature systems. // Symp. Int. Combust. Proc., 1973, v. 14, pp. 107-118.
- [13] *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* - Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1994, v. 23, pp. 847 - 1033.
- [14] *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* - Evaluated kinetic data for combustion modelling // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992, v. 21, pp. 411- 429.
- [15] *Pirraglia A.N., Michael J.V., Sutherland J.W., Klemm R.B.* - A flash photolysis-shock tube kinetic study of the H atom reaction with O_2 : $H + O_2 = OH + O$ and $H + O_2 + Ar \rightarrow HO_2 + Ar$ // J. Phys. Chem., 1989, v. 93, pp. 282-291.
- [16] *Warnatz J.* - Critical Survey of Elementary Reaction Rate Coefficients in the C/H/O System, in: W.C. Gardiner (ed.) // Combustion Chemistry, Springer, New York (1984).
- [17] *Blitz M.A., Hughes K.J., Pilling M.J., Robertson S.H.* - Combined experimental and master equation investigation of the multiwall reaction $H+SO_2$ // J. Phys. Chem. A, 2006, v. 110, pp. 2996 - 3009.
- [18] *Stickel R.E., Chin M., Daykin E.P., Hynes A.J., Wine P.H., Wallington T.J.* - Mechanistic studies of the OH-initiated oxidation of CS₂ in the presence of O₂ // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, pp. 13653–13661.
- [19] *Goumri A., Rocha J.-D. R., Laakso D., Smith C.E., Marshall P.* - Characterization of reaction pathways on the potential energy surfaces for $H + SO_2$ and $HS + O_2$ // J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, pp. 11328 - 11335.
- [20] *Schofield K.* - Evaluated chemical kinetic rate constants for various gas phase reactions // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1973, v. 2, pp. 25 - 84.
- [21] *Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P., Zhu R.S., Lin M.C.* - Experiments and calculations on rate coefficients for pyrolysis of SO₂ and the reaction O plus SO at high temperatures // J. Phys. Chem. A, 2003, v. 107, pp. 11020 - 11029.
- [22] *Singleton D.L., Cvetanovic R.J.* - Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(3P) with sulfur containing compounds // J. Phys. Chem., 1988, Ref. Data, v. 17, pp. 1377-1384.
- [23] *Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P., Zhu R.S., Lin M.C.* - Experimental and theoretical investigations of rate coefficients of the reaction $S(3P) + O_2$ in the temperature range 298-878 K // J. Chem. Phys., 2004, v. 121, pp. 8271 - 8278.
- [24] *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J.* - Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HO_x, NO_x and SO_x species. // Atmos. Chem. Phys., 2004, v. 4, pp. 1461 - 1738.

- [25] *Murakami Y., Onishi S., Kobayashi T., Fujii N., Isshiki N., Tsuchiya K., Tezaki A., Matsui H.* - High temperature reaction of $S+SO_2 \rightarrow SO+SO$: Implication of S_2O_2 intermediate complex formation // *J. Phys. Chem. A.*, 2003, v. 107, pp. 10996 - 11000.
- [26] *Du S.Y., Francisco J.S., Shepler B.C., Peterson K.A.* - Determination of the rate constant for sulfur recombination by quasiclassical trajectory calculations// *J. Chem. Phys.*, 2008 v. 128, p. 204306. <https://doi.org/10.1063/1.2919569>.
- [27] *Durie R.A., Smith M.Y., Johnson G.M.* - The effect of sulfur dioxide on hydrogen-atom recombination in the burnt gas of premixed fuel-rich propane-oxygen-nitrogen flames // *Combust. Flame*, 1971, v. 17. № 2, pp. 197-203.
- [28] *Naidoo J., Goumri A., Marsha P.* - A kinetic study of the reaction of atomic oxygen with SO_2 . // *Proc. Combust. Inst.* – 2005, v. 30, pp. 1219 – 1225.
- [29] *Chung K., Calvert J.G., Bottenheim J.W.* - The photochemistry of sulfur dioxide excited within its first allowed band (3130 Å) and the “forbidden” band (3700–4000 Å) // *Int. J. Chem. Kinet.*, 1975, v. 7, pp. 161-168.
- [30] *Манташян А.А.* - Цепные реакции и сопряжённые процессы. Ереван: Издательство «ГИТУТЮН» НАН РА, 2021, с.8

**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 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-34

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО
ЦЕМЕНТА, СОДЕРЖАЩЕГО ОКСИФТОРИДНЫЕ ДОБАВКИ
ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Б.В. МОВСИСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА Армения,
0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., д.10
E-mail: bagrat.movsisyan@polytechnic.am

Поступило 21.02.2024

В данной работе приведены результаты исследования фазообразования при введении от 3,0 до 6,0 масс% Fe_2O_3 и AlF_3 в систему $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, включающей поля первичной кристаллизации соединений C_{12}A_7 , CA и ограниченной постоянным содержанием 10 масс% SiO_2 и изменения температуры ликвидуса системы. Синтез производился методом плавления исходной шихты при температурах 1400-1500 °C при изотермической выдержке один час. Методами ДТА и РФА исследованы закономерности образования кристаллических фаз по разрезу с постоянным содержанием Al_2O_3 равным 50 масс% и уточнены поля первичной кристаллизации сосуществующих фаз при введении легкоплавких добавок. Выявлено, что основными кристаллическими фазами являются C_{12}A_7 , CA , а отсутствие в продуктах кристаллизации расплавов алюмоферритных фаз связано с изоморфным замещением Al^{3+} на Fe^{3+} в кальциевых алюминатах. Выявлено, что дополнительное введение Fe_2O_3 и AlF_3 в исходную систему приводит к снижению температуры ликвидуса, способствуя низко-температурному формированию алюминатов. Показано, что одновременное выделение двух алюминатных фаз, различающихся кристаллической структурой, способствует получению цемента с высокой скоростью схватывания.

Библ. ссылок 11, рис. 3

Ключевые слова: высокоглиноземистый цемент, алюминаты кальция, диаграмма состояния, плавление, кристаллизация, термический и фазовый анализ.

В области неорганического материаловедения свое достойное место занимают цементы, используемые как надежные и устойчивые вяжущие в строительных материалах. Среди вяжущих материалов свое особое место занимает глиноземистый цемент, характеризующийся высокой скоростью тепловыделения и твердения, высокой прочностью. Быстротвердеющий цемент, в составе которого преобладают низкоосновные алюминаты кальция, получают методом плавления или спекания смеси, с последующим дроблением и тонким помолом. Указанный цемент применяется при ускоренных строительных работах, при низких температурах, что способствует быстрому восстановлению сооружений [1, 2]. Глиноземистый цемент отличается высокой устойчивостью к органическим кислотам и практически не корродирует в морской воде. Его можно получить спеканием сырьевой смеси в печах разной конструкции и способом плавления при температурах 1400-1600 °C. Химический состав и содержание основных компонентов, в зависимости от используемого сырья и свойства цементов, изменяется относительно в узких пределах: *масс%* Al_2O_3 30-35; CaO 35-45; Fe_2O_3 5-15; SiO_2 5-10 [3].

Известно, что в производственных условиях клинкерные фазы являются многокомпонентными, содержащими как основные, так и примесные соединения. Минералогический, и особенно, химический состав сырьевых материалов является основным параметром, определяющим температурно-временные условия протекания спекания, плавления и клинкерообразования, особенности химических процессов гидратации и схватывания цемента. В природных материалах, используемых при получении клинкера, присутствуют целый ряд элементов, которые не являются главными для получения основных кристаллических фаз цемента, но снижают температуру образования расплава за счет образования низкотемпературных эвтектических составов и появления жидкой фазы. Понижение температуры появления жидкой фазы способствует быстрому протеканию диффузионных процессов и образованию не только основных фаз клинкера, но и расширению температурного интервала жидко-твёрдых реакций [3].

Важное значение для химии глиноземистого и высокоглиноземистого цемента приобрели исследования фазовых равновесий систем $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, что позволило выявить температуры плавления и кристаллизации сосуществующих фаз, модификационные превращения, изменения соотношения кристаллической и жидкой фазами и др. Для разработки новых составов, вяжущих на основе алюминатов кальция, особое значение имеют диаграммы состояния трех- и четырехкомпонентных систем на основе CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и SiO_2 образующие основные клинкерные фазы [3,4]. Для сни-

жения температуры образования жидкой фазы в ряде случаев вводятся дополнительные компоненты, учитывая составы исходных сырьевых материалов, снижающих также вязкость клинкерной жидкой фазы.

В двухкомпонентной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, которая является основной для синтеза глиноземистых цементов, существуют пять соединений (в скобках указаны сокращенное обозначение соединений) $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ (C_3A), $12\text{CaO}_7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7), CaOAl_2O_3 (CA), $\text{CaO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) и $\text{CaO}_6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) [5,6]. В производственных условиях клинкерные фазы являются многокомпонентными, и выявление особенностей образования клинкерных фаз при введении примесных компонентов в исходную систему, влияния на свойства клинкера является важной задачей химии и технологии вяжущих материалов. Исследование, также актуально учитывая снижение температуры синтеза и использование новых месторождений и техногенных отходов.

В работе приведены результаты исследования процессов фазообразования при введении от 3,0 до 6,0 масс% Fe_2O_3 и AlF_3 в систему $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, включающую поля первичной кристаллизации соединений C_3A , C_{12}A_7 , CA и ограниченную постоянным содержанием 10 масс% SiO_2 и изменением температуры ликвидуса системы. Исследованы закономерности процессов фазообразования по разрезу с постоянным содержанием 50 масс% Al_2O_3 .

Методы исследования. Синтез определенных составов проводился двумя способами: твердофазовым синтезом и плавлением шихты в электрической печи Nabertherm P570 в атмосфере воздуха при температурах 1400-1500 °C корундовом тигле с продолжительностью 60 мин, скорость охлаждения расплава в печи составила $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$. Для синтеза клинкеров применялись химически чистые вещества (хч) CaCO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , AlF_3 . Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился при нагревании порошкообразного образца в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 (эталон- Al_2O_3), скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$. Рентгенофазовый анализ синтезированных материалов проводили на дифрактометре URD 63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра, скорость регистрации составляла $2^\circ/\text{мин}$. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе (SEM) Prisma E (Thermo Fisher Scientific).

Экспериментальная часть. На рис. 1 представлена часть системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и составы изученных образцов, расположенных по разрезу с постоянным содержанием 50 масс% Al_2O_3 . Исходный состав на диаграмме $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ расположен левее соединения C_{12}A_7 (содержание Al_2O_3 51,47 масс%), область стабильности которого расположена между соединениями C_3A и CA . Поле кристаллизации трехкальцевого алюмината C_3A граничит с одной стороны с полем кристаллизации

$C_{12}A_7$, а в высококремнеземистой части - с полем кристаллизации геленита C_2AS ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$). C_3A существует только одной кристаллической формой, структура которой строится только из AlO_4 тетраэдров. Соединение плавится инконгруэнтно при $\sim 1540^\circ C$ с образованием CaO и расплава, гидратируется быстрее других алюминатов и практический прочностью не обладает.

Как видно из кривой ДТА (рис.2, кр.1) соединение $C_{12}A_7$ плавится конгруэнтно при температуре $1395^\circ C$ (рис.2 а, кр.1). $C_{12}A_7$ образует также эвтектику с CA при содержании $\sim 52,5$ масс% Al_2O_3 [6]. Исходя из результатов рентгенофазового анализа можно предположить, что соизмеримость интенсивностей дифракционных максимумов соединений $C_{12}A_7$ и CA (рис.2.б кр.1) связано, как правило, низким содержанием жидкой фазы и выделением смеси кристаллических фаз. Следовательно, при охлаждении расплава окончательная кристаллизация, учитывая близость составов $C_{12}A_7$ и эвтектики, заканчивается в эвтектической температуре совместным выделением кристаллов $C_{12}A_7$ и CA .

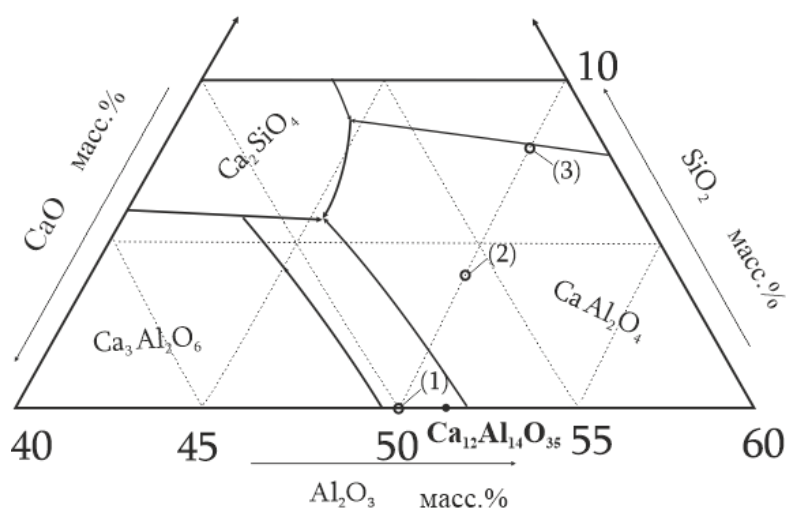


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

в исследованной области и составы образцов; содержание сверх 100 Fe_2O_3 и AlF_3 в следующих количествах (масс%):

CaO 50, Al_2O_3 50; 2. CaO 48, Al_2O_3 48, SiO_2 4,0, Fe_2O_3 3,0; 3. CaO 46, Al_2O_3 46, SiO_2 8,0, Fe_2O_3 3,0 (AlF_3 6,0)

Область стабильности соединения $C_{12}A_7$ небольшая, расположена в интервале содержания Al_2O_3 от 50,7 до 52,7%. Кристаллическая решетка строится из AlO_4 тетраэдров, ионы кальция находятся шестерной координации по кислороду. $C_{12}A_7$ образует при $1360^\circ C$ две эвтектики с

C_3A и CA , плавится конгруэнтно при $1392\text{ }^{\circ}C$, при гидратации дает высокую прочность, быстро схватывается [4-7]. В работах [8-9] отмечается, что координирующие кислородные атомы вокруг иона кальция образуют большие структурные полости, способствуя поглощению воды и ускорению гидратации алюмината. Из диаграммы состояния видно, что поля первичной кристаллизации $C_{12}A_7$ и C_2AS разделяет узкая пограничная кривая [6].

Алюминат кальция CA , который отличается наиболее широкой областью первичной кристаллизации в изученной части системы, является основным вяжущим компонентом в клинкере глинеземистого цемента. $CaAl_2O_4$ плавится конгруэнтно при $1600\text{ }^{\circ}C$ и кристаллизуется, образуя кристаллы призматической или неправильной формы, что придает материалу высокую активность при гидратации [8]. Структура моноалюмината кальция подобно структуре тридимита, в которой атомы кремния замещены атомами алюминия, а большие атомы кальция встраиваются в пустотах пространственного каркаса. Два крупных катиона Ca^{2+} в искаженной структуре находятся в шестерной координации, а третий катион координируется семью ионами кислорода. Направленно закристаллизованный расплав CA гидратируется медленнее, чем алюминаты с высоким содержанием CaO , образуя высокопрочный композит [7, 10].

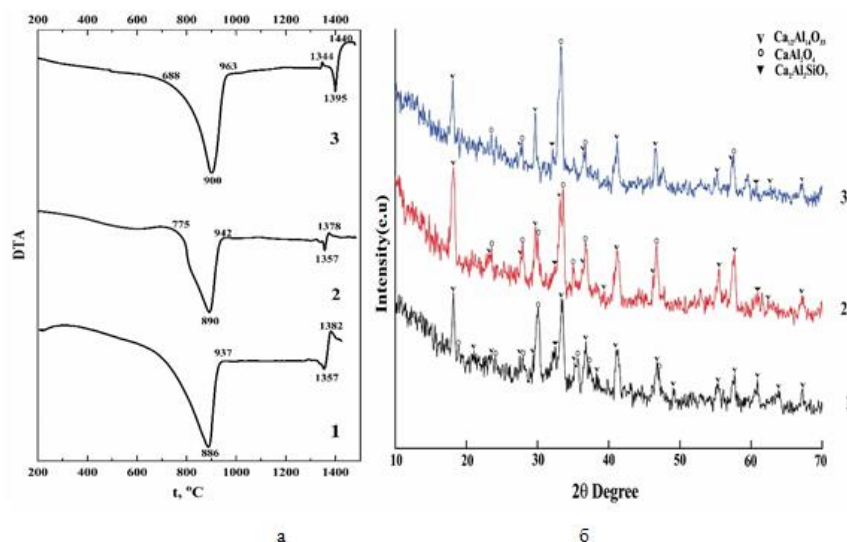


Рис. 2. а-Термограммы сухих порошковых смесей образцов рентгенограммы синтезированных образцов, полученных охлаждением расплавов.

Составы (масс%): 1. CaO 50, Al_2O_3 50; 2. CaO 48, Al_2O_3 48, SiO_2 4,0, Fe_2O_3 3,0;
3. CaO 46, Al_2O_3 46, SiO_2 8, Fe_2O_3 3,0

На кривых ДТА исходных порошков ярковыраженный эндотермический эффект в интервале 886-900 °C обусловлен разложением карбоната кальция CaCO_3 с образованием оксида кальция и углекислого газа. Слабовыраженные эндотермические эффекты на кривых 2 и 3 при 1357 °C связаны с плавлением образовавшейся эвтектики между соединениями C_{12}A_7 и CA . Результаты рентгенофазового анализа второго образца, состав которого расположен в поле кристаллизации соединения CA , указывают, что в продуктах кристаллизации превалирует моноалюминат кальция, плавящийся конгруэнтно. Об этом свидетельствует также уменьшение интенсивностей дифракционных максимумов соединения C_{12}A_7 . Следовательно, путь кристаллизации проходит в сторону конгруэнтной пограничной кривой, на которой при понижении температуры, одновременно выделяются соединения CA и C_{12}A_7 . На рентгенограмме проявляются относительно слабые линии, относящиеся к гелениту C_2AS , который также, как и выделившиеся кальциевые алюминаты, плавится без разложения [11]. Состав № 3 образца практически попадает на конгруэнтную пограничную кривую, расположенную между полями первичной кристаллизации CA и C_2AS и, следовательно, при одновременной кристаллизации указанных соединений (CA , C_2AS) изменение состава расплава будет перемещаться в сторону понижения температуры по пограничной кривой. Как видно из рис. 2.б.3. дифракционные максимумы, относящиеся к C_{12}A_7 , значительно уменьшаются, а максимумы для CA становятся более отчетливыми и интенсивными. Неизменность интенсивностей пиков C_2AS , связывается с высокой температурой плавления геленита (1500 °C) и низкой скоростью образования кристаллов.

Следовательно, путь кристаллизации расплавов, составы которых расположены в поле кристаллизации CA и дополнительно содержат от 3,0 до 6,0 масс% $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{AlF}_3)$, при охлаждении завершаются в тройной точке, в которой замыкаются поля первичной кристаллизации C_{12}A_7 , CA и C_2AS .

Исследования, сканирующим электронным микроскопом (рис. 3.а, б, в), текстурно-структурных особенностей образцов, полученных охлаждением высокотемпературного расплава, показали, что синтезированные материалы представлены полностью кристаллической структурой, где отсутствует стеклообразная фаза. Для текстуры образцов характерна некоторая зональность, связанная, по-видимому, с образованием градиента температуры по объему образца при охлаждении. Согласно данным микрозондового анализа кристаллическая фаза отличается высоким содержанием O , Ca и Al , в небольших количествах присутствуют Fe , Si и F . На основе РФА и микроанализа следует, что

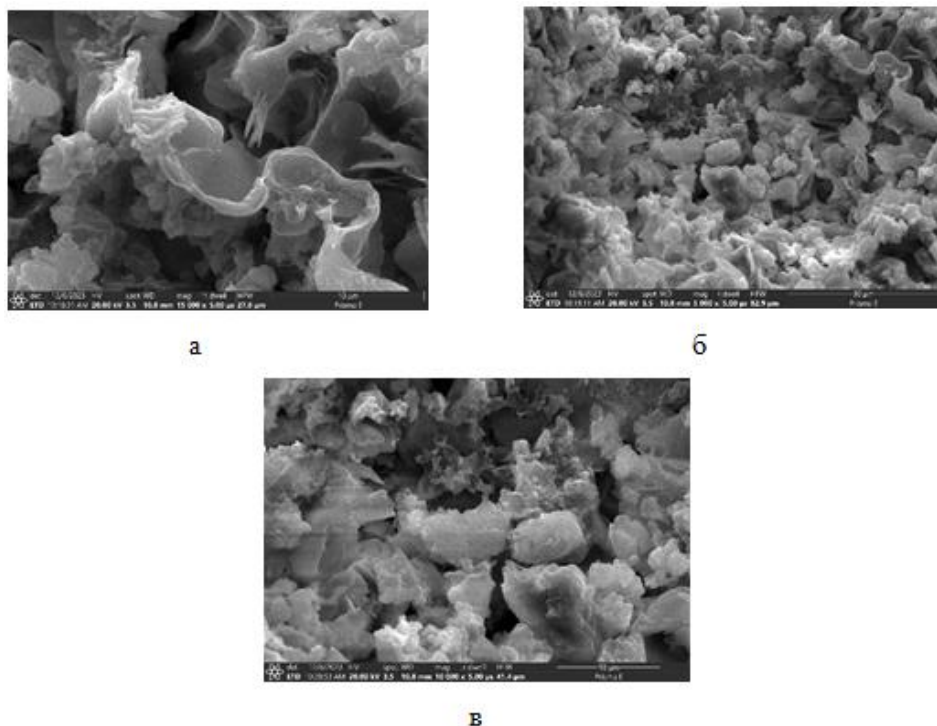


Рис. 3. ЭМ снимки поверхностей образцов, полученных охлаждением расплава от 1500°C со скоростью $20^{\circ}\text{C мин}^{-1}$
 Составы образцов: а. $\text{CaO } 50, \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 50$; б. $\text{CaO } 48, \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 48, \text{SiO}_2 \text{ } 4,0, \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 3,0$; в. $\text{CaO } 46, \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 46, \text{SiO}_2 \text{ } 8, \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } 3,0(\text{AlF}_3)$

при совместном выделении двух алюминатов (C_{12}A_7 , CA) в поле первичной кристаллизации C_{12}A_7 , образуется оболочка кристаллической фазы богатой оксидом кальция. При кристаллизации расплавов в поле первичной кристаллизации CA , выделяются сформированные развитые кристаллы C_{12}A_7 , CA , C_2AS . Образцы отличаются высокой однородностью и вариации содержания основных элементов составляет 0.9-1,5 %.

Выводы. Полученные на основе методов ДТА, РФА и электронной микроскопии результаты исследования системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, содержащей Fe_2O_3 и AlF_3 , свидетельствуют об эффективном действии оксида и фторида трехвалентных элементов на снижение температуры ликвидуса системы и на скорость образования развитых кристаллов.

Выявлено, что отсутствие в продуктах кристаллизации кальциевого алюмоферрита связано полным внедрением Fe^{3+} в кристаллическую решетку CA .

**ԵՌԱՎԱԼԵՆՏ ՏԱՐՐԵՐԻ ՕՔՍԻՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ԲԱՐՁՐԱՅՈՒՄԻՆԱՅԻՆ ՑԵՄԵՆՏԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԱՌԱՋՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Բ.Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ

Տվյալ աշխատանքում ներկայացված են $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ համակարգ 3.0-ից մինչև 6,0 զանգ% Fe_2O_3 -ի և AlF_3 -ի ներմուծման դեպքում ֆազագոյացման ուսումնասիրության արդյունքները, որը ներառում է C_3A , C_{12}A_7 , CA միացությունների առաջնային բյուրեղացման դաշտերը՝ սահմանափակված SiO_2 -ի 10 զանգ.% հաստատուն պարունակությամբ և համակարգի լիքվիդուսի ջերմաստիճանի փոփոխությունները: Սինթեզն իրականացվել է սկզբնական բովախառնուրդի հալմամբ 1400-1500 °C մեկ ժամ հաստատուն ջերմաստիճանային պայմաններում: ԴՋԱ և ՌՖԱ մեթոդներով ուսումնասիրվել են 50 զանգ% Al_2O_3 հաստատուն պարունակությամբ կտրվածքով բյուրեղային ֆազերի ձևավորման օրինաչափությունները, և ճշտվել են համատեղ բյուրեղացման առաջնային դաշտերը՝ դյուրահալ հավելումների ներմուծմամբ: Բացահայտվել է, որ հիմնական բյուրեղային ֆազերն են՝ C_{12}A_7 և CA , իսկ հալույթների բյուրեղացման արգասիքներում ալյումինաֆերիտային ֆազերի բացակայությունը պայմանավորված է կալցիումի ալյումինատներում Al^{3+} -ը Fe^{3+} -ով իզոմորֆ փոխարինմամբ: Պարզվել է, որ Fe_2O_3 -ի և AlF_3 -ի լրացուցիչ ներմուծումը նախնական համակարգ հանգեցնում է լիքվիդուսի ջերմաստիճանի նվազման նպաստելով ալյումինատների ցածր ջերմաստիճանային ձևավորմանը: Ցույց է տրվել, որ բյուրեղային կառուցվածքով տարբերվող ալյումինատային երկու ֆազերի միաժամանակյա առաջացումը նպաստում է բարձր արագություն կապակցվող ցեմենտի ստացմանը:

**FEATURES OF OBTAINING HIGH-ALUMINA CEMENT CONTAINING
OXYFLUORIDE ADDITIVES OF TRIVALENT ELEMENTS**

B.V. MOVSISYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA10, Argutyan str, 2 lane:
E-mail: bagrat.movsisyan@polytechnic.am

This paper presents the results of a study of phase formation when introducing from 3.0 to 6,0 wt% Fe_2O_3 and AlF_3 into the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, including fields of primary crystallization of compounds C_3A , C_{12}A_7 , CA and limited to a constant content of 10 wt % SiO_2 and changes in the liquidus temperature of the system. The synthesis was carried out by melting the initial charge at temperatures of 1400-1500 °C with isothermal exposure for one hour. The patterns of phase formation along a section with a constant Al_2O_3 content equal to 50 % wt. were studied using DTA and XRA methods. and the fields of primary crystallization of coexisting phases with the introduction of low-melting additives were refined. It has been revealed that the main crystalline phases are C_{12}A_7 ,

CA, and the absence of aluminoferrite phases in the crystallization products of melts is associated with the isomorphic replacement of Al^{3+} by Fe^{3+} in calcium aluminates. It has been revealed that the additional introduction of Fe_2O_3 and AlF_3 into the initial system leads to a decrease in the liquidus temperature, promoting the low-temperature formation of aluminates. It has been shown that the simultaneous separation of two aluminate phases, which differ in crystal structure, contributes to the production of cement with a high setting rate.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Тейлор Х.* Химия цемента. // Мир, 1996, с. 560
- [2] *Wieslaw Kurdowski* - Cement and Concrete Chemistry // Springer Dordrecht, 2014, p.p. 700.
- [3] *Бумт Ю.М., М.М. Сычев, Тумаишев В.В.* - Химическая технология вяжущих материалов // Москва Высшая школа, 1980, с. 472.
- [4] *Pöllmann H.* - Calcium Aluminate Cements Raw Materials, Differences, Hydration and Properties // RIMG. 2012, v. 74, p.p. 1–82.
- [5] *Elie Haccuria, Tijn Crivits, Peter C. Hayes, Evgueni Jak* - Selected Phase Equilibria Studies in the Al_2O_3 – CaO – SiO_2 System // J. Am. Ceram. Soc., 2016 v. 99, № 2, p.p. 691–704.
- [6] *H. Mao, M. Hillert, M. Selleby, B. Sundman* - Thermodynamic Assessment of the CaO – Al_2O_3 – SiO_2 System // J. Am. Ceram. Soc., 2006, v. 89, №1, p.p. 298–308.
- [7] *Georgin, J.F., Prud'homme, E.* - Hydration modelling of an ettringite-based binder // Cement Concrete Res, 2015. v. 76, p.p. 51–61.
- [8] *Kim, H.; Son, H.M.; Lee, H.K.* - Review on recent advances in securing the long-term durability of calcium aluminate cement (CAC)-based systems // KSCM and IOP Publishing Lim 2021, v. 3, № 3.
- [9] *Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J.* - Spectroscopy and structure of hibonite, grossite, and CaAl_2O_4 : Implications for astronomical environments // Geochim Cosmochim Acta, 2004, v. 68, № 21, p.p. 4485–4503.
- [10] *Krivoborodov Yu., Samchenko S.* Synthesis of high alumina cement based on metallurgy wastes // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., 2019, v. 687, № 2, p.p.1-7.
- [11] *Кащеев, И. Д. Земляной, К. Г. Павлова, И. А. Фарафонтова, Е. П.* - Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, Екатеринбург // Издательство Уральского университета, 2022, с. 400.

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 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-43

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ СИСТЕМЫ

$\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Дж.Р. ЕГАНЯН

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

Поступило 11.03.2024

Изучены область и особенности стеклообразования, и часть диаграммы состояния псевдотройной системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по разрезу с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28,6 мол.%, процессы кристаллизации стекол, расположенных в данной области, в составах которых SiO_2 замещен эквимольным количеством B_2O_3 , а для инициирования процесса кристаллизации стекол произведено частичное замещение до 5 % MgO на MgF_2 . Исследованы область стеклообразования, последовательность и характер кристаллизации стекол, условия фазового разделения, зависимости термических свойств и микротвердости стеклокристаллов от состава. Выявлено, что прозрачные стеклокристаллы с высокой микротвердостью ($H_v \geq 720 \text{ кг/мм}^2$) и низким термическим расширением ($35\text{-}40 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) можно получить одностадийной термообработкой в температурной области трансформации стекла.

Библ. ссылок 11, рис. 3

Ключевые слова: стеклообразование, диаграмма плавкости, кристаллизация, стеклокристалл, микротвердость, термическое расширение.

Разработка термостойких, высокопрочных и прозрачных стекло-керамических материалов для электронной техники и конструкционной оптики, создание на их основе светотехнических материалов является актуальной задачей современного материаловедения.

Особенностью прозрачных стеклокристаллических материалов (ситаллов) является близость значений структурных параметров, термических свойств, показателей преломления остаточной прозрачной стеклообразной фазы и наноразмерных кристаллов, выделившиеся при термической обработке стекла в температурной области трансфор-

мации. Такое сочетание свойств стекла и наноразмерных кристаллов способствует малому рассеянию и отражению света в стеклокристаллическом материале, снижению остаточных напряжений в переходной зоне стекло-кристалл. Свойства стеклокристаллических материалов определяются стеклообразующей системой и исходным составом стекла, определяющей фазовый состав выделившихся кристаллов, структурные особенности и свойства стеклокристалла. Для получения стеклокристаллов и особенно прозрачных стеклокристаллов большое значения имеют условия и температурно - временные параметры варки и выработки стеклообразующего расплава и процесса направленной кристаллизации исходного стекла. Структура стеклокристаллов характеризуется мелкозернистыми, хаотично ориентированными кристаллами с небольшим количеством остаточного стекла, но без пустот и микротрещин. В основе направленной кристаллизации лежит эффективное зародышеобразование и дальнейший рост кристаллов [1, 2]. Особенностью технологии стеклокристаллических материалов является дополнительная термическая обработка стекла и выделение кристаллических фаз с размером кристаллов от нанометровых (≥ 10 нм) до микрометровых размеров ($\sim 2-3$ мкм), практически одинаковых по размерам и беспорядочно распределенных в остаточной стеклообразной матрице. Прозрачные стеклокерамические материалы, отличаются малым рассеянием света, высокой химической и термической устойчивостью.

Основой многих бесщелочных алюмосиликатных ситаллов (кордиеритовых, анортитовых, муллитовых и др.) являются стекла, содержащие помимо основных стеклообразователей, оксиды, и в ряде случаев, фториды металлов (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Ti, Zr и т.д.) [3-5]. Высокими физико-механическими, оптическими характеристиками отличаются стеклокристаллы на основе системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Перспективным направлением является создание прозрачных наностеклокристаллических материалов на основе стекол, допированных редкоземельными элементами, люминесцентных материалов.

Целью данной работы является изучение части диаграммы состояния системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ по разрезу с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28,6 мол.%, процессов кристаллизации стекол, расположенных в области, в составах которых SiO_2 замещен эквимолярным количеством B_2O_3 до 40,0 мол.%. Исследованы последовательность и характер кристаллизации одностадийной термообработкой стекол, условия фазового разделения, зависимости термических свойств и микротвердости стеклокристаллов от состава.

Методы исследования.

Синтез стекол производился в корундовых тиглях в электрической печи в атмосфере воздуха при температурах 1400-1450 °C в течение 60 мин из химически чистых реактивов MgCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 и SiO_2 . В качестве плавни и иницирования кристаллизации в состав стекол дополнительно вводили фторид MgF_2 до 5,0 %. Расплав выливался на холодную стальную плиту. Область метастабильной ликвации определялась по значению температур образования опалесценции. При вязкости стекол $\sim 10^7 \text{ Па}\cdot\text{с}$ появление опалесценции и разделение фаз происходят при ~ 30 -минутной выдержке. Дифференциально-термический анализ (ДТА) стекол производился в платиновом тигле на дериватографе Q-1500 (эталон Al_2O_3), скорость нагрева – 15°мин^{-1} . Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и температура стеклования (t_g) стекол измерялись на dilatометре ДКВ-4 при скорости нагрева $\sim 5^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, точность определения – $\Delta\alpha \pm 3,0 \cdot 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$. Микротвердость определялась методом вдавливания алмазной пирамиды Виккерса (136°) в полированную поверхность ситалла на приборе ПМТ-3М. Электронно-микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Prisma E (Thermo Fisher Scientific). Рентгенофазовый анализ принудительно кристаллизованных стекол проводился на дифрактометре URD 63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра, скорость регистрации составляла $2^\circ/\text{мин}$.

Экспериментальная часть.

Стекла в изученной системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ образуются в области высокого содержания SiO_2 и B_2O_3 , которая расположена между псевдобинарными системами $(\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$ и $(\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ концентрационного треугольника [6]. Особенностью боросиликатных и алюмоборосиликатных систем является наличие метастабильной ликвации. В системах с двумя стеклообразователями, содержащих двух- и трехвалентные модификаторы, состав одной фазы остается близким к исходным стеклообразователям [7]. Следует также отметить, что при высоком содержании Al_2O_3 склонность к фазовому разделению системы уменьшается и тетраэдры AlO_4 входят в каркас стекла как стеклообразователи [8]. Прозрачные стекла в псевдобинарных системах образуются при содержании до 78,3 мол.% SiO_2 и до 79,2 мол.% B_2O_3 . Непрерывность и расширение области стеклообразования прозрачных стекол в псевдотройной системе объясняются совместным введением стеклообразующего и модифицирующего оксидов Al_2O_3 и MgO , что создает условия для донорно-акцепторных взаимодействий и перехода катионов алюминия и бора в четырёхкоординированное состояние. Совместное

образование, помимо алюминатных комплексов $[\text{AlO}_4]^{2-}\text{Mg}^{2+}$, в структуре силикатного стекла, боратных комплексов $[\text{BO}_4]^{2-}\text{Mg}^{2+}$ с катионом Mg^{2+} , способствует построению боратных, алюминатных и силикатных групп единого пространственного каркаса, увеличивающий область образования стекол при тех же условиях охлаждения расплавов [7, 8].

На рис. 1.а и 1.б приведены часть диаграммы стеклообразования и плавкости системы $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{--}2(\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ с метастабильной областью расслаивания и твердых растворов по разрезу с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28,6 мол. %.

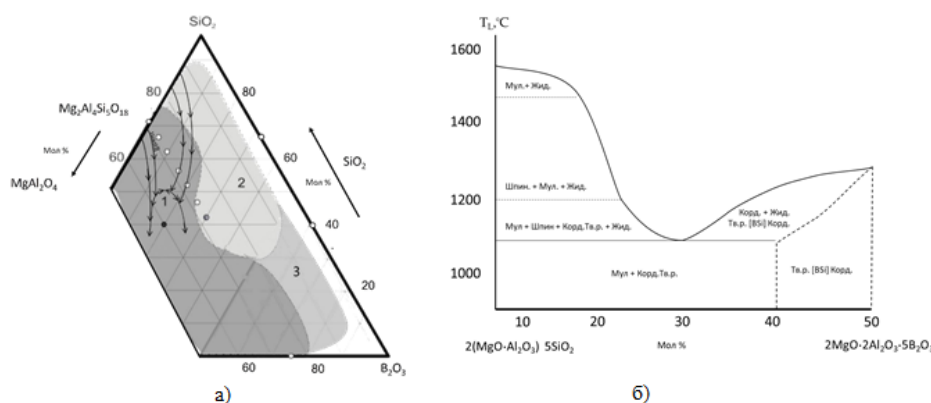


Рис.1. Диаграммы области стеклообразования (а) и плавкости (б) системы $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\text{--}2(\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ с метастабильной областью расслаивания и твердых растворов (разрез с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28.6 мол. %).

Из рис.1 видно, что прозрачные стекла в псевдобинарных системах образуются при SiO_2 и $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{B}_2\text{O}_3$ области стеклообразования ограничены при содержания $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 58.0 мол. % и 63,0 мол. % соответственно. В псевдобинарной системе $\text{SiO}_2\text{--MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ образуется только одно соединение – кордиерит $2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, плавящийся инконгруэнтно при 1545 °C, разлагаясь на расплав и кристаллы муллита. Кордиерит образует несколько полиморфных форм, промежуточных фаз и твердых растворов. В структуре кордиерита три атома алюминия находятся в октаэдрической координации, а четвертый - замещает один атом кремния в кольцевой структуре, образуя AlSi_3O_8 - группы [9]. Состав кордиерита расположен в области стеклообразования, и считается, что изоморфное вхождение алюминия в структуру стекла происходит за счет образования комплексов $[\text{AlO}_4]^{2-}\text{Mg}^{2+}$ [10,11]. Однако, указанное замещение происходит в узких пределах в связи с высокой силой поля катиона магния, препятствующей после определенной концентрации Al_2O_3 реализации тетраэдрической коор-

динации алюминия. Стеклообразование в системе $\text{SiO}_2\text{-MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ прекращается из-за резкого повышения температуры ликвидуса системы до 1560°C .

Как видно из рис. 1.б, при введении B_2O_3 в исходную систему, наблюдается снижение температуры ликвидуса системы до 1100°C с образованием эвтектики. В области низких температур доэвтектического состава выявлено образование метастабильной области расслаивания, о чем свидетельствует S-образная форма изменения кривой температуры ликвидуса. Область метастабильной ликвации расположена в подсолидусной области системы в пределах составов, содержащих от 7,5 до 30 *мол.%* алюмобората и имеет верхнюю критическую точку при $\sim 1055^\circ\text{C}$. В ранних исследованиях выявлено, что области составов до 5,0 *мол.%* $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{B}_{10}\text{O}_{23}$ выше 1420°C сосуществуют расплав и муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, ниже - в широком интервале температур ($1420\text{-}1150^\circ\text{C}$) и составов (до ~ 15 *мол.%* $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{B}_{10}\text{O}_{23}$), расплав находится в равновесии с двумя кристаллическими фазами: $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Вблизи линии солидуса в метастабильном равновесии находятся три кристаллические фазы и расплав, при полной кристаллизации которого выделяются муллит и твердые растворы коордиерита. При исследовании кристаллизации расплавов после эвтектической точки, выявлено образование области твердых растворов. В этой области растворимость боратной и силикатной составляющих системы ограничена содержанием $2(\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ от 30 до 50 *мол.%*. По-видимому, дополнительное введение MgF_2 и образование концевых связей в структуре стекла способствуют координационным переходам бора. Таким образом, можно предположить, что выделившийся твердый раствор с увеличением концентрации боратных группировок может иметь различные степени упорядоченности и температуры перекристаллизации.

Известно, что предкристаллизационное метастабильное фазовое разделение переохлажденного стеклообразующего расплава, которое наблюдается в изученной системе способствует образованию границ раздела фаз и выделению наноразмерных кристаллов. Равномерность распределения кристаллов, их количество и размеры в стекле зависит от скорости охлаждения расплава и температуры вторичной термообработки. При низких температурах высокая вязкость расплава и недостаточно интенсивное перемещение замедляют образование новой кристаллической фазы то же самое проявляется при исследовании температурного коэффициента термического расширения (ТКЛР) стеклокристаллов и температуры начала деформации, где наблюдается практически неизменность значений термического расширения до $800\text{-}900^\circ\text{C}$, несмотря на повышение температуры деформации остаточного стекла с повышением температуры (рис.2 а).

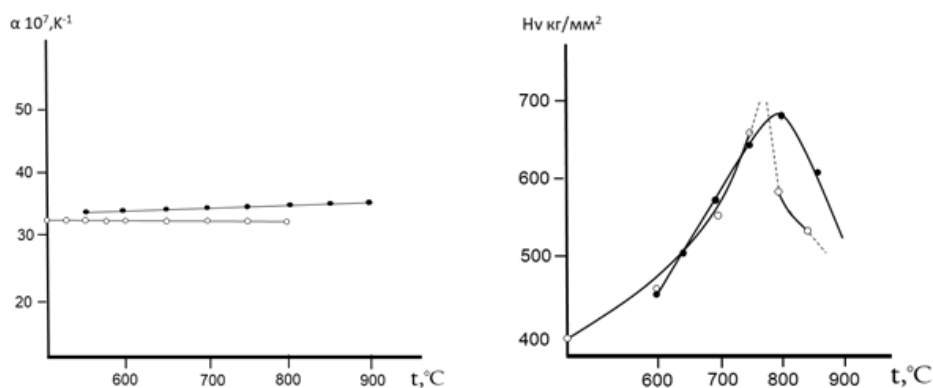


Рис 2. а - зависимость ТКЛР ситаллов от температуры термообработки:
б- зависимость микротвердости ситаллов от температуры термообработки стекол

Изменение значения микротвердости прозрачных ситаллов при различных температурах обработки связано с уменьшением микротвердости до появления опалесценции в стеклах (850-900 °C) (рис. 2.б). При повышении температуры наблюдается резкое увеличение размера выделяющихся кристаллов и глушение стекол. Оптимальная температура термообработки для получения необходимой структуры стеклокристалла можно определить экстраполяцией вверх идущих кривых значений микротвердости. Используя результаты исследования микротвердости ситаллов на стадии образования определенного количества центров кристаллизации и соотношения необходимых фаз в области низких температур, можно предложить способ определения оптимальной температуры термообработки для ситаллизации стекол.

Электронномикроспические исследования закаленных стекол (скорость охлаждения расплава ≤ 10 K/c) различных участков образцов показали, что каплеобразная фаза с размерами капель 30-40 нм равномерно распределена в матричной фазе стекла, а более развитые кристаллы равномерно распределены на поверхности стекла.

Для получения стеклокристаллических материалов с определенными свойствами исходные стекла были подвергнуты тепловой обработке при температуре стеклования, определенной методом дифференциально-термического анализа (ДТА), в интервале температур 500-900 °C в течение 120 мин.

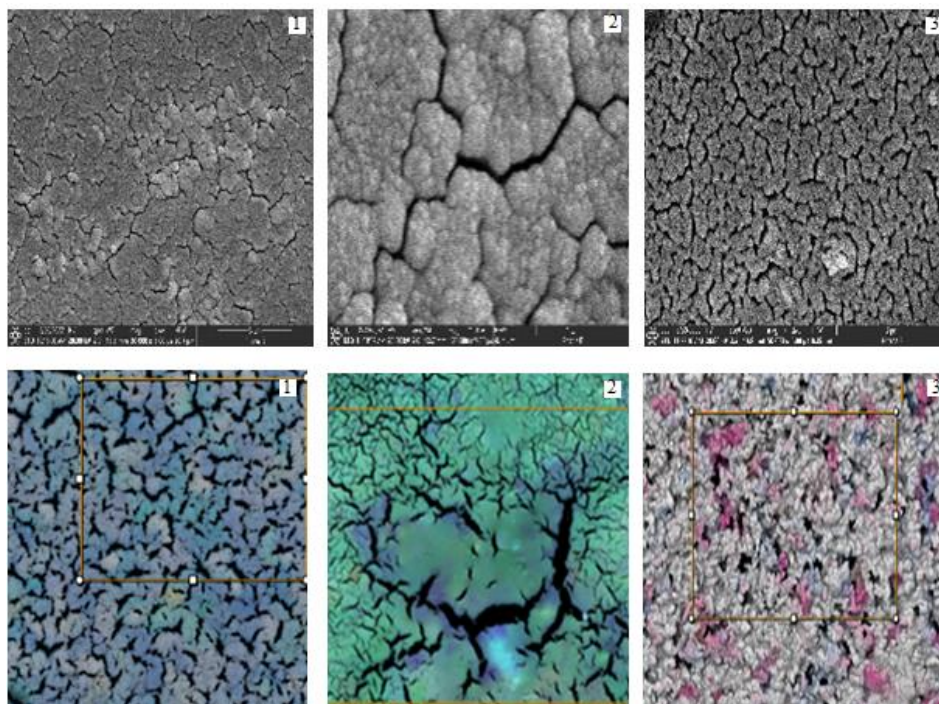


Рис.3 Микроструктура термообработанных стекол при температурах:.,
1-600 °C, 2-700 °C, 3-800 °C (выдержка 2 ч)

Из представленных микроскопических снимков видно, что при низкотемпературной термообработке стекла образуются термодинамически выгодные условия для образования большого количества нанокристаллов. Размеры кристаллов изменяются от 50-100 нм. Так же видно, что на поверхности стекла образуются более развитые кристаллы, которые равномерно распределены по всей площади поверхности. Учитывая, что структурообразующие группы наноразмерных кристаллов и матричного стекла близки, следовательно, в образовавшейся гетерогенной системе не образуется резкой границы разделения двух фаз. Следовательно, остаточная стеклофаза является непрерывной фазой и предопределяет изменения термических и оптических свойств прозрачных ситаллов.

Выводы. Таким образом, исследованием системы $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 - 2(\text{MgOAl}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ с метастабильной областью расслаивания по разрезу с постоянным содержанием MgAl_2O_4 28,6 мол.%. и управляя процессом кристаллизации магнийсодержащих алюмоборосиликатных стекол на стадии образования наноразмерных кристаллов и температурно - временными параметрами термообработки получены прозрачные термостойкие стеклокристаллические материалы с низкими значениями ТКЛР (34 - 40)·10⁻⁷К⁻¹ микротвердостью

600-650 кг/мм^2 . Результаты исследования могут быть важны при создании новых материалов для электронной оптики, а также люминофоров и широкополосных датчиков излучения.

MgO/MgF₂-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԹԱՓԱՆՑԻԿ ՄԻՏԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ջ.Ր. ԵԳԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ համակարգի ֆազային դիագրամի մի մասը՝ 28,6 մոլ.% MgAl_2O_4 հաստատուն պարունակությամբ կտրվածքի երկայնքով, այդ տիրույթի գտնվող ապակիների բյուրեղացման պրոցեսները, որոնց բաղադրություններում SiO_2 փոխարինվում է B_2O_3 -ի համարժեք քանակով, իսկ բյուրեղացման պրոցեսի ակտիվացման համար ապակու ապակում մինչև 5% MgO փոխարինվել է MgF_2 -ով: Ուսումնասիրվել են ապակիների միաստիճանային ջերմային մշակմամբ բյուրեղացման ընթացքն ու բնույթը, ֆազային բաժանման պայմանները, բաղադրությունից կախված ապակեբյուրեղների ջերմային հատկությունների և միկրոկարծրության կախվածությունը: Պարզվել է, որ բարձր միկրոկարծրությամբ ($H_v \geq 720$ կգ/մմ²) և ցածր ջերմային ընդարձակմամբ ($35\text{-}40 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) և թափանցիկ ապակեբյուրեղներ կարելի է ստանալ ապակու փոխակերպման ջերմաստիճանային միջակայքում միաստիճանային ջերմային մշակմամբ:

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TRANSPARENT SITALS OF THE
MgO/MgF₂-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ SYSTEM**

J.R. YEGANYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry named after M.G. Manvelyan NAS RA
Armenia, 0051, Yerevan, st. Argutyan, 2 per., building 10
E-mail: julia.yeganyan@gmail.com

The areas and features of glass formation, and part of the phase diagram of the pseudoternary system $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ along the section with a constant content of MgAl_2O_4 28.6 mol%, the glasses crystallization processes are located in this region, in the compositions of which SiO_2 is replaced by an equimolar amount of B_2O_3 , and for initiation during the glass crystallization process, up to 5% MgO was partially replaced by MgF_2 . The areas of glass formation, the sequence and nature of glass crystallization, the conditions of phase separation, the dependence of the thermal properties and microhardness of glass crystals have been studied. It has been revealed that transparent glass crystals with high microhardness ($H_v \geq 720$ kg/mm²) and low thermal expansion ($35\text{-}40 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$) can be obtained by one-stage heat treatment in the temperature range of glass transformation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саркисов П.Д., Михайленко Н.Ю., Орлова Л.А. - Стеклокристаллические материалы в структуре современного материаловедения// Стекло и керамика, 2003, № 9, с. 8-13 [Russ. Glass and Ceramics, Int. Ed, 2003, 60, с. 261-265].
- [2] Montazerian, M.; Singh, S.P.; Zanotto, E.D. - An analysis of glass-ceramic research and commercialization // Am. Ceram. Soc. Bull., 2015, 94, pp. 30–35.
- [3] Jing Ren, Xiaosong Lu, Changgui Lin, and R. K. Jain. - Luminescent ion-doped transparent glass ceramics for mid-infrared light sources // Optics Express v., 28, 2020, Issue 15, pp. 21522-21548.
- [4] Yin Cheng, Hanning Xiao, Chen Shuguang, Bingzhong Tang - Structure and crystallization of B₂O₃–Al₂O₃–SiO₂ glasses// Physica B: Condensed Matter, v. 404, Issues 8–11, 2009, pp 1230-1234.
- [5] Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Князян Н.Б., Манукян Г.Г., Шашкин А.В. - Структурное конструирование Eu²⁺ - содержащих стекол и ситаллов на основе системы BaO–ZrO₂–SiO₂–MgF₂ для светодиодной техники // “Доклады РАН”, т. 512, 2023, с. 101–106.
- [6] Yeganyan J.R. - Physico-chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroalumosilicate glass-crystal materials// JCCE, 2021. №1, pp. 3-8
- [7] Князян Н.Б. - Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики// Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра, 2018 (9), ч. 2, с. 48-53.
- [8] Yeganyan J.R., Knyazyan N.B. - Obtaining Nanostructured Materials Based On Segregating Aluminoborosilicate System // Applied Nanotechnology and Nanotoxicology (Ant-2019), International School-Conference. Sochi. 2019, pp. 32-33 III International School-Conference “Applied Nanotechnology and Nanotoxicology” (ANT-2019), Sochi, Russia, October 11-13, 2019, pp. 32-34
- [9] Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. - Characterization of Thermo-mechanical Properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures // J. Mater. Sci., 2011, v. 46, № 17, pp. 5822–5829
- [10] Еганян Дж.Р., Князян Н.Б.- Теплофизические свойства стеклокристаллического материала в зависимости от относительного содержания фаз // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии, № 1, 2020, с. 32-42
- [11] Еганян Дж.Р., Кумкумаджян Е.В, Галоян К.К., Гаспарян Л.А. Манукян Г.Г., Князян Н.Б. - Исследование процесса фазового разделения и разработка прозрачных ситаллов на основе фторсодержащих бороалюмосиликатных систем// Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки, 2023, т. 14, № 1, с. 46–51.

**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 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-52

**ХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ АНИЗОТРОПИИ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ**

Я.О. ШАБЛОВСКИЙ

Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48

E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Поступило 14.04.2023

Обобщены результаты исследования путей управления реакционной способностью веществ посредством управления их структурной регулярностью. Показано, что при проведении твёрдофазных реакций предпочтительно использование прямого эффекта Хедвалла, обладающего сравнению с механоактивацией двумя преимуществами – воспроизводимостью и однонаправленностью. Получены соотношения для контроля селективности реакции, продукт которой полиморфен. Определены условия стабильности квазикристаллических фаз. Особое внимание уделено возможностям проведения гетерогенных каталитических реакций в режимах резонанса и антирезонанса.

Библ. ссылок 35, рис. 1, табл. 1.

Ключевые слова: прямой эффект Хедвалла, обратный эффект Хедвалла, структурная регулярность, полиморфизм, реакционная способность, каталитический резонанс, каталитический антирезонанс, квазикристаллическая фаза.

Введение

Изменение структурной регулярности вещества, вызванное вариацией его состава либо изменением условий его образования или существования в границах области устойчивости, ведёт к соразмерным изменениям его структурно-чувствительных свойств, обратимым в той же мере, насколько обратимо изменение структуры. Если такую трансформацию претерпевает вещество в составе реакционной смеси, то

результатом трансформации явится преобразование состава, отвечающего равновесию этой смеси. При этом точка равновесия на оси концентраций или температур (а для газосодержащих смесей также и на оси давлений) может не только сместиться, но и превратиться в точку бифуркации, в результате чего первичные и/или вторичные процессы в реакционной смеси при пороговой трансформации какого-либо её компонента могут измениться не только количественно, но и качественно. Предмет нашего исследования – управление фазообразованием продукта реакции посредством контроля структурной регулярности компонентов реакционной смеси.

Прямой эффект Хедвалла

Анизотропия структуры усиливает различия устойчивости комбинаторно регулярной укладки структурных единиц и метрически регулярной укладки того же набора структурных единиц, вследствие чего всем кристаллическим фазам свойственен полиморфизм. Й. Хедвалл [1] впервые обратил внимание, что вблизи точки полиморфного превращения кристаллического вещества его химическая активность повышается аналогично повышению реакционной способности при плавлении. Это открытие существенно расширило практические возможности твёрдофазного синтеза [2, 3], однако теоретический анализ эффекта Хедвалла до сих пор не проводился.

Называя эффектом Хедвалла повышение реакционной способности вещества в окрестности точки его полиморфного превращения, обычно подразумевают, что речь идёт о реагентах. Между тем, эффект Хедвалла должен учитываться как при рассмотрении прямой реакции, так и при рассмотрении обратной реакции, поскольку на достижение равновесия в гетерогенной реакционной смеси влияет не только полиморфизм реагентов, но и полиморфизм продуктов реакции. Далее мы будем различать прямой эффект Хедвалла (автокаталитическое действие полиморфизма реагентов) и обратный эффект Хедвалла (снижение селективности реакции из-за полиморфизма её продуктов).

Прямой эффект Хедвалла обуславливает самоускорение реакций с участием кристаллических реагентов, т.е. создаёт при протекании таких реакций положительную обратную связь – автокаталитическое сопряжение первичной и вторичной стадий реакции. Общеизвестно, что при гетерогенных реакциях обратная связь может быть термической либо хемомеханической. В рассматриваемом случае термический вариант исключён, поскольку тепловой эффект полиморфного превращения заведомо мал по сравнению с тепловым эффектом реакции. Таким образом, мы должны исходить из того, что обус-

ловленная полиморфизмом реагента автокаталитическая петля является хемомеханической.

Чтобы выявить её природу, будем руководствоваться фундаментальным кристаллохимическим правилом [4]: диссимметрия, возникающая в структуре системы, наличествует в причинах, обусловивших эту диссимметрию. При полиморфных превращениях вызывающие диссимметризацию воздействия – охлаждение/нагрев и (или) гидростатическое сжатие – изотропны. Анизотропия понижения симметрии структуры кристалла при его полиморфном превращении и изотропия внешнего воздействия, вызывающего это превращение, нивелируются за счёт того, что при переходе в низкосимметричную модификацию кристалл разбивается на домены. Если $g^{\bullet}$ – группа Гесселя высокосимметричной модификации, g – группа Гесселя низкосимметричной модификации, то структура отдельного домена имеет симметрию группы g , тогда как симметрия полидоменного кристалла в целом соответствует группе $g^{\bullet}$ [5].

В свете вышеизложенного ясно, что повышение реакционной способности кристаллического вещества в окрестности точки его полиморфного превращения – результат наложения двух факторов.

Во-первых, доменные границы "закрепляются" на неоднородностях и дефектах кристаллической структуры, т.е. на реакционно активных центрах. Благодаря этому при доменизации кристалла подавляется аннигиляция его дефектов и тем самым стабилизируется концентрация реакционно активных центров.

Во-вторых, расположение доменов в кристалле низкосимметричной модификации подчинено элементам симметрии, утраченным при полиморфном переходе: доменизация "разворачивает" фрагменты кристаллической структуры, придавая совокупности этих фрагментов добавочные плоскости и/или оси симметрии. В результате происходит изометризация межблочных границ, облегчающая протекание реакции на этих границах: реакция ускоряется кратно порядку подгруппы

$$\mathcal{F} = g^{\bullet} \setminus g. \quad (1)$$

Указанные факторы действуют симбатно, поэтому твёрдофазную реакцию целесообразно проводить в области полиморфного превращения кристаллического реагента с использованием той его модификации, которая в большей степени подвержена доменизации. При групповой подчинённости структур смежных модификаций, т.е. при

$$g \subset g^{\bullet}, \quad (2)$$

доменизована низкосимметричная модификация. При отсутствии у структур смежных модификаций подчинённости (2) прямой эффект

Хедвалла облегчит протекание реакции, если задействовать в ней ту модификацию реагента, структура которой более низкосимметрична по отношению к общей надгруппе групп g и g^* .

Основное практическое значение прямого эффекта Хедвалла – способность значительно облегчить проведение гетерогенных реакций с участием тугоплавких реагентов. Это существенно, т.к. полноценной альтернативы твёрдофазному синтезу, основанному на высокоинтенсивном нагреве, пока нет. Основным направлением разработки такой альтернативы на современном этапе является механохимия [6]. Несмотря на авторитетные предостережения [7, 8], многие авторы истолковывают суть механохимической активации реакций упрощённо – как измельчение твёрдых реагентов. В действительности механохимическая обработка, во-первых, увеличивает удельную реакционную поверхность, а во-вторых, изменяет количество реакционных центров – дефектов кристаллического строения, но воздействие названных факторов на реакционную способность вещества не симбатно, а её изменение по мере измельчения вещества не монотонно. Проанализируем природу этой закономерности.

Каждый дефект кристаллической решётки создаёт в ней локальное механическое напряжение и находится в термодинамически неравновесном состоянии. При его релаксации происходит вытеснение дефектов структуры на границы кристаллов. Альтернативные дефекты (положительные и отрицательные дислокации, атомные вакансии и межузельные внедрения) подвержены такому вытеснению к границам кристаллической фазы в равной мере, а сам процесс выноса дефектов из внутренних областей кристалла в его поверхностный слой тем интенсивнее, чем меньше кристалл. Вследствие этого подпороговое измельчение приводит к механохимической пассивации: из-за аннигиляции большей части дефектов реакционная способность кристаллических микрозёрен оказывается пониженной, а не повышенной.

Из-за описанной диспергационной инверсивности реакционной способности кристаллических веществ механохимические реакции трудновоспроизводимы и протекают крайне избирательно.*) В связи с этим можно констатировать, что по сравнению с механоактивацией прямой эффект Хедвалла как путь облегчения твёрдофазного синтеза обладает двумя преимуществами – воспроизводимостью и однонаправленностью.

*) Многие вещества, легко вступающие в твёрдофазные реакции при нагреве, не взаимодействуют в механохимическом реакторе даже после десятков часов непрерывного энергонапряжённого размолла (см. обзор [8]).

Обратный эффект Хедвалла

Полиморфизм продуктов реакции затрудняет её проведение. Полиморфные модификации соединения одного и того же химического состава часто ведут себя как разные вещества, что снижает селективность синтеза. При оценке селективности реакции, ведущей к образованию кристаллического продукта, следует учитывать иерархическое соотношение частотностей фёдоровских групп кристаллических структур как решающий фактор формирования структурного типа этого продукта. Принципиальное значение имеет то обстоятельство, что у каждой из фёдоровских групп одна и та же пространственная симметрия воплощается в кристаллических структурах разными способами. Именно этой вариативностью определяется взаимное соотношение частотностей преимущественных фёдоровских групп.

При наличии гиперкоординационных эффектов (т.е. при неразграниченности первой и второй координационных сфер, нечётной координации атомов и т. п.) кристаллохимически предпочтительны ацентричные тригонально-планальные структуры фёдоровских групп $P3m1$, $P\bar{6}m2$ и $P6_3mc$ со следующим соотношением частотностей:

$$P3m1 : P\bar{6}m2 : P6_3mc = 32.31 : 10.20 : 1.$$

В отсутствие гиперкоординационных эффектов относительная частотность наиболее вероятных кристаллических структур выражается соотношением

$$P2_1/c : P6_3/mmc : Fm\bar{3}m : Pm\bar{3}m : G_1 : Fddd : Cmcn : R\bar{3}m : G_2 : G_3 : I4/m : R\bar{3} : G_4 : P\bar{3}m1 = 146.17 : 20.48 : 10.34 : 7.45 : 4.09 : 3.38 : 3.30 : 2.90 : 1.74 : 1.69 : 1.60 : 1.54 : 1.24 : 1.$$

Здесь G_1 соответствует группе $Im\bar{3}m$ либо $I4_1/amd$; G_2 соответствует группе $P6_322$, $P4_2/mnm$, $P3_{1,2}21$, $Cmca$, $Fdd2$, $C2/m$, $P2/c$ либо $C2/c$; G_3 соответствует группе $P6_222$, $I4/mmm$ либо $Pnma$; G_4 соответствует группе $P4/mmm$ либо $P4/mbm$.

Охваченные данными соотношениями частотностей преимущественные фёдоровские группы описывают структуры большинства (свыше 2/3) известных кристаллических соединений, составляя ~ 10% полного перечня фёдоровских групп, основная часть которых воплощена в единичных структурах. Другими словами, кристаллические структуры "предпочитают" определённые фёдоровские группы, "избегая" большинство других [9]. При этом группы $P4_222$, $P4_2cm$, $P4_2cs$ и группы $P6$, $P622$, $P6/m$, $P\bar{6}$ являются пустыми, т.е. не реализуются в кристаллических структурах в силу фундаментальных причин [10]. Руководствуясь сказанным, каждой фёдоровской группе целесообразно сопоставить её кристаллохимический приоритет — относительную частотность (вероятность) реализации данной группы в кристалли-

ческих структурах. Результаты расчёта этой величины представлены в таблице.

Кристаллохимический приоритет структуры вещества, образование которого в данных условиях (химический состав реакционной смеси, баротермический режим) принципиально возможно, обеспечивает соразмерную величине этого приоритета вероятность протекания процессов, ведущих к выделению этого вещества. Низкий кристаллохимический приоритет фёдоровской группы указывает на низкую "кристаллохимическую целесообразность" соответствующей структуры, поэтому образование такой структуры возможно лишь в термодинамически стабильных кристаллах. Высокий кристаллохимический приоритет структуры способен обеспечить кинетическую устойчивость термодинамически нестабильной кристаллической фазы с такой структурой.

**Относительная частотность реализации фёдоровских групп
в кристаллических структурах**

<i>Фёдоровская группа</i>	<i>Относительная частотность</i>	<i>Фёдоровская группа</i>	<i>Относительная частотность</i>
<i>P1</i>	0,0075781220	<i>Aba2</i>	0,0009543585
<i>P$\bar{1}$</i>	0,2204929132	<i>Fmm2</i>	0,0001392847
<i>P2</i>	0,0001341261	<i>Fdd2</i>	0,0033196198
<i>P2₁</i>	0,0378235469	<i>Imm2</i>	0,0002888869
<i>C2</i>	0,0073588775	<i>Iba2</i>	0,0005261868
<i>Pm</i>	0,0000013928	<i>Ima2</i>	0,0003301564
<i>Pc</i>	0,0040031468	<i>Pmmm</i>	0,0009337237
<i>Cm</i>	0,0008073357	<i>Pnnn</i>	0,0000567456
<i>Cc</i>	0,0095384258	<i>Pccm</i>	0,0000335315
<i>P2/m</i>	0,0003121010	<i>Pban</i>	0,0001547608
<i>P2₁/m</i>	0,0064715820	<i>Pmma</i>	0,0003585293
<i>C2/m</i>	0,0125098338	<i>Pnna</i>	0,0012303486
<i>P2/c</i>	0,0068378493	<i>Pmna</i>	0,0003146804
<i>P2₁/c</i>	0,2963463547	<i>Pcca</i>	0,0005545596
<i>C2/c</i>	0,0801738480	<i>Pbam</i>	0,0014212203
<i>P222</i>	0,0000386902	<i>Pccn</i>	0,0030539470
<i>P222₁</i>	0,0000980152	<i>Pbcm</i>	0,0012845149
<i>P2₁2₁2</i>	0,0033428339	<i>Pnnm</i>	0,0017616941
<i>P2₁2₁2₁</i>	0,0510427011	<i>Pmmn</i>	0,0009517791
<i>C222₁</i>	0,0015837192	<i>Pbcn</i>	0,0079547067
<i>C222</i>	0,0001134913	<i>Pbca</i>	0,0280839320
<i>F222</i>	0,0000644837	<i>Pnma</i>	0,0207327925
<i>I222</i>	0,0002269826	<i>Cmcm</i>	0,0041914391
<i>I2₁2₁2₁</i>	0,0000773804	<i>Cmca</i>	0,0019551452

Фёдоровская группа	Относительная частотность	Фёдоровская группа	Относительная частотность
<i>Pmm2</i>	0,0000902772	<i>Cmmm</i>	0,0007015824
<i>Pmc2₁</i>	0,0003585293	<i>Ccsm</i>	0,0003482119
<i>Pcc2</i>	0,0000335315	<i>Cmma</i>	0,0001702369
<i>Pma2</i>	0,0000619043	<i>Ccca</i>	0,0004204336
<i>Pca2₁</i>	0,0066805092	<i>Fmmm</i>	0,0003817434
<i>Pnc2</i>	0,0001134913	<i>Fddd</i>	0,0015811398
<i>Pmn2₁</i>	0,0009930487	<i>Immm</i>	0,0011245954
<i>Pba2</i>	0,0001882923	<i>Ibam</i>	0,0006732096
<i>Pna2₁</i>	0,0126594359	<i>Ibca</i>	0,0002811488
<i>Pnn2</i>	0,0004152749	<i>Imma</i>	0,0011529682
<i>Cmm2</i>	0,0000825391	<i>P4</i>	0,0000954358
<i>Cmc2₁</i>	0,0021150647	<i>P4₁</i>	0,0007041618
<i>Ccc2</i>	0,0001109119	<i>P4₂</i>	0,0000928565
<i>Amm2</i>	0,0002450380	<i>P4₃</i>	0,0007041618
<i>Abm2</i>	0,0000722217	<i>I4</i>	0,0002914662
<i>Ama2</i>	0,0003069423	<i>I4₁</i>	0,0002759901
<i>P4̄</i>	0,0002450380	<i>P4/mmm</i>	0,0023549440
<i>I4̄</i>	0,0017178452	<i>P4/mcc</i>	0,0001496021
<i>P4/m</i>	0,0001031739	<i>P4/nbm</i>	0,0001341261
<i>P4₂/m</i>	0,0001470228	<i>P4/nnc</i>	0,0003069423
<i>P4/n</i>	0,0010085247	<i>P4/mbm</i>	0,0008176531
<i>P4₂/n</i>	0,0013464192	<i>P4/mnc</i>	0,0003533706
<i>I4/m</i>	0,0016353061	<i>P4/nmm</i>	0,0019654625
<i>I4₁/a</i>	0,0042533435	<i>P4/ncc</i>	0,0008898748
<i>P422</i>	0,0000154761	<i>P4₂/mmc</i>	0,0002269826
<i>P4₂,2</i>	0,0001160706	<i>P4₂/mcm</i>	0,0000902772
<i>P4₁,22</i>	0,0001186500	<i>P4₂/nbc</i>	0,0000876978
<i>P4₁2₁2</i>	0,0016043539	<i>P4₂/nnm</i>	0,0000928565
<i>P4₂2₁2</i>	0,0001444434	<i>P4₂/mbc</i>	0,0002244032
<i>P4₃22</i>	0,000118650	<i>P4₂/mnm</i>	0,0014805453
<i>P4₃2₁2</i>	0,0016043539	<i>P4₂/nmc</i>	0,0003791640
<i>I422</i>	0,0000748011	<i>P4₂/ncm</i>	0,0002424586
<i>I4₁,22</i>	0,0001547608	<i>I4/mmm</i>	0,0050168302
<i>P4mm</i>	0,0003121010	<i>I4/mcm</i>	0,0014031649
<i>P4bm</i>	0,0001753956	<i>I4₁/amd</i>	0,0010765757
<i>P4₂nm</i>	0,0000825391	<i>I4₁/acd</i>	0,0010059454
<i>P4cc</i>	0,0000386902	<i>P3</i>	0,0004384890
<i>P4nc</i>	0,0001160706	<i>P3₁</i>	0,0006009879
<i>P4₂bc</i>	0,0001005945	<i>P3₂</i>	0,0006009879
<i>I4mm</i>	0,0002011891	<i>R3</i>	0,0015037594
<i>I4cm</i>	0,0000773804	<i>P3̄</i>	0,0015476083
<i>I4₁md</i>	0,0000515869	<i>R3̄</i>	0,0082874424

<i>Фёдоровская группа</i>	<i>Относительная частотность</i>	<i>Фёдоровская группа</i>	<i>Относительная частотность</i>
$I4_1cd$	0,0003688466	$P312$	0,0000825391
$P4_2m$	0,0000386902	$P321$	0,0005519803
$P4_2c$	0,0000851185	$P3_112$	0,0000257935
$P4_2m$	0,0008150737	$P3_121$	0,0009208269
$P4_2c$	0,0010626910	$P3_212$	0,0000257935
$P4_2m$	0,0000541663	$P3_221$	0,0009208269
$P4_2c$	0,0000670630	$R32$	0,0007041618
$P4_2b$	0,0000799598	$P3m1$	0,0001857130
$P4_2n$	0,0002140858	$P31m$	0,0001753956
$I4_2m$	0,0001573402	$P3c1$	0,0001238087
$I4_2c$	0,0001573402	$P31c$	0,0006267814
$I4_2m$	0,0005055520	$R3m$	0,0018210191
$I4_2d$	0,0011478095	$R3c$	0,0015037594
$P3_1m$	0,0002140858	$I2_13$	0,0003069423
$P3_1c$	0,0007480107	$Pm3$	0,0001367054
$P3_1m$	0,0020273669	$Pn3$	0,0002682521
$P3_1c$	0,0008486052	$Fm3$	0,0001650782
$R3_1m$	0,0048517520	$Fd3$	0,0003482119
$R3_1c$	0,0041965978	$Im3$	0,0008073357
$P6_1$	0,0005339249	$Pa3$	0,0018751854
$P6_2$	0,0000438489	$Ia3$	0,0006809477
$P6_3$	0,0015037594	$P4_32$	0,0000335315
$P6_4$	0,0000361109	$P4_232$	0,0000232141
$P6_5$	0,0005339249	$F4_32$	0,0000490076
$P6_3/m$	0,0033944209	$F4_132$	0,0000799598
$P6_122$	0,0002888869	$I4_32$	0,0001109119
$P6_222$	0,0001083326	$P4_132$	0,0001908717
$P6_322$	0,0004023782	$P4_332$	0,0001908717
$P6_422$	0,0001083326	$I4_132$	0,0001031739
$P6_522$	0,0002888869	$P4_3m$	0,0003327358
$P6mm$	0,0000283728	$F4_3m$	0,0018003843
$P6cc$	0,0000180554	$I4_3m$	0,0008124944
$P6_3cm$	0,0002605141	$P4_3n$	0,0005468216
$P6_3mc$	0,0016456235	$F4_3c$	0,0001676576
$P6_2m$	0,0005803531	$I4_3d$	0,0012277693

$P\bar{6}c2$	0,0001109119	$Pm3m$	0,0046505629
$P\bar{6}2m$	0,0008924541	$Pn3n$	0,0001547608
$P\bar{6}2c$	0,0003482119	$Pm3n$	0,0010988019
$P6/mmm$	0,0026851004	$Pn3m$	0,0001934510
$P6/mcc$	0,0006087259	$Fm3m$	0,0115967449
$P6_3/mcm$	0,0007428520	$Fm3c$	0,0002682521
$P6_3/mmc$	0,160253550	$Fd3m$	0,0010152311
$P23$	0,0000412696	$Fd3c$	0,0001470228
$F23$	0,0001212293	$Im3m$	0,0020299462
$I23$	0,0003920608	$Ia3d$	0,0015372909
$P2_13$	0,0013438399		

Проанализируем в свете вышесказанного экспериментальные данные о кристаллохимических особенностях некоторых твёрдофазных синтезов.

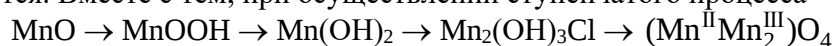
Оксид свинца (IV) PbO_2 известен в форме платтерита (пр.гр. $P4_2/mnm$) и в форме скрутинита (пр.гр. $Pbcn$). Скрутинит имеет пониженную термодинамическую устойчивость, но при этом обладает повышенным кристаллохимическим приоритетом ($Pbcn : P4_2/mnm = 5,37 : 1$). Вследствие этого синтез PbO_2 обычно даёт смесь двух его модификаций, в которой преобладание какой-либо модификации определяется кислотностью среды, природой прекурсоров, примесями и т.п. [11].

Стабильная форма оксида молибдена (VI) – $\alpha-MoO_3$ (пр.гр. $Pnma$) – имеет весьма высокий кристаллохимический приоритет, но у метастабильной β -модификации MoO_3 (пр.гр. $P2_1/c$) он ещё выше ($\{P2_1/c : Pnma = 14,29 : 1\}$). Благодаря этому β -модификация MoO_3 , синтезированная при стандартных условиях, способна сохраняться до 773 K (см. [12]).

Получить в синтезе стехиометрический сульфид железа(II) крайне сложно, т.к. при его образовании у Fe^{2+} остаются неизрасходованные валентные электроны: ион Fe^{2+} (конфигурация внешней оболочки $3s^23p^63d^6$) способен предоставить для образования химической связи по 2 электрона на один S^{2-} , в то время как иону S^{2-} (конфигурация внешней оболочки $4s^24p^6$) для создания устойчивого 18-электронного ансамбля необходимо 10 электронов. Вследствие этого сульфид железа (II) обычно имеет нестехиометрический состав $Fe_{1-x}S$ ($0,1 \leq x \leq 0,2$). Вместе с тем, в самородном железе часто обнаруживаются включения троилита FeS [13] – стехиометрического сульфида железа (II), низкая химическая стабильность которого возмещается высоким кристаллохимическим приоритетом его структуры (пр.гр. $P6_3/mmc$).

Иерархичностью фёдоровских групп также определяется преобладание структур при рекристаллизационных процессах. Это, например, наглядно проявляется при многоступенчатом превращении оксида

марганца (II) MnO в гаусманит $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4$ в присутствии хлорид-ионов в водной среде. Оксигидроксид марганца (III), наиболее устойчивый в форме манганита ($\gamma\text{-MnOOH}$, пр.гр. $P2_1/c$), может также обнаруживаться в форме гроутита ($\alpha\text{-MnOOH}$, пр.гр. $Pbnm$). β -модификация MnOOH (фейткнехтит, пр.гр. $P\bar{3}m1$) – термодинамически нестабильная форма оксигидроксида марганца (III) [14], которая, в отличие от манганита и гроутита, в минеральных ассоциациях не встречается. Вместе с тем, при осуществлении ступенчатого процесса



в лабораторных условиях [15] образуется именно фейткнехтит – кристаллохимически целесообразное промежуточное звено трансформации MnO (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) в пирохроит $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (пр.гр. $P\bar{3}m1$).

Отдельного упоминания заслуживает такое проявление иерархичности фёдоровских групп как механохимическая рекристаллизация: после измельчения поликристаллическая фаза может оказаться не в той структурной модификации, в какой она была до измельчения. Проанализируем природу механохимической рекристаллизации.

При раздроблении кристаллического вещества возникают поверхности, образуемые атомами с нарушенной зарядовой нейтральностью. Вследствие этого по мере измельчения кристалла в его объёме нарастает разбалансировка межатомных сил, создающая внутрискруктурные напряжения. Это повышает свободную энергию измельчаемой кристаллической фазы, делая её предрасположенной к фазовым и химическим превращениям. В механохимическом реакторе вещество подвергается высокоинтенсивному энергоподводу и потому находится в неравновесном состоянии. Физико-химическая эволюция такого вещества выходит из ограничений, накладываемых требованиями термодинамической стабильности, тогда как кристаллохимические ограничения остаются в силе. В результате при критическом накоплении внутрискруктурных напряжений измельчаемая кристаллическая фаза приобретает структуру с более высоким кристаллохимическим приоритетом.

Так, измельчение тетрагидрата тетраметафосфата натрия $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ превращает его моноклинную модификацию (пр.гр. $P2_1/m$) в триклинную (пр.гр. $P\bar{1}$) [16]. Это закономерно, т.к. $P2_1/m : P\bar{1} = 1 : 34,08$. Аналогичная механоиндуцированная рекристаллизация с формированием более приоритетной структуры наблюдается у иодида ртути HgI_2 [17, с. 103–105]. Измельчение красной модификации HgI_2 (пр.гр. $P4_2/nmc$) индуцирует переход в метастабильную оранжевую модификацию (пр.гр. $I4_1/amd$), имеющую более высокий кристаллохимический приоритет ($P4_2/nmc : I4_1/amd = 1 : 2,84$). Дальнейшее измельчение оранжевой модификации иодида ртути(II) трансформирует её в жёлтую модификацию (пр.гр. $Cmc2_1$), которая обладает

как бóльшей термодинамической устойчивостью, так и более высоким кристаллохимическим приоритетом ($I4_1/amd : Cmc2_1 = 1 : 1,96$).

Контроль полиморфизма продуктов реакции особенно актуален для фармацевтической химии. Сбалансированность растворимости и биопроницаемости лекарственных веществ часто удаётся обеспечить, воспользовавшись полиморфизмом этих веществ, а точнее, тем обстоятельством, что метастабильные формы, как правило, лучше растворимы и обладают более высокой активностью. Если метастабильные модификации обнаруживают достаточный температурный гистерезис, то можно синтезировать такие модификации при пониженных температурах, при которых они термодинамически стабильны, а затем использовать в качестве затравок для массовой кристаллизации при нормальных условиях [18].

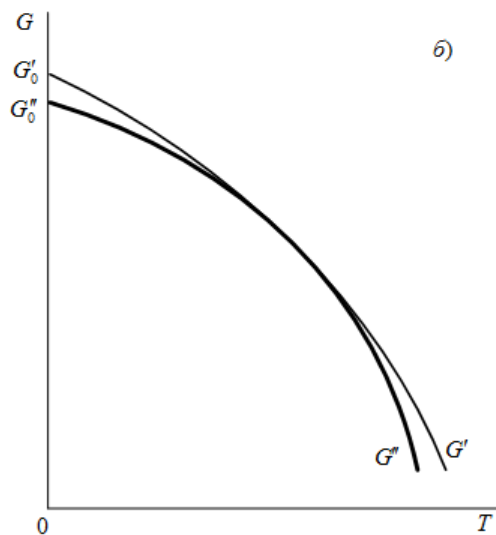
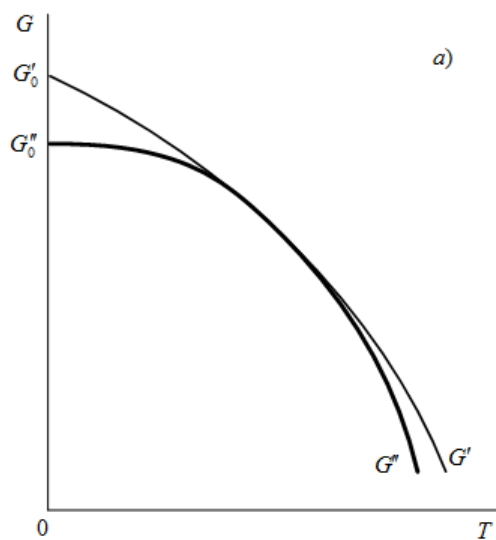
Полиморфные модификации органического вещества проще всего получить, кристаллизуя это вещество из разных растворителей [19]. При варьировании путей синтеза вариативность полиморфизма органического кристалла расширяется ещё больше, но в практике фармацевтической химии реализуемыми часто оказываются лишь немногие из таких формально существующих путей [20]. Основной причиной является нежелательность использования токсичных (галоген-, нитро- и нитрозосодержащих) реагентов [21]. Наряду с этим, в последние годы исследователи всё чаще сталкиваются с препятствиями, возникающими из-за явления "подмены полиморфных модификаций" [22]: первоначально кристаллизовавшаяся модификация перестаёт образовываться после того, как получена другая форма, в особенности, если последняя кристаллизуется в тех же условиях спонтанно. В таком случае разные кристаллические модификации образуются при одной и той же температуре, поэтому в практике синтеза требуются критерии, позволяющие однозначно определить иерархическое соотношение термодинамической устойчивости изотермических модификаций продукта синтеза.

Чтобы получить такие критерии, рассмотрим произвольную пару изотермических модификаций I и II, различая их характеристики одним и двумя штрихами. Поскольку в любой подобной паре не более одной термодинамически стабильной модификации, полиморфное превращение $I \rightarrow II$ может быть только монотропным. Сказанное означает, что в точке перехода $I \rightarrow II$ профиль $G'(T)$ не пересекается с профилем $G''(T)$, а соприкасается с ним (см. рисунок), причём кривизна профиля, определяемая величиной молярной энтропии данной модификации, по мере роста температуры растёт тем медленнее, чем менее стабильна модификация. Отсюда следует, что менее устойчивая модификация имеет меньшую изобарную теплоёмкость C_p :

$$C'_p < C''_p. \quad (3)$$

Помимо того, из неравенства $G'_0 > G''_0$ (см. [23]) вытекает соотношение для молярного объёма V : $V' > V''$. Следовательно, менее устойчивая модификация имеет меньшую плотность ρ :

$$\rho' < \rho'' \quad (4)$$



Монотропный полиморфный переход $I \rightarrow II$:

a – переход в стабильную модификацию, b – переход в метастабильную модификацию

Получение квазикристаллических фаз

Вариативность структур стабильных кристаллических фаз ограничена основной теоремой кристаллографии, допускающей примитивную, моноклинную, ромбическую, кубическую, тригональную, тетрагональную либо гексагональную симметрию. При этом невинтовые гексагринные оси симметрии в кристаллических структурах возможны только в сочетании с продольной планальной симметрией [24, с. 55–58].

Пентагональную симметрию относят к аперiodичной, т.е. совместимой только с трансляционно инвариантными структурами, которые в классической кристаллохимии запрещены. После обнаружения пентагонально симметричных твёрдых фаз, названных квазикристаллами, появилась теория аперiodических кристаллических структур [25], постулирующая, что каждому квазикристаллическому веществу присуща своя специфическая регуляризация структуры, обеспечивающая заполнение пространства. Детальный анализ показывает, что такой подход неплотодворен [26, 27]. В частности, теория аперiodических кристаллов противоречит тому, что макроскопические термодинамически стабильные квазикристаллы удаётся получить лишь в единичных случаях.

Редкость макроскопических квазикристаллических фаз предопределяется сложностью реализации условий их устойчивости. Выявим эти условия.

Необходимое условие образования квазикристаллических фаз – икосаэдричность либо додекаэдричность атомных группировок. При выполнении этого условия структуры квазикристаллических фаз подчинены группе Гесселя $\mathcal{H} \cong 532$ либо её голоэдрической надгруппе $\mathcal{H}_h$. Симметрия $\mathcal{H}$ и $\mathcal{H}_h$ изометрична, а следовательно, инвариантна относительно нететрагональных кубических групп Гесселя. Атомные группировки, обладающие такой инвариантностью, совместимы с нететрагональной кубической решёткой и потому способны встраиваться в неё трёхмерно-регулярным образом, образуя квазипериодическую структуру.

Сказанное означает, что макроскопические квазикристаллические фазы могут быть получены только при конгруэнтной кристаллизации многокомпонентного расплава. При этом достаточным условием термодинамической устойчивости продукта такой кристаллизации является трёхмерная периодичность встраиваний икосаэдрических либо додекаэдрических атомных группировок в нететрагональную кубическую решётку.

При иной аперiodичной симметрии атомных группировок их трёхмерно-регулярное расположение в пространстве невозможно. Непентагональные квазикристаллы могут быть обнаружены только в виде мезоскопических (нанокристаллических и т. п.) объектов. Соответствующие примеры можно найти в работе [28].

Управляемый гетерогенный катализ

При гетерогенном катализе возможен оптимальный режим, отвечающий максимуму Сабатье [29, с. 65]. Такой каталитический оптимум обычно возникает спонтанно при благоприятном сочетании практически неконтролируемых факторов [30]. Решить задачу Сабатье, т.е. обеспечить воспроизводимость каталитического оптимума, можно, если гетерогенный катализатор поляризован.

Контролируемый каталитический оптимум до сих пор рассматривается лишь как принципиально возможный (см. обзоры [31, 32]), т.к. имеющаяся теория полярных кристаллических катализаторов [33], [34] не приводит к решениям, позволяющим осуществить такой контроль. Выявим пути управления каталитической активностью поляризованных кристаллов.

Из принципа Сабатье вытекает, что для управления гетерогенным катализом необходима контролируемая цикличность чередования процессов связывания активируемых частиц на поверхности катализатора и последующей десорбции продукта взаимодействия этих частиц, т.е. цикличная компенсация–декомпенсация поверхностных зарядов катализатора. Из общей электростатики известно, что плотность $\bar{\sigma}$ поверхностных зарядов диэлектрика подчиняется равенству

$$P_n = \bar{\sigma},$$

где P_n – нормальная составляющая вектора электрической поляризации. Следовательно, для управления активностью гетерогенного катализатора его поляризацию необходимо изменять с частотой f , удовлетворяющей требованию

$$f = \frac{k\varpi}{N}, \quad (5)$$

где $k \leq N$, k и N – положительные целые числа, ϖ – характеристическая частота целевой реакции, т.е. частота, с которой частицы оказываются в реакционно-способных положениях.

В случае, когда катализатор является сегнетоэлектриком, можно осуществить каталитический резонанс на основной частоте:

$$k = N. \quad (6)$$

Для этого следует использовать комбинированное поле: переменное электрическое поле должно прикладываться совместно со статическим электрическим полем при

$$\vec{E} \approx \vec{E}_0; \quad (7)$$

$$\tilde{E} < E, \quad (8)$$

где $\tilde{E}$ – амплитуда напряжённости переменного электрического поля, E – напряжённость статического электрического поля. При воздействии комбинированного электрического поля (7), (8) возможно проведение каталитической реакции не только в режиме резонанса, но и в режиме антирезонанса. В самом деле, если условия (7), (8) выполнены, то сегнетоэлектрик будет находиться в монокристаллическом состоянии с неизменным направлением поляризации. Это, во-первых, исключает гистерезис, делая процесс с участием сегнетоэлектрика однозначно воспроизводимым, а во-вторых, обеспечивает линейность поляризационного отклика, что позволяет использовать для его аналитического описания релаксационное уравнение Ландау-Халатникова. Решая это уравнение с помощью термодинамической формализации [35], можно получить следующее выражение комплексной диэлектрической восприимчивости (поляризуемости) сегнетоэлектрика в комбинированном электрическом поле (7), (8), изменяющемся с циклической частотой f :

$$\tilde{\chi} = \frac{\chi(E)}{1 + i \cdot 2\pi f \tau_r}, \quad (9)$$

где $\chi(E)$ – поляризуемость сегнетоэлектрика в статическом электрическом поле E , τ_r – время релаксации поляризации, i – мнимая единица. Из выражения (9) видно, что электроиндуцированные колебания поляризации сегнетоэлектрического катализатора легко настроить в резонанс либо в антирезонанс с частотой реакции ω . Подобрать таким образом частоту f переменной составляющей комбинированного электрического поля (7), (8), можно значительно повысить скорость целевой реакции (каталитический резонанс) либо, наоборот, подавить нежелательную реакцию (каталитический антирезонанс).

В более общем случае, когда катализатор ацентричен, резонансный режим также можно создать упругим деформированием кристалла переменным механическим напряжением. При этом, однако, следует учитывать, что пьезоиндуцированное приращение поляризации прямо пропорционально деформации только при условии, что частота переменного механического напряжения низка. По указанной причине для реакций, характеристическая частота которых высока, каталитический резонанс (5) будет иметь субгармонический характер:

$$k = 1, \quad N > 1. \quad (10)$$

Заклучение

Прямой эффект Хедвалла способен значительно облегчить проведение гетерогенных реакций с участием тугоплавких реагентов, если проводить реакцию в области полиморфного превращения кристаллического реагента с использованием той его модификации, которая в бóльшей степени подвержена доменизации. При этом кратность ускорения реакции определяется равенством (1).

Затруднения, создаваемые обратным эффектом Хедвалла, можно преодолеть, используя для контроля селективности реакции соотношения (3) и (4). При оценке селективности реакции, ведущей к образованию полиморфного кристаллического продукта, следует учитывать иерархическое соотношение частотностей фёдоровских групп [см. таблицу].

Макроскопические квазикристаллические фазы могут быть получены только при конгруэнтной кристаллизации многокомпонентного расплава. Необходимое условие квазикристаллическости – икосаэдричность либо додекаэдричность атомных группировок. Трёхмерная периодичность встраиваний таких группировок в нететрагональную кубическую решётку – достаточное условие термодинамической устойчивости макроскопической квазикристаллической фазы.

Для управления активностью гетерогенного катализатора его поляризацию необходимо изменять с частотой, удовлетворяющей требованию (5). Возможные резонансные режимы описываются соотношениями (6) и (10). Использование переменного электрического поля (7), (8) позволит проводить каталитические реакции не только в режиме резонанса, но и в режиме антирезонанса.

ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՎԱԾ ՖԱԶԵՐԻ ԱՆԻՋՈՏՐՈՊԻԱՅԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԷՖԵԿՏՆԵՐԸ

ՑԱ. ՇԱՐԼՈՎՍԿԻ

Հոգրվածում ամփոփվում են նյութերի ռեակցիոնունակությունը վերահսկելու եղանակների վերաբերյալ հետազոտության արդյունքները՝ վերահսկելով դրանց կառուցվածքային կարգավորվածությունը: Ցույց է տրվել, որ պինդ-ֆազային ռեակցիաների իրականացման ժամանակ նախընտրելի է օգտագործել Հեդվալի ուղիղ էֆեկտը, որն ունի երկու առավելություն մեխանիկական ակտիվացման համեմատ՝ վերարտադրելիություն և միակողմանիություն: Առնչություններ են ստացվել ռեակցիաների ընտրողականությունը վերահսկելու համար, որի արդասիրքը պոլիմորֆ է: Որոշվում են քվադրեյտրեդային ֆազերի կայունության պայ-

մանները: Առանձնահատուկ ուշադրություն է դարձվել ռեզոնանսային և հակառեզոնանսային ռեժիմներում հետերոգեն կատալիտիկ ռեակցիաների իրականացման հնարավորություններին:

CHEMICAL EFFECTS OF CONDENSED PHASE ANISOTROPY

Ya. O. SHABLOVSKY

Gomel State Technical University,
Byelorussia, 246746, Gomel, October av., 48
E-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

The results of studying the ways to control the reactivity by controlling the structural regularity are summarized. It is shown that in contrast to mechanochemical activation engaging the Hedvall effect to facilitate solid-phase reactions is much more preferable due to the latter being reproducible and unidirectional. The conditions are stated to enable simplifying realization of solid-phase reactions. Controlling the selectivity of reactions yielding polymorphic products is studied. The stability conditions for quasicrystalline phases are determined. Special attention is paid to possibilities of realizing heterogeneous catalytic reactions both in regimes of resonance and antiresonance.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hedvall J.A. - Einführung in die Festkörperchemie (Die Wissenschaft, Bd. 106). – Braunschweig: F. Vieweg & Sohn, 1952, p. 292.
- [2] Rao C.N.R. - Chemical synthesis of solid inorganic materials // Mater. Sci. Eng. B., 1993, v. 18, № 1, pp. 1–21.
- [3] Aykol M., Montoya J. H., Hummelshøj J. - Rational solid-state synthesis routes for inorganic materials // J. Am. Chem. Soc., 2021, v. 143, № 24, pp. 9244–9259.
- [4] Шубников А.В. - Диссимметрия // Вопросы минералогии и геохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1946. с. 128 – 163.
- [5] Tagantsev A.K., Cross L.E., Fousek J. - Domains in ferroic crystals. New York-Dordrecht-Heidelberg-London: Springer, 2010, p. 822.
- [6] Moores A. - Solid-phase syntheses of inorganic nanomaterials by mechanochemistry and aging // Curr. Opin. Green Sustain. Chem., 2018, v. 12, № 1, p. 33–37.
- [7] Болдырев В.В. - Механохимия и механическая активация твёрдых веществ // Успехи химии, 2006, т. 75, № 3, с. 203–216.
- [8] Зырянов В.В. - Механохимический синтез сложных оксидов // Успехи химии, 2008, т. 77, № 2, с. 107–137.
- [9] Шабловский Я.О. - Редкие фёдоровские группы в структурной минералогии // Минералогия, 2019, т. 5, № 2, с. 3–9.
- [10] Шабловский Я.О. - Кристаллохимия реакций на поверхности твёрдой фазы // ХФТП, 2020, т. 11, № 3, с. 330–346.
- [11] Costa F., da Silva L. Fatores que influenciam a formação da fase β -PbO₂ // Química Nova, 2012, v. 35, № 5, pp. 962–967.

- [12] *McCarron, E.* β -MoO₃: a metastable analogue of WO₃ // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, № 4, pp. 336–338.
- [13] *Ricci F., Bousquet E.* Unveiling the room temperature magnetoelectricity of troilite FeS // *Phys.Rev. Lett.*, 2016, v. 116, № 22, pp. 227601–227601-6.
- [14] *Hem J. D., Lind C. J.* - Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1983, v. 47, № 11, pp. 2037–2046.
- [15] *Плюснина Л. П.* - Минералогенезис и правило ступеней Оствальда в геологических системах // *Вестник Дальневосточного отделения РАН*, 2007, № 2, с. 117–122.
- [16] *Motooka L., Hashizume G., Kobayashi M.* - Effect of dry grinding on the structure of sodium tetrametaphosphates // *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1968, v. 71, № 9, pp. 1412–1416.
- [17] *Kozin L.F., Hansen S.C.* - *Mercury Handbook*. – London: The Royal Society of Chemistry, 2013, pp. 334.
- [18] *Florence A.T., Attwood D.* - *Physicochemical principles of pharmacy*. 6th edition. London • Chicago: Pharmaceutical Press, 2015, pp. 664
- [19] *Mobley W. C., Mansoor M., Cook Th. J.* - *Applied Physical Pharmacy*, 3rd edition. – New York: McGraw Hill, 2019, pp. 574
- [20] *Скачилова С.Я., Шилова Е.В., Митрохин Н.М.* - Синтез биологически активных веществ и биофармацевтические аспекты полиморфных и сольватоморфных модификаций // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2014, № 5, с.1057-1068.
- [21] *Данагулян Г.Г.* - Нестандартный путь синтеза пиразоло[1,5-а]пиримидинов из пиримидинов // *Некоторые успехи органической и фармацевтической химии: Сборник трудов. Выпуск 2*. Ереван: Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА, 2015, с. 356-365.
- [22] *Dunitz J., Bernstein J.* - Disappearing polymorphs // *Acc. Chem.Res.*, 1995, v. 28, № 4, pp. 193–200.
- [23] *Шабловский Я.О.* - Колебательные и асимптотические режимы криохимических реакций // *Хим. ж. Армении*, 2022, т. 75, № 3-4, с. 272-282.
- [24] *Шабловский Я.О.* - Равновесия и превращения конденсированных фаз с регулярной структурой. Гомель: ГГТУ, 2021, с. 243.
- [25] *Janssen T., Chapuis G., Boissieu M.D.* - *Aperiodic crystals*. Oxford: Oxford University Press, 2007, pp. 480.
- [26] *Мадисон А.Е.* - Симметрия квазикристаллов // *Физика твердого тела*, 2013, т. 55, № 4, с. 784–796.
- [27] *Войтеховский Ю.Л.* - Додекаэдро–икосаэдрическая система // *Записки Российского минералогического общества*, 2020, т. 149, № 6, с. 101-109.
- [28] *Войтеховский Ю.Л., Чукаева М.А., Степенищikov Д.Г.* - Инварианты пространственных разбиений в минеральной и биологической природе // *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2021, № 18, с. 102-106.
- [29] *Rothenberg G.* - *Catalysis: concepts and green applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008, pp. 279.
- [30] *Medford A.J., Vojvodic A., Hummelshøj J.S.* From the Sabatier principle to a predictive theory of heterogeneous catalysis // *J. Catal.*, 2015, v. 328, № 1, pp. 36–42.
- [31] *Wan L.* - Catalysis based on ferroelectrics: controllable chemical reaction with boosted efficiency // *Nanoscale*, 2021, v. 13, № 15, pp. 7096–7107.
- [32] *Ding W.* - Ferroelectric materials and their applications in activation of small molecules // *ACS Omega*, 2023, v. 8, № 7, pp. 6164–6174.
- [33] *Khan M.A., Nadeem M.A., Idriss H.* Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photocatalytic activity: A review // *Sur.Sci. Rep.*, 2016, v. 71, № 1, pp. 1–31.
- [34] *Arvin K., Altman E.* - Ferroelectrics: A pathway to switchable surface chemistry and catalysis // *Surf. Sci.*, 2016, v. 650, pp. 302–316.
- [35] *Шабловский Я.О.* - Полиморфизм структуры и анизотропия свойств кристаллических фаз. Гомель: ГГТУ, 2009, с.192.

**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

77, № 1, 2024

Chemical Journal of Armenia

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-70

TOTAL SYNTHESIS OF COLCHICINE ALKALOIDS

YI DU AND ANDREI V. MALKOV*

Department of Chemistry, Loughborough University,
Loughborough, LE11 3TU, UK.
E-mail: A.Malkov@lboro.ac.uk

Received 12.01.2024

1. Introduction to N-acetylcolchinol and allocholchicinoids. The Colchicum plant had been used for the treatment of gout in ancient Greece for over two millennia before the active species colchicine (Figure 1, 1) was found and extracted from Colchicum for the first time by Pelletier and Caventou in 1820.¹ It took more than 100 years for researchers to determine its structure. Dewar suggested that colchicine contained two 7-membered rings,² and later King and co-workers determined the structure of colchicine was established by X-ray crystallography.³ The first total synthesis of colchicine was accomplished by Eschenmoser in 1959.⁴ Nowadays, colchicine is a well-known pseudo-alkaloid that has been widely used to treat gout, immune-mediated diseases, and psoriatic arthritis.⁵ It was shown to inhibit leukocyte-endothelial cells and T-cells by binding to intracellular tubulin monomers, which prevents their polymerization.⁶ Thus, colchicine has the potential to inhibit cancer cell growth, but it proved to be toxic to normal cells. Instead, a less toxic to mammalian cells demecolcine 2), where the acetyl group on the amino group is replaced with methyl, is used in chemotherapy.

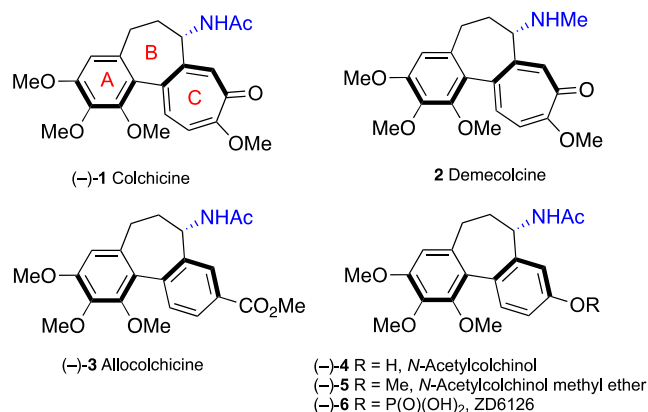


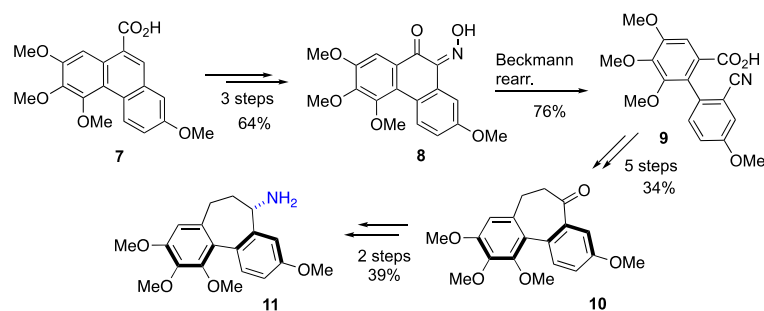
Figure 1. Colchicine **1** and its analogues **2-6**.

More recently, colchicine showed some positive effects as a potential treatment for COVID-19 due to its anti-inflammatory properties.⁷ Investigation of colchicine analogues revealed that allocolchicinoids derivatives where the 7-membered troponone ring was replaced with a benzene ring (**3–6**) showed good biological activity and less toxicity compared to the parent colchicine.⁸ *N*-Acetylcolchicinol **4** is a known tubulin polymerisation inhibitor; its water-soluble phosphate ZD6126 **6** was developed as the prodrug,⁹ which in vivo is converted into the active *N*-acetylcolchicinol **4**. ZD6126 selectively induced tumour vascular damage and tumour necrosis at well-tolerated doses in animal models, but it was found to be toxic to humans and, therefore, was discontinued. However, the pronounced biological activity of colchicine alkaloids helped to maintain a sustained interest in this class of compounds, thus fueling the need for a robust methodology to access their synthetic analogues. The review is divided into two main chapters. The first will cover the diverse strategies for assembling the tricyclic core of the colchinoids apart from the methods based on the arene-arene coupling to create ring B, while the second chapter will focus on the strategies centred on these intramolecular aromatic cross-coupling methods.

2. Synthetic strategies employed for the construction of the tricyclic core of *N*-acetylcolchicinol and analogues.

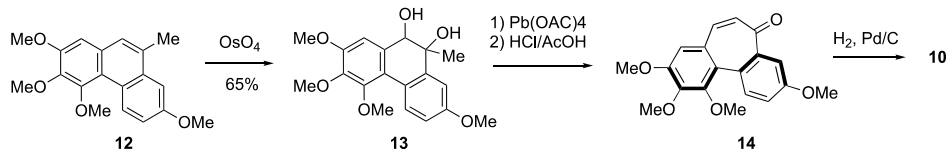
In mid 20th century, the first approaches to the synthesis of *N*-acetylcolchicinol methyl ether **5** were reported, where the 7-membered ring of the colchinol core was constructed by the sequence of reactions involving oxidative scission of the respective phenanthrene derivatives. Rapoport and Cisney reported the first total synthesis of racemic colchicinol methyl ether from 2,3,4,7-tetramethoxyphenanthroic acid **7**.^{10,11} This was converted in three steps to monoxime **8** and then to cyanoacid **9** by Beckmann rearrangement (Scheme 1). Intermediate dihydrotropone **10** was achieved in five steps from **9**. This synthetic route gave racemic colchicinol methyl ether **11** in 4.5% overall

yield over 13 steps. Chiral resolution of **11** with *D*-tartaric acid afforded free amine crystalline salt and the subsequent acetylation of the primary amine gave rise to (–)-*N*-acetylcolchicinol methyl ether (–)-**4**.



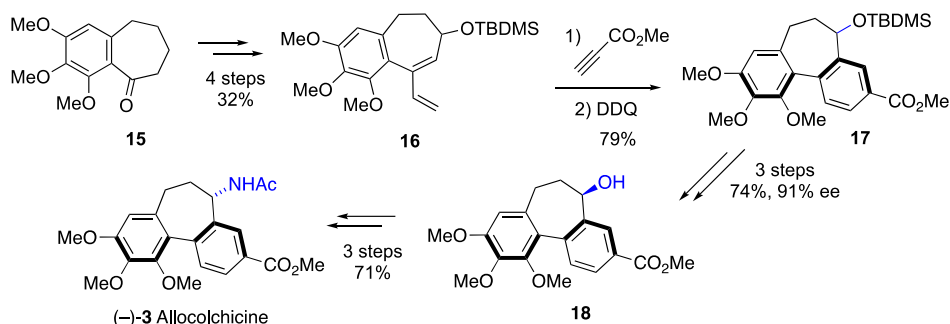
Scheme 1.

At approximately the same time, Cook reported a synthetic sequence towards the same dihydrotropone **10** starting from 2,3,4,7-tetramethoxy-9-methylphenanthrene **12** (Scheme 2).¹² In their approach, the dihydroxylation of **12** afforded **13**. Treatment of **13** with lead tetraacetate cleaved the vicinal diol followed by intramolecular aldol condensation under acidic conditions to form tropone derivative **14**, which was hydrogenated over palladium on carbon to ketone **10**. The reductive amination, chiral resolution and acetylation sequence similar to the one described in Scheme 1 afforded the target (–)-*N*-acetylcolchicinol methyl ether (–)-**4**.



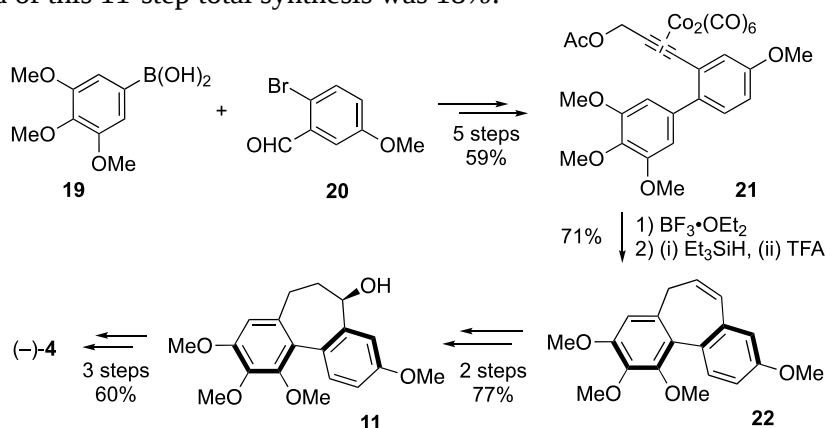
Scheme 2.

A different strategy was introduced by Wulff and co-workers that centred on a Diels-Alder cycloaddition to assemble the methyl benzoate ring of allocolchicine **3**, followed by aromatization (Scheme 3).¹³ The Diels-Alder diene **16** was prepared from known benzosuberone **15** in 4 steps. Cycloaddition with methyl propiolate gave the tricyclic core followed by DDQ oxidation to afford **17** in 79%. Deprotection of the TBDMS, oxidation of the resulting alcohol to ketone and asymmetric reduction with (+)-TarB-NO₂/LiBH₄ produced enantioenriched alcohol **18** in 91% *ee* and 74% yield over 3 steps. The target (–)-allocolchicine **3** was achieved in further 3 steps which included Mitsunobu substitution of the hydroxyl with azide, followed by hydrogenation and acetylation.



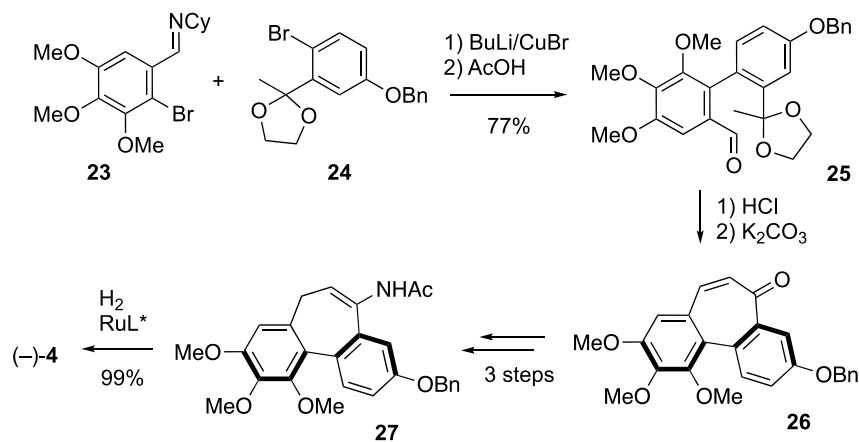
Scheme 3.

A different approach was reported by Green.¹⁴ Construction of the biaryl precursor **21** involved Suzuki coupling of commercial starting materials **19** and **20** followed by Corey-Fuchs protocol and then the formation of cobalt complex **21** (Scheme 4). Treatment of **21** with Lewis acid furnished the tricyclic colchinoid core. Decomplexation was accomplished by hydrosilylation with Et_3SiH followed by desilylation by TFA to give **22**. Hydroboration and oxidation on the double bond gave alcohol **11**. The rest of the synthesis followed the protocols described by Wulff (Scheme 3);¹³ the overall yield of this 11-step total synthesis was 18%.



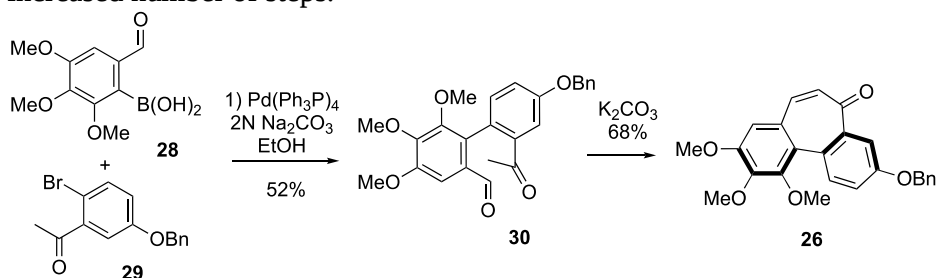
Scheme 4.

Synthesis of a water-soluble pro-drug (-)-**6** ZD6126 was reported by Astra-Zeneca (Scheme 5).¹⁵ In this strategy, precursors **23** and **24** were obtained in 2 and 3 steps, respectively, from commercial reagents. Then, they were joined together through a Cu-mediated Ullmann-type coupling to give **25** in 77% yield. Ring B was installed by aldol reaction after deprotection of ketone in **25** to afford tropone **26**, which in three steps was converted to enamide **2**, followed by catalytic enantioselective hydrogenation using ruthenium/(*S*)-isopropyl-ferroTANE to afford (-)-**4** (Scheme 5).



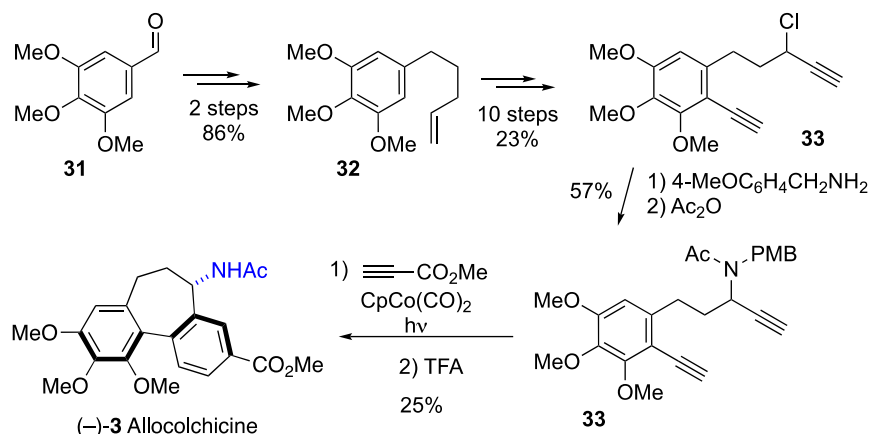
Scheme 5.

Later, Kocienski¹⁶ modified the Astra-Zeneca route by applying Pd-catalysed Suzuki-Miyaura coupling to construct ring B instead of the Ullmann reaction (Scheme 6). In this method, protection of the ketone was not required. The same tropone intermediate **26** was by a simple aldol reaction. To complete the synthesis of *N*-acetylcolchicinol (–)-**4** (98% ee), the sequence described by Wulff was employed (Scheme 3).¹³ Compared to the Astra-Zeneca route (Scheme 5), the overall yield dropped to 22% due to the increased number of steps.



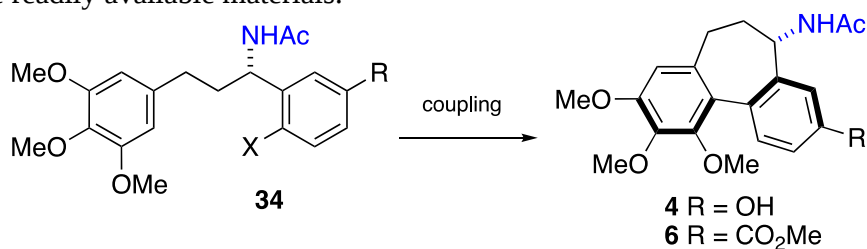
Scheme 6.

A different approach to the construction of the tricyclic allocolchinoid core was demonstrated by Ramana¹⁷ who synthesised racemic allocolchicine **3** using a Co-catalyzed alkyne [2+2+2]-cyclootrimerisation. First, alkene **32** was synthesised from the commercially available 3,4,5-trimethoxybenzaldehyde **31** by Grignard addition and deoxygenation. The diyne **33** was achieved in a further 10 steps with a 23% overall yield. Then, the nucleophilic substitution of chloride with *p*-methoxybenzyl amine followed by acetylation afforded diyne **34**. Finally, the construction of allocolchicine **3** was accomplished by the cyclootrimerization of diyne **34** with methyl propiolate catalysed by CpCo(CO)₂ (20 mol%) under UV irradiation, followed by deprotection of the PMB group with TFA to furnish (±)-**3** with a 25% yield (Scheme 7).

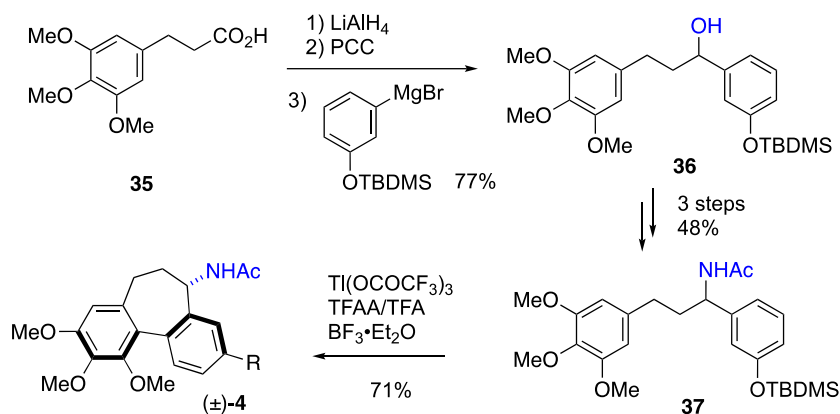


3. Synthetic strategies based on the construction of ring B by arene-arene coupling

Among the plethora of synthetic approaches toward the structural core of the colchicine alkaloids, the routes involving coupling of the two aromatic fragments look most advantageous (Scheme 8), especially considering that the immediate precursors **34** can be prepared by trivial synthetic methods from the readily available materials.

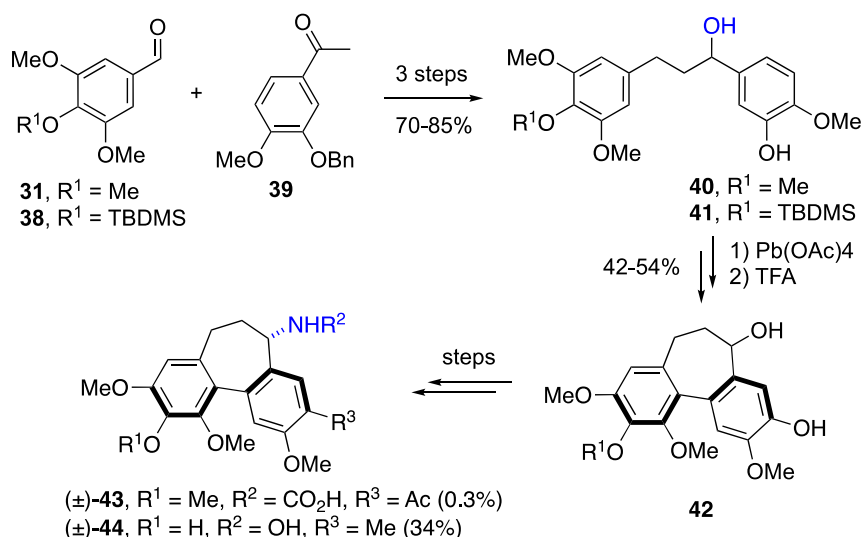


The first such method was reported by Macdonald and co-workers.¹⁸ The tricyclic core was built through a non-phenolic oxidative coupling (Scheme 9). Acid **35** was converted to the respective aldehyde through the reduction/oxidation sequence followed by the addition of the Grignard reagent to give racemic 1,3-diphenylpropanol **36** with a 77% yield. The latter was converted in three steps to acetamide **37** through benzylic azidation followed by reduction and acetylation in the overall 48% yield. The target racemic *N*-acetylcolchinol **4** was achieved in 71% yield by a non-phenolic oxidative coupling employing stoichiometric thallium(III) trifluoroacetate and TFA/TFAA in the presence of boron trifluoride etherate (Scheme 9).



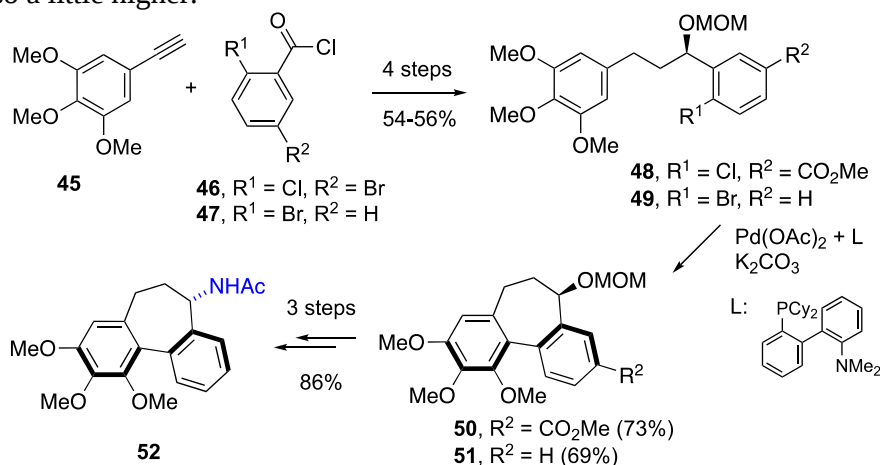
Scheme 9.

This effective synthesis achieved the racemic *N*-acetylcolchicinol in 6 steps with a 26% overall yield. However, the major drawback was the use of the toxic Ti^{3+} salt as a stoichiometric oxidant, therefore, new oxidative reagents needed to be explored. Banwell and co-workers used a slightly less toxic lead tetraacetate to achieve the arene-arene oxidative coupling for the construction of the seven-membered ring in the synthesis of racemic colchicine and allocolchicinoid analogues **43** and **44** (Scheme 10).^{19,20} In their strategy, the synthesis commenced from commercial starting materials **31/39** and **38** to afford **40/41** in 75-85% yield through the sequence of aldol condensation and reduction. After that, the oxidative cyclisation was carried out with lead tetraacetate and TFA in 42-45% yields. However, the syntheses of racemic **43** and **44** required a further 7 steps which resulted in 0.3% and 34% overall yields, respectively.



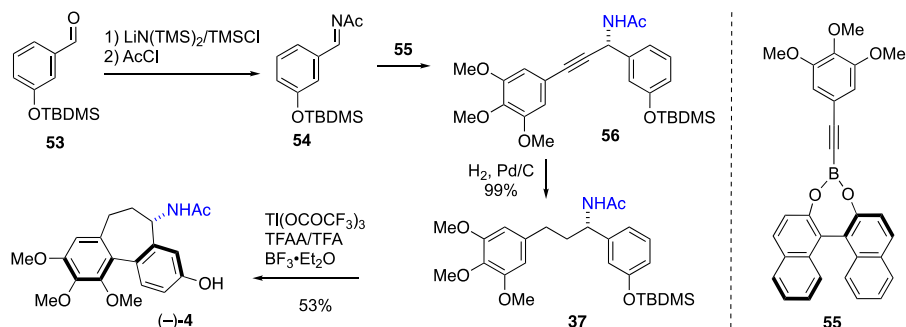
Scheme 10.

The coupling of two aromatic rings can be achieved by employing transition metal catalysis. A total synthesis of allocolchicinoids using palladium catalysis was reported by Fagnou (Scheme 11).²¹ It started with joining haloarenes **46** and **47** with alkyne **45** by the Sonogashira cross-coupling, followed by asymmetric reduction of the resulting ketones to the chiral alcohols with (*S*)-pinene/9-BBN in 97% *ee*, which were protected as MOM ethers and then hydrogenated to afford the respective intermediates **48** and **49**. Ring B was constructed by the palladium-catalysed cross-coupling to afford **50** and **51** in 73% and 69% yields. Analogue **52** was synthesized in another three steps from **51**. In this method, the toxic Tl or Pb compounds were not involved in the construction of the seven-membered ring, which is an improvement in terms of the environmental impact, the overall yield was also a little higher.



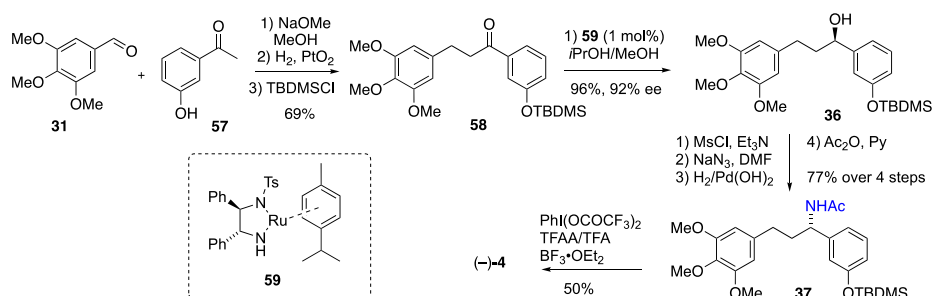
Scheme 11.

A different protocol to install the stereogenic center was proposed by Chong,²² who employed alkynylation of *N*-acylbenzalimine **54** with chiral alkynylboronate **55** (Scheme 12). Enantioenriched diarylpropyne **56** was obtained in 72% yield and 94% *ee*. *N*-acetylaldimine **54** was prepared from aldehyde **53**. Hydrogenation of **56** gave acetamide (–)-**37** which was converted to (–)-*N*-acetylcolchinol **4** following MacDonald's Tl³⁺ oxidative coupling method¹⁸ with a 53% yield (38% overall yield). In this approach, high enantioselectivity and a shorter pathway were achieved.



Scheme 12.

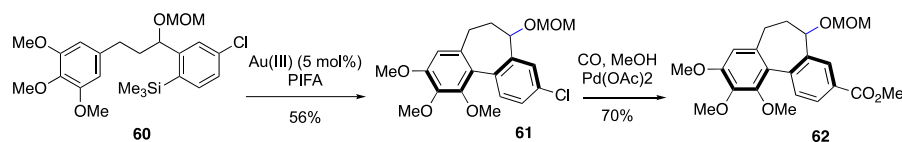
Due to the potential of *N*-acetylcolchinol for pharmaceutical discovery, Kocienski in cooperation with Astra-Zeneca developed several routes amenable to a larger scale.²³ The Sawyer-Macdonald oxidative coupling strategy was adopted but instead of the toxic Tl salts, they introduced non-toxic, readily prepared hypervalent iodine reagents such as iodobenzenediacetate (PIDA) or [bis(trifluoroacetoxy)iodo] benzenes (PIFA). One of the routes is shown in Scheme 13. It started with aldol condensation of commercial reagents **31** and **57** to the respective chalcone, which after hydrogenation and protection of phenol afforded saturated ketone **58**. Asymmetric transfer reduction using catalyst **59** furnished the corresponding chiral alcohol (+)-**36** in 96% yield and 92% ee. After a series of transformation shown in Scheme 13, acetamide (–)-**37** was produced. The target (–)-*N*-acetylcolchinol **4** was accomplished by oxidative intramolecular coupling employing PIFA in 50% yield.



Scheme 13.

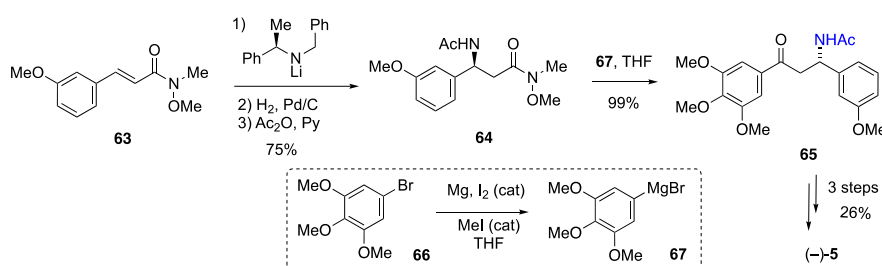
Lloyd-Jones reported a formal total synthesis of racemic allocolchicine **3** via gold-catalysed C-H arylation (Scheme 14).²⁴ In this strategy, cyclisation of intermediate **60** was achieved by an Au(III)-catalysed coupling to give **61** in 56% yield. The palladium-catalysed carbonylation produced protected

alcohol **62** in 70% yield which can be converted to allocolchicine **3** following the previously described method.²¹



Scheme 14.

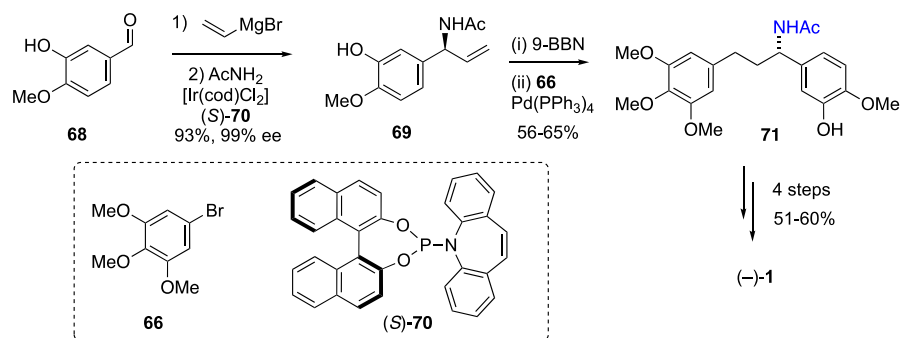
Roberts and co-workers reported an asymmetric synthesis of *N*-acetylcolchinol methyl ether (–)-**5** (Scheme 15) from α , β -unsaturated Weinreb amide **63** that, in turn, was prepared from the respective commercial aldehyde by Wittig alkenylation.²⁵ It was then reacted with lithium *N*-benzyl-*N*-(α -methylbenzyl)amide followed by hydrogenolysis and acylation to afford the corresponding enantiopure β -amino amide **64**. The addition of Grignard reagent **67** synthesised in situ from bromide **66** furnished intermediate **65**. Further reaction sequence involved the reduction of the ketone, deoxygenation of the alcohol and oxidative arene-arene coupling with PIFA to afford the target (–)-**5**; the overall yield over the final three steps was 26%, where the coupling was the lowest yielding step (30%).



Scheme 15.

In 2021, Yang and co-workers reported a short total asymmetric synthesis of (–)-colchicine **1** in only 7 steps with an overall yield of 27–36%, depending on the scale of the reactions (Scheme 16).²⁶ In their protocol, the biaryl intermediate **71** was constructed in three steps from the commercial inexpensive isovanillin **68** through vinyl Grignard addition to give the respective racemic alcohol followed by the Ir-catalysed allylic amination in the presence of chiral ligand (*S*)-**70** to furnish chiral acetamide **69** in 93% yield and 99% ee; the reaction was amendable to scaling up without any detrimental effect on the yield or enantioselectivity. The hydroboration of the allylic acetamide **69** with 9-BBN followed by the Pd-catalysed Suzuki coupling with aryl bromide **66** furnished acetamide **71** with yields ranging

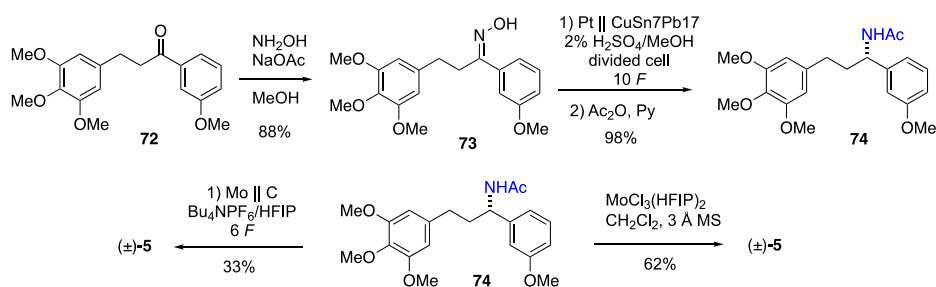
from 56-65%. Finally, treatment of **71** with PIDA and $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ gave the cyclised intermediate that in further 3 steps was converted to colchicine (–)-**1** in 51-60% yield over the final 4 steps.



Scheme 16.

The reinvigorated interest in electrochemical methodology for organic synthesis,^{27–31} prompted the design of the synthetic sequences that employ electrochemistry. Waldvogel and co-workers in their synthesis of *N*-acetylcolchicol methyl ether (±)-**5** attempted to conduct some steps electrochemically (Scheme 17).³² Thus, cathodic reduction of oxime **73** obtained from the known ketone **72** was accomplished in a nearly quantitative yield using Pt anode and leaded bronze cathode in a divided cell.

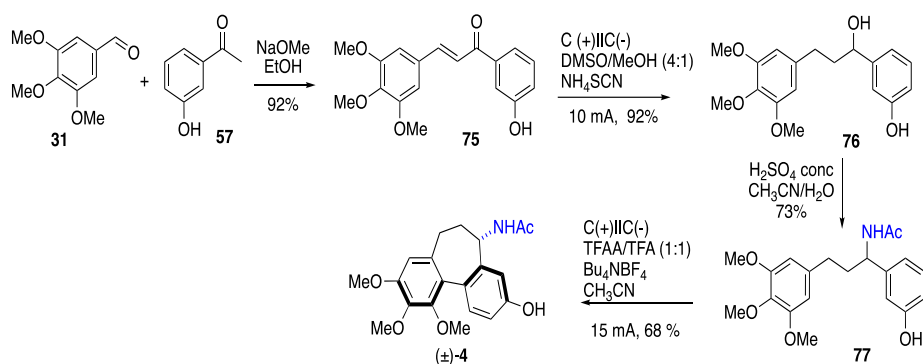
In contrast, optimisation of the electrochemical dehydrogenative coupling of **74** met with limited success. The best yield of **5** (33%) was achieved with Mo anode and carbon graphite cathode in hexafluoroisopropanol (HFIP) in an undivided cell. However, the yield of **5** was improved to 62% through a reagent-mediated coupling using 3 equiv. of $\text{MoCl}_3(\text{HFIP})_2$.



Scheme 17.

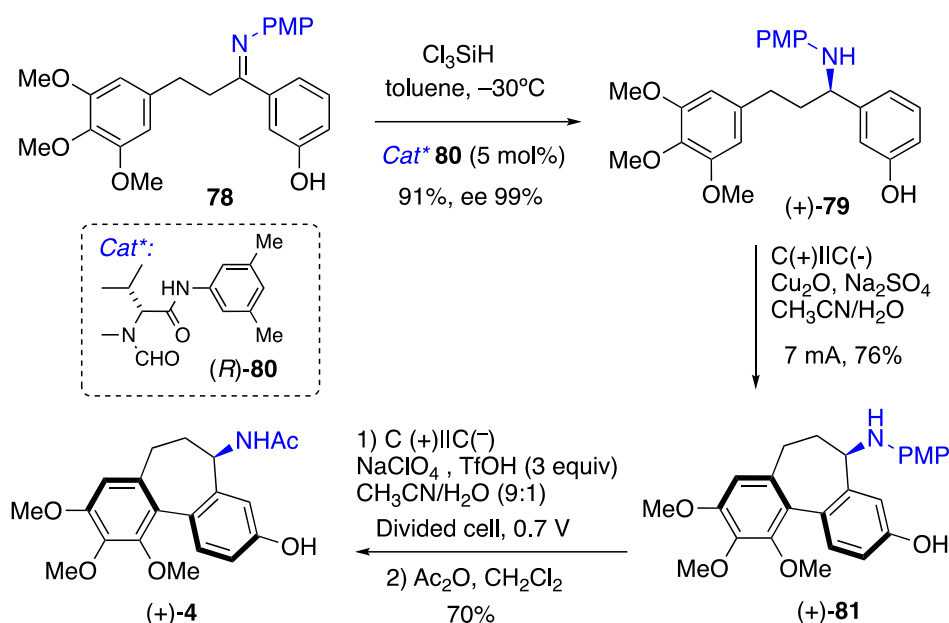
With some experience in this field of electrochemistry,^{33–35} Malkov and co-workers³⁶ designed a short synthetic sequence for *N*-acetylcolchicol **4**, where two out of four steps were carried out electrochemically (Scheme 18). The aldol condensation of the inexpensive, commercially available ace-

tophenone **57** and aldehyde **31** gave chalcone **75** in 92% yield on a 10 mmol scale. Chemoselective cathodic reduction of both the double bond and the carbonyl produced alcohol **76** (92%). Next, the Ritter reaction in aqueous acetonitrile in the presence of concentrated sulfuric acid gave rise to acetamide **77**. In the final step, intramolecular coupling of the two arene rings was accomplished in a 68% yield in a non-divided cell equipped with two carbon electrodes in MeCN in the presence of TFFA and TFA. The entire 4-step synthesis furnished racemic colchinol ($\pm$)-**4** in the overall yield of 41% as a single diastereoisomer confirming that the stereoselectivity of the aromatic coupling is controlled by the benzylic stereogenic centre, similar to the oxidative coupling instigated by stoichiometric oxidants.



Scheme 18.

For the enantioselective variant of the synthesis (Scheme 19), 36 imine **78** was obtained from the respective ketone by heating in toluene with *p*-anisidine in the presence of molecular sieves 5Å. The catalytic asymmetric reduction of **78** with trichlorosilane was carried out in the presence of catalyst **80** to afford a highly enantioenriched amine (+)-**79** (91%, 99% ee), which was subjected to electrochemical cyclisation into tricyclic (+)-**81** (76%). Finally, electrochemical deprotection of the N-PMP group followed by acylation furnished the target (+)-N-acetylcolchinol **4** in a 70% yield over the two steps. The complete synthetic route from the commercial starting reagents **31** and **57** was accomplished in 7 steps with a 33% over yield.



Scheme 19.

4. Conclusions

In conclusion, the diverse synthetic approaches to colchinoids present a wealth of possibilities for the development of novel compounds with potential therapeutic applications. Earlier methods avoided aromatic coupling and employed starting materials with the pre-existing biaryl fragments, instead focusing on the construction of the 7-membered ring B. As the chemical methodology developed, the synthetic routes relying on cross-coupling came to the forefront of the synthetic endeavours. The methods involved both transition metal-mediated coupling and oxidative coupling of the two aromatic rings using stoichiometric reagents. More recently, electrochemical methodology capable of replacing toxic catalysts or hazardous reagents started to attract the interest of researchers with several novel, more sustainable approaches reported. By considering the strengths and limitations of each method, researchers can strategically navigate the intricacies of the synthesis of colchicine analogues. Future investigations could focus on optimising existing methodology and techniques, exploring innovative synthetic routes, and evaluating the biological activity of newly developed colchinoid derivatives. These efforts contribute to the ongoing quest for enhanced drug discovery and the advancement of medicinal chemistry in the treatment of various diseases.

ԿՈԼԽԻՑԻՆԻ ՇԱՐՔԻ ԱԼԿԱԼՈԻԴՆԵՐԻ ԱՄՔՈՂՋԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶ

Ի ԴՈՒ, Ա.Վ. ՄԱԿՈՎ

Կոլխիցինը հայտնի փսևդոալկալոիդ է, որը լայնորեն կիրառվում է բժշկության մեջ մեծ շարք հիվանդությունների բուժման համար, այդ թվում՝ հոգատապի, արթրիտի, իմունային հիվանդությունների և այլն: Նա հնարավորություն ունի արգելակելու քաղցկեղային բջիջների աճը, սակայն թունավոր է նաև առողջ բջիջների համար: Դա է պատճառը, որ քիմիաթերապիայում կիրառում են կաթնասունների բջիջների համար պակաս թունավոր դեմեկոլցինը, որում ամինախմբի ացետիլ խումբը փոխարինված է մեթիլ խմբով: Ակնարկում կատարված է կոլխիցինի և տարբեր կոլխինոիդների նոր ածանցյալների նպատակաուղղված սինթեզի եղանակների, այլընտրանքային մոտեցումների խոր վերլուծություն: Այն օգտակար կլինի նմանատիպ կառուցվածք ունեցող միացությունների թերապևտիկ ազդեցությամբ օժտված նյութերի սինթեզի համար:

ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ АЛКАЛОИДОВ КОЛХИЦИНА

И ДУ И А. В. МАЛКОВ*

Факультет химии, Университет Лафборо, Лафборо, LE11 3TU,
Великобритания
A.Malkov@lboro.ac.uk

Колхицин является хорошо известным псевдоалкалоидом, который широко применяется для лечения подагры, иммуноопосредованных заболеваний и псориазического артрита. Он обладает потенциалом ингибировать рост раковых клеток, но оказался токсичным для нормальных клеток. В химиотерапии используется менее токсичный для клеток млекопитающих демеколцин, в котором ацетильная группа в аминогруппе заменена на метильную. В обзоре осуществлен анализ разнообразных подходов, направленных на синтез колхицина и новых производных колхиноидов, которые могут обладать потенциальным терапевтическим действием.

EFERENCES

- [1] Pelletier P.J., Caventou J.B. - Examen Chimique Des Plusieurs Végétaux de La Famille Des Colchicées, et Du Principe Actif Qu'ils Renferment // Annales de Chimie et de Physique 1820, 14, pp. 69–81.
- [2] Dewar M.J.S. - Structure of Colchicine. Nature 1945, 155 (3927), pp. 141–142. <https://doi.org/10.1038/155141d0>.
- [3] King M.V., de Vries J.L., Pepinsky R. - An X-Ray Diffraction Determination of the Chemical Structure of Colchicine// Acta Crystallogr., 1952, v. 5 №4, pp. 437–440. <https://doi.org/10.1107/S0365110X52001313>.

- [4] Schreiber J., Leimgruber W., Pesaro M., Schudel P., Eschenmoser A. - Synthese Des Colchicins// Angewandte Chemie, 1959, v. 71, №20, pp. 637–640. <https://doi.org/10.1002/ANGE.19590712002>.
- [5] Shekelle P.G., Newberry S.J., FitzGerald J.D. Motala A., O'Hanlon C. E., Tariq A., Okunogbe A., Han D., Shanman R. - Management of Gout: A Systematic Review in Support of an American College of Physicians Clinical Practice Guideline// Ann Intern Med, 2017, v. 166, №1, pp. 37–51. <https://doi.org/10.7326/M16-0461>.
- [6] Taraboletti G., Micheletti G., Dossi R., Borsotti P., Martinelli M., Fiordaliso F., Ryan, A.J., Giavazzi R. - Potential Antagonism of Tubulin-Binding Anticancer Agents in Combination Therapies // Clin. Cancer Res., 2005, v. 11, №7, pp. 2720–2726. <https://doi.org/10.1158/1078-0432.CCR-04-1616>.
- [7] Reyes A. Z., Hu K.A., Teperman J., Wampler Muskardin T.L., Tardif J.C., Shah B., Pillinger M.H. - Anti-Inflammatory Therapy for COVID-19 Infection: The Case for Colchicine // Ann Rheum Dis, 2021, v. 80, № 5, pp. 550–557. <https://doi.org/10.1136/annrheumdis-2020-219174>.
- [8] Brossi A. - MEDICINAL. 1990, №1.
- [9] LoRusso P.M., Gadgil S.M., Wozniak A., Barge A.J., Jones H.K., DelProposto Z.S., DeLuca P.A., Evelhoch J.L., Boerner S.A., Wheeler C. - Phase I Clinical Evaluation of ZD6126, a Novel Vascular-Targeting Agent, in Patients with Solid Tumors // Invest New Drugs, 2008, v. 26, № 2, pp. 159–167. <https://doi.org/10.1007/S10637-008-9112-9>.
- [10] Rapoport H., Williams A.R., Cisney M.E. - The Synthesis of DL-Colchicol Methyl Ether // J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 4, pp. 1414–1421. DOI: 10.1021/JA01148A005/ASSET/JA01148A005.FP.PNG_V03.
- [11] Rapoport H., Williams A.R., Cisney M.E. - The Synthesis of DL-Colchicol Methyl Ether. J Am Chem Soc, 1950, v. 72 № 7, pp. 3324–3325. <https://doi.org/10.1021/JA01163A557>.
- [12] Cook J.W., Jack J., Loudon J.D., Buchanan G.L., MacMillan J. - Colchicine and Related Compounds. Part XI. Synthesis of N-Acetylcolchicol Methyl Ether// J. Chem. Soc. (Resumed) 1951, № 0, pp.1397–1403. <https://doi.org/10.1039/JR9510001397>.
- [13] Vorogushin A.V., Predeus A.V., Wulff W.D., Hansen H.J. - Diels - Alder Reaction - Aromatization Approach toward Functionalized Ring C Allocolchicinoids. Enantioselective Total Synthesis of (-)-7S-Allocolchicine // J. Org Chem., 2003, v. 68, №15, pp. 5826–5831. https://doi.org/10.1021/JO034420T/SUPPL_FILE/JO034420TSI20030508_112535.PDF.
- [14] Djurdjevic S., Green J.R. - Allocolchicines via Intramolecular Nicholas Reactions: The Synthesis of NSC 51046// Org Lett, 2007, v. 9, № 26, pp. 5505–5508. https://doi.org/10.1021/OL7024422/SUPPL_FILE/OL7024422-FILE002.PDF.
- [15] Broady S.D., Golden M.D., Leonard J., Muir J.C., Maudet M. - Asymmetric Synthesis of (S)-(-)-N-Acetylcolchicol via Ullmann Biaryl Coupling// Tetrahedron Lett, 2007, v. 48, № 26, pp. 4627–4630.
- [16] Besong G., Billen D., Dager I., Kocienski P., Sliwinski E., Tai L.R., Boyle F.T. - A Synthesis of (AR,7S)-(-)-N-Acetylcolchicol and Its Conjugate with a Cyclic RGD Peptide// Tetrahedron, 2008, v. 64, №21, pp. 4700–4710. <https://doi.org/10.1016/J.TET.2008.01.130>.
- [17] Paymode D.J., Ramana C.V. - Total Synthesis of (±)-Allocolchicine and Its Analogues Using Co-Catalyzed Alkyne [2 + 2 + 2]-Cyclotrimerization // ACS Omega, 2017, v. 2, № 9, pp. 5591–5600. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.7B00980/SUPPL_FILE/AO7B00980_SI_001.PDF.
- [18] Sawyer J.S., Macdonald T.L. - Total Synthesis of (+/-)-N-Acetylcolchicol// Tetrahedron Lett, 1988, v. 29, № 38, pp. 4839–4842.
- [19] Banwell M.G., Lambert J.N., Mackay M.F., Greenwood R.J. - A Biomimetic and Fully Regiocontrolled Total Synthesis of (±)-Colchicine// J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, № 14, pp. 974–975. <https://doi.org/10.1039/C39920000974>.

- [20] *Banwell M.G., Fam M.-A., Gable R.W., Hamel E.* - Total Syntheses of the Structures Assigned to Salimine and Jerusalemine, Alkaloids from *Colchicum Decaisnei* Boiss. (Liliaceae) // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, № 22, pp. 2647. <https://doi.org/10.1039/c39940002647>.
- [21] *Leblanc M., Fagnou K.* - Allocolchicinoid Synthesis via Direct Arylation // *Org Lett*, 2005, v. 7, № 14, pp. 2849–2852.
- [22] *Wu T.R., Chong J.M.* - Asymmetric Synthesis of Propargylamides via 3,3'-Disubstituted Binaphthol-Modified Alkynylboronates // *Org Lett*, 2006, v. 8, № (1), pp. 15–18. https://doi.org/10.1021/OL0523087/SUPPL_FILE/OL0523087SI20050922_065437.PDF.
- [23] *Besong G., Jarowicki K., Kocienski P.J., Sliwinski E., Boyle F.T.* - Synthesis of (S)-(-)-N-Acetylcolchinol Using Intramolecular Biaryl Oxidative Coupling // *Org. Biomol. Chem.*, 2006, v. 4, № 11, pp. 2193–2207.
- [24] *Corrie T.J.A., Lloyd-Jones G.C.* - Formal Synthesis of (±)-Allocolchicine Via Gold-Catalysed Direct Arylation: Implication of Aryl Iodine(III) Oxidant in Catalyst Deactivation Pathways // *Top Catal*, 2017, v. 60, №8, pp. 570–579. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0742-z>.
- [25] *Davies S.G., Fletcher A.M., Roberts P.M., Thomson J.E., Yeung A.* - Asymmetric Synthesis of the Allocolchicinoid Natural Product N-Acetylcolchinol Methyl Ether (Suhailamine), Solid State and Solution Phase Conformational Analysis // *Tetrahedron*, 2019, v. 75, № 49. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130694>.
- [26] *Liang X., Li L., Wei K., Yang Y.-R.* - Gram-Scale Seven-Step Total Synthesis of (-)-Colchicine // *Org Lett*, 2021, v. 23, №7, pp. 2731–2735. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.1c00638>.
- [27] *Frontana-Urbe B.A., Little R.D., Ibanez J.G., Palma A., Vasquez-Medrano R.* - Organic Electrosynthesis: A Promising Green Methodology in Organic Chemistry // *Green Chemistry*, 2010, v. 12, № 12, pp. 2099–2119. <https://doi.org/10.1039/C0GC00382D>.
- [28] *Yan M., Kawamata Y., Baran P.S.* - Synthetic Organic Electrochemical Methods since 2000: On the Verge of a Renaissance // *Chem Rev*, 2017, v. 117, № 21, pp. 13230–13319. DOI: 10.1021/ACS.CHEMREV.7B00397/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR-2017-0397G_0045.GIF.
- [29] *Möhle S., Zirbes M., Rodrigo E., Gieshoff T., Wiebe A., Waldvogel S.R.* - Modern Electrochemical Aspects for the Synthesis of Value-Added Organic Products // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, v. 57, №21, pp. 6018–6041. <https://doi.org/10.1002/anie.201712732>.
- [30] *Wiebe A., Gieshoff T., Möhle S., Rodrigo E., Zirbes M., Waldvogel S.R.* - Electrifying Organic Synthesis // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, v. 57, №20, pp. 5594–5619. <https://doi.org/10.1002/anie.201711060>.
- [31] *Leech M.C., Lam K.* -A Practical Guide to Electrosynthesis // *Nat. Rev. Chem.*, 2022, v. 6 №4, pp. 275–286. Doi: <https://doi.org/10.1038/s41570-022-00372-y>.
- [32] *Pollok D., Rausch F.U., Beil S.B., Franzmann P., Waldvogel S.R.* -Allocolchicines-Synthesis with Electro-Organic Key Transformations // *Org Lett*, 2022, v.24, №21, pp. 3760–3765. https://doi.org/10.1021/ACS.ORGLETT.2C01084/ASSET/IMAGES/LARGE/OL2C01084_0004.JPEG.
- [33] *Alkayal A., Tabas V., Montanaro S., Wright I.A., Malkov A.V., Buckley B.R.* - Harnessing Applied Potential: Selective β -Hydrocarboxylation of Substituted Olefins // *J Am Chem Soc*, 2020, v.142 № 4, pp. 1780–1785.
- [34] *Sheta A.M., Mashaly M.A., Said S.B., Elmorsy S.S., Malkov A.V., Buckley B.R.* - Selective α,δ -Hydrocarboxylation of Conjugated Dienes Utilizing CO₂ and Electrosynthesis // *Chem Sci*, 2020, v.11, №34, pp. 9109–9114.
- [35] *Sheta A.M., Alkayal A., Mashaly M.A., Said S.B., Elmorsy S.S., Malkov A.V., Buckley B.R.* - Selective Electrosynthetic Hydrocarboxylation of α,β -Unsaturated Esters with Carbon Dioxide // *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, v. 60 №40, pp. 1832–21837. Doi: 10.1002/anie.202105490.
- [36] *Du Y., Lunga A., Rubtsov A.E., Malkov A.V.* - Short Electrochemical Asymmetric Synthesis of (+)-N-Acetylcolchinol // *Green Chem.*, 2022, v. 24, №18, pp. 7220–7226. <https://doi.org/10.1039/D2GC02321K>.

**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

77, № 1, 2024

Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-86

**STRATEGY OF C-H FUNCTIONALIZATION IN THE DESIGN OF
PHARMACOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS AND FUNCTIONAL
MATERIALS**

**M. V. VARAKSIN^{1,2}, T. D. MOSEEV¹, A.A. AKULOV¹, E.A. NIKIFOROV¹, I. A.
LAVRINCHENKO¹, V.N. CHARUSHIN^{1,2}, O. N. C HUPAKHIN^{1,2}**

¹*Ural Federal University, 620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19*

²*Institute of Organic synthesis, UB RAS, 620108, Russia, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya str., 22*

E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Received 17.01.2024

A key vector in the modern organic chemistry development is the targeted design of molecular systems to create effective drugs based on them, as well as “smart” materials for molecular electronics. A special place among the organic and hybrid substances is occupied by azaheterocyclic compounds, on the basis of which effective chemical pharmaceuticals to be used in the diagnosis and treatment of infectious, oncological, cardiovascular, neurodegenerative and other socially significant diseases are known. At the same time, azaheterocyclic compounds, due to their unique electronic, electrochemical, photophysical, coordination and other properties, are attractive building blocks for the development of organic electronics materials, primarily sensors, nonlinear optics, spintronics, catalysis and other actively developing areas.

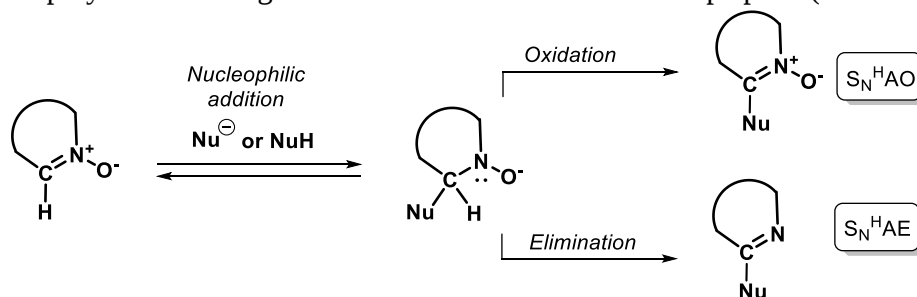
Among the known synthetic approaches, the methodology of direct C–H functionalization is one of the most progressive strategies that has shown effectiveness in the targeted modification of organic compounds of various classes [1-3]. This approach considers the C–H fragment as an independent functional group that, under certain conditions, can be modified under the influence of various reagents that carry a certain functional load. The use of C–H functionalization methods and approaches, in particular nucleophilic hydrogen substitution reactions (S_N^H), allows one to avoid the introduction of

halogens or other auxiliary groups into azaheterocyclic substrates at preliminary stages, as well as in some cases of using metal complex catalysis. The competitive advantage of this strategy compared to the classical methods used for constructing carbon-carbon and carbon-heteroatom bonds is that these techniques are focused on optimizing synthetic schemes by reducing the number of intermediate stages, minimizing losses and by-products, eliminating the use of harmful substances in laboratory and industrial processes.

The current work is a systematic study of the possibilities of the direct C(sp²)-H functionalization strategy as an effective synthetic tool for the targeted design of azaheterocyclic systems of aromatic and non-aromatic nature for the preparation of promising organic and hybrid materials based on them.

Nucleophilic hydrogen substitution reactions (S_N^H) uncatalyzed by transition metals in azaheterocyclic systems

The concept of reactions of nucleophilic substitution of hydrogen (S_N^H) was first proposed and developed as an independent scientific direction in the work of the Ural School of synthetic chemists. S_N^H Methodology, being a basic synthetic tool for obtaining new functional derivatives of five- and six-membered azaheterocycles, allowed the targeted construction of complex bi- and polyfunctional organic assemblies for multifunctional purposes (Scheme 1).



Scheme 1 – General scheme of nucleophilic hydrogen substitution reactions (S_N^H) uncatalyzed by transition metals in azaheterocyclic systems (using the example of functionalization of azaheterocyclic N-oxides)

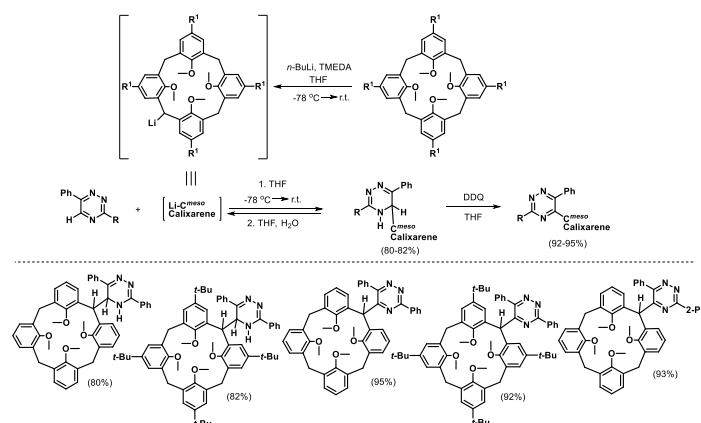
According to the generally accepted concepts, reactions of nucleophilic substitution of hydrogen (S_N^H) proceed in two stages. At the first stage, the nucleophilic reagent is added to the azaheterocyclic substrate with the formation of σ^H-adducts, and at the second stage, these intermediates are converted to SNH-products. The aromatization of σ^H-adducts can be carried out in two ways: oxidative and eliminative pathways. In this regard, S_N^H reactions should be classified as transformations occurring either according to the “Addition-Oxidation” (S_N^HAO) or according to the “Addition-Elimi-

nation” (S_N^H AE) scheme. It is worth noting that to implement the first type of transformation, the presence of an oxidizing reagent in the system is necessary. The elimination pathway of aromatization requires the presence of an auxiliary group in the heterocyclic substrate or in the nucleophilic reaction participant (vicary nucleophilic substitution).

The C–H/C–M (M=Li, MgX) coupling reactions proceeding according to the nucleophilic substitution of hydrogen (S_N^H) scheme were used for the synthesis of azaheterocyclic systems functionalized with fragments of nitroxyl radicals, calixarenes, thiophene, imidazole, and pentafluorobenzene.

Calixarenes are of great importance in supramolecular chemistry; increased interest in this class of macrocyclic structures is due to the wide possibilities of their practical use [4]. Thus, effective ionophore receptors for the selective extraction of metal ions, catalysts, chemosensors, transmembrane ion carriers, materials for nonlinear optics, biologically active substances and drug delivery systems based on calixarenes are known. The uniqueness of the applied properties of calixarenes is associated with their complex structural organization. The most common approach in the design of new functionally substituted calixarenes is modification of the macromolecule at the upper (OH group) and lower (at the $C(sp^2)$ –H bond of the aromatic ring) rim.

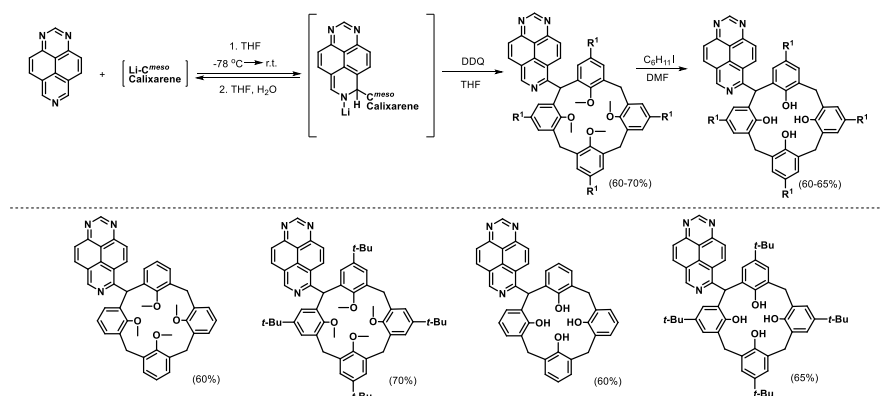
The methodology of nucleophilic hydrogen substitution (S_N^H reaction) in azines and their N-oxides was used for the first time to obtain new azaheterocyclic calixarene derivatives containing azaheterocycle fragments at the *meso*-position using 2-lithium-25,26,27,28-tetramethoxycalix[4]arenes as nucleophilic reagents (Scheme 2) [5]. The coupling products of lithio-calixarenes with triazines, σ^H -adducts, were obtained in yields of 80–82%. Next oxidative aromatization of adducts was carried out in THF at room temperature using 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone (DDQ) as an oxidant to give the corresponding S_N^H products in yields of 92–95%.



Scheme 2— C–H/C–Li coupling of 1,2,4-triazines with lithium derivative of tetramethoxycalixarenes

Studies on the reactivity of substrates based on polycyclic azaaromatic hydrocarbons, in particular 1,3,7-triazapyrene derivatives, in the processes of interaction with lithium derivatives of calixarenes as nucleophiles were also carried out. The increased interest in such compounds is due to the wide possibilities of using derivatives of polycyclic azaaromatic hydrocarbons in sensors and molecular electronics, in particular as working elements of organic photovoltaics (OPVs), organic light-emitting diodes (OLEDs) and organic field-effect transistors (OFETs).

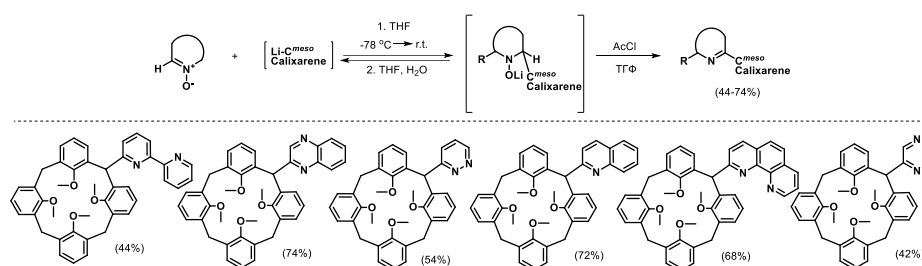
To synthesize 1,3,7-triazapyrenes functionally substituted with a calix[4]arene fragment, a synthetic strategy that included a series of sequential transformations of the macrocycle, namely the preparation of calixarenes with protected hydroxyl groups, mesolithiation followed by the reaction of nucleophilic hydrogen substitution (S_N^H) in 1,3,7-triazapyrene using lithiumcalix[4]arene as a nucleophilic reagent, oxidation of the resulting unstable σ^H -adduct under the action of DDQ and subsequent removal of the protecting group under the action of cyclohexyl iodide in DMF was used (Scheme 3) [6]. As a result, new 1,3,7-triazapyrene derivatives modified with a tetramethoxycalix[4]arene fragment were obtained in 60-70% yields and the corresponding tetrahydroxycalix[4]arenes 28 in 60-65% yields.



Scheme 3 – Synthesis of 1,3,7-triazapyrene derivatives, modified with a tetramethoxycalix[4]arene fragment, and the corresponding tetrahydroxycalix[4]arenes

To expand the applicability of the proposed approach to other azaheterocyclic substrates, the interaction of the lithium derivative of tetramethoxycalix[4]arene with non-activated azaheterocycles based on mono-(pyridine, quinoline, isoquinoline, 2,2'-bipyridine) and diazines (pyrazine, quinoxaline, pyridazine) was studied [7]. As a result, it was found that the reactivity of these substrates was not sufficient to form the desired functional derivatives. To solve this problem, structurally diverse N-oxides of mono- and

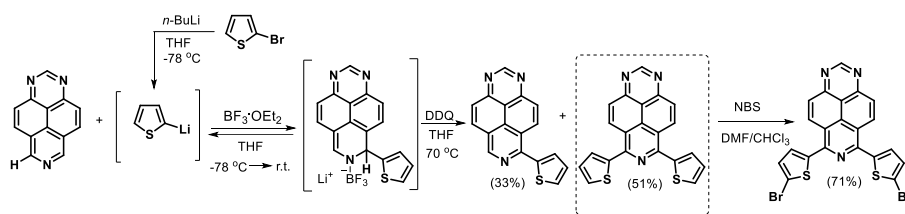
diazines with mono-, bi-, and tricyclic structures were introduced in reactions with lithium calixarene (Scheme 4). These transformations are a two-stage process, the implementation of which is carried out according to the S_N^HAE scheme. At the first stage, the nucleophilic reagent is added to the C=N bond of azine-N-oxide with the formation of low-stable intermediate compounds - σ^H -adducts. At the second stage, the elimination of the oxygen-containing fragment takes place along with the proton at sp^3 -hybridized carbon atom of the azaheterocycle with the formation of aromatized S_N^H products. The use of AcCl at the aromatization stage makes it possible to obtain reaction products in yields of 44-74%.



Scheme 4 – Non-catalyzed transition metal C–H/C–Li combinations of azine-N-oxides with the lithium derivative of tetramethoxycalixarenes

The synthesis of mono- and disubstituted 1,3,7-triazapyrenes containing functional blocks that improve their fluorescent properties (quantum yield, lifetime, solvatochromism, etc.) is an important task in the creation of organic photoluminescent materials. One of the most frequently used structural elements in the development of photoactive materials with desired properties is the thienyl functional block. In particular, thiophene derivatives are used in various fields of molecular electronics such as organic light-emitting diodes (OLEDs), organic photovoltaics (OPVs), and organic field-effect transistors (OFETs). It is also known that intermolecular S–S interaction enhances the effect of intermolecular charge transfer in the solid state. In addition, the design of organic molecules characterized by intramolecular charge transfer effects (e.g., push-pull fluorophores) is one of the widely used strategies to create organic fluorescent chemosensors for the detection of nitroaromatic compounds. The properties of this series of compounds can be easily modeled by changing the structure of the main substituent of the chemosensor, as well as the nature and position of the functional groups. It should be noted that the development and application of chemical sensors based on small molecules seems relevant for the detection of nitroaromatic compounds, both for assessing health or environmental risks, and for monitoring and studying the condition of soils and groundwater.

For the synthesis of mono- and bis-thienyl-substituted 1,3,7-triazapyrenes, the strategy of oxidative nucleophilic hydrogen substitution (SNHAO) in heteroarenes was used, in particular the BF_3 -catalyzed reaction of C-H/C-Li coupling of 1,3,7-triazapyrene with 2-thienyllithium (Scheme 12) [8]. In accordance with the proposed mechanism, in the first stage, triazapyrene is activated by $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ with the generation of the corresponding quaternary salt, which further reacts with 2-thienyllithium to form the unstable σH -adduct. This intermediate, under the action of an oxidizing agent, is converted into the corresponding monosubstituted product, which can also react with another 2-thienyllithium molecule to form 6,8-di(thienyl-2-yl)-1,3,7-triazapyrene. In order to demonstrate the potential of the synthesized compounds for further functionalization, bromination of the thiophene fragment of 6,8-di(thienyl-2-yl)-1,3,7-triazapyrene was carried out using NBS (Scheme 5). As a result, 6,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-1,3,7-triazapyrene was obtained in 71% yield.

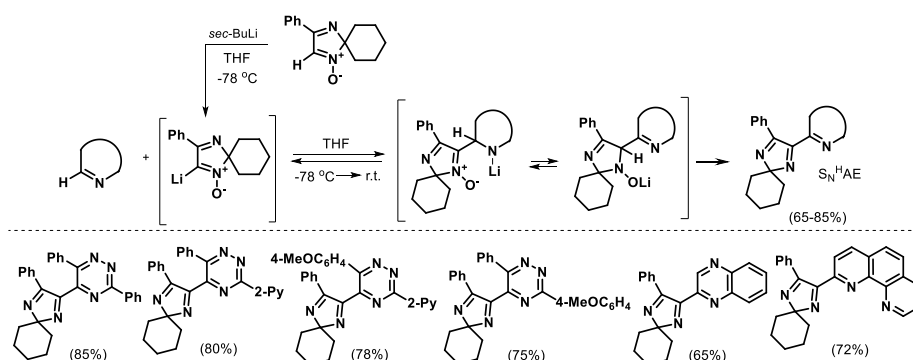


Scheme 5 – BF_3 -catalyzed oxidative C-H/C-Li coupling of 1,3,7-triazapyrene with 2 thienyllithium

Molecular systems containing a biheterocyclic scaffold, in particular azine derivatives functionalized with an imidazole moiety, are of interest as promising pharmacoactive compounds capable of selectively binding to biomolecule receptors. In addition, imidazoles derivatives are considered today as critical building blocks in modern light-emitting and liquid crystalline materials, solar cells, dyes and pigments.

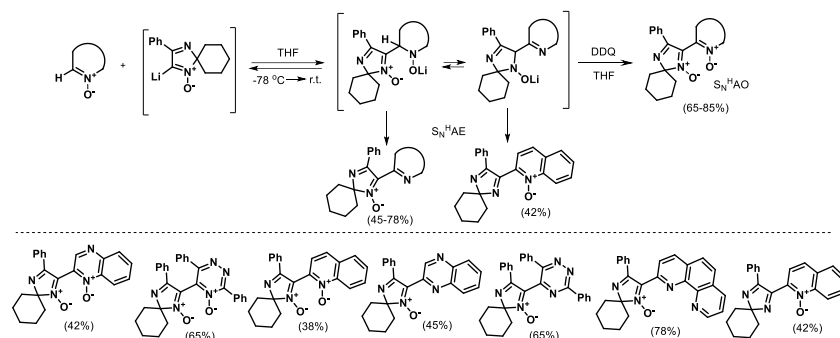
For the synthesis of functionally substituted azaheterocycles, a simple and convenient approach was developed based on $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ reactions of the lithium derivative of aldonitrone with azines (Scheme 6) [9]. It is known that nitrones, containing a proton at the α -carbon atom relative to the N-oxide group, exhibit acidic properties and, when interacting with organometallic bases (*s*-BuLi, LDA), form the corresponding lithium derivatives. The relative stability of the resulting intermediates, which are dipole-stabilized carbanions, is due to both the electron-withdrawing effect of the N^+-O^- group and the possibility of the formation of a thermodynamically favorable intramolecular coordination bond $\text{O} \cdots \text{Li}$. During the investigation of the proposed $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ approach, it was found that the lithium derivative reacted smoothly with π -

deficient azaheterocyclic substrates. This transformation should also be considered as a two-step S_N^H process leading to previously unknown 2*H*-imidazolyl-containing azine derivatives. At the first stage, the nucleophilic addition of the lithium derivative to the HC=N bond of azine occurs with the formation of σ^H -adducts. These intermediates have limited stability and can exist in two tautomeric forms. At the second stage, an elimination reaction occurs with the formation of heterocyclic derivatives without an N-oxide fragment in the structure, in this case the process should be classified as a vicary hydrogen replacement.



Scheme 6 – C–H/C–Li Coupling of azines with the lithium derivative of 2*H*-imidazole-1-oxide

It should be noted that in the case of using less electrophilic non-activated monoazines (pyridine, quinoline) in reactions with organolithium compound, the formation of the corresponding C–C coupling products was not detected. To achieve the goal of obtaining biheterocyclic assemblies, the synthetic possibilities of using N-oxides in this reaction were investigated (Scheme 7) [10]. Thus, it was found that the lithium derivative of cyclic aldonitrone interacted not only with the N-oxide of 1,2,4-triazines, but also with the activated forms of quinoxaline, 1,10-phenanthroline and quinoline. These transformations lead to the formation of two different types of products: compounds with two N-oxide fragments and heterocycles containing N^+-O^- in the structure of imidazole and azine. Intermediate products formed at the addition stage can exist in two tautomeric forms. These intermediates correspond to S_N^H AO products, their structure is determined by the conditions of the aromatization stage. In the absence of an oxidizing agent, compounds are formed, containing one N^+-O^- group in an azole or azine substrate, which is due to the greater stability of the corresponding tautomeric forms of intermediates.



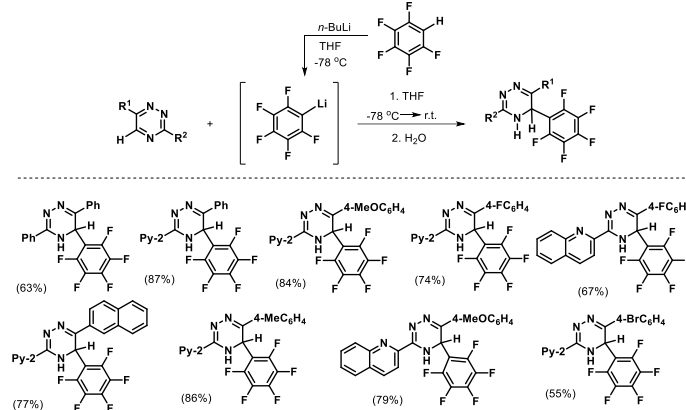
Scheme 7 – Non-catalyzed transition metal C–H/C–Li coupling of azine-N-oxides with the lithium derivative of 2*H*-imidazole-1-oxide

Heterocyclic compounds containing polyfluoroaromatic fragments are substances with high potential for practical applications [11]. The increased interest in these derivatives is due to the fact that the inclusion of fluorine atoms or fluorine-containing groups in organic structures increases their stability to oxidative and other undesirable degradation processes, improves lipophilicity, as well as transport functions, including penetration through the blood-brain barrier. The presence of an electronegative fluoroaryl moiety leads to increased photoluminescence efficiency, minimization of self-quenching, and a decrease in the difference in HOMO/LUMO energy levels, which, in turn, is of key importance in the design of advanced photoactive materials. In addition, the inclusion of organofluorine fragments into the structure of organic molecules can be used to tune their properties due to the spatial and electronic effects of organofluorine substituents in the structure of the target compound. Today, the use of fluoroaryl synthons is actively used in the development of promising drugs (antibiotics, anti-inflammatory, antihypertensive, anticancer and antifungal drugs), effective plant protection products, modern materials for molecular electronics, especially in field-effect transistors (FET) and organic light-emitting diodes (OLED), photocells organic thin film transistors (OTFT), radio frequency identification (RF-ID) sensors, etc.

To create new polyfluoroaryl-substituted azaheterocyclic compounds, a strategy of direct, non-C–H/C–Li transition metal-catalyzed combinations of azaheterocyclic substrates (azines, azine-N-oxides, and non-aromatic substrates) with pentafluorophenyllithium, as well as accompanying structural transformations, was developed.

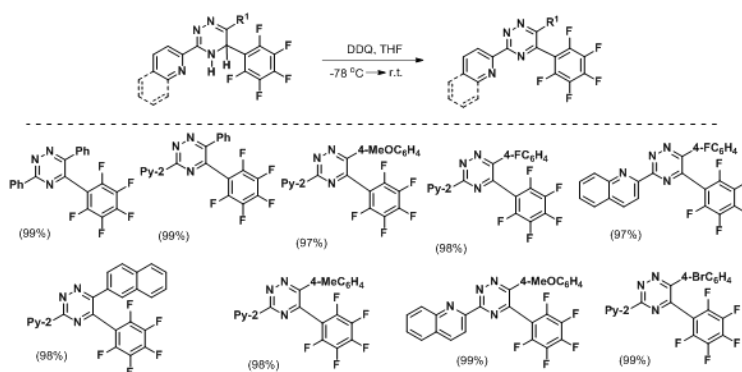
The S_N^H reaction methodology was successfully applied to the direct functionalization of azaheterocyclic substrates based on 1,2,4 - triazines 1 under the action of pentafluorophenyllithium as a nucleophilic reagent obtained from pentafluorobenzene and *n*-BuLi [12, 13]. It is worth noting that the lithium derivative is a relatively stable compound due to the electron-

withdrawing nature of the fluorine atoms in the aromatic ring (Scheme 8). Synthetic studies have shown that at the first stage, stable dihydro compounds, σ^H -adducts, are formed in yields of 55-87%.



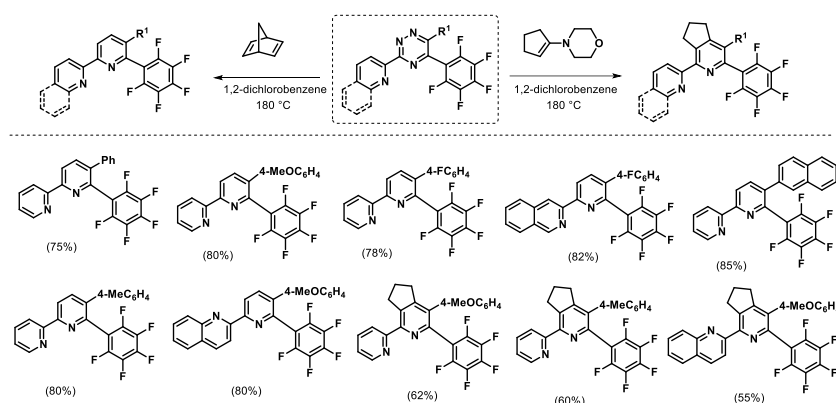
Scheme 8 – Addition of pentafluorophenyllithium to 1,2,4-triazines in the synthesis of polyfluoroarylated azaheterocyclic systems

To obtain the corresponding S_N^H products, intermediates were subjected to oxidative aromatization using various quinone-based oxidizing agents. The best results (97-99% yield) were achieved using DDQ (Scheme 9). Thus, the capabilities of the methodology of oxidative nucleophilic substitution of hydrogen (S_N^H) in the design of polyfluoroarylated azaheterocyclic systems have been demonstrated, which in turn deserve both independent attention for the creation of promising materials based on them, and as objects for further functionalization.



Scheme 9 – Oxidation of pentafluorophenyl-substituted dihydro-1,2,4-triazines in the synthesis of polyfluoroarylated azaheterocyclic systems

The next step towards the target polyfluoroarylated 2,2'-bipyridines was the use of the aza-Diels-Alder reaction for the synthesized functionally substituted 1,2,4-triazines using 2,5-norbornadiene while boiling the reaction mass in 1,2-dichlorobenzene (Scheme 10). As a result, a series of 2,2'-bipyridine ligands were obtained in 75-85% yields. Using 1-morpholinocyclopentene as a dienophile, cyclopenta[c]pyridines were obtained by boiling the reaction mass in 1,2-dichlorobenzene in yields of 55-62%. It was also found that pentafluorophenyl-substituted triazines and their 2,2'-bipyridine analogues could also be prepared beginning from 1,2,4-triazine-4-oxides.

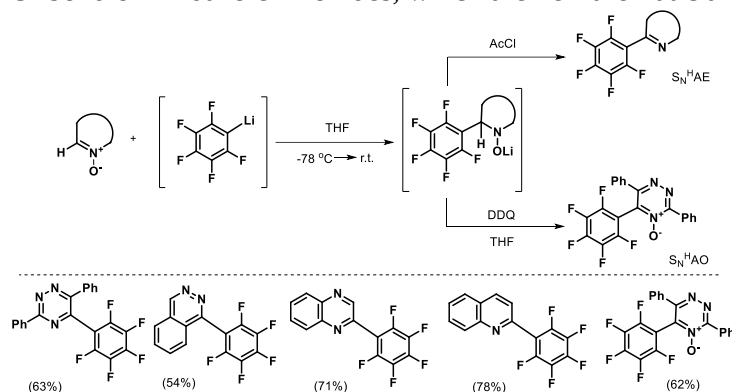


Scheme 10 – Synthesis of polyfluoroarylated 2,2'-bipyridines and their structural analogues

In the case of C-H functionalization of mono-, di- and triazine-N-oxides, the lithium derivative at the first stage adds to the $C=N^+-O^-$ bond of azine-N-oxides with the formation of σ^H -adducts, which can then be converted into various pentafluoroarylation products depending on the conditions used in the aromatization step (Scheme 11) [14]. It was found that pentafluorophenylazines were formed in 54-78% yield as a result of elimination aromatization. The C-C coupling conditions were also optimized using various deoxygenating agents such as $AcCl$, Ac_2O and TFFA. The highest triazine yield (65%) was achieved when the reaction mixture was treated with $AcCl$ as a deoxygenating reagent. In addition, to obtain C-C combination products of azine-N-oxides while preserving the N^+-O^- group, the patterns of oxidative aromatization were studied. Pentafluorophenyl-substituted 1,2,4-triazine-1-oxide was found to be the only product of the reaction of 3,6-diphenyl-1,2,4-triazine-4-oxide with lithium derivative in the presence of DDQ.

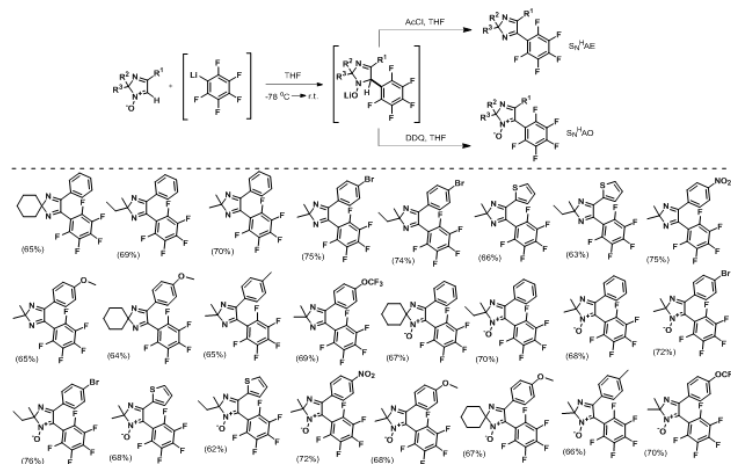
New pentafluoroaryl-substituted 2*H*-imidazole derivatives were synthesized as a result of C-H/C-Li couplings of 2*H*-imidazol-1-oxides with pentafluorophenyllithium obtained in situ from pentafluorobenzene (Scheme 12)

[15]. According to modern concepts of nucleophilic hydrogen substitution reactions (S_N^H), at the first stage pentafluorophenyllithium attacks the $HC=N^+-O^-$ bond of imidazole-N-oxides, which are non-aromatic azahe



Scheme 11— C–H/C–Li Coupling of azine-N-oxides with pentafluorophenyllithium

terocycles containing a carbon center active for nucleophilic C–H functionalization C(5), with the formation of unstable σH -adducts, which could be converted into the corresponding S_N^H -products of two types - compounds formed either according to the “Addition-Elimination” (SN^HAE) scheme or according to the “Addition-Oxidation” scheme (SN^HAO). Thus, in the presence of a deoxygenating agent in the reaction mixture, the conversion of intermediates into pentafluorophenyl-modified SN^HAE products in yields of 64-75%; in the presence of an external oxidant, the transformation proceeds according to the SN^HAO scheme to obtain products containing an N-oxide group in yields of 62-76%.



Scheme 12 - Synthesis of 2H-imiazol-1-oxides with pentafluorophenyllithium according to the Addition-Hydrolysis (S_N^HAE) or Addition-Oxidation (S_N^HAO) scheme

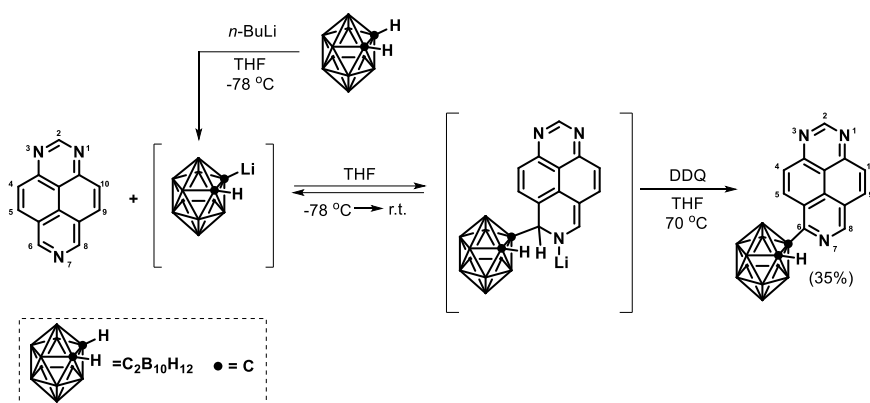
Dicarba-*closo*-dodecaboranes (carboranes) belong to organoboron polyhedral *closo* clusters, which can be considered as non-classical three-dimensional aromatic compounds [16]. The regular icosahedral structure of carboranes is formed by 12 node atoms (10 boron atoms and two carbon atoms), which are equidistant from the center and carry 26 electrons involved in the formation of bonds between the vertices. Due to the unique structural and physicochemical properties of carboranes, including their thermal and chemical stability, these organoboron compounds are of great importance for the development of materials for visualizing malignant tumors, agents for boron neutron capture therapy (BNCT), ligands of biomolecular receptors, immunostimulants, catalysts, luminescent materials, supramolecular structures. In addition, organoboron derivatives containing both hydrophilic (heterocyclic) and lipophilic (carborane) fragments play a key role in the delivery of BNCT agents to tumor cells and their accumulation in concentrations sufficient for the treatment of malignant neoplasms.

To obtain promising azaheterocyclic assemblies containing an organoboron functional block, coupling of azaheterocyclic substrates with carboranyl lithium not catalyzed by C–H/C–Li transition metals are currently considered as an effective strategy. The synthetic availability of lithium carboranes is due to the fact that dicarba-*closo*-dodecaboranes exhibit C–H acidic properties and, under the action of bases, form mono- and dilithium derivatives, which are highly active nucleophilic synthons for the construction of new functionally substituted organoboron assemblies.

Among the many compounds formed by azinyl functional blocks, molecular systems based on azapyrene are of particular interest in the series of fused polycyclic heteroarenes. The increased interest in compounds of this class is due to the fact that the inclusion of nitrogen atoms in the structure of pyrene and its analogues affects the electronic characteristics of molecular systems, making it possible to obtain organic semiconductors, redox-active compounds and key building blocks of molecular devices, as well as physiologically active substances that exhibit activity as DNA intercalators and antitumor agents.

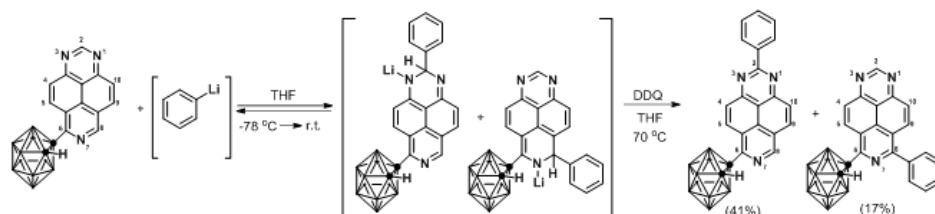
To synthesize the target functionally substituted derivatives of 1,3,7-triazapyrene, we used the methodology of direct C–H functionalization of azaheterocyclic substrate under the influence of carboranyl lithium, formed in situ from o-carborane and *n*-BuLi (Scheme 13) [17]. This transformation is realized in two stages. At the first stage, the nucleophilic reagent adds to the azomethine (–CH=N–) bond to form the anionic σ^H -adduct. Subsequent rearomatization of intermediate 63 leads to the formation of a stable S_N^H product. It is worth noting that rearomatization of the triazapyrene fragment

requires an external oxidizing agent, so this process can be classified as nucleophilic addition-oxidation (S_N^H AO) hydrogen substitution.



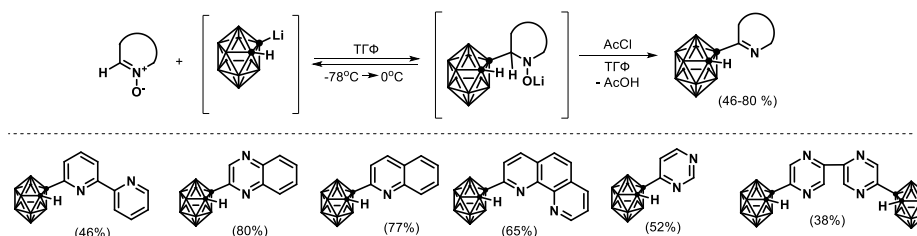
Scheme 14 - Synthesis of carboranyl-substituted derivative of 1,3,7-triazapyrene

Carboranyl-substituted triazapyrene is a C(6)-monosubstituted derivative, the structure of which contains two azomethine fragments with electrophilic centers C(2) and C(8) of the azapyrene ring, which are available for further nucleophilic functionalization as a result of oxidative S_N^H transformations. Substituted isomeric triazapyrene carborane molecules are known to have valuable photophysical properties due to the diversity of both electronic and spatial interactions between the triazapyrene ring and the introduced functional blocks. To synthesize disubstituted derivatives, further modification of mono derivative was carried out using the S_N^H reaction with phenyllithium (Scheme 15). While carboranyl lithium reacts selectively at the C(6) position of 1,3,7-triazapyrene, the coupling of mono derivative with phenyllithium occurs at both the C(2) and C(8) positions. As a result, two regioisomers (2-phenyl-1,3,7-triazapyrenylcarborane and 8-phenyl-1,3,7-triazapyrenylcarborane) were obtained in yields of 41% and 17%, respectively.



Scheme 15 – Synthesis of carboranyl-substituted derivative of 1,3,7-triazapyrene

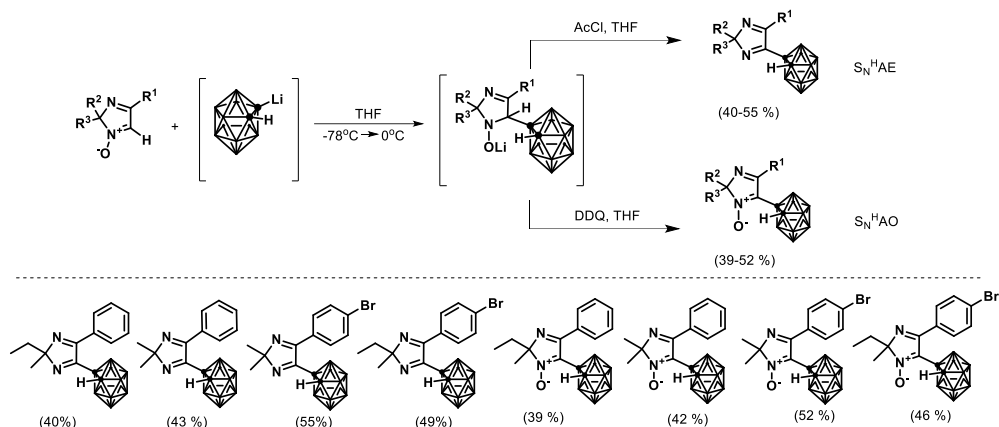
To obtain carboranyl-substituted azaheterocyclic compounds based on other azines, the C(sp²)-H functionalization methodology of azine-N-oxides was used as the main synthetic approach. Thus, it was found that N-oxides of mono- and diazines reacted with carboranyl lithium through the mechanism of nucleophilic hydrogen substitution, which was realized according to the “Addition-Hydrogen Ejection” (S_N^HAE) scheme with the formation of the corresponding azinyl-substituted *o*-carboranes (Scheme 16) [18]. In this case, at the first stage, the nucleophilic reagent is added to the HC=N⁺-O⁻ bond of azine-N-oxides to obtain the corresponding dihydro compounds - anionic σ^H-adducts. At the second stage, deoxygenative aromatization of intermediates occurs under by the action of acylating agents to form products in 46-80% yields. In the case of pyrazin-N-oxide, the symmetric dimeric compound 5,5'-bis(1,2-dicarba-closo-dodecaboran-1-yl)-2,2'-bipyrazine is formed in 38% yield.



Scheme 16 - Synthesis of carboranyl-substituted azinyl derivatives

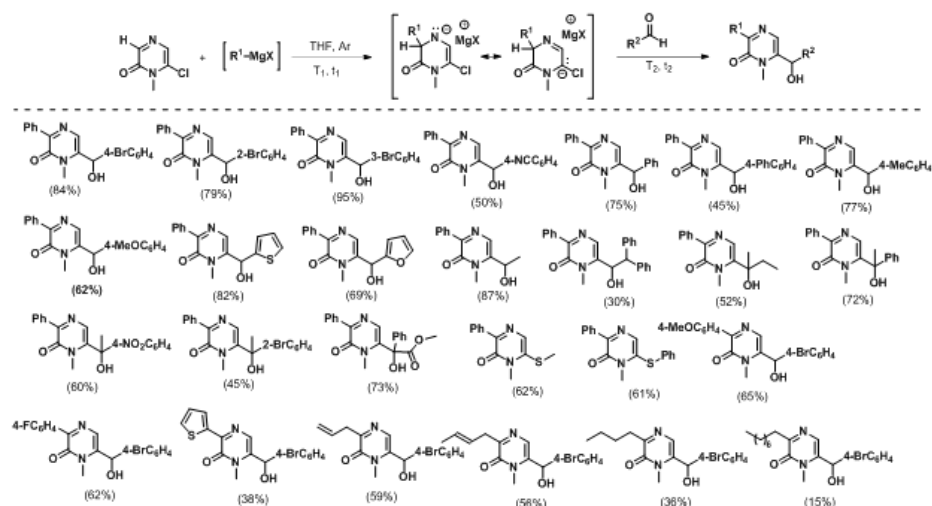
Non-catalyzed by transition metal catalyzed C-H/C-Li couplings are widely used in the chemistry of π-deficient (hetero)aromatic systems as a convenient and efficient synthetic approach. These transformations have been successfully applied to the synthesis of various mono-, di- and triazinyl-modified carboranes via direct C-H/C-Li coupling of non-aromatic 2*H*-imidazole-1-oxides with carboranyl lithium.

Cross-coupling reactions of 2*H*-imidazole-1-oxides with carboranyl-lithium lead to carboranyl-substituted imidazoles, their structures are determined by the implemented mechanism of S_N^H transformations: “Addition-Elimination” (S_N^HAE) or “Addition – Oxidation” (S_N^HAO), respectively (Scheme 17) [19]. In accordance with modern concepts of S_N^H transformations, the first stage of both transformations, S_N^HAE and S_N^HAO, includes the reversible formation of unstable anionic σ^H-adducts as a result of the nucleophilic attack of carbonyllithium on the CH=N⁺-O⁻ bond of 2*H*-imidazole-1-oxides. The second stage of the process can be implemented in both elimination and oxidative variants to obtain the corresponding carboranylated 2*H*-imidazoles.



Scheme 17— C–H/C–Li Coupling of 2*H*-imidazole-1-oxides with carboranyl lithium

To obtain new functionally substituted pyrazin-2(1*H*)-one derivatives, an original synthetic strategy for combinations of 1-methyl-6-chloropyrazin-2(1*H*)-one with organomagnesium compounds not catalyzed by C–H/C–MgX transition metals was developed [20]. This approach is based on double functionalization of N-protected pyrazin-2(1*H*)-ones, implemented by the telenucleophilic hydrogen substitution (S_N^{tele}) mechanism, including interaction with nucleophilic reagents and subsequent interaction with electrophiles (Scheme 18).

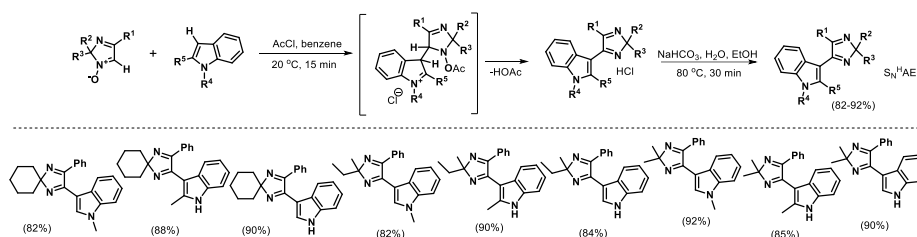


Scheme 18 – Reactions of telenucleophilic hydrogen substitution in 1-methyl-6-chloropyrazin-2(1*H*)-one to obtain new 3,6-disubstituted-1-methylpyrazin-2(1*H*)-ones.

According to the proposed reaction mechanism, in the first stage, the organomagnesium compound reacts with the pyrazinone substrate to form the anionic σ^H -adduct, which then reacts with various electrophiles to obtain the target 3,6-disubstituted-1-methylpyrazine-2(1*H*)-ones.

Reactions of C–H/C–H non-transition metal-catalyzed combinations of non-aromatic substrates with nucleophilic reagents, proceeding according to the nucleophilic hydrogen substitution (S_N^H) scheme, were used to synthesize new 2*H*-imidazoles derivatives functionalized with fragments of π -excess aromatic compounds.

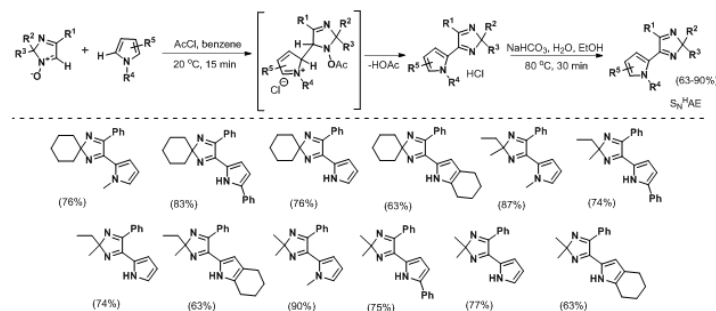
To synthesize new functionally substituted 2*H*-imidazole derivatives functionalized with fragments of π -excess azaheterocyclic compounds, methods for C(sp²)–H functionalization in non-aromatic azaheterocyclic substrates (2*H*-imidazole-1-oxides) using indoles, pyrroles and their functional derivatives were developed [21]. In particular, by the reaction of nucleophilic substitution of hydrogen (S_N^H) in cyclic aldonitrones under the action of indoles, the products of C–H/C–H coupling uncatalyzed by transition metals were obtained in 82–92% yields under mild conditions (Scheme 35). Thus, it was found that the nucleophilic attack of indoles on the unsubstituted carbon C(5) of imidazole 1-oxide occurred in the presence of acetyl chloride as a reagent activating the electrophilic substrate and is a two-stage process. At the first stage, nucleophilic indoles are added to the activated nitrones with the formation of unstable σ^H -adducts. The elimination of acetic acid from intermediate at the second stage leads to the S_N^H products in the form of hydrochlorides. Their precipitation from reaction solutions shifts the dynamic equilibrium towards the direct reaction, which provides good yields of indolyl-substituted imidazoles. Subsequent hydrolysis of salts under the action of NaHCO₃ in aqueous ethanol leads to the target indolyl-substituted imidazoles in almost quantitative yields.



Scheme 19 – Non-transition metal catalyzed C–H/C–H coupling of 2*H*-imidazole-1-oxides with indoles

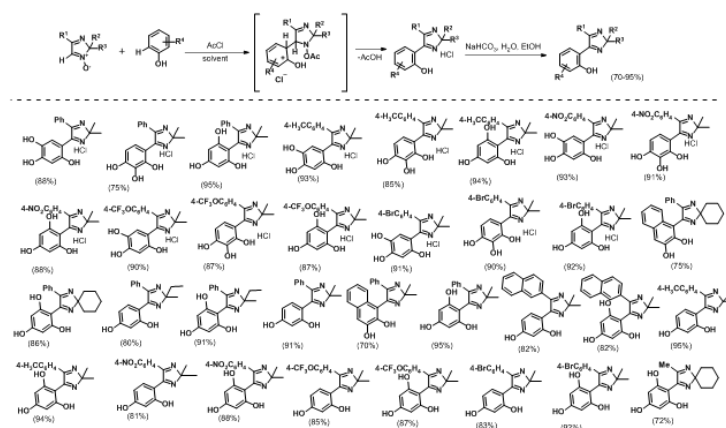
The possibilities of nucleophilic hydrogen substitution reactions according to the “Addition-Elimination” (S_N^H AE) scheme in cyclic aldonitrones were demonstrated using pyrrole derivatives of various structures as C-nucleophilic reagents under similar conditions (Scheme 20) [22]. In this case,

the products of C–C couplings were isolated in the form of stable hydrochlorides, which were quantitatively converted into the corresponding free forms 99 upon interaction with an aqueous-ethanol solution of NaHCO₃.



Scheme 20 – Non-transition metal C–H/C–H coupling of 2*H*-imidazole-1-oxides with pyrroles

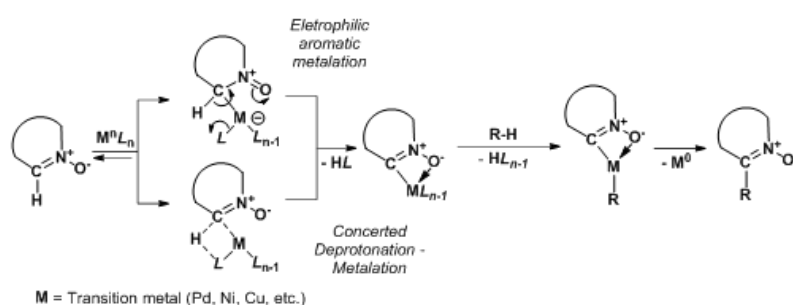
New azaheterocyclic compounds containing phenolic functional blocks were synthesized using direct uncatalyzed by transition metals C–H/C–H coupling reactions of 2*H*-imidazole-1-oxides with phenols (Scheme 21) [23]. In this case, reactions of nucleophilic hydrogen substitution in non-aromatic cyclic aldonitrones were realized according to the “Addition–Elimination” (SNHAE) scheme through the stage of formation of σ H-adducts with the formation of new phenol derivatives in the form of hydrochloride salts, which in some cases could be converted into the corresponding bases. To obtain the target phenolic derivatives of imidazoles in free form, NaHCO₃ (5% solution in water) was used as a mild base, preventing the formation of the corresponding sodium phenolates. Thus, a series of new phenolyl-substituted azaheterocyclic derivatives with yields of 70-95% were synthesized for the first time.



Scheme 21—Non-transition metal catalyzed C–H/C–H couplings of 2*H*-imidazole-1-oxides with phenols

Transition metal-catalyzed cross-dehydrogenative coupling reactions of non-aromatic azaheterocyclic systems

Cross-dehydrogenative couplings (CDC) reactions catalyzed by transition metals are a convenient synthetic tool in the targeted synthesis of bi- and polyfunctional organic compounds by modifying the free C–H bond of the starting organic substrate. Reactions of this type made it possible, within the framework of the dissertation work, to obtain a number of previously unknown functionally substituted azaheterocyclic systems of non-aromatic nature by constructing new C–C and C–N bonds (Scheme 22).



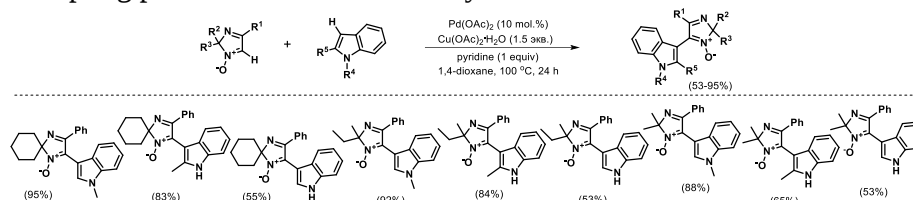
Scheme 22 – General scheme of metal-catalyzed reactions of cross-dehydrogenative combinations involving non-aromatic azaheterocyclic systems (using the example of functionalization of azaheterocyclic N-oxides)

According to generally accepted concepts, the key stage of cross-dehydrogenative combinations is the formation of an organometallic intermediate as a result of the interaction of the initial C–H substrate with a catalytic agent based on the salt form of the transition metal. The relative stability of the intermediate determines the possibility of implementing the entire functionalization process, and two possible mechanisms for generating the intermediate product are distinguished: electrophilic aromatic metalation and synchronous deprotonation - metalation. Subsequent interaction of the intermediate with a second participant in the reaction, in particular a nucleophilic reagent, leads to the formation of the target product, which is accompanied by the release of the transition metal in a reduced form.

C–H/C–H coupling reactions proceeding according to the scheme of cross-dehydrogenative transformations catalyzed by transition metals were used to synthesize new azaheterocyclic systems based on 2H-imidazole, functionalized with fragments of pyrroles, indoles, thiophenes and their derivatives.

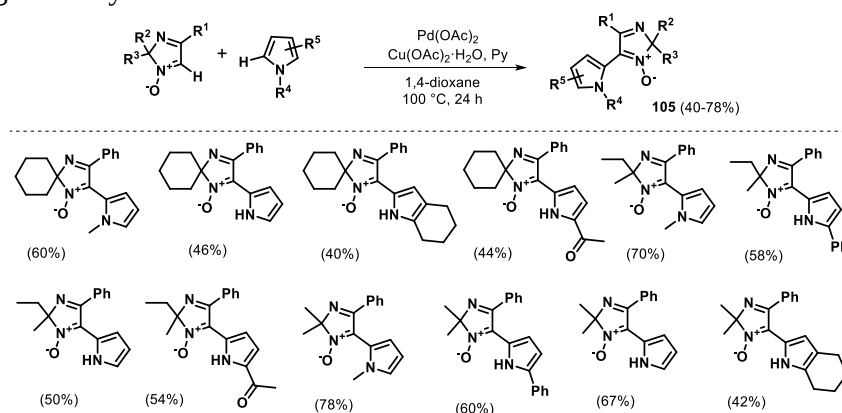
It was found that cyclic nitrones containing a hydrogen atom in the α -position to the N^+-O^- group of the azomethine fragment, which can be considered as non-aromatic analogs of azine N-oxides, enter into palladium-

catalyzed oxidative C–C coupling reactions with various indoles (Scheme 39) [24]. The reactions were carried out in 1,4-dioxane using pyridine as a base and a ligand stabilizing the organometallic intermediate, palladium(II) acetate as a catalyst and copper(II) acetate as an oxidizing agent. As a result, the C–C coupling products were obtained in yields of 53-95%.



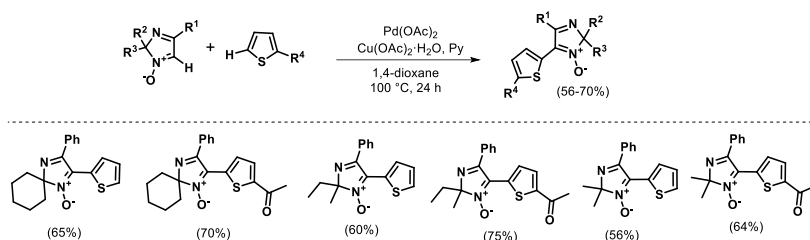
Scheme 23 – Palladium-catalyzed oxidative couplings of 2*H*-imidazole-1-oxides with indoles

To obtain new C(5)-modified 2*H*-imidazole derivatives with a pyrrole moiety, Pd(II)-catalyzed C–H/C–H couplings of cyclic nitrones with various π -excess heterocycles, namely pyrroles, were carried out (Scheme 24) and thiophenes 106 a,b (Scheme 41), containing both electron-donating and acceptor substituents [25]. The oxidative C–C coupling reactions used allowed to synthesize a number of previously unknown biheterocyclic assemblies containing an N-oxide group in the structure of the imidazole fragment in yields of 40-78%.



Scheme 24 — Palladium-catalyzed oxidative couplings of 2*H*-imidazole-1-oxides with pyrroles

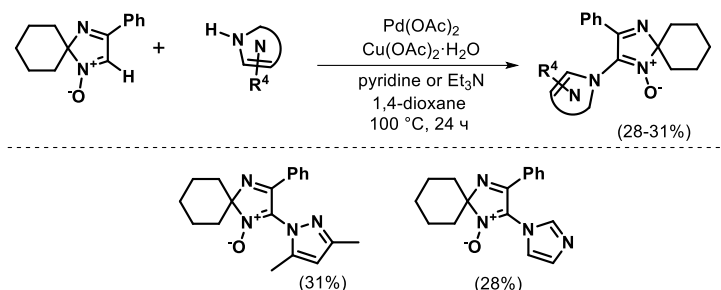
Reactions with thiophenes were carried out under similar conditions to those used for couplings of 2*H*-imidazole-1-oxides with indoles. For the reaction of 2*H*-imidazole-1-oxides with thiophenes. As a result, it was shown that the maximum yield of product was achieved when the reaction is carried out for 24 *h*, when the reagents were taken in the following proportions: 2*H*-imidazole-1-oxide (1.0 *mmol*), thiophene (2.0 *mmol*), palladium acetate (0.1 *mmol*), copper acetate (1.5 *mmol*).



Scheme 25 – Palladium(II)-catalyzed oxidative couplings of 2*H*-imidazole-1-oxides with thiophenes

Metal-catalyzed cross-dehydrogenative C–H/N–H coupling reactions have been used to synthesize novel 2*H*-imidazole-based azaheterocyclic molecular systems functionalized with azole moieties. As a result of these transformations, new biheterocyclic derivatives were obtained, which are mainly of interest as potential bioactive molecules.

The formation of a previously unknown product of C–N coupling was discovered in the reaction of 2*H*-imidazole-1-oxide with 1*H*-imidazoles under the conditions of Pd-catalyzed oxidative C–H/C–H coupling of aldonitrones with five-membered NH-containing heterocycles: 10 *mol.*% Pd(OAc)₂, 1.5 equiv Cu(OAc)₂·H₂O, 1.5 equiv base/stabilizing ligand (pyridine or NEt₃); boiling in 1,4-dioxane for 24 *h* (Scheme 26) [26]. It was found that in the case of imidazole, the use of pyridine as an auxiliary reagent is most suitable, while for the 3,5-dimethylpyrazole coupling, higher yields are achieved when NEt₃ is used.

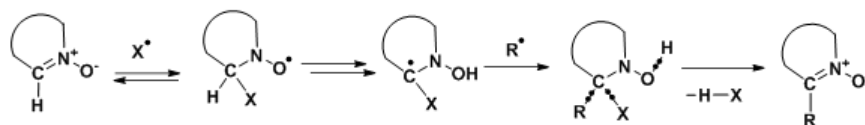


Scheme 26 – Palladium-catalyzed cross-dehydrogenation C–N couplings of aldonitrones with 1*H*-imidazoles

Radical-induced C–H/C–N reactions of cross-dehydrogenative couplings of non-aromatic azaheterocyclic systems based on 2*H*-imidazole-1-oxide

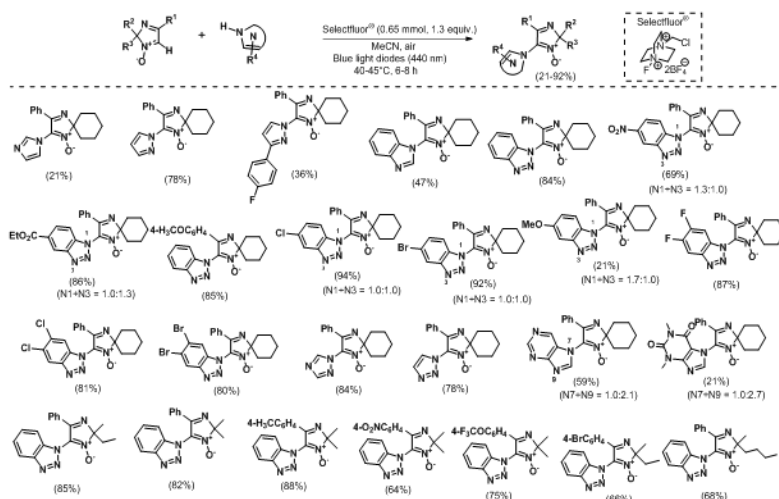
Cross-dehydrogenative couplings (CDC) reactions, in which radical initiators play a key role, currently deserve special attention as convenient and effective methods for the preparation of bi- and polyfunctional organic

compounds. In this work, reactions of this type were used to obtain a number of previously unknown functionally substituted azaheterocyclic systems of non-aromatic nature by constructing new C-N bonds (Scheme 27). According to generally accepted ideas, this type of cross-dehydrogenative combinations involves the activation of the C-H bond under the action of the radical particle $X^\bullet$, which acts as the initiator of the process. The activated radical heterocyclic substrate further interacts with the coupling partner, resulting in the formation of an adduct, the elimination of the HX molecule from which leads to the desired functionally substituted product.



Scheme 27 – General scheme of radical-induced reactions of cross-dehydrogenative combinations involving non-aromatic azaheterocyclic systems (in a simplified form using the example of functionalization of azaheterocyclic N-oxides)

In the course of the study, the possibilities of the Selectfluor®-induced C(sp²)-H azolation reaction of cyclic nitrones under visible light irradiation conditions were studied [27]. Thus, combinations of cyclic aldonitrones with various NH-azoles/azoloazines were carried out. As a result, bifunctional products containing a new C-N bond were obtained in yields of up to 94% (Scheme 28).



Scheme 28 – Radical-induced cross-dehydrogenative C-N couplings of aldonitrones with azoles

In summary, original synthetic approaches have been proposed and implemented, combined with a strategy of direct C(sp²)-H functionalization

of azaheterocyclic substrates of aromatic and non-aromatic nature, as well as accompanying structural transformations for the creation of promising organic compounds containing various functional blocks in their structure (calixarenes, polyfluoroarenes, carboranes, polyphenols, etc.). This chapter presents the main results of synthetic studies, studies of the structural, physicochemical and other properties of the obtained compounds, as well as information about the practical value of the developed approaches and the possibilities of practical use of the obtained compounds.

The research was supported by the Russian Science Foundation; Project No. 23-63-10011, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10077/>.

**C-H Ֆոտոկլիցիտիկ ՌԱԶՄԱՎԱՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԵՂԱՔԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ԳՈՐԾՆԱԿԱՆ ՆՇԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՏԵՂԾՄԱՆ
ՀԱՄԱՐ**

**Մ.Վ. ՎԱՐԱՔՍԻՆ, Տ.Դ. ՄՈՍԵՆՎ, Ա.Ա. ԱԿՈՒԼՈՎ, Ե.Ա. ՆԻԿԻՖՈՐՈՎ, Ի.Ա. ԼԱՎՐԻՆՉԵՆԿՈ,
Վ.Ն. ԶԱՐՈՒՇԻՆ, Օ.Ն. ԶՈՒՊԱՆԻՆ**

Ակնարկը նվիրված է արդի օրգանական քիմիայի զարգացման կարևորագույն ուղղություններից մեկին՝ մոլեկուլային համակարգերի նպատակաուղղված նախագծմանը և ստեղծմանը: Նմանատիպ համակարգերը անհրաժեշտ են ազահետերոցիկլային միացությունների հիման վրա նոր դեղերի, ինչպես նաև մոլեկուլային էլեկտրոնիկայում կիրառվող «խելացի» նյութերի ստեղծման համար: C-H ֆոտոկլիցիտիկ ռազմադրման եղանակը, որը որպես սինթեզի ինքնուրույն ուղղություն առաջարկվել և մշակվել է Ուրալյան դպրոցի քիմիկոսների կողմից, հնարավորություն է ընձեռում խուսափելու հալոգենների կամ այլ ֆոտոկլիցիտիկ խմբերի ներմուծումից ռեակցիաների նախնական փուլերում, որի շնորհիվ իրականացվում է ջրածնի ատոմի անմիջական նուկլեոֆիլ տեղակալում ($\text{S}_\text{N}^\text{H}$): Ներկայացված աշխատանքը նվիրված է ազահետերոցիկլային համակարգերի $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ ուղիղ ֆոտոկլիցիտիկ ռազմադրման նպատակաուղղված հետազոտությանը, որի շնորհիվ հնարավոր է ստանալ տարբեր՝ այլ եղանակներով անհասանելի արոմատիկ և ոչ արոմատիկ բնույթի հեռանկարային օրգանական և հիբրիդային նյութեր:

СТРАТЕГИЯ C-H ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПРИ СОЗДАНИИ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. В. ВАРАКСИН^{1,2}, Т. Д. МОСЕЕВ¹, А. А. АКУЛОВ¹, Е. А. НИКИФОРОВ¹,
И. А. ЛАВРИНЧЕНКО¹, В. Н. ЧАРУШИН^{1,2}, О. Н. ЧУПАХИН^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

²Институт органического синтеза УрО РАН, 620108, Россия,

г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Обзор посвящен важнейшему направлению развития современной органической химии – целенаправленному проектированию молекулярных систем, которые необходимы для создания на их основе эффективных лекарств, а также «умных» материалов для молекулярной электроники на базе азагетероциклических соединений. Среди известных синтетических подходов методология прямой C–H-функционализации является одной из наиболее прогрессивных. Концепция реакций нуклеофильного замещения водорода была впервые предложена и развита как самостоятельное научное направление в работах уральской школы химиков-синтетиков. Использование методов и подходов функционализации C–H, в частности, реакций нуклеофильного водородного замещения (S_N^H), позволяет избежать введения галогенов или других вспомогательных групп в азагетероциклические субстраты на предварительных стадиях. Настоящая работа посвящена систематическому исследованию возможностей стратегии прямой функционализации $C(sp^2)$ –H как эффективного синтетического инструмента направленного конструирования азагетероциклических систем ароматической и неароматической природы для получения перспективных органических и гибридных материалов на их основе.

REFERENCES

- [1] Zlotin S.G., Egorov K.S., Ananikov V.P., Akulov A.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - The green chemistry paradigm in modern organic synthesis // Russ. Chem. Rev., 2023, v. 92, №12. RCR5104. <https://doi.org/10.59761/RCR5104>.
- [2] Akulov A.A., Varaksin M.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - $C(sp^2)$ –H functionalization of aldimines and related compounds: advances and prospects // Russ. Chem. Rev., 2021, v. 90, № 3, pp. 374–394. <https://doi.org/10.1070/RCR4978>.
- [3] Akulov A.A., Varaksin M.V., Mampuy P., Charushin V.N., Chupakhin O.N., Maes B.U.W. - $C(sp^2)$ –H functionalization in non-aromatic azomethine-based heterocycles // Org. Biomol. Chem., 2021, v. 19, № 2, pp. 297–312. <https://www.doi.org/10.1039/d0ob01580f>.
- [4] Mukherjee A., Kopchuk D.S., Kovalev I.S., Santra S., Varaksin M.V., Zyryanov G.V., Majee A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - Direct C–H Functionalization of Calix[n](het)arenes (n=4, 6): A Brief Update // Chemistry Select., 2022, v. 7, № 12. <https://www.doi.org/10.1002/slct.202103017>.
- [5] Varaksin M.V., Utepova I.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - Synthesis of new meso-substituted heterocyclic calix[4]arenes via SN^H approach // Macrocyclic Chem., 2013, v. 6, № 4, pp. 308–314. <https://www.doi.org/10.6060/mhcl31268c>.
- [6] Moseev T.D., Lavrinchenko I.A., Varaksin M.V., Pobedinskaya D.Y., Demidov O.P., Borovlev I.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - Meso-functionalization of calix[4]arene with 1,3,7-

- triazapyrene in the design of novel fluorophores with the dual target detection of Al³⁺ and Fe³⁺ cations // *RSC Adv.*, 2021, v. 11, № 11, pp. 6407-6414.
<https://www.doi.org/10.1039/d0ra10605d>.
- [7] Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Khlamkin K.A., Utepova I.A. - Methodology of C(sp²)—H functionalization in mono and diazine N-oxides in the synthesis of heterocyclic mesosubstituted calixarenes // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2015, v. 64, № 5, pp. 1093-1096.
<https://doi.org/10.1007/s11172-015-0984-5>.
- [8] Lavrinchenko I.A., Moseev T.D., Varaksin M.V., Zyryanov G.V., Taniya O.S., Tsmokalyuk A.N., Demidov O.P., Borovlev I.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - A BF₃-mediated C-H/C-Li coupling of 1,3,7-triazapyrene with 2-thienyllithium in the design of push-pull fluorophores and chemosensors for nitroaromatics // *New J. Chem.*, 2022, v. 46, № 11, pp. 5121-5128.
<https://www.doi.org/10.1039/d1nj05216k>
- [9] Varaksin M.V., Utepova I.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - Direct nucleophilic C-H functionalization of azines and their N-oxides by lithium derivatives of aldonitrone // *Tetrahedron*, 2015, v. 71, № 38, pp. 7077-7082.
<https://www.doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.061>
- [10] Varaksin M.V., Utepova I.A., Chupakhin O.N. / Direct C–C coupling of cyclic aldonitrone with 1,2,4-triazines using SNH reactions // *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2012, v. 48, № 8, c. 1213-1219. <http://hgs.osi.lv/index.php/hgs/article/view/1015>
- [11] Moseev T.D., Varaksin M.V., Gorlov D.A., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - Recent advances in the functionalization of polyfluoro(aza)aromatics via C-C coupling strategies // *Org. Biomol. Chem.*, 2021, v. 19, № 20, pp. 4429-4459.
<https://www.doi.org/10.1039/d1ob00472g>
- [12] Moseev T.D., Nikiforov T.D., Varaksin M.V., Starnovskaya E.S., Savchuk M.I., Nikonov I.L., Kopchuk D.S., Zyryanov G.V., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - Novel pentafluorophenyl- and alkoxyphenyl-appended 2,2'-bipyridine push-pull fluorophores: A convenient synthesis and photophysical studies // *Synthesis*, 2021, v. 53, № 19, pp. 3597-3607.
<https://www.doi.org/10.1055/a-1500-1343>
- [13] Moseev T.D., Varaksin M.V., Gorlov D.A., Nikiforov E.A., Kopchuk D.S., Starnovskaya E.S., Khasanov A.F., Zyryanov G.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - Direct C-H/C-Li coupling of 1,2,4-triazines with C₆F₅Li followed by aza-Diels-Alder reaction as a pot, atom, and step economy (PASE) approach towards novel fluorinated 2,2'-bipyridine fluorophores // *J. Fluor. Chem.*, 2019, v. 224, pp. 89-99. <https://www.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.05.008>
- [14] Varaksin M.V., Moseev T.D., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - Direct C-Li/C-H coupling of pentafluorophenyl lithium with azines - An atom- and step-economical strategy for the synthesis of polyfluoroaryl azaaromatics // *J. Organomet. Chem.*, 2018, v. 867, pp. 278-283.
<https://www.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.020>
- [15] Moseev T.D., Varaksin M.V., Gorlov D.A., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - Transition-Metal-Free C-H/C-Li Coupling of Nonaromatic 2H-Imidazole 1-Oxides with Pentafluorophenyl Lithium in the Design of Novel Fluorophores with Intramolecular Charge Transfer Effect // *J. Org. Chem.*, 2020, v. 85, № 17, pp. 11124-11133.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.joc.0c01042>
- [16] Smyshliaeva L.A., Varaksin M.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - Azaheterocyclic Derivatives of ortho-Carborane: Synthetic Strategies and Application Opportunities // *Synthesis*, 2020, v. 52, № 3, pp. 337-352. <https://www.doi.org/10.1055/s-0039-1690733>
- [17] Smyshliaeva L.A., Varaksin M.V., Fomina E.I., Medvedeva M.V., Svalova T.S., Kozitsina A.N., Demidov O.P., Borovlev I.V., Mensch C., Mampuy P., Maes B.U.W., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - 1,3,7-Triazapyrene-Based ortho-Carborane Fluorophores: Convenient Synthesis, Theoretical Studies, and Aggregation-Induced Emission Properties //

- Organometallics, 2021, v. 40, № 16, pp. 2792-2807.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00234>
- [18] Galliamova L.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Slepukhin P.A., Charushin V.N. - Heterocyclic and Open-Chain Carboranes via Transition-Metal-Free C-H Functionalization of Mono- and Diazine-N-oxides // *Organometallics*, 2015, v. 34, № 21, pp. 5285-5290.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00736>
- [19] Smyshliaeva L.A., Varaksin M.V., Slepukhin P.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - Transition metal-free oxidative and deoxygenative C-H/C-Li cross-couplings of 2H-imidazole 1-oxides with carboranyl lithium as an efficient synthetic approach to azaheterocyclic carboranes // *Beilstein, J. Org. Chem.*, 2018, v. 14, pp. 2618-2626. <https://www.doi.org/10.3762/bjoc.14.240>
- [20] Mampuy P., Moseev T.D., Varaksin M.V., De Houwer J., Vande Velde C.M.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Maes B.U.W. - Synthesis of Functionalized Pyrazin-2(1H)-ones via Tele-Nucleophilic Substitution of Hydrogen Involving Grignard Reactants and Electrophiles // *Org. Lett.*, 2019, v. 21, № 8, pp. 2699-2703.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00681>
- [21] Varaksin M.V., Utepova I.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - Palladium(II)-catalyzed oxidative C-H/C-H coupling and eliminative SNH reactions in direct functionalization of imidazole oxides with indoles // *J. Org. Chem.*, 2012, v. 77, № 20, pp. 9087-9093.
<https://www.doi.org/10.1021/jo301618b>
- [22] Varaksin M., Moseev T., Chupakhin O., Charushin V., Trofimov B. - Metal-free C-H functionalization of 2H-imidazole 1-oxides with pyrrolyl fragments in the design of novel azaheterocyclic ensembles // *Org. Biomol. Chem.*, 2017, v. 15, № 39, pp. 8280-8284.
<https://www.doi.org/10.1039/c7ob01999h>
- [23] Moseev T.D., Nikiforov E.A., Varaksin M.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - Metal-Free C-H/C-H Coupling of 2H-Imidazole 1-Oxides with Polyphenols toward Imidazole-Linked Polyphenolic Compounds // *J. Org. Chem.*, 2021, v. 86, № 19, pp. 13702-13710.
<https://www.doi.org/10.1021/acs.joc.1c01796>
- [24] Varaksin M.V., Utepova I.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N. - Palladium(II)-catalyzed oxidative C-H/C-H coupling and eliminative SNH reactions in direct functionalization of imidazole oxides with indoles // *J. Org. Chem.*, 2012, v. 77, № 20, pp. 9087-9093.
<https://www.doi.org/10.1021/jo301618b>
- [25] Akulov A.A., Varaksin M.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - Direct Functionalization of C(sp²)-H Bond in Nonaromatic Azaheterocycles: Palladium-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC) of 2H-Imidazole 1-Oxides with Pyrroles and Thiophenes // *ACS Omega*, 2019, v. 4, № 1, pp. 825-834.
<https://www.doi.org/10.1021/acsomega.8b02916>
- [26] Akulov A.A., Varaksin M.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. - The first example of palladium(II)-catalyzed oxidative C-N cross coupling of 2H-imidazole 1-oxide with azoles // *Chem. Heterocycl. Comp*, 2019, v. 55, № 8, c. 783-787. <http://doi.org/10.1007/s10593-019-02536-z>
- [27] A.A. Akulov, M.V. Varaksin, A.N. Tsmokalyuk, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin / Blue-light-promoted radical C-H azolation of cyclic nitrones enabled by Selectfluor® // *Green Chem.*, 2021, v. 23, № 5, pp. 2049-2057. <https://www.doi.org/10.1039/d1gc00175b>

**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 77, № 1, 2024 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2024.77.1-111

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОКСАЗОЛОНОВ С
АМИНОМЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ**

С. Г. МАНГАСАРЯН, Э. А. АКОПЯН, А. А. ШАХАТУНИ, В. О. ТОПУЗЯН

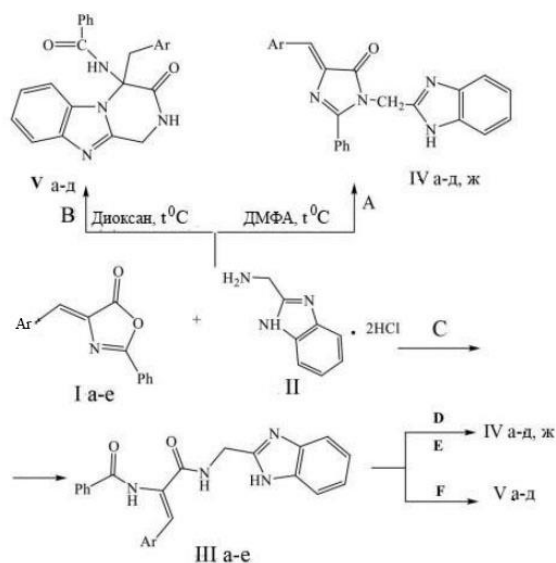
Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения,
0014, Армения, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: msir17-18@mail.ru

Поступило 09.01.2024

Осуществлен синтез амидов, 1,2,4-тризамещенных имидазол-5-онов, 3-оксобензо[4,5]имидазо-пиразинов. Изучены их физико-химические показатели и антирадикальные свойства. В ряду амидов, имидазолонов и трициклов с заместителями C_6H_5 , 4- $CH_3O-C_6H_4$, 3,4- $OCH_2O-C_6H_3$, 3- $O_2N-C_6H_4$, 4-(4- $CH_3-C_6H_4-SO_2O$)- C_6H_4 , 3- $CH_3O-4-C_6H_5COO-C_6H_3$, 3- $CH_3O-4-NO-C_6H_3$ имидазолон с заместителем 3- $CH_3O-4-NO-C_6H_3$ проявляет сравнительно высокую антирадикальную активность ~34,1%, а его соответствующий амид – 70,2 %. Изучены также УФ-спектры синтезированных соединений, определены их молярные коэффициенты поглощения при λ_{max} .

Библ. ссылок 25, табл. 2, схем.2.

Бензимидазолоновый фрагмент присутствует во многих известных препаратах, как например: омепразол, телмисатран, остемизол, рабепразол и т.д., и нашел применение в медицине и ветеринарии, [1-9]. Кроме этого, производные бензимидазола обладают различными биологическими свойствами [10-22]. Исходя из этого, нами предпринят синтез различных производных бензимидазола.



Ar = а) C₆H₅, б) 4-CH₃O-C₆H₄, в) 3,4-OCH₂O-C₆H₃, г) 3-O₂N-C₆H₄, д) 4-(4-CH₃-C₆H₄-SO₂O)-C₆H₄, е) 3-CH₃O-4-C₆H₅COO-C₆H₃, ж) 3-CH₃O-4-HO-C₆H₃.

Схема 1.

Ранее было показано, что реакция 2-фенил-4-бензилиден-5-(4*H*)-оксазолон **I** (Ar = C₆H₅) аминометилбензимидазолом (**II**) приводит к образованию соответствующего амида **III** (Ar = C₆H₅), который в различных условиях приводит к образованию имидазолон **IV** (Ar = C₆H₅) или трицикла **V** (Ar = C₆H₅) [23].

Настоящая статья посвящена изучению возможности синтеза имидазолонов **IV** и трициклов **V**, исходя из ненасыщенных оксазолонов **I** (путь А и В). Очевидно, что при этом синтез должен протекать через образование амида **III**. Для сравнительной оценки те же имидазолон **IV** и трициклы **V** были синтезированы из соответствующих амидов **III** (путь D, E и F).

Синтез имидазолонов **IV** по пути А осуществляли взаимодействием оксазолонов **I** и дигидрохлорида 2-аминометилбензимидазола (**II**) в присутствии триэтиламина в ДМФА при кипячении в течение 7 ч. При этом целевые продукты **IV а-д, ж** были получены с выходом 38,5 - 90,62%.

При этом наблюдается (ТСХ в системе гексан-этанол-толуол 1,5:1:1) также образование в малых количествах трицикла **V**. Аналогичное положение наблюдается также при кипячении раствора амида **I** в ДМФА

(путь D). При этом имидазолонны **IVa-д, ж** через 7 ч кипячения реакционной смеси были выделены с выходом 60,43 - 91,58%. Синтез тех же имидазолонов **IVa-д, ж** был осуществлен из амидов **III** реакцией с трехкратным избытком 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (ГМДС) в ДМФА (путь E). В этом случае кипячение реакционной смеси в течение 1,5 ч приводит к образованию целевых имидазолонов **IV a-д, ж** с выходом 75,88 - 96,28%. При этом на ТСХ не наблюдается образование трицикла **V**.

Синтез трицикла **V** осуществляли взаимодействием ненасыщенного оксазолонна **I** с амином **II** (путь B) в присутствии 6 эквивалентов карбоната калия в диоксане. Установлено, что кипячение реакционной смеси до 16 ч приводит к смеси состоящей из амида **III**, имидазолонна **IV** и трицикла **V** (ТСХ). При этом количество трицикла **V** преобладает, что и позволило выделить **Va-д** с выходом 18,89 - 55,22%. Синтез же трициклов **V** из амидов **III a-д** в аналогичных условиях (путь F) приводит к целевым продуктам с выходом 51,2 - 67,0%.

Отметим, что амиды **III a-e** синтезированы взаимодействием соответствующего 5-(4H)-оксазолонна **I** и небольшого избытка амина **II** в присутствии двух эквивалентов триэтиламина в этилацетате или в ДМФА при комнатной температуре в течение 24 ч (путь C). При этом установлено, что оба растворителя приводят к образованию амидов **III a-e** с хорошими выходами (69,13-99,9%). Синтез амида **III ж** осуществлен удалением О-бензоильной группы из амида **III е** 3-(диметиламино)-1-пропиламином (ДМАПА) в ацетонитриле при комнатной температуре в течение 24 часов (схема 2). [24]

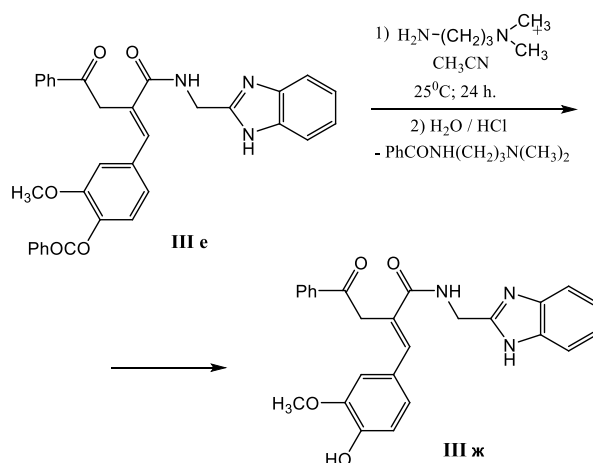


Схема 2.

В ^1H ЯМР спектрах амидов **III а-ж** синглетный сигнал винильного протона обнаруживается в интервале 7.23 - 7.52 м.д., что свидетельствует о Z-конфигурации этих веществ [25]. Тот же сигнал протона имидазолонов **IV а-д, ж** обнаруживается при 7.10-7.31 м.д., в трициклах **Vа-д** данный сигнал отсутствует. Еще одним убедительным доказательством того, что соединения находятся в Z-конфигурации, является значение константы спин-спинового взаимодействия $^3J_{\text{CH}}$ карбонильного углерода с винильным протоном. Например, в ^{13}C спектре без развязки от протонов сигнал карбонильного углерода представляет собой дублет триплетов за счет дальних взаимодействий с винильным протоном с $^3J_{\text{CH}}=4.8$ Гц и протонами CH_2 группы $^3J_{\text{CH}}=3.2$ Гц для соединения **IVд**. Общеизвестно, что значения этой константы находится в пределах 4-8 Гц для Z-конфигурации и более 10 Гц для E-конфигурации.

Исследованы также УФ-спектры синтезированных соединений в ДМФА с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ М. Полученные данные (табл. 1) показывают, что основные максимумы светопоглощения амидов **III а-ж** обнаруживаются при $\lambda = 283$ нм и $\lambda = 276$ нм. (кроме этого, во всех соединениях зафиксирован также пик при $\lambda = 261$ или 269 нм, который в некоторых соединениях, по-видимому, перекрывается более интенсивной полосой $\lambda = 276$ нм, и есть случаи, когда имеет место обратное – перекрывается полоса с $\lambda = 276$ нм, либо обнаруживается в виде плеча).

Установлено, что в ряду амидов **III а-е, ж** оптическая плотность (ОП) и коэффициент экстинкции при λ_{max} возрастают:

в) 3,4-ОСН₂О-С₆Н₃, **ж)** 3-СН₃О-4-НО-С₆Н₃, **а)** С₆Н₅, **б)** 4-СН₃О-С₆Н₄, **е)** 3-СН₃О-4-С₆Н₅СОО-С₆Н₃, **д)** 4-(4-СН₃-С₆Н₄ -SO₂О)-С₆Н₄, **г)** 3-О₂Н-С₆Н₄.

Максимумы светопоглощения имидазолонов **IVа-д, ж** при $\lambda = 282$ нм (вместо $\lambda = 283$ нм) и $\lambda = 276$ нм сохраняются, однако, в этом случае максимальное светопоглощение уменьшается в 1,5 - 2 раза. Вместе с тем появляется новый пик в более длинноволновой области спектра в интервале 376 - 410 нм, интенсивность которого выше, чем при основных пиках ($\lambda = 282$ нм и $\lambda = 276$ нм). Специфичный пик имидазолонов **IVа-д, ж** в более длинноволновой области объясняет появление цветности у этих соединений: удлиняется цепочка перехода π - π^* сопряжения. Из представленного видно, что спектр **IV ж** (3-СН₃О-4-НО-С₆Н₃) более проявлен в длинноволновой области $\lambda = 410$ нм, далее в очередности **IV в** (3,4-ОСН₂О-С₆Н₃) - $\lambda = 401$ нм, **IV б** (4-СН₃О-С₆Н₄) - $\lambda = 392$ нм, **IV г** (3-О₂Н-С₆Н₄) и **IV д** (4-(4-СН₃-С₆Н₄ -SO₂О)-С₆Н₄) - $\lambda = 378$ нм, **IV а** (С₆Н₅) - $\lambda = 376$ нм.

В ряду имидазолонов **IV а-д, ж** по длинноволновому пику оптическая плотность и коэффициент экстинкции уменьшаются:

в) 3,4-OCH₂O-C₆H₃, ж) 3-CH₃O-4-HO-C₆H₃, б) 4-CH₃O-C₆H₄, а) C₆H₅, д) 4-(4-CH₃-C₆H₄-SO₂O)-C₆H₄, г) 3-O₂N-C₆H₄

В случае трициклов **Va-д** основные пики ($\lambda = 283$ нм и $\lambda = 276$ нм) сохраняются, т.е. не наблюдаются батохромный или гипсохромный сдвиги, однако интенсивность их резко снижается: максимальное светопоглощение в сравнении с соответствующими амидами уменьшается в 2-4 раза. В ряду трициклов **V а-д**:

а) C₆H₅, б) 4-CH₃O-C₆H₄, в) 3,4-OCH₂O-C₆H₃, д) 4-(4-CH₃-C₆H₄-SO₂O)-C₆H₄, г) 3-O₂N-C₆H₄ наблюдается повышение интенсивности.

Таблица 1

УФ-спектры поглощения амидов IIIa-ж, имидазолонов IVa-д, ж и трициклов Va-д ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; растворитель ДМФА)

Аг	III		IV		V	
	λ_{max} , нм	lg ϵ	λ_{max} , нм	lg ϵ	λ_{max} , нм	lg ϵ
а	283	4,58	376,0	4,48	283,0	3,96
	276	4,57	282,0	4,29	276,0	3,97
	-	-	276,0	4,27	261,0	плечо
	-	-	260,0	4,20	-	-
б	301	4,58	392,0	4,64	283,0	4,10
	283	4,59	282,0	4,23	276,0	4,13
	276	плечо	276,0	плечо	261,0	плечо
	261	4,48	268,0	4,35	-	-
в	322	4,36	401,0	4,70	283,0	4,15
	283	4,39	282,0	4,44	276,0	4,12
	276	4,35	276,0	плечо	261,0	3,96
	260	4,28	269,0	4,59	-	-
г	282	4,71	378,0	4,42	283,0	4,21
	276	4,73	282,0	4,51	276,0	плечо
	-	-	276,0	4,49	269,0	4,29
	-	-	261,0	4,40	-	-
д	283	4,61	378,0	4,45	283,0	4,13
	276	4,61	282,0	4,39	275,0	4,18
	261	4,48	275,0	4,42	267,0	4,16
	-	-	266,0	4,42	-	-
е	283	4,59	-	-	-	-
	276	4,59	-	-	-	-
	262	4,48	-	-	-	-
ж	322	4,41	410,0	4,68	-	-
	283	4,39	276,0	плечо	-	-
	277	4,35	269,0	4,55	-	-
	260	4,30	-	-	-	-

С применением стабильного радикала – 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразила (ДФПГ·) - исследованы антирадикальные свойства синтезированных соединений. В результате восстановления ДФПГ· исследуемым соединением в метаноле снижается пурпурно-синяя окраска ДФПГ·, что позволяет по изменению оптической плотности ДФПГ· во времени определить антирадикальную активность (АРА). Согласно полученным данным по ингибированию ДФПГ·, амиды **III а-е**, имидазолы **IV а-д** и трициклы **Vа-д** проявляют слабую антирадикальную активность (АРА) (3,2 - 12,9%). Соединения же, в структуре которых присутствует фенольная или гидроксильная группа (**III ж** – 70,2% и **IV ж** – 34,1%), сравнительно более активны, при этом **IV ж** уступает по АРА контрольным соединениям – аскорбиновой кислоте и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу, а **III ж** – только аскорбиновой кислоте. Очевидно, что высокие ингибирующие свойства **III ж** и **IV ж** связаны с появлением в структурах этих соединений гидроксильной группы, что подтверждается при сравнении значений АРА данных соединений (табл.2).

Таблица 2

Значения антирадикальных свойств амидов III а-ж, имидазолов IVа-г,ж и трициклов Va-д

Соед. №	Ингибирование ДФПГ·, %	Соед. №	Ингибирование ДФПГ·, %	Соед. №	Ингибирование ДФПГ·, %
IIIа	11,3	IVа	9.18	Vа	5.05
IIIб	7.27	IVб	10.95	Vб	3.17
IIIв	7,97	IVв	9.3	Vв	3.36
IIIг	7,08	IVг	10.42	Vг	9.01
IIIд	7,63	IVд	12.9	Vд	9.35
IIIе	8,7	IVж	34.1	АК*	85.7
IIIж	70,2	-	-	ДБМФ*	68.9

*АК-аскорбиновая кислота, ДБМФ – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений зарегистрированы на спектрометре “Nicolet Avatar 330” в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C получены на приборе “Varian Mercury 300 VX” с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО/ CCl_4 (1/3), внутренний стандарт – ТМС.

УФ-спектры сняты на спектрофотометре «Cary 100 UV-Vis» (Agilent). Антирадикальная активность определена на спектрофотометре «Specord UV-VIS» (Германия).

Элементный анализ осуществлен на анализаторе Euro EA3000 CHNS-O. Масс-спектры сняты на масс-спектрометре Waters, Xevo G3 Q TOF MS ES+.

Для метода ТСХ использованы VWR TLC Aluminium Plates Silica F254; 200 μm Layer thickness пластинки в системе растворителей бензол-этанол-кислота уксусная ледяная (5:1:1). Вещества обнаружены УФ-облучением.

Температуры плавления определены на микростолике «Boetius» (Германия).

Общая методика синтеза амидов III а-е

1) Смесь 2,5 ммоль ненасыщенного 5(4Н)-оксазолон (I), 2,5 ммоль дигидрохлорида 2-аминометилбензимидазола (II), 5 ммоль (~0,7 мл) триэтиламина в 15 мл ДМФА перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 24 ч. Добавляли 80 мл подкисленной конц. HCl воды (pH=5), оставляли на 2 ч, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе. Перекристаллизовали 50%-ым этанолом.

2) Реакция с теми же реагентами, при тех же условиях была осуществлена в среде этилацетата. Однако реакционную смесь сначала фильтровали под вакуумом, далее поступали как в 1).

Общая методика синтеза амидов III ж

Смесь 5,5 ммоль амида III е и 11,0 ммоль (~1,38 мл) ДМАПА в 20 мл ацетонитрила перемешивали на магнитной мешалке при комнатной температуре в течение 24 ч. Реакционную смесь обрабатывали как описано в 1).

(Z)-N-(3-(((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)амино)-3-оксо-1-фенилпроп-1-ен-2-ил)бензамид (IIIa). Выход 94,06 %, т. пл. 142-144 °C, R_f 0,64. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=O амидн.), 3223 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 4.65 д (1H, $J=5.9$, CH_2); 7.07-7.14 м (2H, C_6H_4); 7.24 с (1H, =CH); 7.26-7.38 м (3H, C_6H_5); 7.45-7.62 м (7H, Ar); 8.07-8.13 м (2H, C_6H_5); 8.80 т (1H, $J=5.9$, NHCH_2); 10.11 с (1H, NHCO); 11.67 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м.д.: 37.5 (CH_2), 114.3 (2^*CH=), 121.2 (2^*CH=), 127.7 (2^*CH=), 127.90 (2^*CH=), 127.95 (2^*CH=), 128.0 (CH=), 128.6 (CH=), 129.2 (2^*CH=), 129.5, 131.1 (CH=), 133.3, 134.0, 137.8, 152.0, 165.5 (C=O), 166.1 (C=O). Найдено, %: C 72.53; H 5,1; N 14.03. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 72.71; H 5.09; N 14.13.

(Z)-N-(3-(((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)амино)-1-(4-метоксифенил)-3-оксопроп-1-ен-2-ил)бензамид (IIIб). Выход 83,95%, т. пл. 146-148 °C, R_f 0,63. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1663 (C=O амидн.), 3255 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 3.80 с (3H, OCH_3); 4.64 д (1H, $J=5.9$, CH_2); 6.84-6.90 м (2H,

C₆H₄-O); 7.06-7.13 м (2H, C₆H₄- N); 7.24 с (1H, =CH); 7.46-7.58 м (7H, Ar); 8.09-8.15 м (2H, C₆H₅); 8.70 т (1H, *J*=5.9, NHCH₂); 10.03 с (1H, NHCO); 11.66 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_с, м.д.: 37.6 (CH₂), 54.8 (OCH₃), 113.6 (2*CH=), 114.4 (2*CH=), 121.0 (2*CH=), 126.4 (CH=), 127.3 (CH=), 127.8 (2*CH=), 127.90 (2*CH=), 129.0 (CH=), 130.9 (2*CH=), 131.1 (CH=), 133.4, 138.24, 138.27, 152.1, 159.1, 165.7 (C=O), 166.1 (C=O). Найдено, %: С 70.53; Н 5.38; N 13.03. C₂₅H₂₂N₄O₃. Вычислено, %: С 70.41; Н 5.20; N 13.14.

(Z)-N-(3-(((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)амино)-1-(бензо[d]-[1,3]диохол-5-ил)-3-оксопроп-1-ен-2-ил)бензамид (ШВ). Выход 69,13 %, т. пл. 146-149 °C, R_f 0,68. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1638 (C=O амидн.), 3232 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (*J*, Гц): 4.64 д (2H, *J*=6.0, CH₂); 5.98 с (2H, OCH₂); 6.80 д (1H, *J*=8.1, 5-C₆H₃); 7.06-7.13 м (3H, Ar); 7.16 д (1H, *J*=1.3, 2-C₆H₃); 7.23 с (1H, =CH); 7.45-7.58 м (5H, Ar); 8.06-8.13 м (2H, C₆H₅); 8.73 т (1H, *J*=6.0, NHCH₂); 10.03 с (1H, NHCO); 11.58 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_с, м.д.: 37.7 (CH₂), 100.8 (OCH₂), 107.8 (CH=), 108.6 (CH=), 114.5 ш.с. (2*CH=), 121.0 (2*CH=), 124.7 (CH=), 127.7, 127.8 (2*CH=), 127.9 (2*CH=), 128.0, 129.1 (CH=), 131.2 (CH=), 133.4, 138.2 ш.с. (2*CH=), 147.3, 147.5, 152.1, 165.6 (C=O), 166.2 (C=O). Найдено, %: С 68.33; Н 4.91; N 12.63. C₂₅H₂₀N₄O₄. Вычислено, %: С 68.17; Н 4.58; N 12.72.

(Z)-N-(3-(((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)амино)-1-(3-нитро-фенил)-3-оксопроп-1-ен-2-ил)бензамид (ШГ). Выход 94,67%, т. пл. 205 °C, R_f 0,63. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1652 (C=O амидн.), 3320 (NH), 3384 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (*J*, Гц): 4.70 д (2H, *J*=6.0, CH₂); 7.08-7.15 м (2H, C₆H₄-N); 7.35 с (1H, =CH); 7.46-7.62 м (6H, Ar); 7.92-7.97 м (1H, 6-C₆H₄-NO₂); 8.02-8.13 м (3H, Ar); 8.47-8.49 м (1H, 2-C₆H₄-NO₂); 8.98 т (1H, *J*=6.0, NHCH₂); 10.21 с (1H, NHCO); 11.76 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_с, м.д.: 37.7 (CH₂), 114.1 ш.с. (CH=), 114.7 ш.с. (CH=), 121.0 (2*CH=), 122.3 (CH=), 123.4 (CH=), 125.9 (CH=), 127.8 (2*CH=), 127.9 (2*CH=), 129.1 (CH=), 131.3 (CH=), 131.8, 133.3, 135.1 (CH=), 136.0, 138.0 ш.с., 139.0 ш.с., 147.7, 151.8, 165.1 (C=O), 166.2 (C=O). Найдено, %: С 65,53; Н 4,7; N 15.63. C₂₄H₁₉N₅O₄. Вычислено, %: С 65.30; Н 4.34; N 15.86.

(Z)-4-(3-(((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)амино)-2-бензамидо-3-оксопроп-1-ен-1-ил)фенил-4-метилбензолсульфонат (ШД). Выход 97,3%, т. пл. 218-221 °C, R_f 0,69. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1650 (C=O амидн.), 3266 (NH), 3369 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (*J*, Гц): 2.44 с (3H, CH₃); 4.71 д (2H, *J*=5.9, CH₂); 6.40 ш.с. (1H, NH); 6.94-6.99 м (2H, C₆H₄-O); 7.16-7.21 м (2H, Ar, C₆H₄-N); 7.25 с (1H, =CH); 7.33-7.38 м (2H, C₆H₄-S) 7.45-7.60 м (7H, Ar); 7.64-7.69 м (2H, C₆H₄-O); 8.06-8.11 м (2H, C₆H₅); 8.91 т (1H, *J*=5.9, NHCH₂); 10.16 с (1H, NHCO). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_с, м.д.: 21.1 (CH₃), 37.6 (CH₂), 114.2 ш.с. (2*CH=), 121.0 ш.с. (2*CH=), 121.8 (2*CH=), 126.9 (CH=), 127.7 (2*CH=); 127.9 (2*CH=), 127.91 (2*CH), 129.5 (2*CH=), 130.3, 130.4 (2*CH); 131.2, 131.9 (CH=), 133.20, 133.21, 138.3 ш.с. (2*C), 144.8, 148.5, 151.9, 165.3 (C=O),

166.1 (C=O). Найдено, %: С 65.43; Н 4.82; N 10.03; S 5.34. $C_{31}H_{26}N_4O_5S$. Вычислено, %: С 65.71; Н 4.63; N 9.89; S 5.66.

(Е)-4-(3-(((1Н-бензо[*d*]имидазол-2-ил)метил)амино)-2-бензамидо-3-оксопроп-1-ен-1-ил)-2-метоксифенил бензоат (Ше). Выход 74,36 %, т. пл. 158-160 °С, R_f 0,69. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1646 (C=O амидн.), 1742 (C=O эфирн.), 3231 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J , Гц): 3.60 с (3H, OCH₃); 4.83 д (1H, $J=5.7$, CH₂); 5.74 ш.с. (1H, NH); 7.10 д (1H, $J=8.2$, 5-C₆H₃); 7.21 дд (1H, $J_1=8.2$, $J_2=1.6$, 6-C₆H₃); 7.27-7.34 м (2H, C₆H₅); 7.40-7.56 м (6H, Ar); 7.52 с (1H, =CH); 7.62-7.70 м (3H, Ar); 8.09-8.13 м (2H, C₆H₅); 8.15-8.20 м (2H, C₆H₅); 9.00 т (1H, $J=5.9$, NHCH₂); 10.29 с (1H, NHCO). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_c , м.д.: 36.6 (CH₂), 55.0 (OCH₃), 112.9 (CH=), 114.0 (2*CH=), 122.3 (CH=), 122.4 (CH=), 123.0 (2*CH=), 127.6 (2*CH=), 127.9 (2*CH=), 128.1 (2*CH=), 128.7, 128.8, 129.00, 129.6 (2*CH=), 131.1 (CH=), 132.8, 133.0 (CH=), 133.2, 134.3 (CH=), 139.5, 150.4, 151.8, 163.2 (C=O), 165.6 (C=O), 165.8 (C=O). Найдено, %: С 70.53; Н 4.98; N 10.07. $C_{32}H_{26}N_4O_5$. Вычислено, %: С 70.32; Н 4.79; N 10.25.

(Z)-N-(3-(((1Н-бензо[*d*]имидазол-2-ил)метил)амино)-1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-3-оксопроп-1-ен-2-ил)бензамид (Шж). Выход 69,7 %, т. пл. 152-154 °С, R_f 0,65. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1647 (C=O амидн.), 3223 (NH), 3495 (OH). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J , Гц): 3.59 с (3H, OCH₃); 4.63 д (2H, $J=6.0$, CH₂); 6.75 дд (1H, $J_1=8.2$, $J_2=1.9$, 6-C₆H₃); 7.00 д (1H, $J=8.2$, 5-C₆H₃); 7.06-7.12 м (2H, C₆H₄); 7.22 д (1H, $J=1.9$, 2-C₆H₃); 7.25 с (1H, =CH); 7.43-7.57 м (5H, Ar); 8.13-8.18 м (2H, C₆H₅); 8.66 т (1H, $J=6.0$, NHCH₂); 8.96 ш.с. (1H, OH); 10.03 с (1H, NHCO); 11.66 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_c , м.д.: 37.7 (CH₂), 54.9 (OCH₃), 112.6 (CH=), 114.5 ш.с. (2*CH=), 115.2 (CH=), 121.0 (2*CH), 124.0 (CH=), 125.0, 126.2, 127.6 (2*CH=), 127.9 (2*CH=), 130.2 (CH=), 131.3 (CH=), 133.8, 138.0 ш.с. (2*C), 147.1, 147.8, 152.3, 165.8 (C=O), 166.2 (C=O). Найдено, %: С 67.53; Н 5.29; N 12.33. $C_{25}H_{22}N_4O_4$. Вычислено, %: С 67.86; Н 5.01; N 12.66.

Общая методика синтеза 1,2,4-тризамещенных имидазол-5-онов IV (а-е, ж):

А) Смесь 5 ммоль ненасыщенного 5(4Н)-оксазолонa (I), 5 ммоль дигидрохлорида 2-аминометилбензимидазола (II), 10 ммоль (1.39 мл; 1,012 г) триэтиламина в 15 мл ДМФА кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 7 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляли 80 мл разбавленного раствора соляной кислоты до pH 4, оставляли на 2 ч, образовавшийся осадок фильтровали, промывали до нейтральной реакции и сушили на воздухе.

Е) Смесь ~ 0,5 г (точно 1,26 ммоль) амида (III) и 3,78 ммоль (0,79 мл, 0,6105 г) ГМДС в 10 мл ДМФА кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 1-1,5 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляли 80 мл воды, подкисленную конц. HCl до pH 5,

оставляли на 2 ч, образовавшийся осадок фильтровали, промывали до нейтральной реакции и сушили на воздухе.

Д) 0,5 г амида в 12 мл ДМФА кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 7 ч. По охлаждению к реакционной смеси добавляли 80 мл воды дистиллированной, образовавшийся осадок фильтровали, сушили на воздухе.

Очистку целевого продукта проводили перекристаллизацией 50%-ым этанолом. Проявленные при ТСХ побочные продукты, совпадающие по R_f с **V а-д**, ввиду очень незначительного количества не выделяли.

(Z)-3-((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)-5-бензилиден-2-фенил-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-он (IVa). Выход 0,477 г (по пути **A** - 76,4%, по пути **E** - 92,7%, по пути **D** - 80,3%); т. пл. 236-238 °C, R_f 0,92. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1717 (C=O цикл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J , Hz): 5.10 с (2H, CH₂); 7.08-7.16 м (2H, C₆H₄); 7.17 с (1H, =CH); 7.35-7.59 м (8H, Ar); 7.99-8.04 м (2H, C₆H₅); 8.26-8.31 м (2H, C₆H₅); 12.31 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_C , м.д.: 39.7 (CH₂), 111.0 (CH=), 118.5 (CH=), 120.8 (CH=), 121.6 (CH=), 127.3 (CH=), 128.1 (2*CH=), 128.2 (2*CH=), 128.4 (2*CH=), 128.7, 129.6 (CH=), 130.9 (CH=), 132.1 (2*CH=), 134.0, 134.1, 138.4, 142.9, 149.0, 161.7, 170.4 (C=O). Найдено, %: C 76.07; H 4.81; N 14.92. C₂₄H₁₈N₄O. Вычислено, %: C 76.17; H 4.79; N 14.81.

(Z)-3-((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)-5-(4-метоксибензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-он (IVб). Выход 0,479 г (по пути **A** - 90,14 %, по пути **E** - 96,28 %, по пути **D** - 86,25 %); т. пл. 264-266 °C, R_f 0,92. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1707 (C=O цикл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J , Hz): 3.87 с (3H, OCH₃); 5.09 с (2H, CH₂); 6.94-7.00 м (2H, C₆H₄-O); 7.08-7.13 м (2H, C₆H₄-N); 7.14 с (1H, =CH); 7.45-7.56 м (5H, Ar); 7.98-8.03 м (2H, C₆H₅); 8.23-8.29 м (2H, C₆H₄-O); 12.26 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_C , м.д.: 39.6 (CH₂), 54.7 (OCH₃), 111.0 ш.с. (CH=), 113.8 (2*CH=), 118.4 ш.с. (CH=), 121.2 ш.с. (2*CH=), 126.8, 127.5 (CH=), 128.2 (2*CH=), 128.3 (2*CH=), 128.9, 130.6 (CH=), 134.0 (2*CH=), 134.5 ш.с., 136.4, 143.1 ш.с., 149.1, 160.2, 160.9, 170.2 (C=O). Найдено, %: C 73.37; H 4.99; N 13.86. C₂₅H₂₀N₄O₂. Вычислено, %: C 73.51; H 4.94; N 13.72.

(Z)-3-((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)-5-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил метилен)-2-фенил-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-он (IVв). Выход 0,720 г (по пути **A** - 90,62 %, по пути **E** - 92,6%, по пути **D** - 60,43%); т. пл. 272-276 °C, R_f 0.92. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1704 (C=O цикл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д. (J , Hz): 5.09 с (2H, CH₂); 6.07 с (2H, OCH₂); 6.88 д (1H, $J=8.1$, 5-C₆H₃); 7.10 с (1H, =CH); 7.11-7.15 м (2H, C₆H₄); 7.39-7.57 м (5H, Ar); 7.58 дд (1H, $J_1=8.1$, $J_2=1.5$, 6-C₆H₃); 7.98-8.03 м (2H, C₆H₅); 8.15 д (1H, $J=1.5$, 2-C₆H₃). 12.26 ш.с. (1H, NH); Спектр ЯМР $^{13}C\{^1H\}$, δ_C , м.д.: 39.7 (CH₂), 101.1 (OCH₂), 107.9 (CH=), 110.8 (CH=), 111.0 ш.с. (CH=), 118.5 ш.с. (CH=),

120.8 ш.с. (CH=), 121.5 ш.с. (CH=), 127.4 (CH=), 128.2 (2*CH=), 128.3 (2*CH=), 128.4 (CH=), 128.5, 128.8, 130.7 (CH=), 134.1 ш.с., 136.7, 142.9 ш.с., 147.5, 149.0, 149.1, 160.5, 170.2 (C=O). Найдено, %: С 70.77; Н 4.18; N 13.56. C₂₅H₁₈N₄O₃. Вычислено, %: С 71.08; Н 4.30; N 13.26.

Масс-спектр, m/z: [M+H]⁺: найдено 423,1445; вычислено 423,1457.

(Z)-3-((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)-5-(3-нитробензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-он (IVГ). Выход 0,719 г (по пути А - 81,0 %, по пути Е - 93,0 %, по пути D - 81,25 %); т. пл. 261-263 °C, R_f 0,92. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1709 (C=O цикл.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 5.13 с (2H, CH₂); 7.08-7.15 м (2H, C₆H₄-N); 7.31 с (1H, =CH); 7.38-7.61 м (5H, Ar); 7.69 дд (1H, J₁=8.1, J₂=7.8, 5-C₆H₄-NO₂); 8.02-8.06 м (2H, C₆H₅); 8.21 дд (1H, J₁=8.1, J₂=2.1, 6-C₆H₄-NO₂); 8.68 дд (1H, J₁=7.8, J₂=1.5, 4-C₆H₄-NO₂); 9.21 дд (1H, J₁=2.1, J₂=1.5, 2-C₆H₄-NO₂); 12.32 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_C, м.д.: 39.7 (CH₂), 111.0 ш.с. (CH=), 118.6 ш.с. (CH=), 121.0 ш.с. (CH=), 121.7 ш.с. (CH=), 123.6 (CH=), 124.1 (CH=), 126.2 (CH=), 128.3, 128.4 (2*CH=), 128.6 (2*CH=), 129.4 (CH=), 131.4 (CH=), 134.1 ш.с., 135.7, 137.5 (=CH), 140.2, 142.2 ш.с., 147.9, 148.9, 163.4, 170.3 (C=O). Найдено, %: С 68.37; Н 4.29; N 16.10. C₂₄H₁₇N₅O₃. Вычислено, %: С 68.08; Н 4.05; N 16.54.

(Z)-4-((1-((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)-5-оксо-2-фенил-1,5-дигидро-4H-имидазол-4-илиден)метил)фенил 4-метилбензолсульфонат (IVД). Выход 0,642 г (по пути А - 47,5%, по пути Е - 92,6%, по пути D - 91,58%); т. пл. 138-140 °C, R_f 0,87. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1713 (C=O цикл.), 3349 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 2.47 с (3H, CH₃); 5.09 с (2H, CH₂); 7.04-7.13 м (4H, Ar); 7.14 с (1H, =CH); 7.36-7.42 м (2H, C₆H₄-S); 7.42-7.57 м (5H, Ar); 7.69-7.74 м (2H, C₆H₄-S); 7.96-8.01 м (2H, C₆H₅); 8.25-8.32 м (2H, C₆H₄-O); 12.29 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_C, м.д.: 21.1 (CH₃), 39.6 (CH₂), 111.0 ш.с. (CH=), 118.5 ш.с. (CH=), 121.0 ш.с. (CH=), 121.5 ш.с. (CH=), 121.9 (2*CH=), 125.3 (CH=), 127.9 (2*CH=), 128.2 (2*CH=), 128.4 (2*CH=), 128.5, 129.5 (2*CH=), 131.0 (CH=), 131.9, 133.0, 133.4 (2*CH=), 134.5 ш.с., 138.7, 142.8 ш.с., 144.8, 149.8, 162.3, 160.9, 170.2 (C=O). Найдено, %: С 67.47; Н 4.59; N 10.29; S 5,89. C₃₁H₂₄N₄O₄S. Вычислено, %: С 67.87; Н 4.41; N 10.21; S 5,84.

(Z)-3-((1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метил)-5-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-он (IVЖ). Выход 0,661 г (по пути А - 38,5%, по пути Е - 75,88%, по пути D - 75,6%); т. пл. 176 °C, R_f 0,86. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1696 (C=O цикл.), 3507 (OH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J, Гц): 3.89 с (3H, OCH₃); 5.10 с (2H, CH₂); 6.85 д (1H, J=8.3, 5-C₆H₃); 7.09-7.15 м (2H, C₆H₄); 7.11 с (1H, =CH); 7.43-7.55 м (5H, Ar); 7.62 дд (1H, J₁=8.3, J₂=1.4, 6-C₆H₃); 7.96-8.03 м (2H, C₆H₅); 8.13 д (1H, 2-C₆H₃); 9.46 с (1H, OH); 12.28 ш.с. (1H, NH). Спектр ЯМР

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м.д.: 39.7 (CH_2), 55.2 (OCH_3), 111.3 ш.с. ($\text{CH}=\text{}$), 115.4 ($2^*\text{CH}=\text{}$), 118.2 ш.с. ($\text{CH}=\text{}$), 121.2 ш.с. ($2^*\text{CH}=\text{}$), 125.7, 127.4 ($\text{CH}=\text{}$), 128.2 ($4^*\text{CH}=\text{}$), 128.7 ($\text{CH}=\text{}$), 129.0, 130.6 ($\text{CH}=\text{}$), 134.6 ш.с., 135.6, 142.2 ш.с., 147.4, 149.3, 149.9, 156.4, 170.3. Найдено, %: С 70.57; Н 4.59; N 13.56. $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 70.74; Н 4.75; N 13.20.

Масс-спектр, m/z : $[\text{M}+\text{H}]^+$: найдено 425,1612; вычислено 425,1614.

Общая методика синтеза 3-оксо-бензо[4,5]имидазо-пиразинов V а-д:

В) Смесь 2 ммоль ненасыщенного 5(4Н)-оксазолона (**I**), 2 ммоль (0,4414 г) дигидрохлорид 2-аминометилбензимидазола (**II**), 12 ммоль (1,66 г) K_2CO_3 в 15 мл диоксана кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 16 ч. После охлаждения к реакционной смеси добавляли 80 мл подкисленной воды до pH 4, оставляли на 2 ч при комнатной температуре, образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе.

Г) Смесь 1,26 ммоль амида и 7,56 ммоль (1,04 г) K_2CO_3 в 15 мл диоксана кипятили в колбе с обратным холодильником в течение 16 ч. Обработку реакционной смеси проводили как описано в **В)**

Перекристаллизацию проводили ацетоном. Из фильтрата выделяли побочный продукт, который по своим физико-химическим показателям идентичен имидазолону **IV**. (Фильтрат отгоняли на ротационном испарителе, полученный побочный продукт перекристаллизовали 50%-ым этанолом).

N-(4-бензил-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2- α]пиразин-4-ил) бензамид (Va**).** Выход 0,795 г (по пути **В** - 55,22 % ; 15,12 %-побочный продукт; по пути **Г** - 60,0 %); т. пл. 254-258 °C, R_f 0,807. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1655 ($\text{C}=\text{O}$ амидн.), 1681 ($\text{C}=\text{O}$ цикл.), 3289 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 3.48 дд (1H, $J_1=17.3$, $J_2=1.3$, NCH_2); 3.56 д (1H, $J=13.2$, CH_2); 3.91 д (1H, $J=13.2$, CH_2); 4.41 дд (1H, $J_1=17.3$, $J_2=2.6$, NCH_2); 6.50-6.55 м (2H, C_6H_5); 7.02-7.09 м (2H, C_6H_5); 7.13-7.24 м (3H, Ar); 7.40-7.54 м (3H, C_6H_5); 7.54-7.59 м (1H, C_6H_4); 7.90-7.95 м (2H, C_6H_5); 7.94-8.00 м (1H, C_6H_4); 8.18 ш.с. (1H, NHCH_2); 9.73 с (1H, NHCO). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, δ_{C} , м.д.: 39.5 (CH_2), 41.2 (NCH_2), 72.6, 111.7 ($\text{CH}=\text{}$), 118.9 ($\text{CH}=\text{}$), 121.5 ($\text{CH}=\text{}$), 121.7 ($\text{CH}=\text{}$), 127.1 ($\text{CH}=\text{}$), 127.5 ($2^*\text{CH}=\text{}$), 127.7 ($4^*\text{CH}=\text{}$), 129.4 ($2^*\text{CH}=\text{}$), 131.1 ($\text{CH}=\text{}$), 131.7, 132.5, 133.0, 143.4, 146.1, 165.3, 165.9. Найдено, %: С 72.37; Н 5.31; N 14.16. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72.71; Н 5.09; N 14.13.

N-(4-(4-метоксибензил)-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2- α]пиразин-4-ил) бензамид (Vб**).** Выход 0,677 г (по пути **В** – 32,12%, 25,0% -побочный продукт; по пути **Г** - 60,0%); т. пл. 260-262 °C, R_f 0,807. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1662 ($\text{C}=\text{O}$ амидн.), 1680 ($\text{C}=\text{O}$ цикл.), 3352 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 3.50 д (1H, $J=13.5$, CH_2); 3.57 дд

(1H, $J_1=17.3$, $J_2=1.3$, NCH₂); 3.69 с (3H, OCH₃); 3.84 д (1H, $J=13.5$, CH₂); 4.43 дд (1H, $J_1=17.3$, $J_2=2.5$, NCH₂); 6.38-6.44 м (2H, C₆H₄-O); 6.55-6.61 м (2H, C₆H₄-O); 7.16-7.23 м (2H, C₆H₄-N); 7.38-7.53 м (3H, C₆H₅); 7.53-7.59 м (1H, C₆H₄-N); 7.87-7.94 м (2H, C₆H₅); 7.94-7.99 м (1H, C₆H₄-N); 8.18 ш.с. (1H, NHCH₂); 9.70 с (1H, NHCO). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_с, м.д.: 39.4 (CH₂), 40.3 (NCH₂), 54.4 (OCH₃), 72.6, 111.7 (CH=), 112.9 (2*CH=), 118.9 (CH=), 121.4 (CH=), 121.5 (CH=), 124.2 (CH=), 127.59 (2*CH=), 127.61 (2*CH=), 130.4 (2*CH=), 131.6, 132.9, 143.4, 146.2, 158.4, 165.3 (C=O), 165.8 (C=O). Найдено, %: С 70.08; Н 5.51; N 13.26. C₂₅H₂₂N₄O₃. Вычислено, %: С 70.41; Н 5.20; N 13.14.

N-(4-(бензо[d][1,3]диоксол-5-ил-метил)-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-а]пиразин-4-ил)бензамид (VВ). Выход 0,555 г (по пути В – 38,93 %, 8,62%- побочный продукт; по пути F - 54,1%); т. пл. 279-282 °C, R_f 0,807. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1661 (C=O амидн.), 1679 (C=O цикл.), 3347 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J , Гц): 3.47 д (1H, $J=13.5$, CH₂); 3.75 дд (1H, $J_1=17.3$, $J_2=1.2$, NCH₂); 3.84 д (1H, $J=13.5$, CH₂); 4.48 дд (1H, $J_1=17.4$, $J_2=2.2$, NCH₂); 5.86-5.92 м (1H, 6-C₆H₃); 6.06 д (1H, $J=1.3$, 2-C₆H₃); 6.50 д (1H, $J=7.9$, 5-C₆H₃); 7.17-7.25 м (2H, C₆H₄); 7.40-7.60 м (4H, Ar); 7.87-7.93 м (2H, C₆H₅); 7.93-8.00 м (1H, C₆H₄); 8.31 ш.с. (1H, NHCH₂); 9.71 с (1H, NHCO). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_с, м.д.: 39.4 (CH₂), 40.72 (NCH₂), 72.5, 100.4 (OCH₂), 107.3 (CH=), 109.5 (CH=), 111.7 (CH=), 118.9 (CH=), 121.5 (CH=), 121.7 (CH=), 122.5, 125.9 (CH=), 127.6 (2*CH=), 127.7 (2*CH=), 131.2 (CH=), 131.6, 132.8, 143.3, 146.2, 146.4, 146.7, 165.2 (C=O), 165.8 (C=O). Найдено, %: С 68.07; Н 4.79; N 12.56. C₂₅H₂₀N₄O₄. Вычислено, %: С 68.17; Н 4.58; N 12.72.

Масс-спектр, m/z: [M+H]⁺: найдено 441,1556; вычислено 441,1563.

N-(4-(3-нитробензил)-3-оксо-1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2-а] пиразин-4-ил) бензамид (VГ). Выход 0,750 г (по пути В - 40,17%, 14,6% - побочный продукт; по пути F - 67,0%); т. пл. 256-259 °C, R_f 0,807. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1663 (C=O амидн.), 1681 (C=O цикл.), 3329 (NH), 3386 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (J , Гц): 3.47 д (1H, $J=13.3$, CH₂); 3.75 дд (1H, $J_1=17.4$, $J_2=1.9$, NCH₂); 4.14 д (1H, $J=13.3$, CH₂); 4.52 дд (1H, $J_1=17.4$, $J_2=2.0$, NCH₂); 6.66-6.71 м (1H, 6-C₆H₄-NO₂); 7.21-7.30 м (3H, Ar); 7.40-7.53 м (3H, Ar); 7.56-7.62 м (2H, Ar); 7.90-7.95 м (2H, C₆H₅); 8.00-8.06 м (2H, Ar); 8.38 ш.с. (1H, NHCH₂); 9.88 с (1H, NHCO). Спектр ЯМР ¹³C{¹H}, δ_с, м.д.: 39.5 (CH₂), 40.4 (NCH₂), 72.3, 111.7 (CH=), 119.2 (CH=), 121.9 (CH=), 122.0 (CH=), 122.1 (CH=), 124.4 (CH=), 127.70 (2*CH=), 127.72 (2*CH=), 128.7 (CH=), 131.3 (CH=), 132.7, 134.9, 135.4 (CH=), 143.4, 146.1, 147.3, 165.0 (C=O), 166.1 (C=O). Найдено, %: С 65.17; Н 4.52; N 15.59. C₂₄H₁₉N₅O₄. Вычислено, %: С 65.30; Н 4.34; N 15.86.

4-((4-бензамидо-3-оксо--1,2,3,4-тетрагидробензо[4,5]имидазо[1,2- α]пиразин-4-ил)метил)фенил 4-метилбензолсульфонат (Vд). Выход 0,675 г (по пути В - 18,89%, по пути F - 51,2%); т. пл. 220 °C, R_f 0,868. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1660 (C=O амидн.), 1683 (C=O цикл.), 3335 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): 2.50 с (3H, CH₃); 3.50 дд (1H, $J_1=17.4$, $J_2=1.4$, NCH₂); 3.55 д (1H, $J=13.7$, CH₂); 3.91 д (1H, $J=13.7$, CH₂); 4.47 дд (1H, $J_1=17.4$, $J_2=2.4$, NCH₂); 6.43-6.48 м (2H, C₆H₄-O); 6.62-6.68 м (2H, C₆H₄-O); 7.16-7.22 м (2H, C₆H₄-N); 7.38-7.52 м (5H, Ar); 7.54-7.60 м (3H, Ar); 7.86-7.93 (2H, C₆H₅); 7.93-7.98 м (1H, C₆H₄-N); 8.27 ш.с. (1H, NHCH₂); 9.77 с (1H, NHCO). Спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $\delta_{\text{с}}$, м.д.: 21.1 (CH₃), 39.4 (CH₂), 40.5 (NCH₂), 72.4, 111.7 (CH=), 118.9 (CH=), 121.4 (2*CH=), 121.7 (CH=), 121.8 (CH=), 127.6 (2*CH=), 127.8 (2*CH=), 127.9 (2*CH=), 129.7 (2*CH=), 130.6 (2*CH=), 131.2, 131.3 (CH=), 131.5, 131.9, 132.7, 143.3, 145.0, 146.0, 148.4, 164.9 (C=O), 165.9 (C=O). Найдено, %: C 65.87; H 4.59; N 9.66; S 5.56. C₃₁H₂₆N₄O₅S. Вычислено, %: C 65.71; H 4.63; N 9.89; S 5.66.

Определение УФ-спектров: УФ-спектры полученных соединений сняты в интервале $\lambda = 190 - 500$ нм, при $b=1$ см; в качестве раствора сравнения использовали ДМФА. Концентрации растворов соединений III, IV и V в ДМФА для спектрофотометрирования составляли $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определены коэффициенты экстинкций для λ_{max} значений. Результаты представлены в таблице 1.

Определение антирадикальных свойств. Кинетику взаимодействия полученных соединений, АК и ДБМФ с ДФПГ $\cdot$ (2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом) при 25 °C определяли спектрофотометрически по изменению оптической плотности ДФПГ $\cdot$ в зависимости от времени реакции при $\lambda=517$ нм. Начальные концентрации ДФПГ $\cdot$ составляли $0,025 \cdot 10^{-5}$ моль/л, исследуемых соединений – $1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

К 2 мл раствора ДФПГ $\cdot$ в абсолютном метаноле добавляли 0,04 мл метанольного раствора исследуемого вещества и после перемешивания измеряли ОП раствора в течение от 1 до 40 минут. Результаты приведены в таблице 2.

ԶՀԱԳԵՑԱԾ ՕՔՍԱԶՈԼՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆՈՄԵԹԻԼԲԵՆԶԻՄԻԴԱԶՈԼԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

**Ս.Հ.ՄԱՆԳԱՍԱՐՅԱՆ, Է.Հ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ,
Ա.Ա.ՇԱՀԽԱՏՈՒՆԻ, Վ.Օ.ՏՈՓՈՒԶՅԱՆ**

Իրականացվել է ամիդների, իմիդազոլոնների, եռցիկների սինթեզը, ուսումնասիրվել են առաջացած նյութերի ֆիզիկաքիմիական հատկանիշները և հակառադիկալային հատկությունները: Ստացված ամիդների, իմիդազոլոնների, եռցիկների հետևյալ տեղակալիչներով՝ C_6H_5 , 4- $CH_3O-C_6H_4$, 3,4- $OCH_2O-C_6H_3$, 3- $O_2N-C_6H_4$, 4-(4- $CH_3-C_6H_4-SO_2O$)- C_6H_4 , 3- $CH_3O-4-C_6H_5COO-C_6H_3$, 3- $CH_3O-4-HO-C_6H_3$ շարքում, 3- $CH_3O-4-HO-C_6H_3$ տեղակալիչով իմիդազոլոնը ցուցաբերել է համեմատաբար բարձր հակառադիկալային ակտիվություն՝ ~34,1%, իսկ համապատասխան ամիդը՝ 70,2% : Ուսումնասիրվել են նաև սինթեզված նյութերի UV-սպեկտրները, հաշվարկվել են նրանց լուսակլանման մոլյար գործակիցները λ_{max} -ի համար:

**STUDY OF THE REACTION OF UNSATURATED OXAZOLONES WITH
AMINOMETHYLBENZIMIDASOLE**

**S.H.MANGASARYAN, E.H. HAKOBYAN,
A.A. SHAHKHATUNI, V.O. TOPUZYAN**

The synthesis of amides, 1, 2, 4- trisubstituted imidazole-5-ones, 3-oxobenz[4,5]imidazopyrazines has been carried out. The physicochemical characteristics and antiradical properties of synthesized compounds have been studied. In a series of amides, imidazolones and threecycles with substituents C_6H_5 , 4- $CH_3O-C_6H_4$, 3,4- $OCH_2O-C_6H_3$, 3- $O_2N-C_6H_4$, 4-(4- $CH_3-C_6H_4-SO_2O$)- C_6H_4 , 3- $CH_3O-4-C_6H_5COO-C_6H_3$, 3- $CH_3O-4-HO-C_6H_3$, the compound -imidazolone with substituent 3- $CH_3O-4-HO-C_6H_3$ has shown a high antiradical activity equal to 34,1%, and its amide has to 70,2%. Also UV spectra of the synthesized substances have been studied. The molar light absorption coefficients ϵ_{max} have been calculated at λ_{max} .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ajani O.O., Isaac J.T., Owuoye T.F., Akinsiku A.A. - Properties of Pyrimidine as a Privilege Pharmacophore in Therapeutics //Int. J. Biol. Chem., 2015, v. 9, № 4, pp.148-177.
- [2] Ajani O.O., Ezeoke E.K., Edobor-Osoh A., Ajani O.A. - Facile Synthesis and Characterization of New 2,3-Disubstituted Benzimidazole Derivatives// Int. Res. J. Pure Applied Chem., 2013, v.3, № 1, pp. 10-21.
- [3] Walia R., Hedaitullah Md., Naaz S. F., Iqbal K., Lamba HS. - Benzimidazole derivatives— an overview// Int. J. Res. Pharm. Chem., 2011, v. 1, № 3, pp. 565-574.

- [4] Shiraishi Y., Sugano Y., Tanaka S., Hirai T. - One-Pot Synthesis of Benzimidazoles by Simultaneous Photocatalytic and Catalytic Reactions on Pt@TiO₂ Nanoparticles // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, v. 49, № 9, pp. 1656- 1660.
- [5] Sluiter J., Christoffers J. - Synthesis of 1-Methylbenzimidazoles from Carbonitriles// *Synlett*, 2009, № 1, pp. 63-66.
- [6] Trivedi R., De S. K., Gibbs R. A. - A convenient one-pot synthesis of 2-substituted benzimidazoles//*J. Mol. Catal. A*, 2006, v. 245, № 1-2, pp. 8-11.
- [7] Chen Y.-X., Qian L.-F., Zhang W., Han B. - Efficient Aerobic Oxidative Synthesis of 2-Substituted Benzoxazoles, Benzothiazoles, and Benzimidazoles Catalyzed by 4-Methoxy-TEMPO// *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, v. 47, № 48, pp. 9330- 9333.
- [8] Molander G.A., Ajayi K. - Oxidative Condensations to form Benzimidazole-Substituted Potassium Organotrifluoroborates // *Org. Lett.*, 2012, v.14, № 16, pp. 4242-4245.
- [9] Curini M., Epifano F., Montanari F., Rosati O., Taccone S.- Ytterbium Triflate Promoted Synthesis of Benzimidazole Derivatives // *Synlett*, 2004, № 10, pp.1832- 1834.
- [10] Sun X., Lv X.-H., Ye L.-M., Hu Y., Chen Y.-Y., Zhang X.-J., Yan M.-Synthesis of Benzimidazoles via Iridium-catalyzed Acceptorless Dehydrogenative Coupling// *Org. Biomol. Chem.*, 2015, v.13, № 27, pp.7381-7383.
- [11] Sontakke V.A., Kate A.N., Ghosh S., More P., Gonnade R., Kumbhar N.M., Kumbhar A.A., Chopade B.A., Shinde V.S.- Synthesis, DNA interaction and anticancer activity of 2-anthryl substituted benzimidazole derivatives // *New J. Chem.*, 2015, v. 39, № 6, pp. 4882-4890.
- [12] Ajani O.O., Aderohunmu D.V., Olorunshola Sh.J., Ikpo Ch.O., Olanrewaju I.O.- Facile Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of 2-Alkanamino Benzimidazole Derivatives // *Orient. J. Chem.*, 2016, v.32, № 1, pp.109-120.
- [13] Paul K., Sharma A., Luxami V. - Synthesis and in vitro antitumor evaluation of primary amine substituted quinazoline linked benzimidazole // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2014, v. 24, № 2, pp. 624-629.
- [14] Kamil A., Akhter S., Ahmed M., Rizwani G.H., Hassan S., Naeem S., Jahan S., Khursheed R., Zahid H. - Antimalarial and insecticidal activities of newly synthesized derivatives of Benzimidazole // *Pak. J. Pharm. Sci.*, 2015, v. 28, № 6, pp. 2179-2184.
- [15] Yadav G., Ganguly S., Murugesan S., Dev A.- Synthesis, Anti-HIV, Antimicrobial Evaluation and Structure Activity Relationship Studies of Some Novel Benzimidazole Derivatives // *Anti-Infect. Agents*, 2015, v. 13, № 1, pp. 65-77.
- [16] Gaba M., Mohan Ch. - Design, Synthesis and Biological Evaluation of Novel 1, 2, 5-Substituted Benzimidazole Derivatives as Gastroprotective Anti-inflammatory and Analgesic Agents // *Med. Chem.*, 2015, v. 5, № 2, pp. 58-63.
- [17] Ramprasad J., Nayak N., Dalimba U., Yogeewari P., Sriram D., Peethambar S. K., Achur R., Kumar H.S. - Synthesis and biological evaluation of new imidazo[2,1-b][1,3,4]thiadiazole-benzimidazole derivatives // *Eur. J. Med. Chem.*, 2015, v. 95, pp. 49-63.
- [18] Kumar P.S., Sahoo J. - Anthelmintic Evaluation of Some Novel Synthesized 1,2,4-Triazole Moiety Clubbed with Benzimidazole Ring // *Orient. J. Chem.*, 2014, v. 30, № 1, pp. 211-217.
- [19] Rajak H.-Synthesis and Evaluation of Some Novel Semicarbazones Based Benzimidazole Derivatives as Anticonvulsant Agent // *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 2015, v.6, № 2, pp.142-145.
- [20] Mavrova A.T., Yancheva D., Anastassova N., Anichina K., Zvezdanovic J., Djordjevic A., Markovic D., Smelcerovic A.- Synthesis, electronic properties, antioxidant and antibacterial activity of some new benzimidazoles // *Bioorg. Med. Chem.*, 2015, v. 23, № 19, pp. 6317-6326.
- [21] Patil A., Ganguly S., Hundiware J., Tayade S.-Synthesis and study of some novel benzimidazole analogs as potential antiulcer agents // *Int. J. Pharm. Chem.*, 2012, v.2, № 3, pp. 89-92.

- [22] Luo Y., Yao J.-P., Yang L., Feng Ch.-L., Tang W., Wang G.-F., Zuo J.-P., Lu W. - Synthesis and anti-hepatitis B virus activity of a novel class of thiazolylbenzimidazole derivatives // Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 2011, v. 344, № 2, pp. 78-83.
- [23] Topuzyan V.O., Kazsmdzhyan M.M., Tamazyan R.A. and Aivazyan A.G. - Derivatives of α,β -Dehydroamino Acids: V. Intramolecular Cyclization of 2-{2-[(Z)-1-Benzamido-2-phenylvinyl]acetamidomethyl}benzimidazole// Russ. J. of Org. Chem., 2009, v. 45, № 2, pp. 215-217.
- [24] Топузян В.О., Оганесян А.А., Макичян А.Т., Унанян Л.С. - Синтез и антихолинэстеразная активность некоторых 2,5-дизамещенных имидазол-4-онов – производных хромофора зеленого флуоресцентного белка // ЖОрХ, 2022, т. 58, № 7, с. 706-717
- [25] Topuzyan V.O., Kazoyan V.M., Tamazyan R.A., Aivazyan A.G. and Galstyan L.Kh. - Synthesis and Anticholinesterase activity of [(4Z)-2-Aryl-4-(arylmethylidene)-5-oxo-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl]alkanoic Acids// Russ. J. Org. Chem., 2018, v. 54, № 9, pp. 1369-1377.

ԲՈՎԱՆ ԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Գրաֆիկական ռեֆերատներ	3
-----------------------------	---

Հնդհանուր, անօրգանական և ֆիզիկական քիմիա

Ա.Կ. Եվսարովա, Դ.Վ. Բուլիգա, Ա.Վ. Շաշկին, Կ.Վ. Դուկելսկի, Վ.Լ. Ստոյարովա, Գ.Գ. Մանուկյան, Ն.Բ. Կնյազյան – Ֆոտոստիմուլացված պրոցեսներ $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ համակարգի ապակիներում և ապակեբյուրեղային նյութերում՝ մոդիֆիկացված արծաթի դիֆուզիայով	6
Է.Մ. Մակարյան, Հ.Ա. Հարությունյան – Ծծմբի երկօքսիդի ազդեցությունը ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի կինետիկայի վրա	21
Բ.Վ. Մովսիսյան – Եռավալենտ տարրերի օքսիֆտորիդային հավելումներ պարունակող բարձրալյութինային ցեմենտի ստացման առանձնահատկությունները.....	34
Ջ.Ռ. Եգանյան – $MgO/MgF_2-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ համակարգի թափանցիկ սիտալների սինթեզ և հատկություններ	43
Յա. Շաբլովսկի -Կոնդենսացված ֆազերի անիզոտրոպիայի քիմիական էֆեկտները.....	52

Օրգանական և կենսաօրգանական քիմիա

Ի Դու, Ա.Վ. Մալկով - Կոլիսիցինի շարքի ալկալոիդների ամբողջական սինթեզ	70
Մ.Վ. Վարաֆսին, Տ.Դ. Մոսեև, Ա.Ա. Ակուլով, Ե.Ա. Նիկիֆորով, Ի.Ա.Լավրինչենկո, Վ.Ն. Չարուշին, Օ.Ն. Չուպախին -C-H ֆունկցիոնալացման ռազմավարությունը դեղաբանորեն ակտիվ միացությունների և գորշնական նշանակության նյութերի ստեղծման համար	86
Ս.Հ. Մանգասարյան, Է.Հ. Հակոբյան, Ա.Ա. Շախաբունի, Վ.Օ. Թոփուզյան Չհագեցած օքսազոլոնների և ամինոմեթիլբենզիլմիդազոլի ռեակցիայի ուսումնասիրություն	111
Ուղեցույց հեղինակների համար	128

СОДЕРЖАНИЕ

Графические рефераты	3
Общая, неорганическая и физическая химия	
<i>С.К. Евстропьев, Д.В. Булыга, А.В. Шашкин, К.В. Дукельский, В.Л. Столярова, Г.Г. Манукян, Н.Б. Князян.</i> - Фотостимулированные процессы в стёклах и стеклокристаллических материалах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, модифицированных диффузией серебра.....	6
<i>Э.М. Макарян, А.А. Арутюнян</i> - О влиянии сернистого газа на кинетику цепной реакции окисления водорода.....	21
<i>Б.В. Мовсисян</i> - Особенности получения высокоглиноземистого цемента, содержащего оксифторидные добавки трёхвалентных элементов. ...	34
<i>Дж.Р. Еганян</i> - Синтез и свойства прозрачных ситаллов системы $\text{MgO/MgF}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	43
<i>Я.О. Шабловский</i> - Химические эффекты анизотропии конденсированных фаз	52
Органическая и биоорганическая химия	
<i>И.Ду, А.В. Малков</i> - Полный синтез алкалоидов колхицина	70
<i>М.В. Вараксин, Т.Д. Мосеев, А.А. Акулов, Е.А. Никифоров, И.А. Лавринченко, В.Н. Чарушин, О.Н. Чупахин</i> - Стратегия C-H функционализации при создании фармакологически активных соединений и функциональных материалов	86
<i>С.Г. Мангасарян, Э.А. Акопян, А.А. Шахатуни, В.О. Топузян</i> - Изучение реакции ненасыщенных оксазолонов с аминотетрагидроимидазолом .	111
Правила для авторов	128

CONTENTS

Graphic Abstract	3
General, Inorganic and Physical Chemistry	
<i>S.K. Evstropiev, D.V. Bulyga, A.V. Shashkin, K.V. Dukelsky, V.L. Stolyarova, G.G. Manukyan, N.B. Knyazyan</i> – Photostimulated processes in glasses and glass-crystalline materials of the MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ system modified by silver diffusion	6
<i>E.M. Makaryan, H.A. Harutyunyan</i> – On the influence of sulfur dioxide on the kinetics of the chain reaction of hydrogen oxidation	21
<i>B.V. Movsisyan</i> – Features of obtaining high-alumina cement containing oxyfluoride additives of trivalent elements	34
<i>J.R. Yeganyan</i> - Synthesis and properties of transparent sitals of the MgO/MgF ₂ -B ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -SiO ₂ system	43
<i>Ya.O. Shablovsky</i> - Chemical effects of condensed phase anisotropy	52
Organic and Bioorganic Chemistry	
<i>Yi Du and Andrei V. Malkov</i> – Total synthesis of colchicine alkaloids	70
<i>M.V. Varaksin, T.D. Moseev, A.A. Akulov, E.A. Nikiforov, I. A. Lavrinchenko, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin</i> – Stratedy of C-H functionalization in the design of pharmacologically active compounds and functional materials	86
<i>S.H.Mangasaryan, E.H. Hakobyan, A.A. Shahkhatuni, V.O. Topuzyan</i> - Study of the reaction of unsaturated oxazolones with aminomethylbenzimidazole	111
Guidance for authors	128

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 авторам 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.

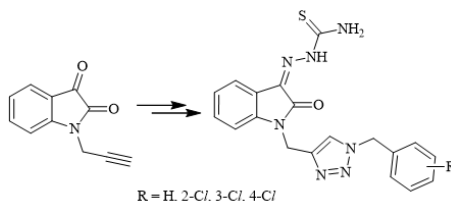
В первых абзацах основного текста кратко обсуждается известная литературная информация по исследуемому вопросу. Далее объясняется сущность работы, четко указываются цель и задачи исследования. Затем следует обсудить и объяснить все полученные в работе важнейшие результаты. Основной текст статьи завершается 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.ж.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 пирозольного и фуранового ряда. В результате синтезирована серия стирил- и винил- производных пиримидина, содержащая сопряженные π-связи. В некоторых примерах, в частности, при взаимодействии 2-гидрокси-4-метил-6-фенилпиримидина с парадиметиламино- и пара-диэтиламинобензальдегидами были выделены не стирил-

производные, 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-*a*]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 – Hg, 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 $\text{X} = \text{OH}$ (2a), ацетат $\text{X} = \text{OAc}$ (2b), тозилат $\text{X} = \text{OTs}$ (2c). При упоминании полного названия соединения шифр дается в скобках. Нельзя употреблять шифры без обобщающего слова (например, реакция **соединения 2с**, но не реакция 2с).

Экспериментальная часть должна быть написана в настоящем времени (**кипятят, сушат, удаляют** и т. д.). Для впервые описанных соединений приводится полное название по номенклатуре ИЮПАК. В Экспериментальной части при указании массы (размерность – *Italic*) введенных в реакцию реагентов одновременно приводится их молярное количество, например: "... 0.103 г (1.0 ммоль) 2-этинилпиридина...". В числах десятичные разряды отделяются **точкой (!)**. В эмпирических брутто-формулах элементы располагаются по системе Chemical Abstracts: C, H и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ониевых солей даются через точку (например $C_6H_{12}N_2 \cdot 2HCl$). При описании использования тонкослойной хроматографии для очистки продукта реакции, должны быть указаны как сорбент, так и элюент. Физические константы и спектральные характеристики рекомендуется сводить в таблицы. Упоминаемые в заголовках граф таблицы величины должны сопровождаться отделенным запятой указанием, в каких единицах они выражены (например: "Выход, %"). Физико-химические характеристики веществ необходимо указать в нижеприведенном порядке. Температура плавления и кипения. Диапазон температуры плавления вместе с растворителем, используемым при перекристаллизации, следует указывать для каждого кристаллического продукта, например, "жёлтые иглы, 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 , cm^{-1} : 1650 (C=N), 3200–3440 (O–H). УФ спектр (EtOH), λ_{max} , нм (lg ϵ): 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 [3.17–3.55 (4H, м, N(CH₂CH₃)₂)); для положения заместителей обозначения 3-CH₃; 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 + $NHCH_2C_6H_5$); 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 ($I_{отн}$, %): 386 $[M]^+$ (36), 368 $[M-H_2O]^+$ (100), 353 $[M-Me]^+$ (23). Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z ($I_{отн}$, %): 387 $[M+H]^+$ (100), 369 $[M+H-H_2O]^+$ (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**, фонт – **Times New Roman**.