



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ
ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ
ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
АРМЕНИИ
CHEMICAL JOURNAL
OF ARMENIA

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ԳԻՏԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

Հ ԱՏ ՈՐ 75 ТОМ

3-4

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
«ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ» ՀՐԱՏԱՐԱԿԶՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО "ГИТУТЮН" НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК РА

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

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԴ

Արսենտև Ս.Դ. (պատասխանատու խմբագիր), Բաբև Ն.Վ. (ՌԴ), Գևորգյան Վ.Ն. (ԱՄՆ),
Լանգեյ Պ. (Գերմանիա), Խաչատրյան Հ.Գ., Խորկին Ա.Ի. (ՌԴ), Կնյազյան Ն.Բ.
(պատասխանատու խմբագիր), Հայրապետյան Ս.Ս., Հարությունով Վ.Ս. (ՌԴ),
Հարությունյան Ա.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), Ղոչիկյան Տ.Վ., Մալեն Վ.Բ. (ՌԴ),
Մալկով Ա.Վ. (Անգլիա), Նենայդենկո Վ.Գ. (ՌԴ), Շահխաթունի Ա.Ա., Տոնոյան Ա.Հ.
(պատասխանատու խմբագիր), Փանոսյան Հ.Ա., Քեհեյան 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), Кочикян Т.В., Лангер П. (Германия), Малеев
В. И. (РФ), Малков А.В. (Англия), Ненайденко В.Г. (РФ), Паносян Г.А., Тоноян А.О.
(ответственный редактор), Хачатрян А.Г., Хоркин А.И. (РФ), Шахатунян 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.,
Shakhhatuni A.A., Tonoyan A.O. (executive editor).

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

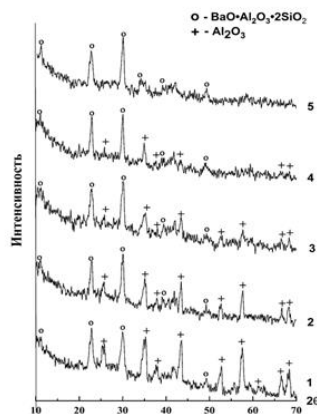
<http://chemjournal.sci.am>
www.flib.sci.am

ГРАФИЧЕСКИЕ РЕФЕРАТЫ

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Керамика на основе эвтектики системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и Al_2O_3 для применения в технологии низкотемпературной со-обжигаемой керамики

А. К. Костанян
А. Г. Манукян
К. А. Саргсян
Г. С. Караханян
К. Н. Эдилян
Т. В. Григорян
М. А. Погосян



Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.230-240

Использование катализаторов на основе оксидов меди, никеля и хрома для беспламенного сжигания ацетона.

Р. Р. Григорян
С. Д. Арсентьев
Л. А. Тавадян

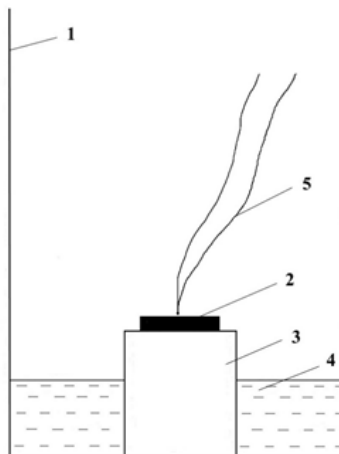
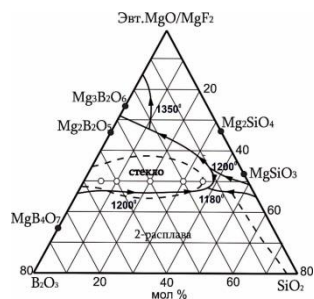


Схема тестирования катализаторов. 1 – стакан из теплостойкого стекла, 2 – таблетка тестируемого образца, 3 – керамическая подставка, 4 – ацетон, 5 – термопара.

Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.241-247

Особенности стеклования и свойства стеклокристаллических материалов в системе $\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

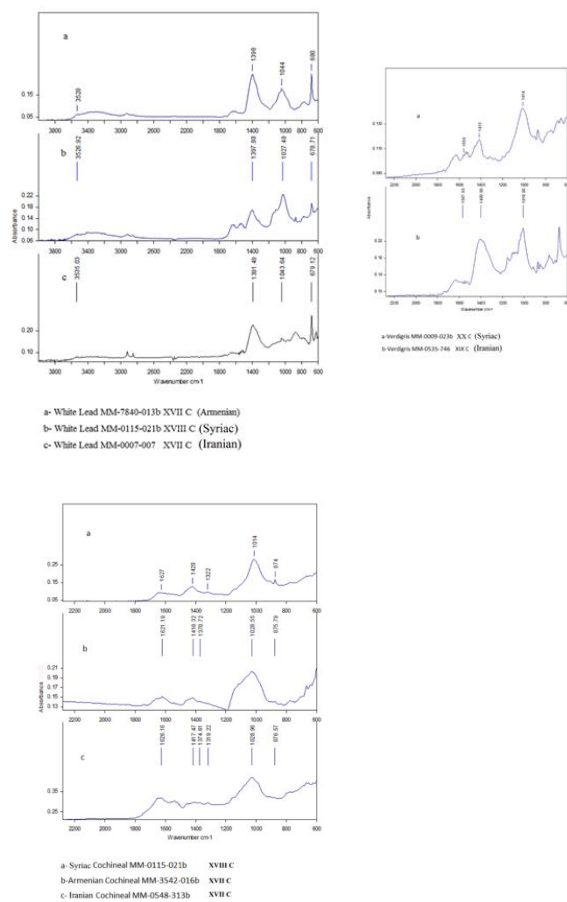
Е. В. Кумкумаджян
Т. В. Григорян
В. П. Тороян
Н. Б. Князян



Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.248-257

Корреляция материалов армянских, иранских и ассирийских рукописей

А. Г. Хорозян
Г. А. Элиазян



Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.258-271

Колебательные и асимптотические режимы криохимических реакций

Я.О. Шабловский

Я.О. Шабловский

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \rightarrow 0$$

$$\Xi_{ch} \approx -\Delta_r H$$

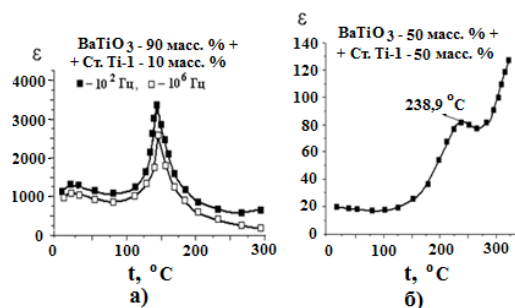
Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.272-282

Синтез и исследование свойств композитов титаната бария со стеклом системы BaO-TiO₂-B₂O₃

М.А. Погосян

М.С. Саргсян

О.А. Алексанян



Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.283-293

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Синтез превращения 5,5-Диметил-3-пропил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она и антибактериальные свойства полученных соединений.

А.И. Маркосян

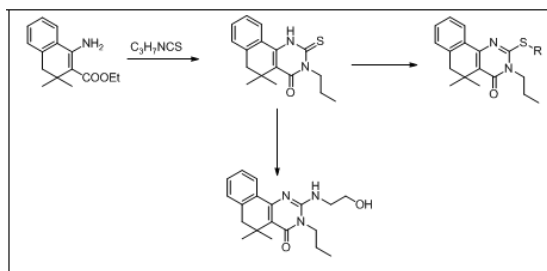
А. С. Багдасарян

А. С. Айвазян

С. А. Габриелян

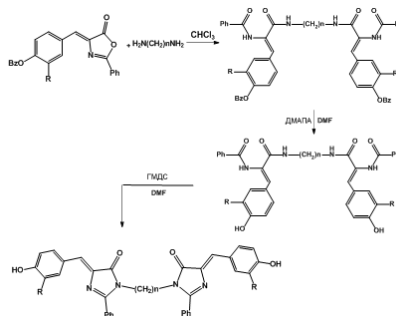
М. Ю. Дангян

А. Г. Аракелян



Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.294-303

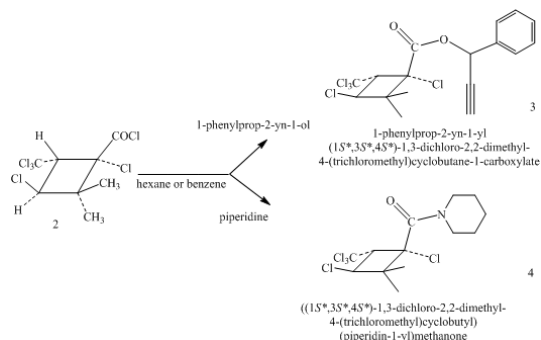
Синтез и некоторые биологические свойства соединений, содержащих в молекуле два остатка 5-(4-гидроксипензильден)-4- имидазола



А. Т. Макичан

Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.304-314

Синтез новых производных функционально замещенных циклобутанкарбоновых кислот как потенциальных нейромодуляторов.

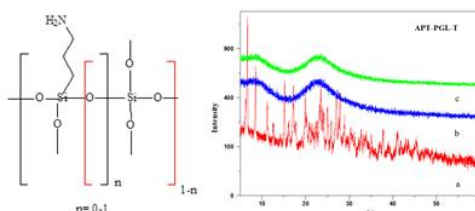


А. Б. Багдасарян
А. М. Григорян
А. Р. Микаелян

Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.315-320

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Синтез ксерогелей на основе прекурсоров ТЭОС и АПТЭС в качестве сорбентов биологически активных соединений.

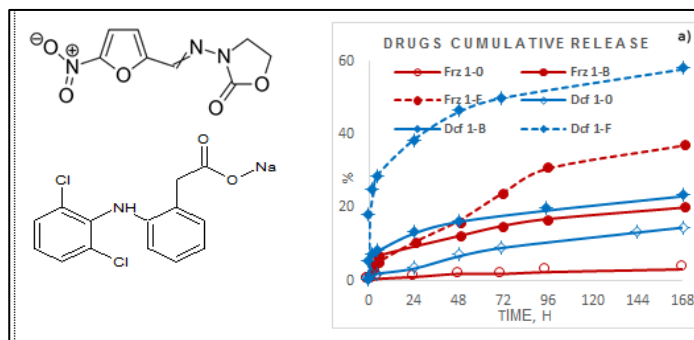


З. М. Фармазян
М. Л. Атабекян
Э. А. Акопян
А. Г. Шахатуни
Э. Р. Аракелова
С. Л. Григорян
С. Г. Григорян
В. О. Топузян

Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.321-332

Влияние гидрофилизирующих добавок на десорбцию диклофенака и фуразолидона из композитов на силиконовой основе.

М. Л. Атабекян



Хим. ж. Армении, 2022, т.75, №3-4, с.333-343

ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.3-230

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ И Al_2O_3 ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СООБЖИГАЕМОЙ КЕРАМИКИ

А. К. КОСТАНЫАН*, А. Г. МАНУКЯН, К. А. САРГСЯН, Г. С. КАРАХАНИЯН,
К. Н. ЭДИЛЯН, Т. В. ГРИГОРЯН, М. А. ПОГОСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения,
Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., 10
E-mail: aram_kostanyan@yahoo.com

Поступило 01.12.2022

В статье приводятся данные по получению и исследованию свойств композиционного материала для технологии низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (LTCC). Керамика получена на основе стекла эвтектического состава псевдобинарной системы $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaSiO}_3$ и наполнителя Al_2O_3 . Установлено, что в диапазоне концентраций Al_2O_3 от 40 до 70 масс. % при спекании помимо Al_2O_3 в композитах синтезируется вторичная фаза гексацельзиана ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Увеличение соотношения стекло/ Al_2O_3 в композитах приводит к росту температурного коэффициента линейного расширения и величины диэлектрической постоянной. Композиционная керамика с исходным соотношением стекло/ Al_2O_3 равным 60/40 и спеченная при 920 °С имеет величину ϵ_r равную 9,13 и $\text{tg } \delta < 10^{-4}$ измеренного при частоте 1 МГц. Прочность на изгиб такой керамики составляет 72,5 МПа, прочность на сжатие - 165,6 МПа, ТКЛР = $66,5 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ и композит химически совместим с серебром. Все это указывает на то, что он является перспективным материалом для применения в подложках для низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (LTCC).

Библ. ссылок 16, рис. 6.

Ключевые слова: сообжигаемая керамика, диэлектрические свойства, боросиликатное стекло, гексацельзиан, микроструктура.

Развитие комплексных высокочастотных миниатюрных схем для

электроники связано с получением подложек по технологии низкотемпературной совместно обжигаемой керамики (Low Temperature Co-fired Ceramic, LTCC). Такие интегральные схемы, обычно в форме трехмерных монтажных плат, состоят из множества тонких слоев керамики с низкой диэлектрической проницаемостью (обычно $\epsilon_r \approx 4\div 12$) и проводников, которые наносятся на подложки из паст, содержащих высокоэлектропроводящие металлы, в частности серебро, поэтому их совместное спекание проводят при температурах не более 950°C . Керамический материал платы должен обладать малыми диэлектрическими потерями, иметь высокую теплопроводность, хорошие механические свойства и не вступать во взаимодействие с материалом проводников при спекании [1].

На практике используют два подхода для получения керамических материалов для таких плат. Первый подход - стеклокерамический, который предполагает почти полное расстеклование предварительно сваренного стекла в процессе спекания. Во втором, наиболее распространенном способе, керамический материал получают спеканием исходного материала, состоящего из стекла с низкой температурой размягчения и кристаллического керамического наполнителя (чаще всего порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [2,3]. Стекло, по сути, лишь смачивает частицы керамического порошка во время спекания, обеспечивая плотную структуру. Объемная доля матричного стекла в основном определяет параметры спекания, влияет на величину диэлектрической проницаемости композиции, а кристаллический наполнитель улучшает диэлектрические показатели, минимизирует деформацию изделия и повышает механическую прочность конечной керамики. Таким образом, свойства конечного композита стекло плюс керамика контролируется отношением стекла и наполнителя, а также индивидуальными свойствами компонентов исходной смеси. Процесс спекания такой композиции описывается тремя этапами - появление жидкой фазы, частичное растворение в жидкой фазе наполнителя, и далее твердофазное спекание [4,5,6,7]. В некоторых случаях, роль стекла заключается не только в том, чтобы служить связующим компонентом для керамических частиц, но также для взаимодействия с керамическим наполнителем при спекании, обеспечивая образование новых кристаллических фаз с высоким фактором добротности. [8].

Следовательно, разработка новых материалов с набором требуемых диэлектрических и других свойств является самым сложным аспектом данной технологии.

Большинство исследованных составов стекол, используемых для получения низкотемпературных сообжигаемых материалов, относятся к легкоплавким боратным, боросиликатным, алюмоборосиликатным системам, которые модифицированы оксидами MgO , CaO , BaO , ZnO , PbO . Стекла этих систем имеют низкие значения диэлектрической проницаемости (ϵ_r)

и диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), не содержат дефицитных компонентов и имеют относительно низкую себестоимость. [1,8,9]

В настоящей работе приводятся данные по получению и исследованию свойств композиционного материала для LTCC технологии на основе стекла эвтектического состава псевдобинарной системы $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaSiO}_3$ и наполнителя Al_2O_3 .

Экспериментальная часть

В псевдобинарной системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaSiO}_3$ имеется эвтектика состава 54,4/45,6 (моль %) с температурой плавления 940°C [10,11]. Для синтеза стекла эвтектического состава используют реактивы BaCO_3 , H_3BO_3 и SiO_2 марки ч.д.а. Варку стекла проводят в электрической печи сопротивления при температуре 1200°C в платиновом тигле с выдержкой при этой температуре 20 минут. Расплав стекла отливают в предварительно нагретые металлические формы и отжигают в муфельной печи при температурах на $10 - 15$ градусов ниже дилатометрических температур начала деформации стекла для определения его свойств. Стекло после отливки подвергают мокрому помолу в керамической шаровой мельнице с корундовыми шарами (BMU-100) в среде этилового спирта при соотношении Т: Ж = 1: 4 в течение 8 час. Средний размер частиц измельченного стекла составляет 3.5 мкм. Далее в пульпу стекла добавляют расчетное количество порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки A-16SG (Almatis. Германия) [12] со средним размером частиц 0.4 мкм и перемешивают в течение 6 час. Пульпу фильтруют на воронке Бюхнера и осадок сушат при 120°C . Для получения образцов керамики методом полусухого прессования готовят пресс-порошок с добавлением связующего (5 % водный раствор поливинилового спирта) в количестве 8 масс. % и небольшого количества дибутилфталата в качестве пластификатора. Путем одноосного прессования при давлении 30 МПа получают диски и штабики для определения электрофизических, механических и других характеристик керамики. Обжиг образцов проводят в муфельной печи в воздушной атмосфере по режиму: нагрев до температуры 500°C с выдержкой 60 мин. для выгорания органических добавок и далее нагревают до температуры спекания с выдержкой 60 мин.

Рентгенофазовый анализ образцов проводят на приборе URD-6 с источником рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$, а электронно-микроскопические снимки образцов керамики получают на сканирующем электронном микроскопе (SEM) VEGA TS 5130MM при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекла и образцов керамических композитов измеряют на дилатометре ДКВ5-А по стандартной методике, а истинную плотность - пикнометрическим мето-

дом в толуоле (ГОСТ 2211-2020). Определение диэлектрических параметров - диэлектрической постоянной (ϵ_r) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan \delta$) проводят на измерителе иммитанса Е7 – 20 при комнатной температуре с использованием образцов в виде дисков с $\varnothing = 30$ мм с толщиной не более 2 мм, с нанесенным слоем серебряной пасты с дальнейшим вжиганием по ГОСТ 22372-77. Кажущуюся плотность определяют методом гиростатического взвешивания (метод Архимеда) по ГОСТ 2409 – 2014. Определение прочности на сжатие и изгиб проводят согласно ГОСТ 24409-80 на разрывной машине ZD – 10/90.

Обсуждение результатов

Сваренное стекло эвтектического состава имело следующие параметры: температура стеклования (t_g) – 510 °C, температура начала деформации ($t_{н.д.}$) - 555 °C, пикнометрическая плотность – 4,11 г/см³, ТКЛР – $110.0 \cdot 10^7 \cdot K^{-1}$ в интервале 20-300 °C.

Процесс спекания керамики изучали при массовых соотношениях стекло/ Al_2O_3 равных 25:75, 40:60, 50:50, 60:40 и 70:30. Предварительные исследования спекаемости образцов проведенные при температурах 820 °C, 860 °C и 920 °C показали, что наибольшее уплотнение образцы достигали при 920 °C и времени выдержки 1 час, поэтому дальнейшие исследования проводились в основном при этих условиях. На рис.1 приведены рентген дифракционные спектры спеченных при 920 °C образцов керамики при вышеуказанных соотношениях компонентов, которые показывают наличие в синтезированных композитах двух кристаллических фаз – фазу корунда, идентифицированную по порошковому дифракционному файлу ICDD PDF 82-1467 и фазу гексагонального цельзиана ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), идентифицированную по порошковому дифракционному файлу ICDD PDF 26-0137.

Из полученных данных следует, что при спекании происходит взаимодействие размягченного стекла с наполнителем с образованием алюмосиликатата бария – цельзиана гексагональной модификации, в литературе именуемой гексацельзианом. Следовательно, спекание в данном случае протекает по механизму частично реакционного жидкофазного спекания, а именно, растворением $\alpha-Al_2O_3$ в размягченном стекле с образованием новой фазы, с дальнейшим выделением этой фазы из насыщенного расплава [13, 14].

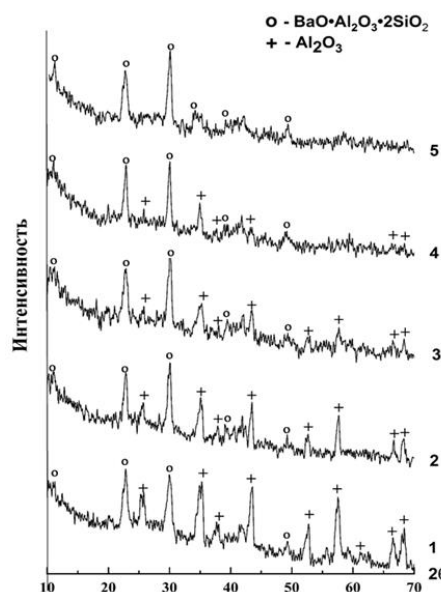


Рис.1 Рентген дифракционные спектры спеченных образцов керамики с массовым соотношением стекло/ α - Al_2O_3 , равным 25/75 (1), 40/60 (2), 55/50 (3), 60/40 (4) и 70/30 (5).

Увеличение в исходном составе содержания стекла приводит к закономерному уменьшению величины дифракционных пиков Al_2O_3 , однако интенсивности основных пиков гексацельзиана увеличиваются незначительно. Это говорит о том, что кроме указанных кристаллических фаз, присутствующая стеклофаза преимущественно бариевообратного состава, насыщается оксидом алюминия и дальнейшее образование гексацельзиана тормозится ввиду малого содержания силикатной составляющей. Косвенно это подтверждает также изменение пикнометрической плотности композитов при изменении соотношения компонентов (Рис.2). Минимальная пикнометрическая плотность достигается при соотношении компонентов равным около 50/50, что свидетельствует о насыщении стеклофазы гексацельзианом, т.к. гексацельзиан имеет наименьшую плотность из всех компонентов смеси ($3.21\text{--}3.28 \text{ г/см}^3$ по сравнению с 4.11 г/см^3 у стекла эвтектического состава и 3.95 г/см^3 у α - Al_2O_3).

Дальнейшее увеличение содержания стекла в составе композиции увеличивает плотность, связанное с высокой плотностью стекла эвтектического состава. Изменение относительной плотности, рассчитанная как отношение кажущейся плотности к истинной (в данном случае к пикнометрической) показывает, что максимального значения (99.1%) она достигает для образца с соотношением стекло/ Al_2O_3 равным 60/40, далее начинает резко падать. Данное обстоятельство объясняется полным растворением Al_2O_3 в стекле с изменением состава композиции, так как в

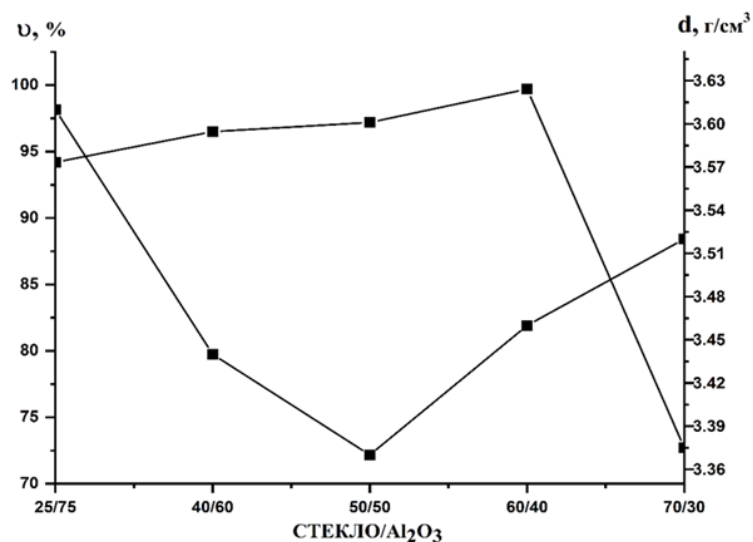


Рис. 2. Зависимость пикнометрической плотности (d), и относительной плотности (v) композитов от соотношения стекло/ Al_2O_3

этом случае композиция уже состоит из стекла барий-алюмоборосиликатного состава и кристаллической фазы гексацельзиана. Образование насыщенного расплава стекла, способствует полному протеканию взаимодействия компонентов стекла и выделению только кристаллов цельзиана при охлаждении системы. Следовательно, при отсутствии второй кристаллической фазы на рентген дифракционном спектре керамики исходного состава 70/30 (рис.1, спектр 5) проявляются только дифракционные пики гексацельзиана. По-видимому, увеличением объема стеклообразной фазы и предельно возможным выделением кристаллической фазы можно объяснить проявление при спекании коробления и образование закрытых пор в этих образцах.

В работе [15] при синтезе керамики по LTCC технологии использование богатого кремнеземом боросиликатного стекла и оксида алюминия, также было установлено образование гексацельзиана, однако в качестве вторичных фаз отмечалось образование также и силикатов бария (BaSi_2O_5 , $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$). Отсутствие в составе композита в исследованной нами системе силикатов бария, по-видимому, можно объяснить тем, что из всех вторичных фаз образование фазы гексацельзиана является термодинамически наиболее выгодным ввиду относительно низкого содержания SiO_2 в стекле эвтектического состава. Отметим, что растворение Al_2O_3 в стекле приводит также к увеличению вязкости стеклофазы и, следовательно, торможению диффузионных процессов с уменьшением скорости образования и кристаллизации гексацельзиана.

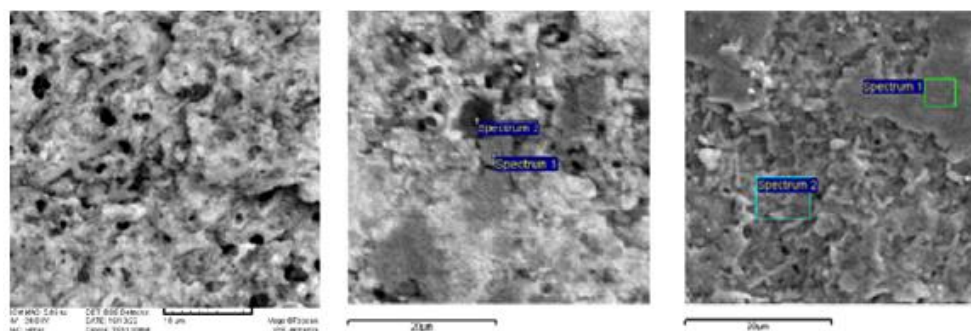


Рис.3. Электронно-микроскопические снимки керамики состава стекло / α - Al_2O_3 :
а) 40/60, б) 50/50 и с) 60/40

Электронно-микроскопические исследования (рис.3) показали, что микроструктура поверхности излома композитов стекло - Al_2O_3 , спеченных при 920°C в течение 60 мин. имеют однородную, плотную микроструктуру с микропорами (диаметр пор $1.2 \div 2.6 \text{ мкм}$).

Качественный микроанализ, выполненный в двух участках образца 50/50 (рис 4), отличающиеся по структуре поверхности, показывает, что в первом участке (спектр 1) содержание SiO_2 больше глинозема, что указывает на наличие фазы гексацельзиана, а на другом (спектр 2) - резко увеличивается концентрация Al_2O_3 , свидетельствующая о превалировании стеклофазы, обогащенной глиноземом.

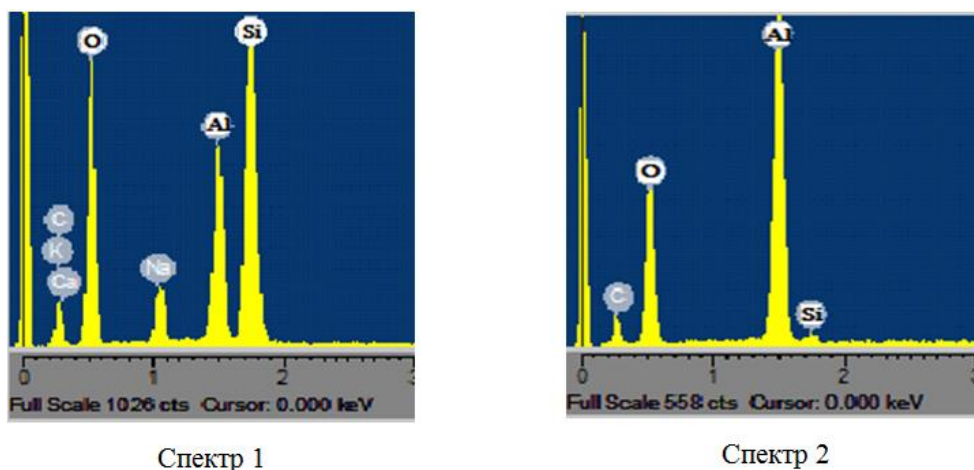


Рис. 4. Результаты качественного элементного микроанализа двух участков образца керамики стекло/ α - Al_2O_3 при массовом соотношении 50/50.

Известно, что разрабатываемые материалы для LTCC технологии не должны вступать в химическую реакцию с материалом проводников [1]. Для выяснения совместимости материала синтезированной керамики с

серебром был синтезирован образец керамики состава 50/50 стекло/ α - Al_2O_3 с добавлением 10 масс. % порошка серебра с размерами частиц 20-50 мкм. На рис.5 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности излома керамики, из которых видно, что частицы серебра хорошо сочетаются с материалом керамики и на поверхностях раздела фаз не наблюдается признаков взаимодействия.

Измерение диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь образцов керамических композиций при комнатной температуре и частоте 1 МГц показало, что диэлектрическая постоянная увеличивается с увеличением соотношения стекло/ Al_2O_3 (рис 6), причем для всех образцов величина $\text{tg}\delta$ меньше 10^{-4} . Уменьшение величины диэлектрической постоянной композиций по сравнению с исходным стеклом и α - Al_2O_3 объясняется образованием фазы гексацельзиана, для которой величина ϵ_r , по литературным данным [16], равна 6.5-7. Следует также учитывать, что наличие небольшой пористости в композите также снижает значение диэлектрической постоянной. Обратное явление, а именно увеличение ϵ_r , наблюдается при увеличении доли стеклянной фазы в композите.

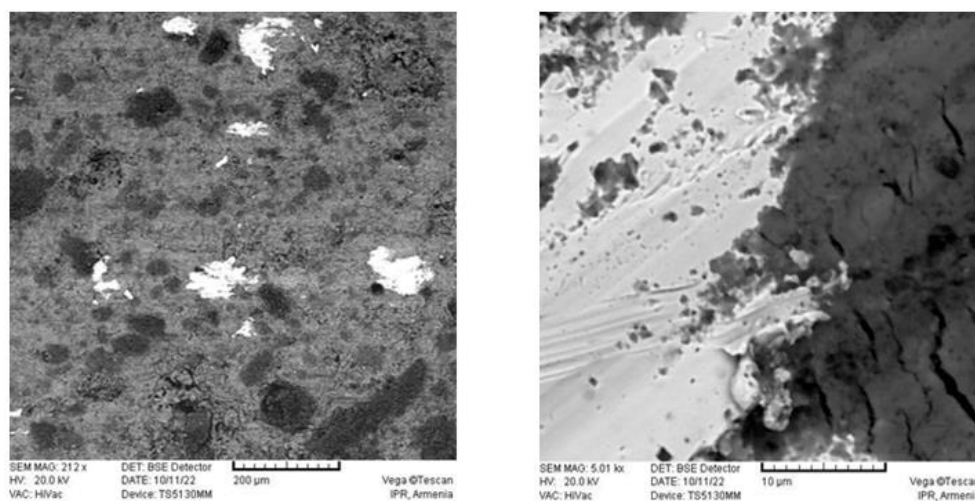


Рис.5.Электронно-микроскопические снимки керамики состава стекло/ α - Al_2O_3 (50/50) с добавлением порошка серебра

Аналогичная картина наблюдается для значений ТКЛР образцов (рис. 6) которые монотонно увеличиваются с увеличением содержания стекла в композите, что вполне закономерно, т.к. ТКЛР исходного стекла наибольший из компонентов керамической композиции ($110.0 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ в интервале 20-300 °C). Одновременно можно заметить, что до определенного соотношения стекло / Al_2O_3 ($\sim 50/50$) увеличение незначительное,

ввиду образования кристаллической фазы цельзиана, имеющей наименьший коэффициент расширения в составе композиции равный $(21-22) \cdot 10^{-7} \cdot K^{-1}$ в интервале 20-100 °C [16].

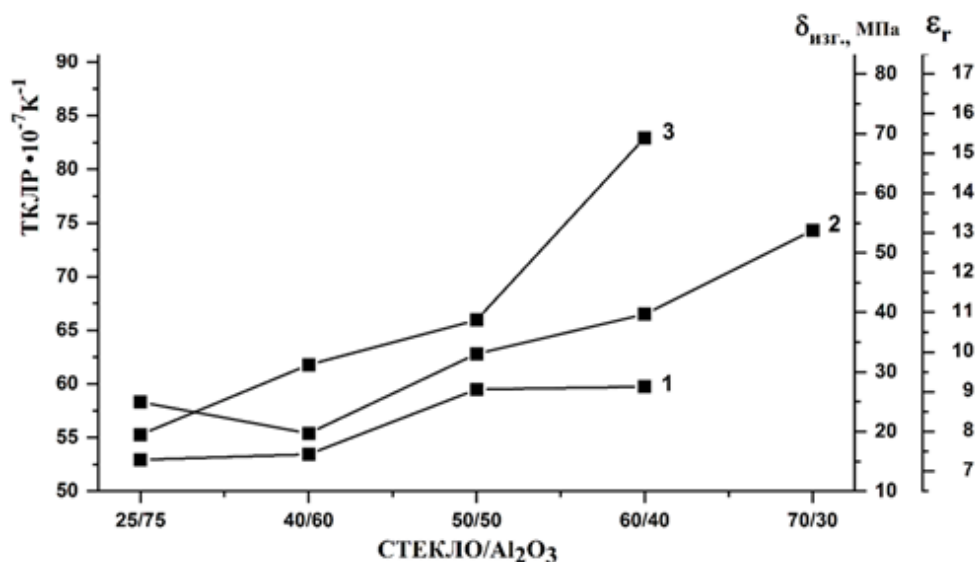


Рис.6. Изменения диэлектрической постоянной ϵ_r (1), ТКЛР (2) и прочности на изгиб $\delta_{изг.}$ (3) композиций от соотношения стекло/ Al_2O_3

Измерение прочности на изгиб образцов (рис. 6) показало, что прочность возрастает с увеличением доли стеклянной фазы до соотношения 60/40. Дальнейшее увеличение соотношения до 70/30, как уже указывалось, приводит к деформации образцов в процессе спекания и образованию значительного количества закрытых пор, поэтому измерения прочности для таких образцов не проводились. Из всех исследованных образцов, максимальной прочностью на изгиб обладает керамическая композиция с исходным соотношением компонентов 60/40, которая составляет 72.5 МПа (прочность на сжатие – 165.6 МПа). Для этих же образцов величина $\epsilon_r = 9.13$, $\lg \delta < 10^{-4}$, а $ТКЛР = 66.5 \cdot 10^{-7} \cdot K^{-1}$.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что композиционный керамический материал, синтезированный на основе эвтектики псевдобинарной системы $BaB_2O_4 - BaSiO_3$ и порошка $\alpha-Al_2O_3$ марки А-16SG при массовом соотношении стекла и $\alpha-Al_2O_3$ равном 60/40 является перспективным материалом для получения подложек, используемых в электронике, по технологии низкотемпературной совместно обжигаемой керамики.

Благодарности: авторы благодарят и.о. зав. лаборатории материаловедения ИФИ НАН РА Бадаляна Г.Р. за оказанную помощь при исследовании.

дования морфологии поверхности образцов методом сканирующей электронной микроскопии.

**BaO-B₂O₃-SiO₂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԷՎՏԵԿՏԻԿԱՅԻ ՀԻՄՓՈՎ ԵՎ Al₂O₃ -ով ՍՏԱՑՎԱԾ
ԿԵՐԱՄԻԿԱ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ԹՐԾՄԱՆ
ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՀԱՄԱՐ**

**Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Կ. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ,
Կ. Ն. ԷԴԻԼՅԱՆ, Տ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Ա. ՊՈԳՈՍՅԱՆ**

Հոդվածում բերված են տվյալներ ցածրջերմաստիճանային համատեղ թրծվող (LTCC) կերամիկայի ստացման և հատկությունների վերաբերյալ: Կերամիկական նյութերը ստացվել են BaB₂O₄ – BaSiO₃ կեղծ բինար համակարգի էվտեկտիկ բաղադրության ապակու և Al₂O₃ լցանյութի հիման վրա: Հաստատված է, որ Al₂O₃-ի 40-ից 70 % (զանգվածային) միջակայքում թրծման ընթացքում, Al₂O₃-ից բացի, կոմպոզիտում, որպես երկրորդական ֆազ, սինթեզվում է հեքսացելզիան (BaAl₂Si₂O₈): Ապակի/Al₂O₃ հարաբերության մեծացումը հանգեցնում է գծային ընդարձակման գործակցի և դիէլեկտրիկ հաստատունի աճի: 60/40 ապակի/ Al₂O₃ բաղադրությամբ կոմպոզիտային կերամիկան (թրծված 920 °C) ունի ϵ_r հավասար 9,13 և $\text{tg } \delta < 10^{-4}$ չափված 1ՄՀց հաճախականության տակ: Այսպիսի կերամիկայի ճկման ամրությունը կազմում է 72,5 ՄՊա (սեղմման ամրությունը՝ 165,6 ՄՊա), իսկ գծային ընդարձակման գործակիցը հավասար է $66,5 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ -ի և կոմպոզիտը քիմիապես համատեղելի է արծաթի հետ: Այս տվյալները վկայում են, որ տվյալ կոմպոզիտը կարելի է կիրառել ցածրջերմաստիճանային համատեղ թրծման կերամիկական տակդիրների ստացման համար:

**CERAMICS BASED ON EUTECTIC OF BaO-B₂O₃-SiO₂ SYSTEM AND AL₂O₃
FOR USING IN THE LOW TEMPERATURE CO-FIRED CERAMICS
TECHNOLOGY**

**A. K. Kostanyan*, A. G. Manukyan, K. A. Sargsyan, G. S. Karakhanyan,
K. N. Edilyan, T. V. Grigoryan and M. A. Poghosyan**

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, 2 Lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: aram_kostanyan@yahoo.com

The data on the preparation and study of the properties of a composite material for the technology of low-temperature co-fired ceramics (LTCC) are presented in this article. Ceramics based on glass of eutectic composition of pseudobinary system BaB₂O₄ – BaSiO₃ and Al₂O₃ filler is obtained. It is found that in the Al₂O₃ concentration range from 40 to 70 wt.% during sintering in addition to Al₂O₃ the secondary phase of hexacelzian (BaAl₂Si₂O₈) is synthesized in composites. The glass /Al₂O₃ ratio increasing in composites leads to the increase of the coefficient of thermal expansion (CTE) and the value of the dielectric constant. The composite ceramics with an initial glass /Al₂O₃ ratio 60/40 and sintered at 920 °C has ϵ_r value equaled to 9.13 and $\text{tg } \delta < 10^{-4}$ measured at a frequency of 1 MHz. The bending strength of such ceramics is 72.5 MPa (compressive strength is 165.6 MPa) and

$CTE = 66.5 \cdot 10^{-7} \cdot K^{-1}$. The composite is chemically compatible with silver, which indicates that it can be successfully used in low-temperature co-fired ceramic (LTCC) substrates.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sebastian M.T. and Jantunen H.* - Low Loss Dielectric Materials for LTCC Applications // *Inter. Mater. Rev.*, 2008, v.53, p.p. 57-90.
- [2] *Wu J. M. and Huang H.L.* - Microwave properties of zinc, barium and lead borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, v. 260, Issues 1-2, p.p. 116-124.
- [3] *Surendran K.P., Mohanan P., Sebastian M.T.* - The effect of glass additives on the microwave dielectric properties of $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ ceramics // *J. Solid State Chem.*, 2004, v. 177, Issue 11, p.p. 4031-4046.
- [4] *Jean J.-H. and Lin S.-C.* - Effects of Borosilicate Glass on Densification and Properties of Borosilicate Glass + TiO_2 Ceramics // *J. Mater. Res.*, 1999, v.14, p.p. 1359-1363.
- [5] *Ming Liu, Hongqing Zhou, Haikui Zhu, Zhenxing Yue, Jianxin Zhao* - Low temperature sintering and dielectric properties of Ca-Ba-Al-B-Si-O glass/ Al_2O_3 composites for LTCC applications // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2013, v.28, p.p. 1085-1090.
- [6] *Xingyu Chen, Weijun Zhang, Shuxin Bai, Yongguo Du* - Densification and characterization of SiO_2 - B_2O_3 -CaO-MgO glass/ Al_2O_3 composites for LTCC application // *Ceram. Int.*, 2013, v. 39, Issue 6, p.p. 6355-6361.
- [7] *Ming Liu, Hongqing Zhou, Haikui Zhu, Zhenxing Yue, Jianxin Zhao* - Microstructure and dielectric properties of glass/ Al_2O_3 composites with various low softening point borosilicate glasses // *J Mater Sci: Mater Electron.*, 2012, v. 23, p. p. 2130-2139.
- [8] *Song Chen, Degui Zhu* - Phase formation and properties of the BaO - B_2O_3 - SiO_2 and - Al_2O_3 ceramics prepared via an aqueous suspension route // *J. Alloys Compd.*, 2012, v. 536, p.p. 73-79.
- [9] *Xianfu Luo, Huajie Tao, Pengzhen Li, Yao Fu, Hongqing Zhou* - Properties of borosilicate glass/ Al_2O_3 composites with different Al_2O_3 concentrations for LTCC applications // *J.Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2020, v. 31, p. p.14069-14077 (2020).
- [10] *Levin E.M. and Ugrinic G.M.*-The System Barium Oxide-Boric Oxide-Silica // *J. Res. Natl. Bur. Stand (US)*, 1953, v.51, №1, p.p. 37-56.
- [11] *W. Wong-Ng, R. S. Roth, T. A. Vanderah, and H. F. McMurdie* - Phase Equilibria and Crystallography of Ceramic Oxides // *J.Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2001, v.106, №6, p.p. 1097-1134.
- [12] www.almatis.com
- [13] *German R.M., Suri P., Park S.J.* - Review: liquid phase sintering // *J. Mater. Sci.*, 2009, v. 44, p.p. 1-39.
- [14] *M.F. Zawrah, E.M.A. Hamzawy* - Effect of cristobalite formation on sinterability, microstructure and properties of glass/ceramic composites // *Ceram. Int.*, 2002, v.28, Issue 2, p.p. 123-130.
- [15] *I.J. Induja, K.P. Surendran, M.R. Varma, M.T. Sebastian* - Low κ , low loss alumina-glass composite with low CTE for LTCC microelectronic applications// *Ceram. Int.*, 2017, v. 43, Issue 1, Part A, p.p.736 -740.
- [16] <https://pandia.ru/399994/>

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕДИ,
НИКЕЛЯ И ХРОМА ДЛЯ БЕСПЛАМЕННОГО СЖИГАНИЯ АЦЕТОНА**

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ, Л. А. ТАВАДЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН РА
Армения, г. Ереван 0014, ул. П. Севака 5/2
E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступило 19.10.22

Установлена возможность использования катализаторов на основе оксидов меди, никеля и хрома для беспламенного сжигания ацетона. Катализаторы на основе меди и оксида меди(II) проявили наиболее высокую активность и стабильность. Согласно микроскопическим исследованиям в течении реакции на их поверхности образуются микроразмерные упорядоченные структуры.

Библ. ссылок 13, рис. 4, табл. 1.

Ключевые слова: беспламенное горение, катализ, оксиды металлов.

Введение

В настоящее время для получения тепла на производстве и в быту применяют горелки с открытым пламенем (факельные горелки). Подобные устройства позволяют достичь высоких энергетических мощностей, но имеют существенные недостатки. Сгорание углеводородного топлива в пламени часто сопровождается неполным сгоранием, частичным окислением токсичных выбросов, а при высоких температурах образованием так называемых "термических" оксидов азота, отравляющих воздушный бассейн [1]. Кроме вышеперечисленного, факельные горелки на газовых смесях и сжиженных газах характеризуются высокой пожароопасностью из-за возможности утечек газа.

Каталитическое сгорание, которое обычно происходит при более низких температурах и обеспечивает полное сгорание даже газовых смесей с

низким содержанием топлива, не имеет перечисленных выше экологических недостатков [2-5].

Учитывая вышеизложенное, становится ясно, что разработка и совершенствование беспламенных горелок на жидком топливе является актуальной проблемой, так как они имеют ряд преимуществ перед традиционными пламенными устройствами. В таких устройствах можно организовать экологически чистое и беспламенное сжигание топлива при более низких температурах горения, что позволяет снизить выброс в атмосферу ядовитых газов, оксидов азота и монооксида углерода.

Применяемые в настоящее время катализаторы процессов глубокого окисления органических соединений основаны на использовании Pt, Pd и Rh [6-8]. Такие катализаторы имеют высокую цену и весьма чувствительны к качеству топлива, поскольку платиноиды быстро отравляются серосодержащими соединениями, содержащимися в природном углеводородном сырье.

Для интенсификации химических, физико-химических и технологических процессов применяют разнообразные средства. Одним из способов воздействия на химические реакции является использование ультразвука. Большинство химических реакций в ультразвуковых полях протекают в водных растворах при наличии кавитации. Известно, что под действием кавитации направление и скорость химических реакций, протекающих в растворе, могут существенно изменяться [9-11].

Целью настоящего исследования было установление возможности использования катализаторов на основе оксидов металлов, в частности оксидов меди, никеля и хрома для беспламенного сжигания ацетона.

Экспериментальная часть

Исследования проводились в два этапа.

1. Приготовление катализаторов.
2. Тестирование катализаторов на возможность протекания самоподдерживающейся реакции каталитического беспламенного горения ацетона.

Все изготовленные катализаторы представляли собой прессованные таблетки размерами 27х10х4 мм. Прессование соответствующих порошков в пресс-форме осуществлялось при давлении 80 килоньютон.

Были изготовлены таблетки из оксида меди (copper (II) oxide <50 nm, Sigma-Aldrich), оксида никеля (99 %, ГОСТ 30333-2007) и оксида хрома (99 %, ГОСТ 2912-79).

Для приготовления нанесённых оксидных катализаторов использовались водные растворы нитратов соответствующих металлов (Copper(II) nitrate pentahydrate, 98 %, Sigma-Aldrich; Chromium(III) nitrate nonahydrate,

99 %, Sigma-Aldrich; никель(II) азотнокислый 6-водный, 99 %, ГОСТ 4055-78) с концентрацией 25 % активной фазы от массы носителя. Раствор соли заливался на определённое количество носителя и выдерживался в течение 12 часов. Затем, при температуре 100 °C, производилось выпаривание суспензии до полного высушивания образца.

В качестве носителей использовали γ - Al_2O_3 (99.9 %, ГОСТ Р50151-91, ч.д.а.) и SiO_2 (99.8 % ГОСТ 9428-73, ч.д.а.).

Высушенный порошок помещался в муфельную печь при $T = 500$ °C, где протекала реакция распада нитратов с образованием оксидов.

Ультразвуковая (УЗВ) обработка водных суспензий проводилась в стеклянных сосудах в течение 60 мин. Источником ультразвукового излучения с частотой $\nu = 22$ кГц служил ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т. Дальнейшие операции аналогичны тем, что проводились при получении нанесённых катализаторов.

Тестирование катализаторов проводилось в химическом стакане из теплостойкого стекла (1) высотой 9 см и диаметром 5 см. В стакан заливали 50 мл ацетона (99.6 %). Эксперименты проводились при стабильной температуре ацетона 25 °C. Схема тестирования показана на рис. 1.

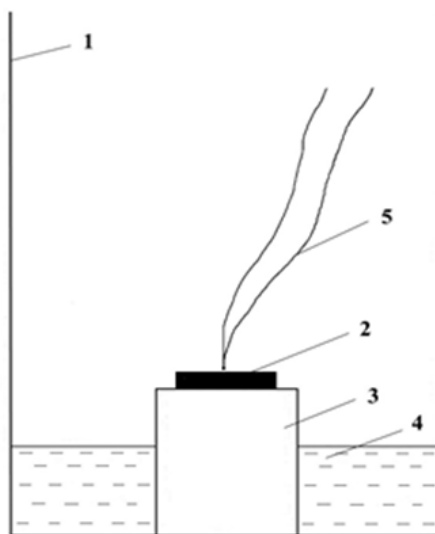


Рис. 1. Схема тестирования катализаторов. 1 – стакан из теплостойкого стекла, 2 – таблетка тестируемого образца, 3 – керамическая подставка, 4 – ацетон, 5 – термопара

Таблетка тестируемого образца (2) нагревалась горелкой до покраснения и быстро опускалась на установленную в стакан (1) керамическую подставку (3). Расстояние от верхней плоскости подставки до уровня поверхности ацетона (4) в начальный момент времени составляло 2 см. Через некоторое время (~5 минут) процесс беспламенного окисления ацетона на поверхности катализатора переходил в стационарный режим.

Температура поверхности образцов, в режиме стационарного беспламенного горения, измерялась термопарой (5).

Снимки образцов получались на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Prisma E (Thermo Fisher Scientific).

Результаты и их обсуждение

В таблице №1 приведены измеренные значения температур поверхности катализаторов и время горения.

Как видно из таблицы, наилучшими катализаторами для процесса беспламенного окисления ацетона являются Cu, CuO, 25%CuO/SiO₂, 25%CuO/Al₂O₃. Наибольшие температуры достигаются на металлической меди и монокристаллическом оксиде меди.

Табл.1

Температуры поверхности и время работы катализаторов

Катализатор	Температура поверхности <i>T</i> , °C	Время тестирования, мин	Примечание
Cu	680	180	горит на протяжении всего теста
CuO	660	180	горит на протяжении всего теста
NiO	560	180	постепенно разрушается
Cr ₂ O ₃	390	5	гаснет
25%CuO/SiO ₂	435	180	горит на протяжении всего теста
25%CuO/Al ₂ O ₃	410	180	горит на протяжении всего теста
25%NiO/SiO ₂	260	10	разрушается и гаснет
25%NiO/Al ₂ O ₃	410	15	разрушается и гаснет
25%NiO/SiO ₂ (УЗВ)	380	10	разрушается и гаснет
25%NiO/Al ₂ O ₃ (УЗВ)	345	10	разрушается и гаснет
25%CuO/SiO ₂ (УЗВ)	0	0	не горит

Разрушение катализаторов на основе NiO возможно связано с тем, что, в ходе нагрева катализатора, при температуре 250-252 °C происходит фазовый переход α-NiO в β-NiO с существенным изменением плотности (от 6.67 до 7.45 г/см³) [12, 13].

На рис. 2-4 представлены электронномикроскопические снимки катализаторов из чистой меди, оксида меди(II) и оксида меди(II), нанесённого

на кремнезём, сделанные до и после реакции беспламенного горения ацетона

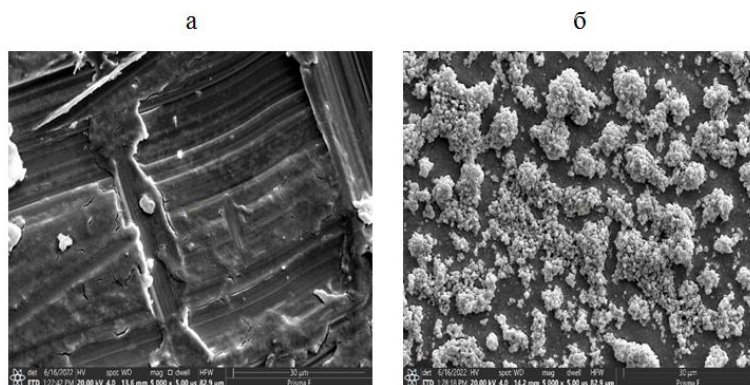


Рис. 2. SEM снимки катализатора из чистой меди, сделанные до (а) и после (б) реакции беспламенного горения ацетона.

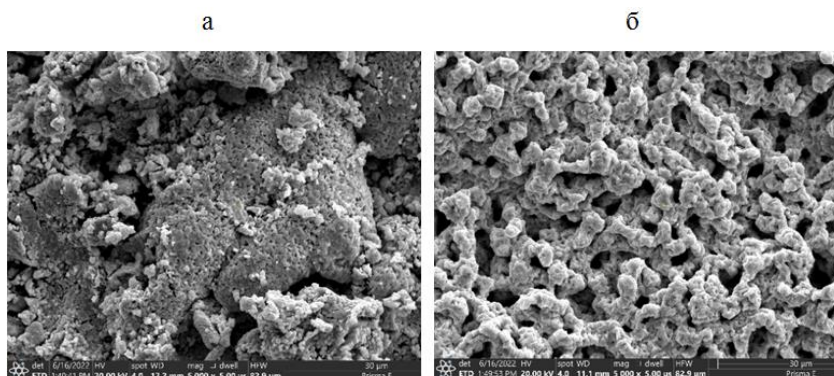


Рис. 3. SEM снимки катализатора из оксида меди(II), сделанные до (а) и после (б) реакции беспламенного горения ацетона.

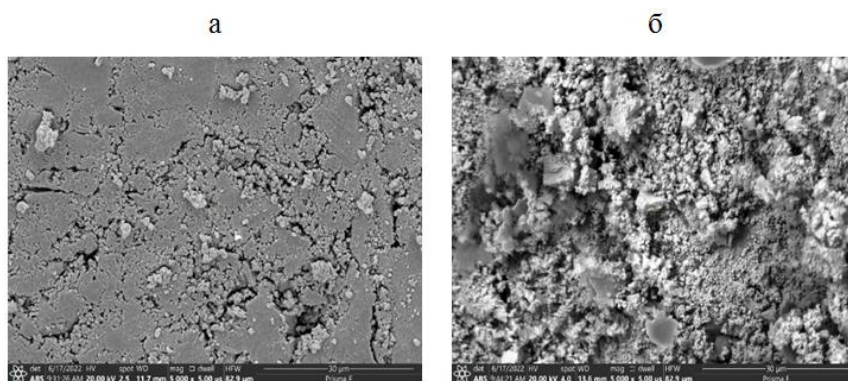


Рис. 4. SEM снимки катализатора из оксида меди (II), нанесённого на оксид кремния, сделанные до (а) и после (б) реакции беспламенного горения ацетона.

Как видно из снимков, процесс горения сопровождается изменением поверхности катализаторов. В частности, гладкая поверхность медного катализатора (рис. 2а) покрывается участками мелкодисперсного порошка (рис. 2б), предположительно оксида меди (II). Поверхность оксида меди (рис. 3а), представляющая собой беспорядочную структуру, после реакции превращается в более упорядоченную структуру, покрывающую весь образец (рис. 3б). Существенные изменения происходят также с поверхностью катализатора на основе оксида меди (II), нанесённого на кремнезём.

Закключение

Таким образом, испытание катализаторов на основе оксидов меди, никеля и хрома на разработанной конструкции лабораторного реактора беспламенного горения ацетона показало, что высокую активность и стабильность действия проявляют катализаторы на основе меди. Согласно электронномикроскопическим исследованиям в течении реакции на поверхности катализаторов образуются микроразмерные упорядоченные структуры.

ՊՂՆՁԻ, ՆԻԿԵԼԻ և ՔՐՈՄԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ԱՅԵՏՈՆԻ ԱՆԲՈՑ ԱՅՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ, Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Հաստատված է ացետոնի անբոց այրման համար պղնձի, նիկելի և քրոմի օքսիդների հիման վրա կատալիզատորների օգտագործման հնարավորությունը: Կատալիզատորները պղնձի և պղնձի օքսիդի հիման վրա ցուցաբերում են գործողության առավել բարձր ակտիվություն և կայունություն: Համաձայն էլեկտրոնային մանրազննության հետազոտությունների ռեակցիայի ընթացքում դրանց մակերևույթներին առաջանում են միկրոնային չափերով կարգավորված կառուցվածքներ:

USE OF CATALYSTS BASED ON COPPER, NICKEL, AND CHROMIUM OXIDES FOR FLAMELESS COMBUSTION OF ACETONE

R. R. GRIGORYAN, S. D. ARSENTEV, L. A. TAVADYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 SEvak str., Yerevan, 0014 Armenia
E-mail: arsentiev53@mail.ru

The possibility of using catalysts based on copper, nickel and chromium oxides for flameless combustion of acetone has been established. The temperature values on the catalysts surface were measured and their stability during the combustion was determined.

Catalysts based on copper and copper(II) oxide showed the highest activity and stability. According to the electron microscopic studies, micro-sized ordered structures were formed on their surfaces during the reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Комина Г.П.* Экологические характеристики сжигания газов в кольцевом пламени. // Вода и экология: проблемы и решения WEMAG, 2018, т. 73, № 1, с. 39-47. DOI: 10.23968/2305-3488.2018.23.1.39-47.
- [2] *Lee I.C., Lan H.T.* "Heater" Patent US10584869 B2, (2020)
- [3] *Raj R., Chaurasia A.* "Flameless Combustion Review"// IJSTE 2016, v. 3, Issue 04, pp. 70-75.
- [4] *Лукьянов Б.Н., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Куликов В.А., Шигаров В.Б., Данилова М.М.* Экологически чистое окисление углеводородных газов в каталитических нагревательных элементах.// CSD, 2001, т. 9, № 5, с. 667-677.
- [5] *Maharana D., Soloman P.A.* Flameless catalytic LPG combustion and its optimization approach.// Procedia Technology, 2016, v. 24, pp. 689-695, DOI: 10.1016/j.protcy.2016.05.192.
- [6] *Mueller-Stach T.W., Neubauer T., Punke A.H., Grubert G., Siani A., Freitag C.* "Diesel oxidation catalyst with layer structure for improved hydrocarbon conversion". Patent US20100180582 A1, (2010).
- [7] *Maharana D., Soloman P.A.* Flameless catalytic LPG combustion and its optimization approach.// Procedia Technology, 2016, v. 24, pp. 689-695, DOI: 10.1016/j.protcy.2016.05.192.
- [8] *Idriss H.* Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide.// Platin. Met.Rev., 2004, v. 48, № 3, pp. 105-115, DOI: 10.1595/147106704X1603.
- [9] *Arsentev S.D.* "Sonochemical Transformations of Methane and Ethylene in Aqueous Solutions under Conditions of Cavitation" // Russ.J.Phys.Chem. A, 2020, Vol. 94, No. 9, pp. 1811-1815. DOI: 10.1134/S0036024420090022.
- [10] *Colmenares J.C., Chatel G.,* Sonochemistry. From Basic Principles to Innovative Applications (Springer, Berlin, Heidelberg, 2017).
- [11] *Chakinala A.G., Gogate P.R., Chand R., Bremmer D.H., Molina R., Burgess A.E.* "Investigation of oxidation capacity using chloroalkanes as additives in hydrodynamic and acoustic cavitation reactors" // Ultras. Sonochem. 2008, v. 15, № 3, pp. 164-170. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2007.02.008.
- [12] *Negovetic I., Konstantinovic J.* The critical behaviour of spontaneous magnetization in the antiferromagnetic NiO // Solid State Commun., 1973, 13, No.3, p.p. 249-252. DOI: 10.1016/0038-1098(73)90584-X.
- [13] *Germann K.H., Maier K., Strauss E.* Linear optical anisotropy of antiferromagnetic NiO in external magnetic fields // J. Magn. Magn. Mater. 1976, v. 2, Issues 1-3, pp. 73-79. DOI: 10.1016/0304-8853(75)90107-9.

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 75, № 3-4, 2022 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.3-248

ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛОВАНИЯ И СВОЙСТВА
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
В СИСТЕМЕ $\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Е. В. КУМКУМАДЖЯН, Т. В. ГРИГОРЯН, В. П. ТОРОЯН, Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА
Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., зд. 10
E-mail: ionx@sci.am

Поступило 28.11.2022

Повышенный интерес к стеклокристаллам магневоборосиликатного состава, вызванный появлением новых областей их применения, связанных с их эксплуатацией при высоких температурах и давлениях, обусловил важность исследований, снижающих температуры варки и термической обработки стекол, повышающих термостойкость и механические характеристики стеклокристаллических материалов. Изучены область и особенности стеклообразования, и часть диаграммы состояния псевдотройной системы $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, характер кристаллизации стекол от состава и температуры по разрезу $\text{Mg}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.2})\text{B}_2\text{O}_3\text{-MgSiO}_3$ при частичной замене кислорода на фтор. Исследованы закономерности изменения физико-химических свойств стекол и стеклокристаллических материалов, полученных направленной кристаллизацией стекол. Выявлено, что область образования стекол граничит с областью ликвации в системе, где в равновесии при температуре 1200°C находятся два расплава, содержащие разные количества магнийборатной и магнийсиликатной составляющих. Выявлено, что при низкотемпературной кристаллизации стекол, содержащих до 30 мол.% SiO_2 , основной кристаллической фазой является $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, структура которой строится на основе полиионов из BO_3 и BO_4 групп, а при высокой температуре выделяются одновременно борат и метасиликат магния MgSiO_3 . Обнаружено, что введение фтора расширяет область образования стекол как в двойной, так и в тройной системе. Показано, что при одностадийной термообработке стекла можно синтезировать стеклокристаллические материалы с относительно низкими значениями термического расширения $(55\text{-}60)\cdot 10^{-7}\text{K}^{-1}$ и высокой микротвердостью (Hv - 650-700 кг/мм^2).

Библ. ссылок 20, рис. 3.

Ключевые слова: стеклообразование, ликвация, кристаллизация, стеклокристалл, термический и фазовый анализ, термическое расширение, микротвердость.

Высокая однородность микроструктуры, прочность и износостойкость, химическая и термическая стойкость, возможность получения поверхности изделий высокого качества выдвинули стеклокристаллические материалы как наиболее перспективные материалы для развивающейся техники. Основным вопросом в теории и технологии получения стеклокристаллов с определенными свойствами остается изучение процессов фазового разделения исходных стекол и разработка наиболее оптимального режима направленной кристаллизации с получением материала необходимой структуры и определенными свойствами. Возможность получения стеклокристаллов на основе стекол боросиликатных, бороалюмосиликатных, оксифторидных систем связывается с их микроликвационной структурой, способствующей получению мелкозернистых, в ряде случаев, прозрачных стеклокристаллов, урегулированию механических и теплофизических параметров материала [1,2].

Наиболее перспективны системы для синтеза стеклокристаллов (ситаллов) на основе стекол алюмосиликатных систем $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Me – щелочной или щелочноземельный катион). В стеклообразующую систему можно ввести другие компоненты для модификации состава стекол и управления фазовых превращений, получения материала необходимой структуры и свойств. В зависимости от выделяющихся кристаллических фаз, высокими теплофизическими характеристиками отличаются форстеритовые и энстатитовые ситаллы, однако магнийсодержащие силикатные системы имеют высокие температуры ликвидуса (T плавления кристаллов: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-}1900^\circ\text{C}$, $\text{MgSiO}_4\text{-}1560^\circ\text{C}$) и синтезировать стекла на их основе весьма сложно, используя даже высокие скорости охлаждения расплава.

Частичная замена в оксидных стеклах кислорода на фтор, отличающегося низкой поляризуемостью, позволяет снизить температуру ликвидуса системы и вязкость расплава, а присутствие второго стеклообразователя B_2O_3 способствует увеличению склонности системы к метастабильной ликвации, обогащению одной из фаз оксидом магния и направленной кристаллизацией синтезировать термостойкие стеклокристаллы [3,4].

При синтезе стекол происходит обмен анионами между оксидами и фторидами, в результате которого частично фтор встраивается в первую координационную сферу бора, образуя комплексные анионы $[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^-$ 2Mg^{2+} , а другая часть ионов фтора локализуется вблизи катиона магния в позициях $\text{Mg}(\text{O},\text{F})_{4\div6}$, более подвижны и способствуют процессу фазового разделения (метастабильной ликвации). Идея связывания фтора с борат-

ной и алюминатной составляющей стекла получило начальное развитие в работах [4-6]. При исследовании серии борсодержащих стекол на основе оксифторидных систем показано, что фтор соединяется преимущественно с атомами бора и удерживается в структуре стекла. При синтезе стеклокристаллов с определенным значением теплового расширения, связанным с ТКЛР выделившихся кристаллов, необходимо подбирать исходный состав стекла с таким расчетом, чтобы остаточная стеклообразная фаза также имела бы близкие значения ТКЛР с кристаллом. В этом случае наблюдаются наиболее низкие значения остаточных напряжений, возникающих вследствие разницы ТКЛР сосуществующих кристаллических и стеклообразных фаз.

В работе изучены область и особенности стеклообразования, и часть диаграммы состояния псевдотройной системы $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, характер кристаллизации стекол от состава и температуры по разрезу $\text{Mg}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.2})\cdot\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgSiO}_2$ при частичной замене кислорода на фтор. Исследованы закономерности изменения физико-химических свойств стекол и стеклокристаллических материалов, полученных направленной кристаллизацией стекол.

Методы исследования.

Синтез стекол проводился в корундовых тиглях при температурах 1250-1400 °C с продолжительностью 30-40 мин. (скорость охлаждения расплава $\sim 10 \text{ K}\cdot\text{с}^{-1}$). В качестве исходных материалов при синтезе стекол использованы химически чистые SiO_2 , MgO , B_2O_3 и MgF_2 . С целью уменьшения летучести фтора, при синтезе стекол, применялся предварительно спеченный оксифторид магния эвтектического состава $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2$, имеющего температуру плавления на $\sim 35^\circ\text{C}$ ниже фторида магния. Стеклообразование определялось методом закалки 15-20 с расплава на металлической плите. Кристаллизацию стекол, температуру ликвидуса системы и характерные температуры стекла (t_g , t_f) изучали термогравиметрическим анализом на Q - 1500 дериватографе, Измерение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) стекол и стеклокристаллических материалов проводилось на кварцевом dilatометре ДКВ-4 при скорости нагрева 5 K мин^{-1} , $\Delta\alpha \pm 3\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре URD 63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра.

Экспериментальная часть

Изученная система отличается относительно узкой областью образования гомогенных стекол, расположенной на полях первичной кристаллизации соединений $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и MgSiO_3 и примыкающей к стороне псевдо-

бинарной системы $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (рис.1). В оксидной тройной системе $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ выявлено образование пяти бинарных соединений, которые представлены ортосиликатом и метасиликатами магния (Mg_2SiO_4 , MgSiO_3) и боратами $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$, $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и MgB_4O_7 . Метасиликат плавится инконгруэнтно при 1577°C , образуя расплав ($\text{MgO } 37,5\%$, $\text{SiO}_2 \text{ } 62,5\%$) и кристаллы Mg_2SiO_4 , что сопровождается резким повышением температуры ликвидуса, затрудняющей получение расплава. В системе не выявлено образование тройного соединения, что объясняется несовместимостью тригональных боратных и тетраэдрических силикатных групп [7,8].

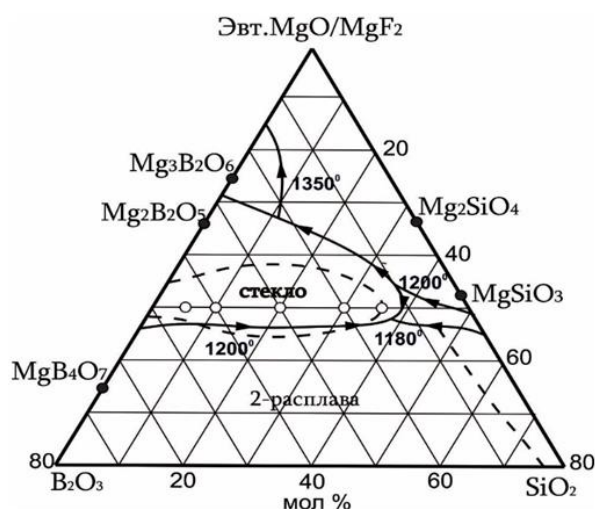


Рис.1. Области стеклообразования, стабильной ликвации и часть диаграммы состояния системы $\text{Mg}(\text{O}_{0,9}\text{F}_{0,2})\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

В исследованной системе выявлена область стабильной ликвации двух расплавов (выше $\sim 1200^\circ\text{C}$), где в равновесии с кристобалитом находятся два расплава с разным содержанием MgO , B_2O_3 и SiO_2 . Важной особенностью системы является наличие стабильной и метастабильной несмешиваемости в псевдодвойных системах $0,9\text{MgO}/0,1 \text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и $0,9\text{MgO}/0,1 \text{MgF}_2\text{-SiO}_2$.

Область ликвации в тройной системе выходят на две стороны концентрационного треугольника относительно широкой полосой. Авторами работ [9] отмечено, что область ликвации в оксидной системе $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ заканчивается, не достигая стороны $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Выявлено также, что склонность расплавов к фазовому разделению в системах с щелочноземельными металлами увеличивается при увеличении силы поля модифицирующего катиона [10-11]. Сопоставление областей несмешиваемости и, особенно, области образования гомогенных стекол и их расширение при

введении фтора, указывает, насколько значительна в борсодержащих системах способность образующихся оксифторидных структурных групп увеличить склонность расплава к стеклообразованию [12].

Из кривых дифференциально термического (ДТА) анализа стекол видно, что синтезированные стекла отличаются высокими значениями температуры стеклования, изменяющимися в интервале 850-910 °C, а начало размягчения – 1025-1040 °C (Рис.2а). Характер кристаллизации стекол, судя по интенсивности термических эффектов и их количества, практически идентичен.

Интенсивная стадия процесса кристаллизации стекол происходит выше 1040 °C, которая проявляется выраженным низкотемпературным экзотермическим эффектом на кривых ДТА. Значительный экзотермический эффект и максимальная кристаллизация стекла при 1200-1250 °C по данным РФА, соответствует выделению $Mg_2B_2O_5$ (рис.2б).

Согласно диаграмме состояния исследованной системы, далее путь кристаллизации может продолжаться по прямой, показанной стрелкой на диаграмме (рис.1). Второй высокотемпературный экзотермический эффект на ДТА проявляется при 1330-1360 °C и соответствуют выделению метасиликата магния $MgSiO_3$. Температурный интервал между первичной и основной кристаллическими фазами составляет ~60-140 °C, что указывает в пользу двухступенчатой термообработки стекол для получения стеклокристалла мелкокристаллической структурой [13-15].

Следовательно, при увеличении соотношения $(MgO/MgF_2)/(B_2O_3+SiO_2)$ максимальная интенсивность кристаллизации стекол смещается в низкотемпературную область.

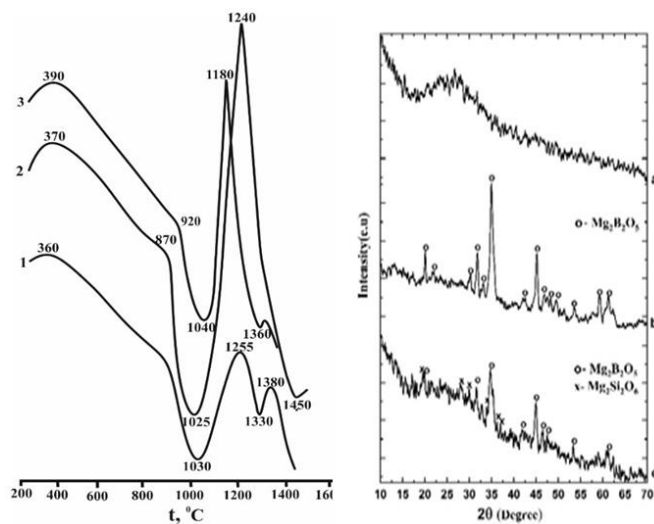


Рис.2 а. Термограммы стекол, по разрезу $Mg(O_{0.9}F_{0.2})$ -50 мол %, содержащих: 10, 20, 30 мол.% $MgSiO_3$; б – Рентгенограммы продуктов термообработки стекла, содержащего 20 мол.% $MgSiO_3$ при 850, 1000, 1050 °C.

Различие структуры стеклокристаллического материала и исходного стекла выявляется в характере изменения их свойств в результате кристаллизационной термообработки стекол. В ряде случаев при образовании стеклокристалла близость структуры стекла и выделившихся кристаллов предопределяет плавное изменение свойств стеклокристаллических материалов. Совместное введение оксида и фторида магния практически позволяет получать относительно легкоплавкие стекла с управляемым содержанием фтора и на их основе стеклокристаллические материалы с повышенными механическими характеристиками. При синтезе ситаллов с низким значением ТКЛР необходимо не только выделять из стекла кристаллы с низкими значениями расширения, но и подбирать исходный состав стекла с таким расчетом, чтобы остаточная стеклообразная фаза также имела сравнительно низкое значение ТКЛР [16,17]. В этом случае наблюдаются наибольший эффект и низкие значения остаточных напряжений, возникающих вследствие разницы ТКЛР сосуществующих кристаллических и стекловидных фаз в ситалле.

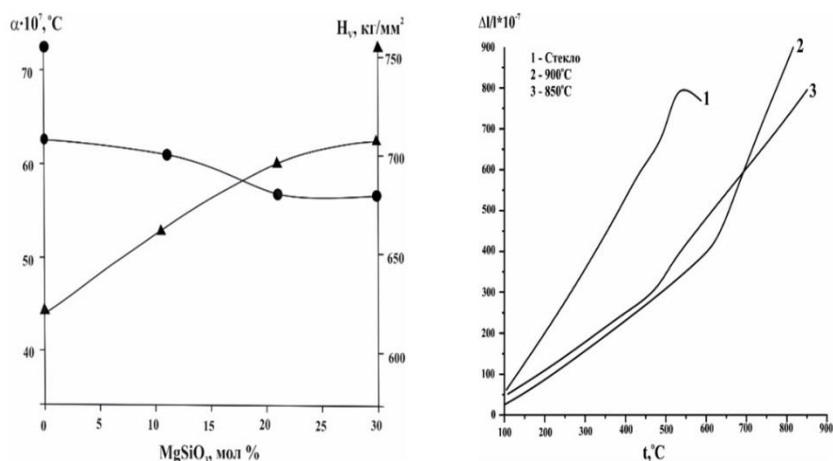


Рис.3.а. зависимости ТКЛР (1) и H_v (2) ситаллов от состава.

Термообработка при 900 °C, 2ч, б. относительное удлинения стекла, содержащего 20 мол.% MgSiO_3 и стеклокристаллических материалов, полученных термообработкой стекла при 850 °C и 900 °C, время выдержки 2 ч.

Исследования ТКЛР и микротвердости от состава ситаллов, полученных при высокой температуре термообработки (900 °C) стекол показали, что с увеличением содержания в стекле SiO_2 и изменения соотношения боратной и силикатной составляющих способствует образованию тонкокристаллической структуры, характерной для ситаллов. Увеличение соотношения в стеклокристалле $\text{MgSiO}_3/\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ способствует, по-видимому, более плотной упаковке пластинчатых и игольчатых кристаллов, обеспе-

чивающей повышение значения микротвердости и понижения теплового расширения стеклокристаллов [14,18].

В целом, тепловое расширение стеклокристалла, содержащего не менее двух пространственно-увязанных фаз, зависит от ТКЛР составляющих фаз, их относительного объемного содержания и коэффициента всестороннего сжатия. Следовательно, уменьшение α (ТКЛР) ситалла, (рис.3а) обусловлено уменьшением молярного объема остаточной стеклообразной матрицы и увеличением количества прочных связей Si-O-Mg в структуре. На рис.3б. приведены кривые относительного удлинения стекла, содержащего 20 мол. % MgSiO_3 и стеклокристаллов, полученных термообработкой стекла при 850° и 900°C . Отсутствие на кривой расширения стекла появления площадки при нагревании ниже температуры стеклования указывает на отсутствие релаксационных процессов и микроликвации в стекле [9,19].

Появление изломов на кривых относительного удлинения стеклокристаллов объясняется как с изменением микроструктуры вещества, т.е. формы и размеров кристаллов, их взаимного расположения, так и полиморфным превращением при температуре около 600°C клиноэнстатита MgSiO_3 в энстатит. При модификационном переходе основные кристаллографические направления остаются неизменными, а изменяются только связи Mg – O, приводящих к увеличению термического расширения стеклокристаллов [20]. Повышение микротвердости стеклокристаллов с увеличением содержания MgSiO_3 в исходном стекле связано с увеличением концентрации в продуктах кристаллизации метасиликата магния, кристаллы которого совместно с боратной составляющей создают в объеме остаточного стекла пространственный каркас, способствующий увеличению значения микротвердости до 700 кг/мм^2 . Исследования влияния концентрации MgF_2 на микротвердость ситаллов показали, что введением фторида возможно регулировать соотношения выделившихся кристаллических фаз и величины микротвердости на 50 кгс/мм^2 и более. В области содержания 20-30 мол.% MgSiO_3 значения свойств α_T и H_v практически не меняются, что объясняется образованием единого боросиликатного каркаса стекла и вхождением тетраэдров $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ в пространственную сетку стекла. Следовательно, для увеличивающий объема кристалличности и увеличения микротвердости материалов при низкотемпературной кристаллизации существенное значение имеет длительность процесса термообработки.

Заключение.

Исследованием системы $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ выявлено образование ограниченной области стеклообразования, расположенной на полях первичной кристаллизации соединений $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и MgSiO_3 и примыкающей к границе области ликвации в тройной системе. Обнаружено, что

введение эвтектики $0,9\text{MgO} / 0,1\text{MgF}_2$ расширяет область образования оксидных стекол как в двойной, так и в тройной системе. Показано, что значения α_T и H_v ситаллов зависят как от соотношения объема кристаллических фаз $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5 / \text{MgSiO}_3$, так и от структурных особенностей остаточной стеклообразной матрицы. Выявлено, что введением фторида возможно регулировать соотношения выделившихся кристаллических фаз и длительность процесса низкотемпературной термообработки.

ԱՊԱԿԻԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՑԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ $\text{MgO}/\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

**Ե. Վ. ԿՈՒՄԿՈՒՄԱՋՅԱՆ, Տ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Վ. Պ. ԹՈՐՈՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ**

Մագնեզիումի բորոսիլիկատային բաղադրության ապակեբյուրեղների նկատմամբ աճող հետաքրքրությունը կապված է դրանց կիրառման նոր ոլորտների առաջացման հետ՝ բարձր ջերմաստիճանների և ճնշման պայմաններում դրանց շահագործմամբ՝ պայմանավորված ապակու եփման և ջերմային մշակման ջերմաստիճանը նվազեցնող, ապակեբյուրեղային նյութերի ջերմակայունությունը և մեխանիկական բնութագրերը բարձրացնող հետազոտությունների կարևորությունը: Ուսումնասիրվել են ապակեգոյացման տիրույթը և առանձնահատկությունները, ինչպես նաև $0,9 \text{ MgO}/0,1 \text{ MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ կեղծ եռակի համակարգի վիճակի դիագրամի մի մասը, ապակու բյուրեղացման բնույթը՝ կախված բաղադրությունից և ջերմաստիճանից $\text{Mg}(\text{O}_{0,9}\text{F}_{0,2})\text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgSiO}_3$ կտրվածքի երկայնքով՝ թթվածնի մասնակի փոխարինմամբ ֆտորով: Ուսումնասիրվել են ուղղորդված բյուրեղացումով ստացված ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի ֆիզիկաքիմիական հատկությունների փոփոխությունների օրինաչափությունները: Պարզվել է, որ ապակեգոյացման տիրույթը սահմանակից է համակարգի լիքվացիայի տիրույթին, որտեղ 1200°C ջերմաստիճանում տարբեր քանակությամբ մագնեզիումի բորատի և մագնեզիումի սիլիկատային բաղադրիչներ պարունակող երկու հալույթները հավասարակշռության մեջ են: Պարզվել է, որ մինչև $30 \text{ մոլ.}\% \text{ SiO}_2$ պարունակող ապակիների ցածրջերմաստիճանի բյուրեղացման ժամանակ հիմնական բյուրեղային ֆազը $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ է, որի կառուցվածքը կազմված է BO_3 և BO_4 խմբերի պոլիիոններից, իսկ բարձր ջերմաստիճանում միաժամանակ անջատվում են մագնեզիումի բորատ և մետասիլիկատ MgSiO_3 : Պարզվել է, որ ֆտորի ներմուծումն ընդլայնում է ապակեգոյացման տիրույթը ինչպես երկակի, այնպես էլ եռակի համակարգերում: Յուրյց է տրված, որ ջերմային ընդարձակման գործակցի համեմատաբար ցածր ($55\text{-}60$) $10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$ և բարձր միկրոկարծրության ($H_v\text{-}650\text{-}700 \text{ կգ/մմ}^2$) արժեքներով ապակեբյուրեղային նյութերը կարող են սինթեզվել միաստիճանային ջերմային մշակմամբ:

FEATURES OF THE GLASS VITRIFICATION AND PROPERTIES OF GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS IN THE $\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SYSTEM

Ye. V. KUMKUMAJYAN, T. V. GRIGORYAN, V.
P. TOROYAN AND N. B. KNYAZYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, 2 Lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: knigo51@mail.ru

The increased interest in glass-ceramic of magnesium boron-silicate composition, caused by the emergence of new areas of their application associated with their operation at high temperatures and pressures, determined the importance of studies that reduce the temperatures of melting and heat treatment of glasses, and increase the thermal stability and mechanical characteristics of glass-ceramic materials. The area and features of glass formation, and part of the state diagram of the $0.9\text{MgO}/0.1\text{MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pseudo-ternary system, the nature of glass crystallization as a function of composition and temperature along the $\text{Mg}(\text{O}_{0.9}\text{F}_{0.2})\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgSiO}_3$ section with partial replacement of oxygen by fluorine were studied. Regularities of changes in the physicochemical properties of glasses and glass-ceramic materials obtained by directional crystallization of glasses are studied. It was revealed that the area of glass formation borders with the area of liquation in the system, where two melts containing different amounts of magnesium borate and magnesium silicate components are in equilibrium at a temperature of 1200 °C. It was found that during low-temperature crystallization of glasses containing up to 30 mol.% SiO_2 , the main crystalline phase is $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$, the structure of which is built on the basis of polyions from BO_3 and BO_4 groups, and at high temperature magnesium borate and metasilicate MgSiO_3 precipitate simultaneously. It has been found that adding the fluorine expands the region of glass formation in both binary and ternary systems. It has been shown that glass-ceramic materials with relatively low thermal expansion values $(55\text{-}60)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ and high microhardness ($\text{Hv-}650\text{-}700\text{ kg/mm}^2$) can be synthesized with single-stage heat treatment of glass.

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.с. 261-265].
- [2] Потапов О. В., Фокин В. М., Уголков В. Л., Суслова Л. Я., Филипович В. Н. -Влияние содержания Na_2O на кинетику нуклеации в стеклах составов, близких к стехиометрии $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла, 2000, т. 26, №1, с. с. 39-47 [Russ. Glass Physics and Chemistry, Pleiades Publishing, 2000, 26, p.p. 27-32].
- [3] Bertolini, M. J. et al. - Evaluation of glass ionomer cements properties obtained from niobium silicate glasses prepared by chemical process// J. Non-Cryst. solids, 2005, v. 344, p.p. 170-175.
- [4] Князян Н.Б. - Неорганические оксифторидные боратные стекла // Хим. ж. Армении, 2017, т.70, №4, с. с. 499-521.
- [5] Tahereh Hafshejani Mohammadi et al. - Antibacterial glass-ionomer cement restorative materials: A critical review on the current status of extended release formulations.//J.Control. Release, 2017, 262, p.p. 317-328.

- [6] Clifford A., Hill R. G., Towler M. R., Wood D. - The crystallisation of glasses from the ternary $\text{CaF}_2\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-P}_2\text{O}_5$ system// J. Journal of Mater.Sci., 2001, v. 36, p.p. 3955-3961
- [7] Huang X., Asano K., Fujisawa T. and etc. - Thermodynamic Properties of the MgO-BO1.5-SiO_2 System at 1723 K//ISIJ Int, 1996, v. 36, №11, p.p. 1360-1365.
- [8] Горошков В.С, Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. - Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М., Высшая школа, 1988, с.400.
- [9] Мазурин О.В., Роскова Г.П., Фверянов И.И., Антропова Т.И. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л., Наука, 1991, 276с
- [10] Stamboulis A., Hill R.G., Law R.V. - Characterization of the structure of calcium aluminosilicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) // J. Non-Crystalline Solids. 2004.,v. 333. p.p.101-107.
- [11] Tiegel M., Mndreas Herrmann M. and etc.- Magnesium aluminosilicate glasses as potential laser host material for ultrahigh power laser systems Magnesium aluminosilicate glasses as potential laser host material for ultrahigh power laser systems// J. Mater. Chem. C, 2013, 1, p.5031-5039
- [12] 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.с. 48-53.
- [13] Shakhgildyan G.Yu, Lipatiev A.S., Vetchinnikov M.P. et al. - One-step micro-modification of optical properties in silver-doped zinc phosphate glasses by femtosecond direct laser writing // J.Non-Cryst. Solids. 2018, v.481, pp. 634-642.
- [14] Меликсетян Л.Е., Кумкумаджян Е.В., Манукян Г.Г., Князян Н.Б. -Исследование процесса кристаллизации стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для синтеза кордьеритовых стекол // Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра, 2015, 5(31), с. с. 112-116.
- [15] Оганесян М.Р., Князян Н.Б. - Синтез биоактивных стеклокристаллических материалов в системе $\text{CaMgSiO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // Хим. ж. Армении. 2021, т.74, №1-2, с. с. 25-34
- [16] Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. - Characterization of Thermo-mechanical Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures //J.Mater.Sci., 2011, v. 46, №17, p.p. 5822
- [17] Yeganyan J.R. Physico-chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroaluminosilicate glass-crystal materials //Journal of Chemistry and chemical engineering, 2021, N1, p. 3-8.
- [18] Оганесян М.Р., Оганесян Р.М., Князян Н.Б. - Разработка стоматологического ситалла на основе фосфорсодержащей алюмосиликатной системы // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии, 2017, № 2, с. с. 9-17.
- [19] Мананков А. В., Гасанова Э. Р. Исследование зависимости физико-химических и теплофизических свойств стеклокристаллических материалов от их состава // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета, 2018, № 1, с. с. 175-186
- [20] Минералы. Справочник, т.3, М, Наука, 1981, с. с. 616.

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 75, № 3-4, 2022 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.3-258

**CORRELATIONS BETWEEN ARMENIAN, IRANIAN AND SYRIAC
MANUSCRIPT ART**

A. K. KHOROZIAN, G. A. ELIAZYAN

Mashtots Institute of Ancient Manuscripts after M. Mashtots (Matenadaran),
Armenia, Yerevan 0009, Mashtots Ave., 53
E-mail: khorozianarmen@gmail.com

Received 24.08.2022

Continuing research in the field of dyes, inks and papers used in medieval manuscripts, the department of restoration of the Scientific Research Institute after M. Mashtots (Matenadaran) tries to decode various materials typical of the manuscript culture of neighboring countries and find the edges of the interaction of cultures. For this purpose, the Matenadaran's restoration department started researching comparative structures of Iranian, Syriac and Armenian manuscripts in the XVII-XX centuries. This study reveals the interplay of cultures in neighboring countries, which also enriches historical knowledge in the field of paints, inks and calligraphy. Studies performed with the help of modern equipment have revealed numerous similarities in the structures of these materials; unique materials specific to individual cultures have also been found.

Fig.12, Tab 6., Ref. 4.

Key words: dyes, ink, paper, structure, parchment.

Problem setting and timeliness.

In recent years, as a result, of the re-equipment of the Matenadaran's restoration department, it has become possible to begin deciphering the structure of the materials used in medieval Armenian manuscripts. The main goals of the works are:

- Conduct a new comprehensive survey, equipped with modern methods of data processing,

- Proper interpretation of conclusions, using a database that allows not only to search for data related to the material, but also can technically relate to descriptions of Armenian manuscripts around the world.

In the Matenadaran's restoration department, the researches of the paints, inks, paper, parchment and covers of the medieval manuscripts of about 180 medieval manuscripts written in the Artsakh writing centers and preserved in the Matenadaran manuscript have been successfully completed[1].

These researches have given rise to new ideas, which are based on comparisons between the ink of other manuscripts of regional peoples near Armenia and among other writing materials (Fig. 1) [2].

Fig. 1 Armenian, Persian, Assyrian Empires about 600 B.C.

At the initial stage of the research, paper manuscripts written in the XVII - XX centuries were selected from the Matenadaran collection, which represent the Armenian (Tab. 1), Iranian (Tab. 2) and Syriac (Tab. 3), manuscript art.

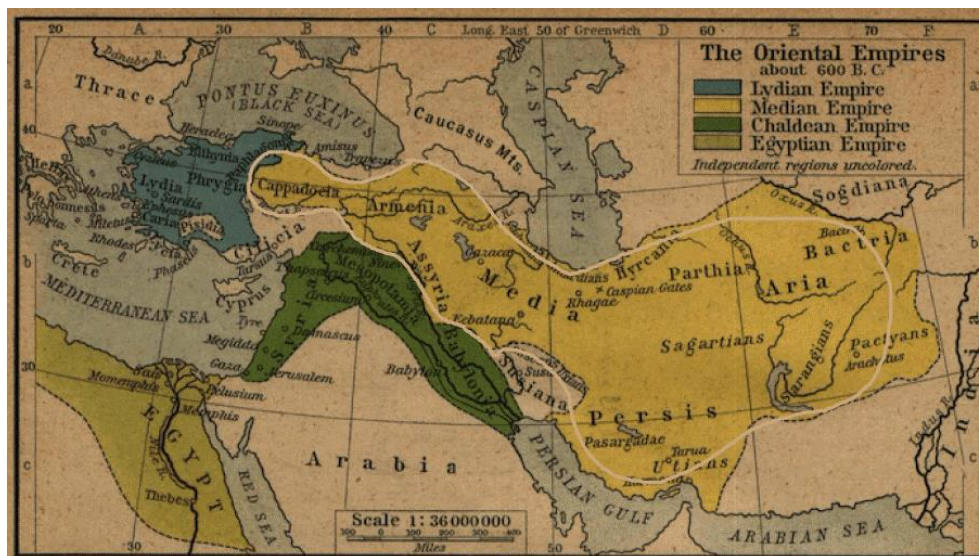


Fig. 1 Armenian, Persian, Assyrian Empires about 600 B.C.

At the initial stage of the research, paper manuscripts written in the XVII - XX centuries were selected from the Matenadaran collection, which represent the Armenian (Tab. 1), Iranian (Tab. 2) and Syriac (Tab. 3), manuscript art.

Table 1**Armenian Manuscripts**

Property number of the manuscript (Mashtots Matenadaran MM Collection of Armenian Manuscripts)	Manuscript name	Year of creation	Location
3542	Gospel	1659	Papchan village (Verin Zagam)
7840	Gospel	1693	Khanatsakh Village
8505	Collection	1699	Datei Monastery,(Syunik)
3971	Mashtots Ordination	1766	Gandzasar(Artsakh)
2990	Hovsep Artsakhetsi, a book on theoretical philosophy	1835	St. Jacob
10107	Collection	1868	Khankand (Shushi)

Table 2**Iranian Manuscripts**

Property number of the manuscript (MM Arabic manuscript collection)	Manuscript name	Year of creation	Location
7	Picture from the collection after Luiza Aslanyan	XVII C	Iran, Isfahan
548	Nizami (Khamsa)	1677	Probably Iran
1744	Nizami, Makhzan al-Asrar, Hafr Peykar, Eskandar Name	1825-26	Probably Iran
503	Muhammed Taghi Tupshi, bazm ara	1842	Probably Iran
535	Firdousi, Shahnameh	1830	Probably Iran

Table 3

Syriac Manuscripts

Property number of the manuscript (MM foreign language collection)	Manuscript name	Year of creation	Location
9	Turgame, ostsyrisch	1705	Unknown
203	Monastisches Gebetbuch, westsyrisch	1956	unknown
179	Calendar	XIX C	Unknown
180	Missal	XIX C	Unknown

Methodology

The study of dyes, inks, paper and patchment was performed in different light absorption ranges, as well as with the help of spectral analysis. IR-spectroscopy techniques are very suitable for investigating historical materials, especially for studying the composition of inks, dyes, paper, etc. FT-IR spectroscopy provides nondestructive research.

Regarding the practical part. The pages of the manuscripts that are being studied are placed on the XYstage of the spectroscope, with a careful touch of the detector, the infrared light passes through a crystal of a certain material (germanium) and interact with the sample, which is pressed onto the crystal. Be advised, that good contact between sample and crystal is very important!

From this a spectrum is obtained, that shows all substance specific characteristics.

Studies were performed with:

1. **Digital Microscope Dino LightAD 411377 3T-12 V (R4)** with resolution 1.3 megapixels

2. **FT-IR Bruker's "LUMOS" Spectrometer** equipped with Germanium cell detector in spectral range at $4000 - 600\text{cm}^{-1}$ at 4cm^{-1} resolution. Compounds have been recognized by comparison with spectra of pure minerals and/or databases [3].

3. **Iodine Method (Herzberg Reactive) for Determination of Fibrous Composition**, consisting of dyeing paper fibers on an object glass with a solution of chlorine-zinc-iodine and inspection with constant lighting of the dyeing of the fibers[4].

4. **Optical Microscope, Biolam, MBI 3** with 20X magnification in constant lighting

Results

1. Study of inks

The following comparative features and matches with the inks used in the manuscripts of the three different cultures.

For example, in the case of black ink, there are three types of inks in Armenian manuscripts. Syriac lacks pure carbon ink, and Iranian manuscripts make the most of the carbon ink version, except for the mixture of green walnuts and charcoal ink found in Shahnameh (Tab. 4).

Tab. 4

The inks of the manuscripts under study

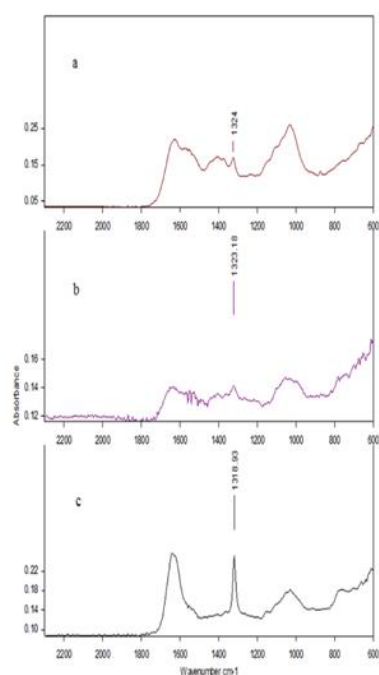
Ink	Armenian	Syriac	Iranian
	Pigment		
Black	Walnut-Carbon mix. Iron-Carbon mix. Carbon	Walnut-Carbon mix. Iron-Carbon mix.	Carbon few Pages of Manuscript No.548 are used Walnut- Carbon mix.
Red	Armenian Cochineal	Cochineal	Cochineal
Green	Verona Green Earth	-	-
Blue	Lazurite Ultramarine Blue	-	-
Yellow	Gold	-	-

In the IR spectra below, the absorptions of the inks are clearly visible, revealing the differences and coincidences of the raw materials used.

Black ink in all cases of walnut ink, the absorption corresponds to the range $1318\text{-}1324\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 2).

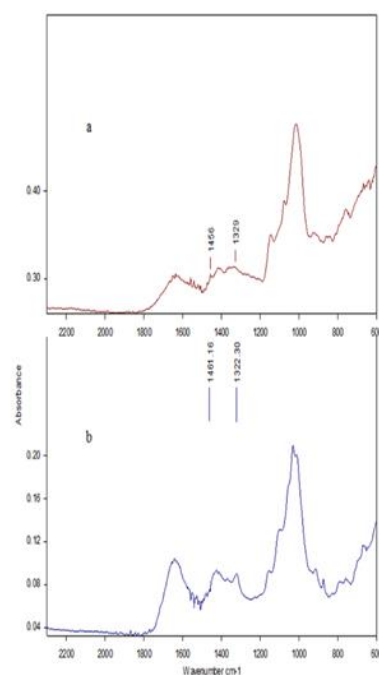
In the case of Iron gall ink, which is found in Armenian-Syriac manuscripts, the result of the spectrum study is as follows. Considering only the spectra for inked areas, the chemical $[\text{S}(\text{O}=\text{O})_2]$ exhibit transmittance band at the region between a, b ($1456, 1461 - 1329, 1322\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 3).

Examination of carbon ink in Armenian and Iranian manuscripts in IR light shows that carbon ink is completely absorbed (Fig. 4).



a- Walnut Ink MM-7840-339a XVII C (Armenian)
b- Walnut Ink MM-0009-023b XX C (Syriac)
c- Walnut Ink MM-0548-313b XVII C (Iranian)

Fig. 2 Walnut ink.



a- Iron Gall Ink MM-0179-033b XIX C (Syriac)
b- Iron Gall Ink MM-10107-005b XIX C (Armenian)

Fig. 3 Iron gall ink.

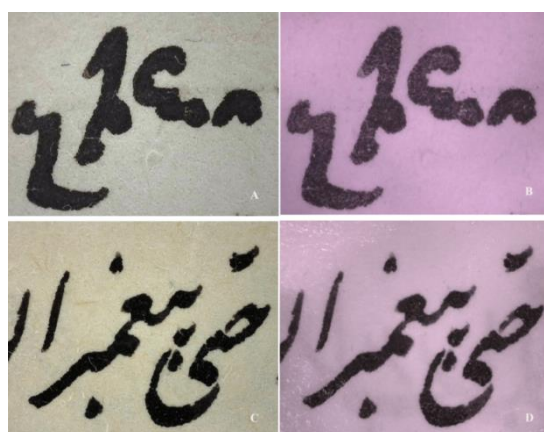


Fig. 4 Carbon ink under ordinary light (A, C) and IR light (B, D),
MM-2990-009 XIX C (A, B) (Armenian),
MM-503-026a XIX C (C, D) (Iranian).

Red ink in all the manuscripts examined, the red ink was identified as Cochineal (Fig. 5).

Since the Armenian Cochineal is one of the most common red paints in Armenian manuscripts, therefore, we have thoroughly studied it, the coincidence of the Syriac-Iranian Cochineal absorption with the Ararat can be a basis for assuming the purchase of a Cochineal used in neighboring countries from Armenia in the middle Ages.

This hypothesis still needs to be refined, which should be based on in-depth studies with a combination of modern equipment.

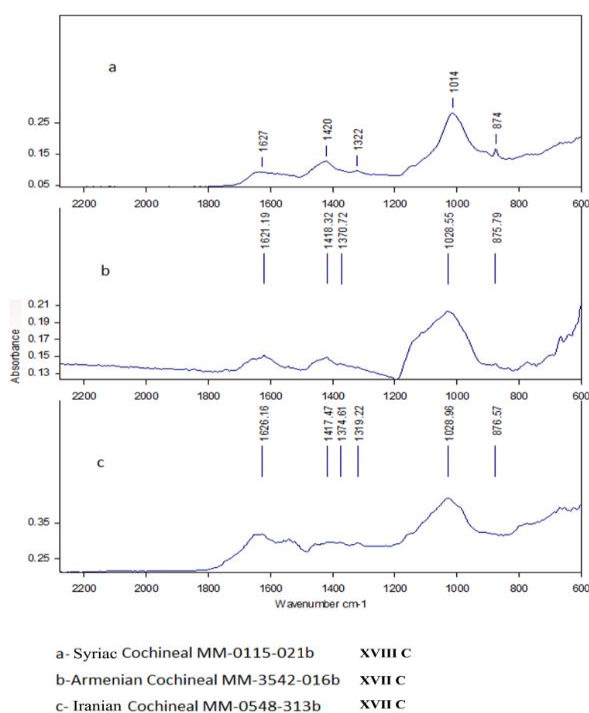
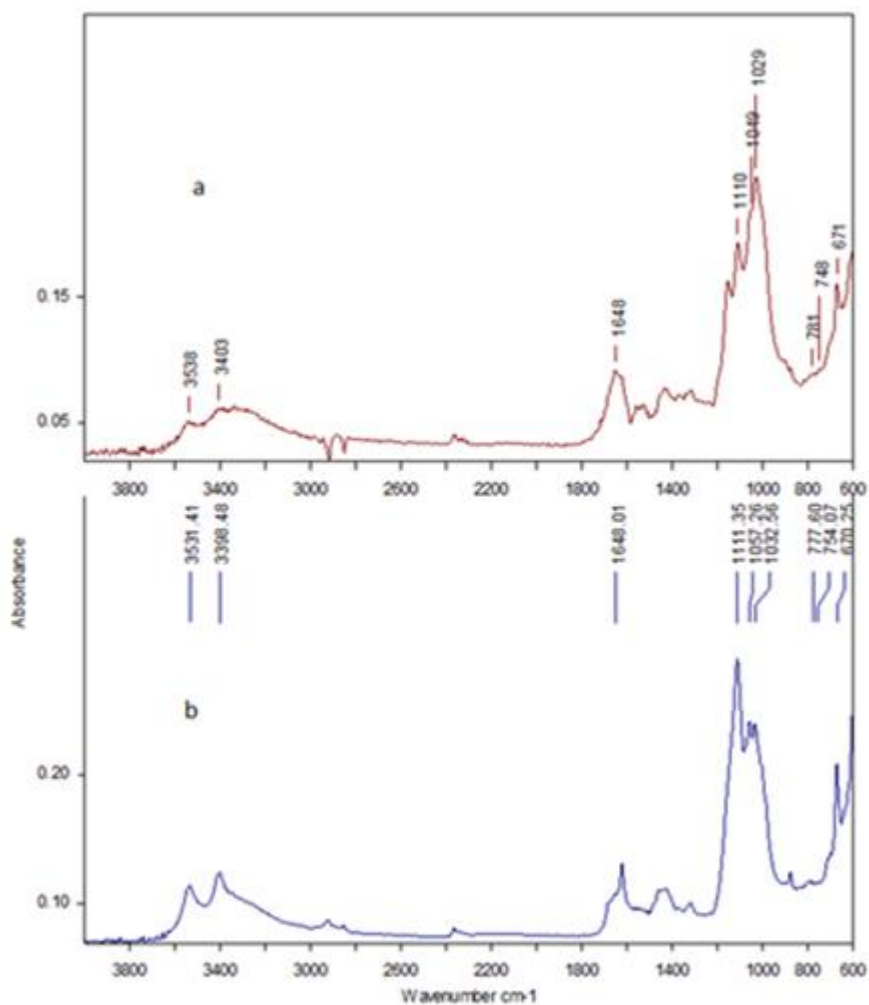


Fig. 5 IR-Spectrum Cochineal (Syriac, Armenian, Iranian)

The result of the spectrum study is as follows: {3,5,6,8-tetrahydroxy-1-methyl-9,10-dioxo-7- [3,4,5-trihydroxy-6- (hydroxymethyl) oxan-2-yl] anthracene-2-carboxylic acid}. a,b,c (874,875,876) cm^{-1} deformed vibration of (CH) groups. a, b, c, (1014, 1028, 1028) cm^{-1} stretching vibration of (C-O) groups. a,b,c, (1322, 1370, 1319 – 1420, 1418, 1417) cm^{-1} deformed vibration of (CH₂-CH₃) groups. a,b,c, (1627, 1621, 1626) cm^{-1} absorption double bonds of anthracene.

Green ink was found only in Armenian manuscripts as Verona Green Earth (Fig. 6).



a-Verona Green Earth MM-0007-007a XVII C (Iranian)

b-Verona Green Earth MM-8508-115a XVIII C (Armenian)

Fig. 6 IR-Spectrum Verona Green Earth $\{K[(Al, FeIII), (FeII, Mg)](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2\}$

Blue ink found in the form of lazurite ink only in Armenian manuscripts absorption 968 cm^{-1} and Ultramarine Blue also in Armenian manuscripts absorption 1028.56 cm^{-1} . Yellow ink, in the form of gold was found only in the Armenian manuscript.

2. Study of pigments



Fig. 7 A (Armenian MM-7840-027b), B (Iranian MM-0548-222a), C (Syriac MM-0009-028a) illustrated manuscripts

Table 5

Pigment component of Manuscripts

Color	Armenian	Syriac	Iranian
	Pigment		
Red	Armenian Cochineal	Cochineal	Cochineal
Green	Verona Green Earth	Verdigris	Verona Green Earth Verdigris Emerald Green
Blue	Ultramarine Blue Lazurite Prussian Blue	Ultramarine Blue	Ultramarine Blue Azurite Prussian Blue
Yellow	Gold	-	Gold
White	Pigment White	Pigment White Crushed egg crust	Pigment White Crushed egg crust Gypsum

The table above shows many similarities between the materials used in the manuscripts of neighboring countries, from which pigments of the same name were obtained in the Middle Ages.

The red color as in the inks was in all cases identified as Cochineal (Fig. 5).

Green color in Armenian and Iranian miniatures, which coincides with Verona Green Earth pigment. The result of the spectrum study is as follows: a, b (3538/ 3403, 3531/ 3398) cm^{-1} (Hydroxyl stretching). a, b(1648,1648) cm^{-1} (Hydroxyl bending). a, b (1110/ 1049/ 1029, 111/ 1057/ 1032) cm^{-1} (Si-O

stretching). a, b (781/ 748/ 671, 777/ 754/ 670) cm^{-1} (R–O–H) bending (Fig. 6).

Verdigris is found in Syriac and Iranian manuscripts. The result of the spectrum study is as follows: the bands at a, b (1559/ 1415, 1567/ 1400) cm^{-1} are due to the presence of the (COO⁻) group and correspond to the asymmetric stretching and symmetric stretching vibrations of the (C–O) bond in the acetate group. Bending modes of the (C–H) bond are observed at a, b (1014, 1010) cm^{-1} (Fig. 8).

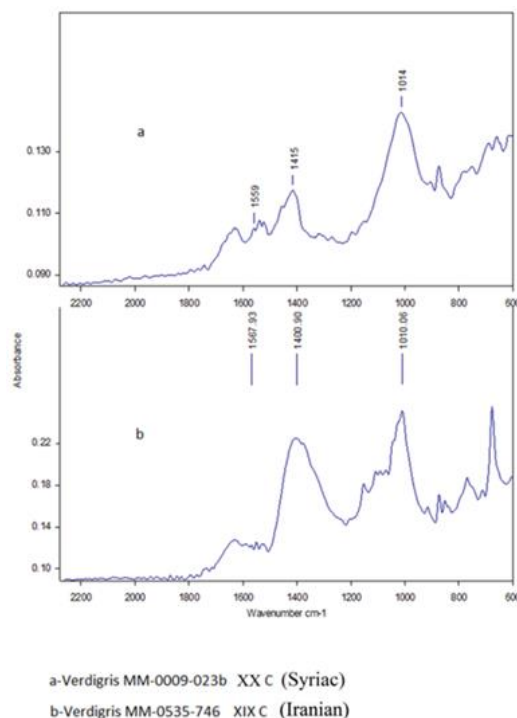


Fig. 8 IR-Spectrum Verdigris (copper acetate). $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}]$

Emerald Green is also present in Iranian manuscripts as a green pigment. The result of the spectrum study is as follows: the presence of the ester absorption group (C–O) and the absorption group (CH₂) at wavelength 688 cm^{-1} , the presence of a metal carboxyl absorption group (COO) at wavelength 1556 cm^{-1} , a strong absorption group (As–O) at wavelength of 633 cm^{-1} , and the group (OH) at the wavelength 1450 cm^{-1} (Fig. 9).

The color blue was identified in all manuscripts as Ultramarine Blue in the range

1012–1028 cm^{-1} .

Prussian blue pigment is present in Armenian and Syriac manuscripts in the range of 2085 cm^{-1} .

Lazurite was found in Armenian manuscripts in the range of 968 cm^{-1} .

Azurite is in Iranian manuscripts. The result of the spectrum study is as

follows: 3420 cm^{-1} stretching vibration of hydroxyl unit, $1488\text{--}1406\text{ cm}^{-1}$ Carbonate antisymmetric stretching vibration, $1026\text{--}949\text{ cm}^{-1}$ (CH_2) Deformation mode, $833\text{--}815\text{ cm}^{-1}$ Bending mode for carbonate (Fig. 10).

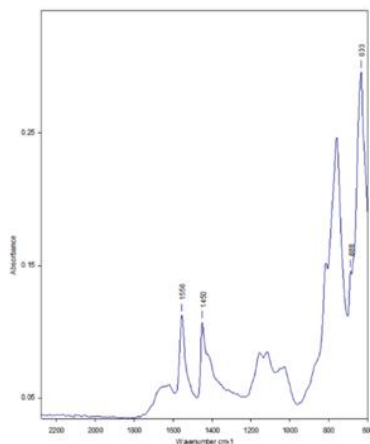


Fig. 9 IR- Spectrum Emerald green
[Cu(CH₃COO)₂.3Cu(AsO₂)₂]

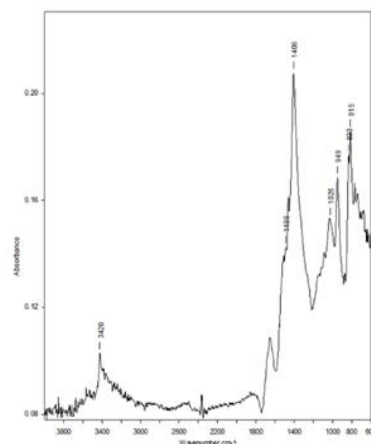


Fig.10 IR-Spectrum Azurite
[2CuCO₃·Cu(OH)₂]

The yellow color in the form of gold was found in Armenian and Iranian manuscripts.

The color white as Pigment White (White lead) is found in all manuscripts.

The result of the spectrum study is as follows: Shows a strong band near a, b, c ($1398, 1397, 1391\text{ cm}^{-1}$) due to the antisymmetric stretch of the carbonate group, plus bands near a, b, c ($680/1044, 678/1027, 679/1043\text{ cm}^{-1}$) which are due to the carbonate group and a hydroxyl (O-H) stretching band near a, b, c ($3528, 3526, 3535\text{ cm}^{-1}$) (Fig. 11).

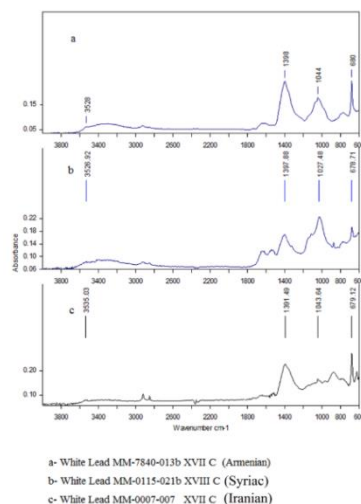


Fig. 11 IR-Spectrum White Lead [2PbCO₃·Pb(OH)₂]

Crushed egg crust is found in Syriac and Iranian manuscripts, and in Iranian Gypsum is also found.

3. Study of Papers

The study of the paper was carried out with the help of Herzberg reactive and as a result it turned out that in all cases the Writing material was Cotton-flax mix, in Persian there is also pure Flax (Fig. 12), Armenian manuscripts were also written on parchment (Tab. 6).



Fig. 12 Microscope Picture from manuscript paper
MM-535-746 XIX C

Table 6

Sheet Components of Manuscripts

	Type of Sheet
Armenian	Cotton-Flax mix. Parchment
Syriac	Cotton-Flax mix.
Iranian	Cotton-Flax mix. Flax

Conclusion

The researches lead to the fact that medieval Armenia, being in a geographical position, being at cultural crossroads, had economic relations with the neighboring countries and therefore the mutual influences of the three neighboring cultures studied took place. This is reflected in the inks, paints, and writing raw materials mainly used in Armenian, Syriac, and Iranian manuscripts, but there are some exceptions.

Work is underway to distinguish the properties of dyes in more detailed studies.

Acknowledgements

The authors would like to thank Prof. Dr. Erich Renhart (VESTIGIA – Manuscript Research Centre & Special Collections Department), Art critic Yvette Tayryan and orientalist E. Petrosyan for their help for bibliographic and important clarifications of the manuscripts.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ, ԻՐԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՍՈՐԱԿԱՆ ՁԵՌԱԳՐԱԿԱՆ ԱՐՎԵՍՏԻ ՓՈԽԱՌՆՁՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Կ. ԽՈՐՈԶՅԱՆ, Գ. Ա. ՔԻՍԱԶՅԱՆ

Շարունակելով գիտահետազոտական աշխատանքները միջնադարյան ձեռագրերում օգտագործված ներկանյութերի, թանաքի և թղթերի ոլորտում՝ Մ. Մաշտոցի անվան գիտահետազոտական ինստիտուտի (Մատենադարան) վերականգնման բաժնում փորձ է արվում կատարելու հարևան երկրների ձեռագրային մշակույթին բնորոշ տարբեր նյութերի վերծանում և գտնելու մշակույթների փոխադրեցության եզրերը:

Այդ նպատակով Մատենադարանի վերականգնման բաժնում սկսվել են հետազոտություններ XVII-XX դարերում իրանական, ասորական և հայկական ձեռագրերի նյութերի կառուցվածքների համեմատականների ուղղությամբ:

Նշված ուսումնասիրությունը բացահայտում է հարևան երկրների մշակույթների փոխադարձ ազդեցությունը, ինչը նաև հարստացնում է պատմական գիտելիքները ներկերի, թանաքի և գրչության արվեստի ասպարեզում:

Ուսումնասիրությունները, որոնք կատարվել են ժամանակակից սարքավորումներով, բացահայտել են բազմաթիվ համընկնումներ նշված նյութերի կառուցվածքներում, սակայն հայտնաբերվել են նաև չիրկնվող նյութեր, որոնք բնորոշ են առանձին մշակույթներին:

КОРРЕЛЯЦИЯ МАТЕРИАЛОВ АРМЯНСКИХ, ИРАНСКИХ И АССИРИЙСКИХ РУКОПИСЕЙ

А. К. ХОРОЗЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН

Научно-исследовательский институт
древних рукописей им. М. Маштоца «Матенадаран»
Армения, Ереван 0009, пр. Месропа Маштоца 53
E-mail: khorozianarmen@gmail.com

Продолжая исследования в области красителей, чернил и бумаги, использованных в средневековых рукописях, в отделе реставрации института древних рукописей им. М. Маштоца (Матенадаран) сделана попытка идентификации различных материалов, характерных для рукописной культуры соседних с Арменией стран и найти грани взаимодействия культур.

С этой целью в реставрационном отделе Матенадарана проведен сравнительный анализ структур материалов иранских, ассирийских и армянских рукописей XVII – XX вв. Указанное исследование раскрывает культурное влияние соседних стран, обогащая этим знания в области средневековых красок, чернил и бумаги. Исследования, проведенные с помощью современного оборудования, выявили множество совпадений в структурах упомянутых материалов, а также обнаружили неповторяющиеся элементы, характерные для отдельных культур.

REFERENCES

- [1] *Khorozian A., Elyazyan G.*- Research of the Physical Condition of Medieval Artsakh Manuscripts // Austria, Verlag Berger, Horn/Wien (2021), pp. 421-444, ISBN: 978-3-85028-958-0
- [2] *Keheyany Y., Baraldi P., Eliazyan G., Cesaro S., Ferro D.* - History and chemical characterization of a fourteenth century Armenian illuminated Gospel from the Aghtamar Island // Chem J. Armenia, LXIX 3 (2016), pp. 206-225, <http://chemjournal.sci.am>
- [3] www.irug.com, Bibl ATR-FTIR Library Complete.
- [4] GOST 7505-85, (2019), Paper and board. Methods for determination of fibrous composition.

**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 75, № 3-4, 2022 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.3-272

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И АСИМПТОТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ
КРИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

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 16.05.2022

Проведённый термодинамический анализ показал, что при сверхнизких температурах химическая эксергия экзотермической реакционной смеси может самокомпенсироваться, в результате чего протекание реакции приобретает асимптотический либо колебательный (автоволновой) характер. При хемомеханической самокомпенсации (чередование накопления и релаксации реакционного напряжения) в объёме реагента возникают пространственные автоволны. При надпороговой термохимической самокомпенсации (критический саморазогрев реакционной зоны) в реакционной смеси возникают температурные автоволны. При подпороговой термохимической самокомпенсации криохимическая реакция протекает в асимптотическом режиме: скорость реакции стабилизируется на ненулевом уровне, не изменяющемся при дальнейшем охлаждении.

Введение

Криохимические процессы позволяют получать вещества с особыми и даже "аномальными" свойствами [1, 2]. Предмет нашего исследования – термодинамические закономерности криохимических реакций.

До настоящего времени термодинамический анализ криохимических реакций не проводился, поскольку устоялось мнение, что такие реакции – кинетически контролируемые. Между тем, многие криохимические реакции необратимы [3]. Более того, экспериментальные исследования показали: температурная зависимость скорости криохимических реакций не-монотонна [3, 4], а сами реакции могут протекать безактивационно [5]. Это, во-первых, актуализирует гипотезу [6] о существовании ненулевого низкотемпературного предела скорости реакции, а во-вторых, означает

возможность перехода криохимических реакций в колебательный (авто-волновой) режим [7]. Рассмотрим затронутые проблемы.

Криохимическая термодинамика

Считая, что изменение состояния вещества с молярной энтропией S и молярным объёмом V определяется варьированием температуры T и давления p , сопоставим множеству возможных состояний этого вещества множества точек термодинамических поверхностей молярной энтальпии $H(S, p)$, молярной энергии Гельмгольца $\phi(T, V)$, молярной внутренней энергии $U(S, V)$ и молярной энергии Гиббса $G(T, p)$. Верны равенства:

$$\frac{\gamma_S}{V^\circ} C_p = \alpha T, \quad (1)$$

$$\beta = \gamma_V \alpha, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

C_p – изобарная теплоёмкость, V° – молярный объём при стандартных условиях. Обратим внимание на величины

$$\gamma_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad \gamma_V = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T.$$

Поскольку $S = -(\partial\phi/\partial T)_V$, $p = -(\partial\phi/\partial V)_T$, величина γ_S определяет траекторию на поверхности $\phi(T, V)$, образуемая которой в точках этой траектории имеет в этих точках заданный постоянный наклон к оси T (требование $S = \text{const}$) и к оси V (требование $p = \text{const}$). Аналогично, в силу равенств $V = (\partial H/\partial p)_S$, $T = (\partial H/\partial S)_p$ величина γ_V определяет траекторию на поверхности $H(S, p)$, образуемая которой в точках этой траектории имеет в этих точках заданный постоянный наклон к оси p (требование $V = \text{const}$) и к оси S (требование $T = \text{const}$). Сказанное означает, что при $T > 0$

$$\gamma_S = \text{const}, \quad \gamma_V = \text{const}. \quad (3)$$

При $T \rightarrow 0$ в силу равенства $T = (\partial U/\partial S)_V$ имеет место вырождение зависимости молярной внутренней энергии вещества от его энтропии. Поскольку функция $U(S, V)$ однозначна и непрерывна, упомянутое вырождение указывает на неизменяемость молярной энтропии при $T \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

В принятых здесь обозначениях имеем:

$$\alpha \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad \frac{C_p}{T} \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (4)$$

причём последнее можно переписать в виде

$$C_p \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (4')$$

Возвращаясь с учётом (3) и (4) к равенствам (1), (2), заключаем: зависимости $\alpha(C_p/T)$ и $\beta(\alpha)$ суть прямые пропорциональности, исходящие из начал координат, причём этим началам соответствует предел $T \rightarrow 0$. То же верно для зависимости $\beta(C_p/T)$.

Этот вывод подтвердился при обработке экспериментальных данных: на рисунке 1 координатами точек служили заимствованные из работ [8] – [14] значения α и C_p/T , взятые при одной и той же температуре, а на рисунке 2 выполнено аналогичное сопоставление значений α и β , заимствованных из работ [9] – [16].

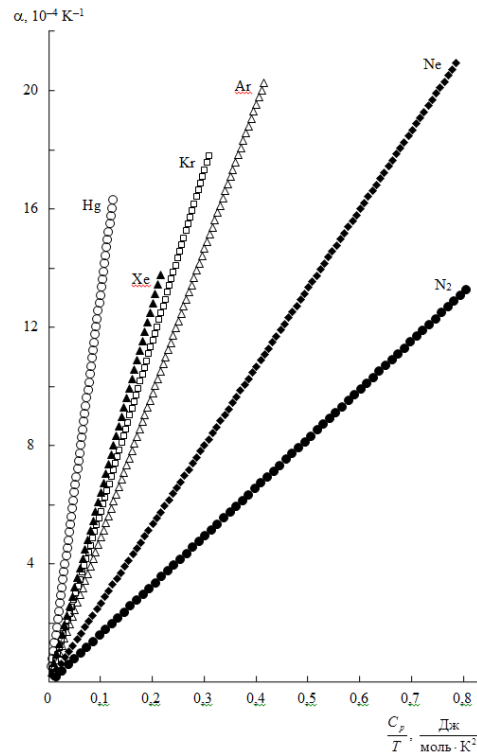


Рис. 1. – Взаимосвязь приведённой изобарной теплоёмкости и коэффициента объёмного теплового расширения криокристаллов простых веществ

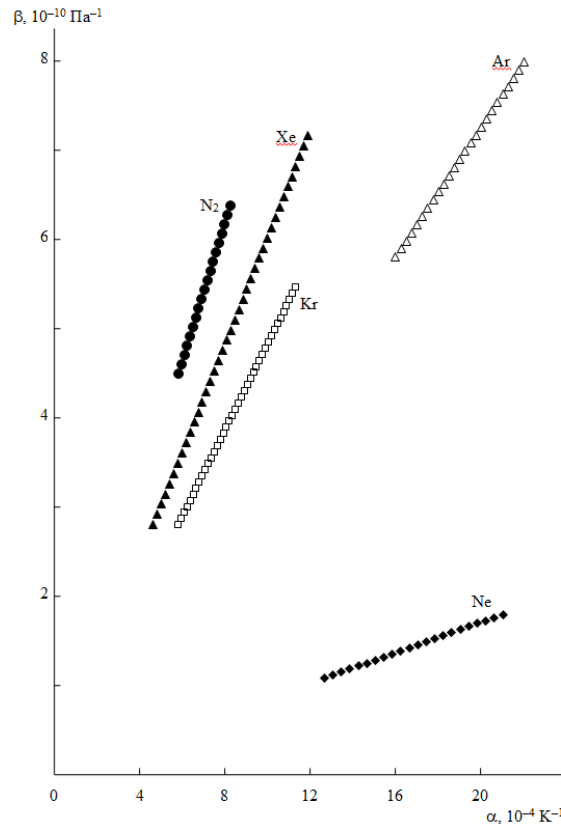


Рис. 2. – Взаимосвязь коэффициента объёмного теплового расширения и объёмной сжимаемости кристаллов простых веществ

Полная (гауссова) кривизна поверхности $G(T, p)$ выражается равенством

$$K_G = \frac{1}{(1 + S^2 + V^2)^2} \begin{vmatrix} \frac{C_p}{T} & \alpha V^\circ \\ \alpha V^\circ & \beta V^\circ \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Правая часть этого равенства при $T > 0$ положительна, поэтому вне абсолютного нуля соприкасающиеся параболоиды поверхности $G(T, p)$ являются эллиптическими. Полуоси X и x эллипсов изобарических сечений этих параболоидов определяются величинами C_p/T и β . Зависимость $\beta(C_p/T)$ есть прямая пропорциональность [см. выше], следовательно, эти эллипсы геометрически подобны, причём линейная зависимость $X(x)$ исходит из начала координат, соответствующего пределу $T \rightarrow 0$. Сказанное означает, что при сверхнизких температурах с точностью до бесконечно малых третьего порядка

$$\frac{dF}{dT} = \frac{F}{T},$$

где $F = C_p/T$ либо β . Отсюда вытекает, что при сверхнизких температурах

$$\frac{C_p}{T} = AT^Y, \quad (6)$$

$$G = G_0 - \frac{AT^{Y+2}}{(Y+1)(Y+2)}, \quad (7)$$

где

$$G_0 = G|_{T=0} = U_0 + pV_0 > 0, \quad (8)$$

$$U_0 = U|_{T=0}, \quad V_0 = V|_{T=0}, \quad A > 0, \quad Y \geq 1.$$

Автоволновое протекание криохимических реакций

Из (7), (8) следует, что при $T > T_{ci}$ молярная энергия Гиббса отрицательна, а в точке криоинверсии

$$T_{ci} = \left[\frac{G_0(Y+1)(Y+2)}{A} \right]^{\frac{1}{Y+2}} \quad (9)$$

обращается в ноль, после чего при $0 \leq T < T_{ci}$ по мере дальнейшего понижения температуры непрерывно возрастает в области положительных значений. В интервале температур, содержащем точки криоинверсии компонентов реакционной смеси, имеем

$$\Delta_r G \rightarrow 0, \quad (10)$$

здесь и далее Δ_r обозначает изменение соответствующей величины в результате реакции. Из (10) вытекает, что тепловой эффект криохимической реакции способен создать автокаталитическую петлю обратной связи (ср. [7, 17]). А именно, при экзотермической реакции ввиду малости теплоёмкости и теплопроводности криохимической реакционной зоны неизбежен её локальный перегрев. Если при этом будет достигнута температура $\tilde{T}$, для которой

$$(\Delta_r G) \Big|_{T=\tilde{T}} = 0, \quad (11)$$

то реакционный процесс остановится, а затем возобновится после восстановления температуры в реакционной смеси.

Температурные автоволны, формально аналогичные вышеописанным, наблюдала А.О. Тоноян с соавт. [18] при изучении фронтальной полимеризации акриламида. При криополимеризации автоволны реакции могут быть не только температурными, но и пространственными, а именно, хемомеханическими.

В самом деле, криополимеризация, как и всякая радиационно-индуцированная реакция, сопровождается возникновением плотностных градиентов, т.к. радиационная активация обуславливает зарождение дефектов (активных центров) в объёме исходной мономерной твёрдой фазы [1, 19]. Продукт твёрдофазной трансформации реагента наследует все нарушения регулярности строения данного образца этого реагента на мезо- и макроуровне структурной организации (эффект топохимической памяти). В свою очередь, наследование множественных нарушений структурной регулярности обуславливает отрицательные отклонения от правила Келли-Кубашевского, т.е.

$$\Delta_r S < 0. \quad (12)$$

Полимеризация экзотермична ($\Delta_r H < 0$), но абсолютные величины $\Delta_r H$ при криохимических процессах заведомо малы, т.к. при сверхнизких температурах

$$H = G_0 + \frac{AT^{Y+2}}{Y+2}. \quad (13)$$

Из (12) и (13) следует, что при критическом перепаде $\Delta_r S$ на фронте криополимеризации её режим может потерять устойчивость:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \rightarrow 0 \quad (14)$$

[ср. (10)]. Скачок молярной энтропии $\Delta_r S$ сопряжён с соответствующим скачком молярного объёма, т.е. с возникновением реакционного напряжения. В идеальном кристалле топохимическая реакция тормозится даже при незначительных реакционных напряжениях. В стеклообразном мономере благодаря отсутствию в его структуре трёхмерной трансляционной инвариантности возможна объёмная релаксация реакционного напряжения, после которой остановленное этим напряжением движение фронта полимеризации возобновится (хемомеханические автоволны).

Низкотемпературный предел скорости реакции

В.И. Гольданский высказал предположение [6], что скорость любой реакции имеет ненулевой низкотемпературный предел. Чтобы проверить эту гипотезу, применим эксергетический анализ.

Будем исходить из того, что эксергия есть часть совокупной энергии системы, доступная для преобразования в другие виды энергии, соответственно, химическая эксергия есть энергетическая обеспеченность протекания химической реакции в смеси с заданным соотношением компонентов в заданных термодинамических условиях [20]. Общеизвестно, что если протекающая реакция ($\Delta_r G < 0$) является эндотермической ($\Delta_r H > 0$), то для осуществления этой реакции требуется подвести энергию

$$\Delta Q = \Delta_r H + (-\Delta_r G) = T \Delta_r S. \quad (15)$$

Если же реакция – экзотермическая ($\Delta_r H < 0$), то при её протекании высвобождается энергия

$$\Delta Q = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T \Delta_r S. \quad (16)$$

При $\Delta_r S < 0$ теплота ΔQ отдаётся во внешнюю среду, а при $\Delta_r S > 0$ – поглощается из внешней среды; это обеспечивает поддержание изотермического состояния реакционной системы в тепловом контакте с внешней средой при температуре T . Из (15) и (16) следует, что мерой энергетической обеспеченности химической реакции служит величина химической эксергии

$$\Xi_{\text{ch}} = -T \Delta_r S. \quad (17)$$

При $\Xi_{\text{ch}} < 0$ указанная величина определяет количество теплоты, которое должно поступить в систему из окружающей среды для протекания данной реакции при данной температуре; если же $\Xi_{\text{ch}} > 0$, то величина Ξ_{ch} равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система отдаст окружающей среде. При этом равенство (17) удовлетворяет обоим фундаментальным требованиям эксергетического анализа: во-первых,

$$\Xi_{\text{ch}} \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0,$$

а во-вторых, расчёт химической эксергии по формуле (17) сочетает энергетический баланс реакционной смеси с балансом её энтропии.

Нас интересует исключительный случай, когда в реакционной системе реализуется соотношение (10) либо (14). В этом случае наряду с (17) будем иметь равенство

$$\Xi_{\text{ch}} \approx -\Delta_r H, \quad (18)$$

т.е. в экзотермической реакционной смеси наступит самокомпенсация химической эксергии. При хемомеханической самокомпенсации (чередование накопления и релаксации реакционного напряжения) в объёме реагента возникают пространственные автоволны экзотермической реакции. При надпороговой термохимической самокомпенсации, т.е. при саморазогреве реакционной зоны с достижением в этой зоне автоволновой температурной точки $\tilde{T}$ [см. (11)], в реакционной смеси возникают температурные автоволны. При подпороговой термохимической самокомпенсации, когда автоволновая температурная точка не достигается, с переходом реакционной смеси в состояние (18) в ней устанавливается асимптотический режим: скорость реакции стабилизируется на ненулевом уровне, не изменяющемся при дальнейшем охлаждении.

Термодинамический контроль криохимических реакций

По определению, термодинамический контроль реакции означает, что в реакционной смеси обеспечивается достижение химического равновесия, в результате чего образуется термодинамически устойчивый целевой продукт. При криохимических реакциях такой контроль можно обеспечить, используя криогенные элементы, работа которых основана на электрокалорическом или магнитокалорическом эффекте. Их количественными характеристиками служат соответственно электрокалорический коэффициент $\xi_e = (\partial T / \partial E)_S$ и магнитокалорический коэффициент $\xi_m = (\partial T / \partial h)_S$, где E – напряжённость электрического поля, h – напряжённость магнитного поля. Создаваемые этими полями приращения молярной энтропии выражаются равенствами [21]

$$\Delta_e S = \frac{VLE^2}{T}, \quad \Delta_m S = \frac{V\chi h^2}{2T}, \quad (19)$$

где

$$L = \frac{\varepsilon^2 - 1}{8\pi\varepsilon^2},$$

ε – диэлектрическая проницаемость, χ – магнитная восприимчивость; при этом $\varepsilon|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 1$, $\chi|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$. Применив формальные термодинамические равенства

$$\xi_e = - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \frac{T}{C_p}; \quad \xi_m = - \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T \frac{T}{C_h},$$

из (19) получаем:

$$\xi_e = - \frac{2VLE}{C_p}. \quad (20)$$

$$\xi_m = - \frac{V\chi h}{C_p}. \quad (21)$$

Из (20) следует: если напряжённость электрического поля изменяется со временем t по закону $E(t)$, то к моменту $t = \bar{t}$ температура диэлектрика изменится на величину

$$\Delta T_e(\bar{t}) = - \frac{2VL}{C_p} \int_0^{\bar{t}} E(t) \frac{dE}{dt} dt, \quad (22)$$

где за начало отсчёта времени принимается момент начала изменения напряжённости электрического поля. Аналогично, из (21) следует: если напряжённость магнитного поля изменяется со временем по закону $h(t)$, то к моменту $t = \bar{t}$ температура неферромагнитного вещества изменится на величину

$$\Delta T_m(\bar{t}) = - \frac{V\chi}{C_p} \int_0^{\bar{t}} h(t) \frac{dh}{dt} dt, \quad (23)$$

где за начало отсчёта времени принимается момент начала изменения напряжённости магнитного поля.

Электрокалорическая активация позволяет осуществлять весьма высокоинтенсивное преобразование энергии, однако такая активация низкоизбирательна, т.к. вариативность диэлектрических свойств веществ сравнительно узка. Газовым средам соответствует тривиальный вариант $\varepsilon \approx 1$, $L \rightarrow 0$, а конденсированные фазы с электрокалорической точки зрения можно условно разделить на две группы, разграничиваемые следующим образом:

$$0 < L \leq 0,0397 \quad \text{при} \quad 1 < \varepsilon \leq 25; \quad (24)$$

$$0,0397 < L \leq 0,0398 \quad \text{при} \quad 25 < \varepsilon < \infty. \quad (25)$$

Случай (24) охватывает неполярные кристаллы, слабо полярные жидкости и аморфные вещества. Случаю (25) соответствуют полиморфные полярные кристаллы и сильно полярные жидкости. Магнитокалорическая активация по сравнению электрокалорической намного более селективна: у разных веществ магнитные восприимчивости могут различаться в $10^3 \div 10^5$ раз. При этом особо важное практическое значение имеет то обстоятельство, что приращения температуры ΔT_e и ΔT_m пропорциональны скорости изменения напряжённости внешнего поля: обращение направления этого изменения позволяет инвертировать знаки величин ΔT_e и ΔT_m .

Заключение

При сверхнизких температурах молярная энергия Гиббса индивидуальных веществ выражается равенствами (7), (8) и имеет точку криоинверсии (9). В интервале температур, содержащем точки криоинверсии компонентов экзотермической реакционной смеси, её химическая эксергия самокомпенсируется [соотношение (18)], в результате чего протекание реакции приобретает асимптотический либо колебательный (автоволновой) характер. При хемомеханической самокомпенсации (чередование накопления и релаксации реакционного напряжения) в объёме реагента возникают пространственные автоволны экзотермической реакции. При надпороговой термохимической самокомпенсации, т.е. при саморазогреве реакционной зоны с достижением в этой зоне автоволновой температурной точки $\tilde{T}$ [см. (11)], в реакционной смеси возникают температурные автоволны. При подпороговой термохимической самокомпенсации, когда автоволновая температурная точка не достигается, с переходом реакционной смеси в состояние (18) в ней устанавливается асимпто-

тический режим: скорость реакции стабилизируется на ненулевом уровне, не изменяющемся при дальнейшем охлаждении.

Термодинамический контроль криохимических реакций можно обеспечить, используя криогенные элементы, работа которых основана на электрокалорическом или магнитокалорическом эффекте. Калорические приращения температуры ΔT_e и ΔT_m пропорциональны скорости изменения напряжённости внешнего поля [уравнения (22), (23)], а обращение направления этого изменения позволяет инвертировать знаки величин ΔT_e и ΔT_m .

ԿՐԻՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ԵՎ ԱՍԻՄՊՏՈՏԻԿ ՌԵՋԻՄՆԵՐԸ

Յ. Օ. ՇԱԲԼՈՎՍԿԻ

Աշխատանքը նվիրված է կրիոքիմիական ռեակցիաների թերմոդինամիկական օրինաչափությունների բացահայտմանը: Կատարված թերմոդինամիկական վերլուծությունը ցույց է տվել, որ ծայրահեղ ցածր ջերմաստիճաններում էկզոթերմ ռեակցիոն խառնուրդի քիմիական էներգիան կարող է լինել ինքնափոխա-տուցվող:

Շեմից բարձր ջերմաքիմիական ինքնափոխափոխությունների դեպքում (ռեակցիոն գոտու կրիտիկական ինքնատաքացում) ռեակցիոն խառնուրդում առաջանում են ջերմաստիճանային ավտոալիքներ:

Ենթաշեմային ջերմաքիմիական ինքնափոխափոխությունների դեպքում կրիոքիմիա-կան ռեակցիան ընթանում է ասիմպտոտիկ ռեժիմով. ռեակցիայի արագությունը կայունանում է ոչ զրոյական մակարդակում, որը չի փոխվում հետագա սառեցման ժամանակ:

OSCILLATORY AND ASYMPTOTIC REGIMES OF CRYOCHEMICAL REACTIONS

YA. O. SHABLOVSKY

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

The thermodynamical analysis has shown that at ultralow temperatures the chemical exergy of an exothermic reaction mixture can recover to result in the reaction becoming asymptotic or oscillatory. If the recovery is chemomechanical (alternating accumulation and relaxation of the reaction strain) spatial autowaves arise. If the recovery is thermochemical, then there are two possibilities. Supercritical self-heating in the reaction zone causes temperature autowaves. Subcritical self-heating in the reaction zone makes the reaction run asymptotically: its velocity stabilizes on a non-zero level and does not change with further cooling.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии, 1994, т. 63, № 6, с. 514.
- [2] Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, № 2, с. 205.
- [3] Лишневский В.А. Низкотемпературные исследования в области химической кинетики: влияние кооперативности, туннелирования и фазовых переходов. Минск, БГУ, 2008. 215 с.
- [4] Григорян Г.Л., Бегларян А.А. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, № 1-2, с. 57.
- [5] Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, № 1, с. 42.
- [6] Goldanskii V.I. // Annual Review of Physical Chemistry, 1976, v. 27, № 1, p. 85.
- [7] Тоноян А.О., Котикян С.Ю., Давтян С.П. // Обзорный журнал по химии, 2016, т. 6, № 3, с. 218.
- [8] Giaque W.F., Clayton J.O. // Journal of the American Chemical Society, 1933, v. 55, № 12, p. 4875.
- [9] Heberlein D.C. Thermal expansion and isothermal compressibility of solid nitrogen and methane. Sagwan Press. 2018, p. 80.
- [10] Бодряков В.Ю. // Физика твёрдого тела, 2015, т. 57, № 6, с. 1240.
- [11] Бодряков В.Ю. // Физика твёрдого тела, 2014, т. 56, № 11, с. 2279.
- [12] Бодряков В.Ю. // Журнал технической физики, 2015, т. 85, № 3, с. 65.
- [13] Бодряков В.Ю. // Неорганические материалы, 2015, т. 51, № 2, с. 213.
- [14] Gupta N.P., Dayal B. // Physica Status Solidi (b), 1967, v. 21, № 2, p. 661.
- [15] Smith B.L., Pings C.J. // The Journal of Chemical Physics, 1963, v. 38, № 4, p. 825.
- [16] Urvas A.O., Losee D.L., Simmons R.O. // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1967, v. 28, № 11, p. 2269.
- [17] Давтян С.П., Тоноян А.О. Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2014, 660 с.
- [18] Тоноян А.О., Котикян С.Ю., Минасян А.А., Сиракян М.А., Давтян С.П. // Химический журнал Армении, 2017, т. 70, № 4, с. 565.
- [19] Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О. // Обзорный журнал по химии, 2011, т. 1, № 1, с. 58.
- [20] Шабловский Я.О. // Теоретич. основы химич. технологии, 2013, т. 47, № 5, с. 558.
- [21] Шабловский Я.О. // Хим. ж. Армении, 2020, т. 75, № 2-3, с. 156.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ТИТАНАТА
БАРИЯ СО СТЕКЛОМ СИСТЕМЫ $BaO-TiO_2-B_2O_3$

М. А. ПОГОСЯН¹, М. С. САРГСЯН¹, О. А. АЛЕКСАНИАН²

¹ Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения,
Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., зд. 10
E-mail: pogosyanmanuk@gmail.com

² Институт прикладных проблем физики НАН Республики Армения,
Армения, Ереван 0014, ул. Грачья Нерсисяна 25
E-mail: hovakaleks@yahoo.com

Поступило 12.08.2022

Изучены плотность, водопоглощение, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и электрические свойства титаната бария и его композитов со стеклом Ti-1. Показано, что при использовании нитрата бария и оксида титана температура синтеза титаната бария уменьшается с 1300 оС до 800 оС. Расхождение ТКЛР титаната бария и стекла Ti-1 от ТКЛР композитов свидетельствует об их взаимодействии. Диэлектрическая проницаемость композитов при температуре Кюри по сравнению с титанатом бария уменьшается, при этом происходит смещение температуры Кюри в область высоких температур. У композитов со стеклом наблюдается сильный позисторный эффект, что может расширить область их применения.

Библ. ссылок 8, рис. 10.

Ключевые слова: титанат бария, стекло, композит, температура Кюри, позистор

В середине сороковых годов двадцатого столетия советскими физиками Б.М. Вулом и М.Л. Гольдманом [1] были открыты сегнетоэлектрические свойства титаната бария. В настоящее время титанат бария является одним из самых важных сегнетоэлектриков, который используется в радиотехнике и микроэлектронике.

Традиционным методом получения титаната бария является твердофазный синтез из карбоната бария и диоксида титана при температуре

1300-1450 °C. Эта технология не отвечает современным требованиям. В связи с миниатюризацией электронных элементов возникает интерес к наноструктурной керамике размерами кристаллов порядка 100-150 нм. Для получения нанокерамики необходимы нанодисперсные порошки титаната бария с размером частиц 10-20 нм. Это повышает интерес к низкотемпературным методам получения порошков, к которым можно отнести химические методы, основанные на соосаждении из растворимых исходных компонентов [2]. К этим методам можно отнести такие как: оксалатный [3-5], пероксидный, пероксалатный, гидротермальный, цитратный, алкоксидный, золь-гель и др. Перечисленные методы позволяют снизить температуру синтеза титаната бария до 600-700 °C.

Данная работа посвящена синтезу титаната бария традиционным методом с некоторыми коррективами и созданию композитов со стеклом системы BaO-TiO₂-B₂O₃, содержащего B₂O₃ – 30 мол. % и BaO+TiO₂ = 70 мол. % с соотношением BaO/TiO₂ = 1/1 (условное обозначение Ti-1). По нашему мнению, использование стеклокерамического композита позволит наиболее простым способом получить тонкие пленочные структуры, сохраняя при этом необычные свойства титаната бария. Кроме того, присутствие стекла в составе композита с молекулярным соотношением BaO/TiO₂ = 1/1 может стать дополнительным источником образования кристаллов титаната бария из стеклофазы при синтезе композитов.

В работе [6] разработаны основы получения высокодисперсных порошков с использованием химических реакций в многокомпонентных солевых расплавах. В основе синтеза титаната бария в этой работе являлась реакция нитрата бария с гидроксидом титана при температуре 600 °C, время синтеза – 1ч.

Нами был проведен синтез титаната бария с частичным использованием метода, описанного в работе [6]. В качестве исходных компонентов использованы нитрат бария (Тпл = 595 °C) и оксид титана. Это позволило снизить температуру синтеза с 1300 °C до 800 °C.

Для синтеза использованы порошки Ba(NO₃)₂ марки «Ч» и TiO₂ марки «ХЧ», которые были перемешаны в фарфоровой ступке. Обжиг смеси производился в корундовом тигле при температуре 800 °C в течение 1 часа. Полученный спек подвергли рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-1,5 при комнатной температуре. Использовалось медное излучение ($\lambda = 1,542\text{\AA}$), отфильтрованное через Ni – фильтр. Скорость счетчика составляла 2 О/мин.

Штрих-рентгенограмма полученного образца представлена на рис.1.

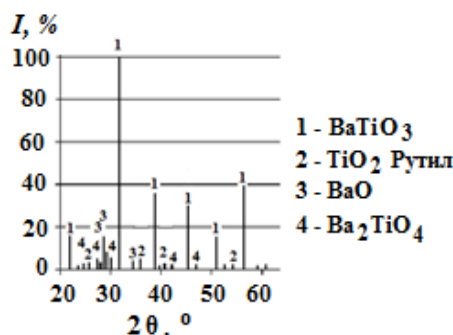


Рис.1. Штрих-рентгенограмма титаната бария полученная обжигом смеси $\text{BaNO}_3 + \text{TiO}_2$ при 800°C в течение 1 часа.

Рентгенофазовый анализ позволил идентифицировать BaTiO_3 , который является основным компонентом в продуктах синтеза. Видны также неинтенсивные реплики, связанные с присутствием TiO_2 (рутил), BaO и Ba_2TiO_4 , которые не влияли на основные свойства титаната бария.

Стекло, условно обозначенное Ti-1, варили из компонентов BaCO_3 , TiO_2 и H_3BO_3 марок «Ч» и «ХЧ» при температуре 1350°C в электрической печи с карбидокремневыми нагревателями в корундовом тигле, с временем выдержки 30-40 мин. Полученный расплав стекла гранулировали отливкой в холодную воду. Далее гранулят стекла сушили и измельчали в фарфоровой ступке. Тонкость измельчения контролировали путем просеивания 10г порошка через сито с отверстием 60 мкм. Остаток на сите не должен превышать 10%, то есть 1г.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде, водопоглощение – путем определения процента поглощенной воды после кипячения сухих образцов в дистиллированной воде в течение одного часа, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) измерялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-5А по стандартной методике.

Дериватографические исследования проводились на дериватографе марки Q-1500. Навеска образцов составила 700-1000 мг, скорость нагрева $-10-15^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температур 850 - 1000°C .

Температурную зависимость электросопротивления в твердом состоянии изучали при помощи измерителя высокого сопротивления - Agilent, 4339А. Образцы в виде плоскопараллельных дисков толщиной 1-2 мм и диаметром 16-20 мм, спрессованных под давлением 150 атм., термообработанных при температуре 800°C в течение 1 часа, покрывались серебряными электродами с обеих сторон методом вакуумного напыления на установке ВУП-2К. Расчет электросопротивления проводился по формуле:

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

где ρ_v - удельное объемное сопротивление в Ом см ; R_v - объемное сопротивление в Ом ; S - поверхность электродов в см^2 ; b - толщина образцов в см .

Диэлектрическую проницаемость одновременно с диэлектрическими потерями образцов измеряли в автоматическом режиме записи температурной зависимости на прецизионном LCR метре модели 1920 фирмы Quad Tech, США одновременно на частотах 10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 Гц .

На рис. 2 представлены изменения плотности и водопоглощения титаната бария и композита с 10 масс. % стекла Ti-1. Как видно из рисунка, плотность титаната бария, синтезированного нами, составляет $5,22 \text{ г/см}^3$. Это близко к значению, приведенному в работе [7], которое составляет $5,3 \text{ г/см}^3$. Если учесть величину водопоглощения, то плотность в безпористом состоянии должна была составлять порядка $5,74 \text{ г/см}^3$, что на $0,34 \text{ г/см}^3$ ниже чем плотность монокристаллического титаната бария.

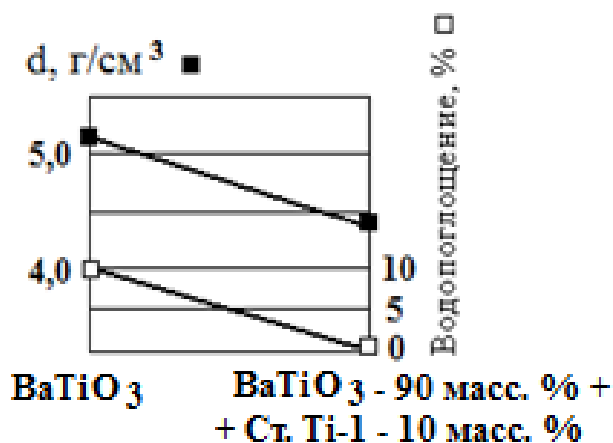


Рис. 2. Плотность и водопоглощение титаната бария и композита BaTiO_3 – 90 масс. % + 10 масс. %Ti-1.

Плотность образцов с 10 масс.% стекла Ti-1 (рис. 2) составила $4,45 \text{ г/см}^3$. Уменьшение плотности связано как с меньшим парциальным вкладом стекла Ti-1, у которого плотность намного ниже, чем у титаната бария ($3,56 \text{ г/см}^3$), так и, вероятно, с взаимодействием титаната бария со стеклом. С другой стороны, у этих образцов очень низкое водопоглощение порядка 0,1-0,2%, что может быть результатом либо заполнения пор стеклом, либо закупоривания стеклом поверхностного слоя открытых пор.

На рис. 3. приведена кривая ДТА стекла указанного выше состава Ti-1. Как видно, стекло вероятно имеет ликвационный характер, о чем свидетельствуют две эндотермические температуры при 575 °C и 595 °C, которые соответствуют температурам стеклования легкоплавкой и тугоплавкой фаз. Далее температуры 645 °C и 715 °C, вероятно, можно отнести к началам деформации этих составляющих.

Два экзотермических эффекта при температурах 775 °C и 800 °C, вероятно, соответствуют, согласно данным работы [7], выделению кристаллов титаната бария и бората бария. Температура эндотермического эффекта при 870 °C связана с температурой ликвидуса смеси и образованием расплава.

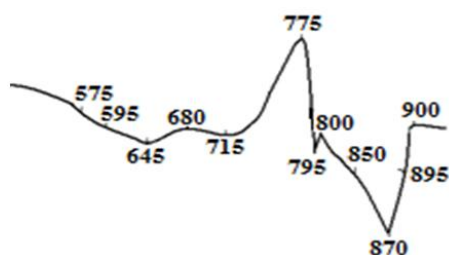


Рис. 3. Кривая ДТА стекла Ti-1

Для выявления состава основных фаз, выпадающих при кристаллизации стекла Ti-1 при температуре 775 °C, порошок стекла, просеянный через сито с отверстиями 40 мкм, выдержали при этой температуре и подвергли рентгенофазовому анализу. Штрих-рентгенограмма этого образца представлена на рис. 4.

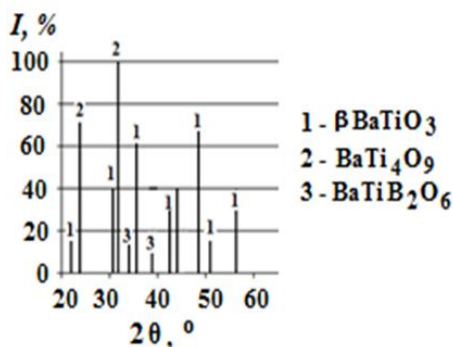


Рис. 4. Штрих-рентгенограмма продуктов кристаллизации стекла Ti-1.

Как видно, одной из фаз наряду с соединениями BaTi_4O_9 и BaTiB_2O_6 является βBaTiO_3 . Об этом свидетельствуют и данные, приведенные в работе [7].

На рис. 5. представлены кривые относительного удлинения образцов от температуры BaTiO₃-а), стекла Ti-1-б) и композита BaTiO₃+Ti-1-в) с содержанием 10 масс. % стекла Ti-1.

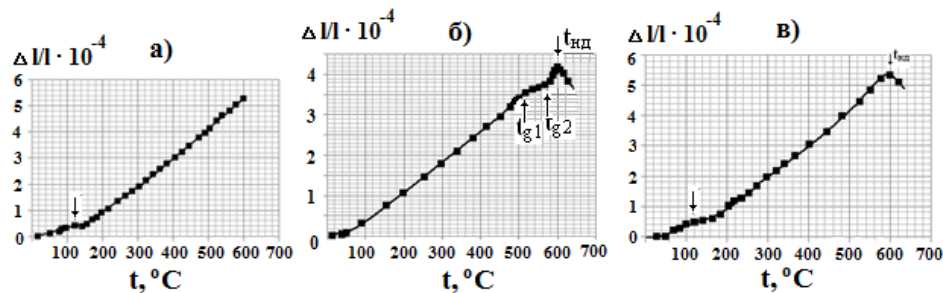


Рис. 5. Кривые относительного удлинения образцов от температуры BaTiO₃- а), стекла Ti-1 – б) и композита BaTiO₃+Ti-1 – в) с содержанием 10 масс. % стекла Ti-1

На кривой относительного термического расширения титаната бария (рис. 5а) наблюдается небольшой горизонтальный участок, середина которого соответствует температуре Кюри -120 °C (фазовый переход сегнетоэлектрик – параэлектрик). Величина ТКЛР в интервале температур от 20 °C до 300 °C составляет $84,6 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$.

Кривая относительного удлинения стекла Ti-1 (рис.5б) в области температур стеклования имеет S-образный вид, что характерно для ликвирующих стекол с температурами стеклования $tg_1 = 530$, $tg_2 = 575$ °C и начала деформации при температуре 600 °C. Ликвационный характер данного стекла был зафиксирован также на кривой ДТА. ТКЛР стекла Ti-1 в интервале от 20 °C до 300 °C и составляет $85 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$. Некоторое несоответствие температур стеклования и начала деформации на кривой ДТА и относительного удлинения образцов от температуры объясняется принципиальными отличиями методов их определения.

На рис.5в представлена кривая относительного термического расширения BaTiO₃ с 10 масс.% стекла Ti-1. Из рисунка видно, что на дилатометрической кривой наблюдается слабо выраженный S-образный изгиб в интервале температур 100-180 °C, что характерно для расширения чистого титаната бария (см. рис. 5б), связанный с фазовым переходом сегнетоэлектрик – параэлектрик, температура которого находится в области 120 °C. Из кривой также видно, что не проявляется эффект связанный с ликвацией стекла.

ТКЛР композита титанат бария +10 масс.% стекло Ti-1 в интервале 20-300 °C составляет $92 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$. Разница ТКЛР композита и исходных компонентов можно объяснить происходящим взаимодействием стекла с титанатом бария, вследствие чего исчезает и ликвационный характер кривой.

По данным работы [8] при температуре Кюри диэлектрическая проницаемость наноразмерного (80 нм) титаната бария имеет значени ~ 4800 единиц при частоте 25 Гц.

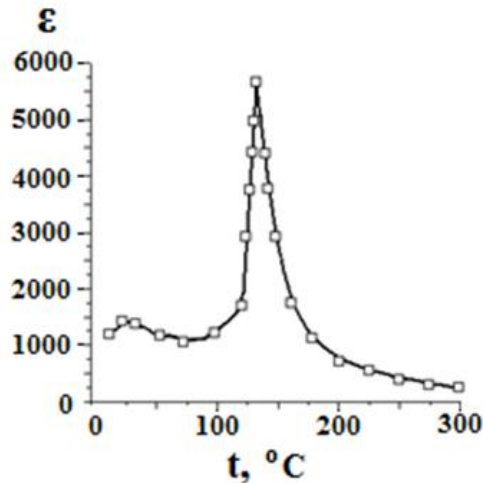


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости синтезированного нами титаната бария при частоте 10^2 Гц.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости синтезированного нами титаната бария, приведенная на рис. 6, указывает на величину порядка ~ 5620 единиц при частоте 10^2 Гц. Это вполне ожидаемо, поскольку отличаются условия определения по частоте и физическому состоянию исследованных образцов. В принципе в разных работах приводятся разные величины диэлектрической проницаемости титаната бария (от 4000 до 14000 единиц), полученных разными способами и находящихся в разных структурных состояниях и измеренных в разных частотных диапазонах. Поэтому сравнение этих данных не может быть объективным.

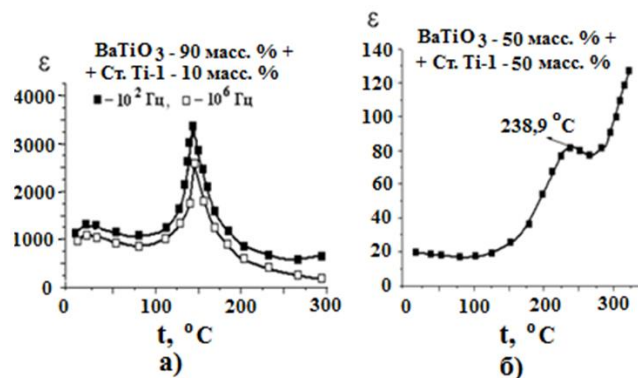


Рис. 7. Зависимости диэлектрической проницаемости от температуры для BaTiO₃+ ст. Ti-1.

На рис. 7 представлена зависимость диэлектрической проницаемости композита с содержанием BaTiO_3 - 90 масс.% + ст. Ti-1 – 10 масс.% при частотах 10^2 и 10^6 Гц (а) и композита с содержанием BaTiO_3 - 50 масс.% + ст. Ti-1 – 50 масс.% (б) от температуры при частоте 10^2 Гц.

Как видно, температура Кюри композита титанат бария с 10 масс.% стекла Ti-1, измеренная при частоте 10^2 Гц, смещается в сторону высоких температур (140°C), а диэлектрическая проницаемость снижается, принимая значение 3350 единиц. Измерения при частоте 10^6 Гц приводит к незначительному смещению температуры Кюри в область высоких температур, а диэлектрическая проницаемость снижается до уровня 2550 единиц, что вполне естественно.

С повышением концентрации стекла Ti-1 в композите с титанатом бария до 50 масс.% (рис. 6б) при частоте 10^2 Гц температура Кюри возрастает (до $\sim 240^\circ\text{C}$), а диэлектрическая проницаемость уменьшается (составляет 83 единицы). Такая зависимость диэлектрической проницаемости композитов от температуры, также свидетельствовать о частичном взаимодействии титаната бария со стеклом Ti-1. Повышение температуры Кюри можно оценить, как положительный эффект, что позволяет применять их в приборах с широким диапазоном рабочих температур.

На рис. 8. приведена зависимость удельного электрического сопротивления, синтезированного нами титаната бария от температуры. Как видно, при комнатной температуре удельное сопротивление принимает наибольшее значение. При повышении температуры до 60°C сопротивление резко падает. В области температуры Кюри ($T_K = 120^\circ\text{C}$) наблюдается небольшое повышение и далее следует спад сопротивления. Это изменение связано с переходом материала из сегнетоэлектрического в параэлектрическое состояние.

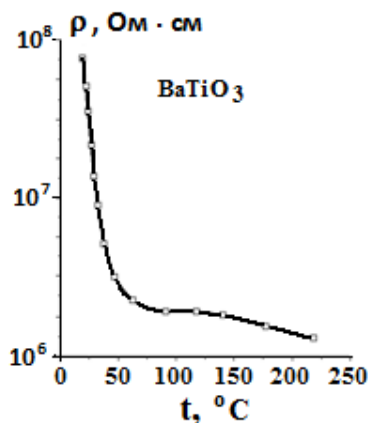


Рис. 8. Зависимость удельного электрического сопротивления BaTiO_3 нашего синтеза от температуры.

На рис. 9 представлена зависимость удельного электрического сопротивления композитов BaTiO_3 с 10 и 50 масс.% стекла Ti-1 от температуры. На рис. 9а наблюдается ярко выраженный пик удельного сопротивления близ температуры Кюри, а на рис. 9б указанный пик становится более интенсивным и смещается в сторону высоких температур. Такое поведение изменения удельного сопротивления от температуры носит название позисторного эффекта, что хорошо известен и широко применяется в технике для создания различных датчиков.

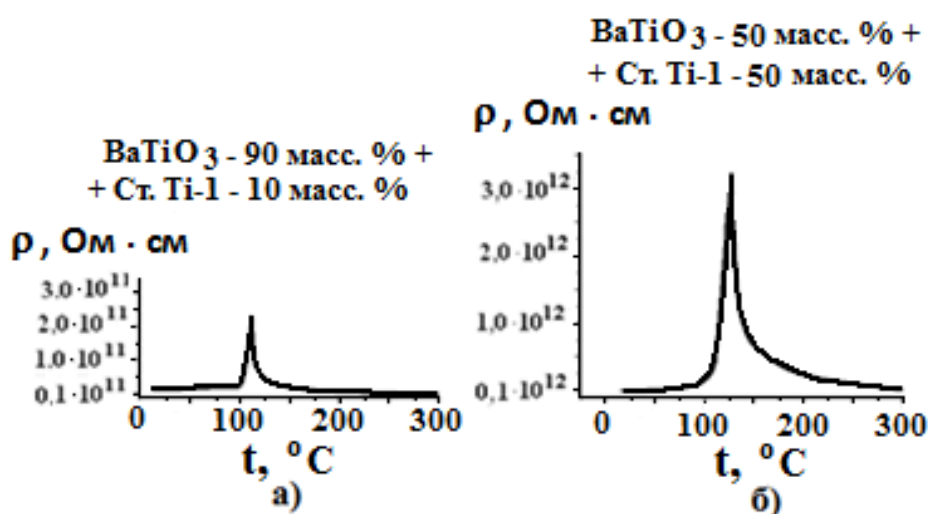


Рис. 9. Зависимость удельного электрического сопротивления композитов BaTiO_3 + ст. Ti-1 от температуры

На рис. 10 представлены зависимости тангенса угла диэлектрических потерь титаната бария и композитов титаната бария + ст. Ti-1 при разных частотах от температуры.

Видно, что тангенс угла диэлектрических потерь титаната бария (рис. 10 а) имеет незначительный пик при температуре 120 $^{\circ}\text{C}$. Далее, с увеличением частоты указанный пик становится диффузным. С повышением частоты домены не успевают сориентироваться, поэтому эффект исчезает. Выше 120 $^{\circ}\text{C}$, в параэлектрической области, диэлектрическая проницаемость меняется экспоненциально как у обычных диэлектриков.

На рис.10б и10в приведены зависимости изменения тангенса угла диэлектрических потерь композитов титаната бария – 90 масс.% + ст. Ti-1- 10 масс. % и титаната бария – 50 масс.% + ст. Ti-1 – 50 масс.% при разных частотах от температуры. Максимумы на кривых этих композитов более интенсивны и с повышением частоты наблюдается их уменьшение и смещение в область высоких температур.

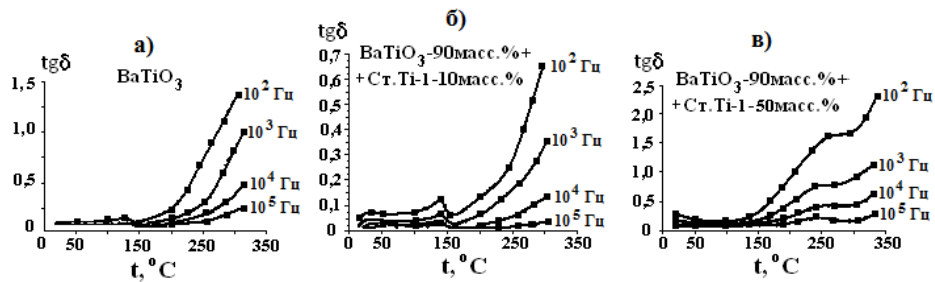


Рис. 10. Зависимость от температуры тангенса угла диэлектрических потерь титаната бария и композитов титаната бария со стеклом Ti-1 при разных частотах.

На кривых тангенса угла диэлектрических потерь композита титаната бария – 50 масс.% + ст. Ti-1 – 50 масс.% пики представлены в виде площадок и не смещаются относительно друг от друга в зависимости от температуры.

Таким образом, можно отметить следующее:

- Замена в исходных компонентах традиционного синтеза титаната бария углекислого бария на нитрат бария позволяет снизить температуру синтеза с 1300 до 800 °C.
- Синтезированный нами титанат бария и стекло Ti-1 имеют практически одинаковые значения ТКЛР порядка $85 \cdot 10^{-7} \text{град.}^{-1}$. Увеличение ТКЛР у композита титаната бария, содержащего 10 масс. % стекла Ti-1 до $92 \cdot 10^{-7} \text{град.}^{-1}$, нами объясняется взаимодействием исходных компонентов.
- Создание композитов титаната бария со стеклом Ti-1 из системы BaO-TiO₂-B₂O₃ позволяет расширить температурную область проявления сегнетоэлектрических свойств, возникает сильный пьезоторный эффект, что расширит область их применения.

ԲԱՐԻՈՒՄԻ ՏԻՏԱՆԱՏԻ ԵՎ BaO-TiO₂-B₂O₃ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿՈՒ ՀԵՏ ՆՐԱ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ

Մ. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Հ. Ա. ԱԼԵԳՍԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են բարիումի տիտանատի և Ti-1 ապակու հետ նրա կոմպոզիտների խտությունը, ջրակլանումը, գծային ընդարձակման ջերմային գործակիցը (ԳԼՋԳ) և էլեկտրական հատկությունները: Ցույց է տրված, որ երբ բարիումի տիտանատը սինթեզվում է բարիումի նիտրատից և տիտանի օքսիդից, նրա ստացման ջերմաստիճանը 1300 °C – ից նվազում է մինչև 800 °C: Բարիումի տիտանատի և Ti-1 ապակու ԳԼՋԳ – ի տարբերությունը նրանց կոմպոզիտային բաղադրության ԳԼՋԳ – ից վկայում է դրանց միջև փոխազդեցության մասին:

Կոմպոզիտների դիէլեկտրիկ թափանցելիությունը, համեմատած բարիումի տիտանատի դիէլեկտրիկ թափանցելիության հետ, Կյուրիի ջերմաստիճանում նվազում է, միաժամանակ դիտվում է Կյուրիի կետի տեղաշարժ դեպի բարձր ջեր-

մաստիճանային տիրույթ: Բարիումի տիտանատի և Ti-1 ապակու հետ նրա կոմպոզիտներում նկատվում է ուժեղ պոզիստորային էֆեկտ, որը կարող է զգալիորեն ընդլայնել դրանց օգտագործման բնագավառը:

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF BARIUM TITANATE COMPOSITES WITH GLASS SYSTEM BaO-TiO₂-B₂O₃

M. A. POGOSYAN¹, M. S. SARGSYAN¹ AND O. A. ALEKSANYAN²

¹ M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan Str., Lane 2, Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: m_pogosyn@mail.ru

² Institute of Applied Problems of Physics NAS RA
25, Hr. Nersesyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: hovakaleks@yahoo.com

Received 12.08.2022

The article describes density, water absorption, thermal coefficient of linear expansion (TCLE), and electrical properties of barium titanate and its composites with Ti-1 glass. It is shown that when barium nitrate and titanium oxide are used, the synthesis temperature of barium titanate decreases from 1300 °C to 800 °C. The difference between the TCLE of barium titanate and Ti-1 glass from the TCLE composite indicates their interaction. The permittivity of composites at the Curie temperature decreases compared to barium titanate, and the Curie temperature shifts to higher temperatures. Composites with glass have a strong posistor effect, which can expand the field of their application.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Березанская В.М. - Бенцион Моисеевич Вул: Жизнь, воспоминания, документы. Под ред. Гунтус А.А., М. ООО «ЛЕНАНД», 2013, с. 296 .
- [2] Pithan C., HeningsD., Waser.R., Progress in the synthesis of nanocrystalline BaTiO₃ powders for MLCC. // J. Appl. Ceram. Technol., 2,2005, p. p. 1-14.
- [3] Potdar H., Deshpande S., Kholam Y., Patil A., Pradhan S., Date S. - Simplified chemical route for the synthesis of barium titanil oxalate (BTO) // Intern. J. Of Inorganic Materials., № 3, 2001, p. p. 613-623.
- [4] Рагуля А., Лобунец Т., Баглей Н., Полотай А., Клименко В. - Эволюция структуры продуктов термического разложения кристаллогидрата титанил-оксалата бария в неизотермических условиях. // Нанокристаллические материалы., 2003, с.с. 39-45.
- [5] Stockenhuber M., Mayer H., Lercher J. - Preparation of Barium Titanates from Oxalates // J.Am. Cer.Sos, 76 (5), 1994, p.p. 1185-1190.
- [6] Жабров В.А., Ефименко Л.П., Барышников В.Г., Афанасьев В.П. - Состав композиции для получения сегнетоэлектрического материала. (Патент РФ) RU (11) 2 356 838(13) С2 с датой приоритета от 25.05.2007. Опубликовано: 27.05.2009, бюл. № 15.
- [7] Панич А.Е., Левина Т.Г. «Физика сегнетоэлектрической керамики», Учебное пособие по курсу «Физика и технология пьезокерамических материалов», Ростов на Дону, 2002 г., с. 45.
- [8] Swartz S.L. - IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. 25, Issue: 5, 1990. p.p. 935-987.

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.3-294

СИНТЕЗ, ПРЕВРАЩЕНИЯ 5,5-ДИМЕТИЛ-3-ПРОПИЛ-2-ТИОКСО-2,3,5,6- ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[h]ХИНАЗОЛИН-4(1H)-ОНА И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН РА.
Армения, 0014, г. Ереван, пр. Азатутян 26.
E-mail: ashot@markosyan.am

Поступило 19.09.2022

На базе этил 1-амино-3,3-диметил-3,4-дигидронафталин-2-карбоксилата (аминоэфир) разработан метод синтеза 5,5-диметил-3-пропил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она (тиоксобензохиназолин), который в щелочной среде алкилирован галогенидами различного строения, что привело к получению 2-алкилтио-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидро-бензо[h]хиназолин-4(3H)-онам. Конденсацией тиоксобензохиназолина с гидразин гидратом и 2-этанолмином синтезированы 2-гидразинил-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидро-бензо[h]хиназолин-4(3H)-он и 2-[(2-гид-роксизтил)амино]-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он, соответственно. Изучены антибактериальные свойства синтезированных соединений. В результате исследований установлено, что изученные соединения обладают слабой или умеренной антибактериальной активностью.

Библ. ссылок 30, табл. 1, схема 1.

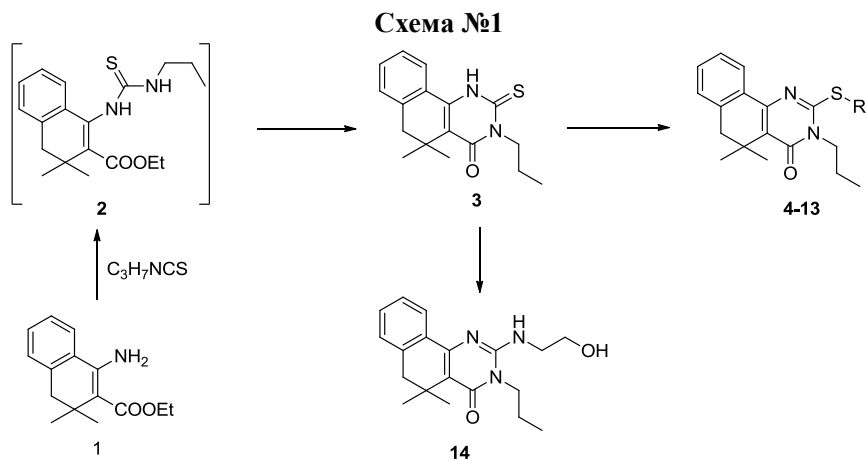
Ключевые слова: аминоэфир, бензо[h]хиназолин, алкилирование, конденсация, антибактериальная активность

Имеющиеся в литературе сообщения о бензо[h]хиназолиновых соединениях показывают, что они обладают ценными биологическими свойствами [1-18]. В частности, производные указанного класса соединений проявляют противоопухолевые, антибактериальные, противогрибковые,

противовирусные, психотропные свойства. Сведения о 3-замещённых 5,5-диметил-бензо[*h*]хиназолинах ограничиваются нашими работами, результаты которых указывают на перспективность исследований в этой области [19-29]. В представленной работе приводятся данные о синтезе, некоторых превращениях и антибактериальной активности 5,5-диметил-3-пропил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[*h*]хи-назолин-4(1*H*)-она.

1-Амино-3,3-диметил-3,4-дигидронафталин-2-карбоксилат (аминоэфир) [19] в среде низкокипящих спиртов (метанол, этанол, изопропанол) введен во взаимодействие с пропилизотиоцианатом. Выявлено, что лучшие выходы получаются при проведении реакции при температуре кипения растворителя. При проведении реакции в течение 18-20 часов образовавшаяся тиомочевина **2** в условиях реакции частично циклизуется в 5,5-диметил-3-пропил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин-4(1*H*)-он (**3**) (в соотношении 1:1).

Для повышения выхода соединения **3** полученную смесь обрабатывают раствором едкого кали, что приводит к получению тиоксобензохиназолина **3** с выходом 40 %. Изучено алкилирование тиоксобензохиназолина **3** в присутствии едкого кали с галогенидами различного строения в среде абсолютного этанола, что приводит к образованию 2-алкилтио-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-онов **4-13** с выходами 48-83 %. Конденсацией тиоксобензохиназолина **3** с избытком 2-аминоэтанола получен 2-(2-гидроксиэтиламино)-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (**14**).



4. R= Me: 5. R= Et: 6. R= Pr: 7. R= i-Pr: 8. R= Allyl: 9. R= Bu: 10. R= Bz: 11. R= 4-CH₂C₆H₄CH₂: 12. R= 4-ClC₆H₄CH₂: 13. R= CH₂COOC₂H₅.

Антибактериальную активность синтезированных соединений изучают методом “диффузии в агаре” при микробной нагрузке 20 млн мик-

робных тел на 1 мл среды. В качестве тест-объектов используют грам-положительные стафилококки (St. aureus 209p, Bac.subtilisATCC-6633) и грамотрицательные палочки (Sh. Flexneri 6858, E. coli 0-55) [30]. Данные об антибактериальной активности синтезированных соединений приведены в таблице:

Таблица 1

Данные антибактериальной активности синтезированных соединений

№ соедин.	St. aureus 209 p	Bac. subtilis ATCC-6633	Sh. Flexneri 6858	E. coli 0-55
3	12	17	0	12
4	0	15	10	10
5	0	0	0	0
6	15	10	10	13
7	0	0	13	13
8	10	13	13	13
9	0	0	13	14
10	0	14	14	14
11	14	15	14	15
12	12	16	15	15
13	14	13	15	15
14	12	15	13	17
Фуразолидон	25	24	24	24

Экспериментальная часть

ИК-спектры соединений от сняты на спектрофотометре «FT-IR NEXUS» в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H (300 MHz, ДМСO-d₆/CCl₄ 1/3) и ^{13}C (75 MHz, ДМСO-d₆/CCl₄ 1/3) зарегистрированы на приборе «Varian Mercury-300», внутренние стандарты - ТМС или ГМДС. ТСХ проведена на пластинках Silufol UV-254, проявитель - пары йода.

5,5-Диметил-3-пропил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хинолин-4(1H)-он (3). Смесь 24.53 г (100 ммоль) этил 1-амино-3,3-диметил-3,4-дигидронафталин-2-карбоксилата [19], 150 мл этанола и 10.1 г (100 ммоль) пропиллизотиоцианата оставляют при комнатной температуре на 10 ч, затем кипятят с обратным холодильником в течение 20 ч, к реакционной смеси добавляют раствор 11.2 г (200 ммоль) гидроксида калия в 70 мл воды и кипятят ещё 4 ч. Охлаждают и подкисляют 10 % соляной кислотой до pH=3.0-3.5. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают. Выход 12.0 г (40 %), т. пл. 188-190 °C (EtOH), R_f 0.63 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1571 (C = C Ar), 1622 (C = C), 1679 (C = O), 3200 (NH). **Спектр ЯМР ^1H :** 1.00 (3H, т, J= 7.4, CH₃ Pr); 1.27 (6H, с, Me₂); 1.68-1.82 (2H, м, CH₂ Pr); 2.72 (2H, с, 6-CH₂); 4.25-4.32 (2H, м, NCH₂); 7.16-7.21 (1H, м, Ar); 7.24-7.39 (2H, м, Ar); 7.39-7.45 (2H, м, Ar); 7.91-7.98 (1H, м, Ar); 11.81 (1H, шс, NH).

Спектр ЯМР ^{13}C : 10.9 (CH_3 Pr); 19.1 (CH_2 Pr); 25.0 (Me_2); 32.6 (CMe_2); 44.4 (6-CH_2); 47.0 (NCH_2); 116.7, 124.6 (CH); 125.1, 126.1 (CH); 127.7 (CH); 130.4 (CH); 136.5; 142.5; 158.8; 175.3 ($\text{C} = \text{S}$). Найдено, %: C 68.16; H 6.59; N 9.46; S 10.77. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 67.97; H 6.71; N 9.32; S 10.67.

2-Алкилтио-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-оны 4-13 (общая методика). В реакционную колбу с обратным холодильником помещают смесь 2.10 г (7 ммоль) 2-тиоксобензо[*h*]хиназолина **3**, 0.45 г (8 ммоль) гидроксида калия, 30 мл абс. этанола и кипятят 10 мин, затем добавляют 8 ммоль алкилгалогенида и продолжают кипячение еще 12 ч. Реакционную смесь охлаждают, добавляют 20 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают и сушат на воздухе.

5,5-Диметил-2-метилтио-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (4). Выход 1.80 г (86 %), т. пл. 121-123 °C (EtOH), R_f 0.58 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1604, 1617 ($\text{C}=\text{C}$ Ar), 1652 ($\text{C}=\text{O}$). **Спектр ЯМР ^1H :** 1.02 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3 Pr); 1.33 (6H, с, Me_2); 1.69-1.84 (2H, м, CH_2 , Pr); 2.68 (3H, с, SCH_3); 2.74 (2H, с, 6- CH_2); 3.89-3.95 (2H, м, NCH_2); 7.11-7.16 (1H, м, Ar); 7.21-7.32 (2H, м, Ar); 8.03-8.08 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ^{13}C :** 10.9 (CH_3 Pr); 14.2 (SCH_3); 20.5 (CH_2 Pr); 25.5 (Me_2); 32.9 (CMe_2); 44.2 (6-CH_2); 45.1 (NCH_2); 120.3, 124.7 (CH); 125.9 (CH); 127.2 (CH); 129.4 (CH); 131.7; 136.2; 150.6; 158.3; 159.9. Найдено, %: C 68.93; H 7.18; N 8.75; S 10.06. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 68.75; H 7.05; N 8.91; S 10.20.

5,5-Диметил-3-пропил-2-этилтио-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (5). Выход 1.96 г (85 %), т. пл. 95-97 °C (EtOH), R_f 0.56 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1604 ($\text{C} = \text{C}$ Ar), 1648 ($\text{C} = \text{O}$). **Спектр ЯМР ^1H :** 1.02 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3 Pr); 1.33 (6H, с, Me_2); 1.49 (3H, т, $J = 7.3$, CH_3 Et); 1.69-1.82 (2H, м, CH_2 , Pr); 2.75 (2H, с, 6- CH_2); 3.30 (2H, к, $J = 7.3$, SCH_2); 3.86-3.94 (2H, м, NCH_2); 7.11-7.16 (1H, м, Ar); 7.21-7.32 (2H, м, Ar); 7.98-8.03 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ^{13}C :** 10.8 (CH_3 Pr); 13.7 (CH_3 Et); 20.5 (CH_2 Pr); 25.5 (Me_2); 25.6 (SCH_2); 32.9 (CMe_2); 44.2 (6-CH_2); 45.0 (NCH_2); 120.3, 124.4 (CH); 125.9 (CH); 127.2 (CH); 129.4 (CH); 131.8; 136.3; 150.6; 157.9; 159.9. Найдено, %: C 69.59; H 7.52; N 8.38; S 9.90. $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 69.47; H 7.36; N 8.53; S 9.76.

5,5-Диметил-2-изопропилтио-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (7). Выход 1.74 г (73 %), т. пл. 103-105 °C (EtOH), R_f 0.58 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1602 ($\text{C}=\text{C}$ Ar), 1661 ($\text{C}=\text{O}$). **Спектр ЯМР ^1H :** 1.02 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3 Pr); 1.33 (6H, с, Me_2); 1.52 (6H, д, $J = 6.8$, 2 CH_3 i-Pr); 1.67-1.81 (2H, м, CH_2 Pr); 2.75 (2H, с, 6- CH_2); 3.84-3.91 (2H, м, NCH_2); 4.14 (1H, сп, $J = 6.8$, CH i-Pr); 7.11-7.16 (1H, м, Ar); 7.21-7.32 (2H, м, Ar); 7.95-8.00 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ^{13}C :** 10.8 (CH_3

Pr); 20.4 (CH₂ Pr); 22.2 (2CH₃ i-Pr); 25.5 (Me₂); 32.9 (CMe₂); 36.9 (SCH); 44.2 (6-CH₂); 45.0 (NCH₂); 120.3, 124.4 (CH); 125.9 (CH); 127.3 (CH); 129.4 (CH); 131.8; 136.3; 150.7; 157.9; 159.9. Найдено, %: С 70.30; Н 7.55; N 8.37; S 9.47. C₂₀H₂₆N₂OS. Вычислено, %: С 70.14; Н 7.65; N 8.18; S 9.36.

2-Аллилтио-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (8). Выход 2.0 г (84 %), т. пл. 86-87 °С (EtOH), R_f 0.58 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1605 (C=C Ar), 1649 (C=O). **Спектр ЯМР ¹H:** 1.02 (3H, т, J = 7.4, CH₃ Pr); 1.33 (6H, с, Me₂); 1.69-1.83 (2H, м, CH₂ Pr); 2.75 (2H, с, 6-CH₂); 3.88-3.95 (2H, м, NCH₂); 3.98 (2H, ш.д, J = 6.9, SCH₂); 5.18 (1H, ш.дд, J = 10.0; 1.3, =CH₂); 5.37 (1H, дтд, J = 17.0; 1.3; 1.3, =CH₂); 6.02 (1H, дтд, J = 17.0; 10.0; 6.9, =CH); 7.11-7.16 (1H, м, Ar); 7.22-7.33 (2H, м, Ar); 7.99-8.05 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ¹³C:** 10.9 (CH₃ Pr); 20.5 (CH₂ Pr); 25.5 (Me₂); 32.9 (CMe₂); 33.9 (SCH₂); 44.2 (6-CH₂); 45.2 (NCH₂); 118.1 (=CH₂); 120.5, 124.6 (CH); 125.9 (CH); 127.3 (CH); 129.5 (CH); 131.7, 132.2 (=CH); 136.3; 150.6; 157.4; 159.9. Найдено, %: С 70.73; Н 7.28; N 8.11; S 9.56. C₂₀H₂₄N₂OS. Вычислено, %: С 70.55; Н 7.10; N 8.23; S 9.42.

2-Бутилтио-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (9). Выход 1.32 г (53 %), т. пл. 48-49 °С (EtOH), R_f 0.62 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1604 (C=C), 1663 (C=O). **Спектр ЯМР ¹H:** 1.00 (3H, т, J = 7.4, CH₃ Pr); 1.02 (3H, т, J = 7.3, CH₃ Bu); 1.33 (6H, с, Me₂); 1.47-1.60 (2H, м, CH₂ Bu); 1.68-1.87 (4H, м, 2CH₂); 2.74 (2H, с, 6-CH₂); 3.29 (2H, т, J = 7.1, SCH₂); 3.85-3.97 (2H, м, NCH₂); 7.10-7.16 (1H, м, Ar); 7.20-7.33 (2H, м, Ar); 7.95-8.01 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ¹³C:** 10.9 (CH₃ Pr); 13.2 (CH₃ Bu); 20.5 (CH₂ Pr); 21.4 (CH₂ Bu); 25.5 (Me₂); 30.4 (CH₂ Bu); 30.9 (SCH₂); 32.9 (CMe₂); 44.2 (6-CH₂); 45.1 (NCH₂); 120.3, 124.4 (CH); 125.9 (CH); 127.3 (CH); 129.4 (CH); 131.8; 136.3; 150.6; 158.0; 159.9. Найдено, %: С 70.93; Н 7.85; N 7.99; S 8.89. C₂₁H₂₈N₂OS. Вычислено, %: С 70.75; Н 7.92; N 7.86; S 8.99.

2-Бензилтио-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (10). Выход 1.80 г (66 %), т. пл. 84-86 °С (EtOH), R_f 0.57 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1600 (C=C Ar), 1668 (C=O). **Спектр ЯМР ¹H:** 1.00 (3H, т, J = 7.4, CH₃ Pr); 1.34 (6H, с, Me₂); 1.68-1.83 (2H, м, CH₂ Pr); 2.76 (2H, с, 6-CH₂); 3.87-3.95 (2H, м, NCH₂); 4.58 (2H, с, SCH₂); 7.12-7.17 (1H, м, Ar); 7.21-7.34 (5H, м, Ar); 7.39-7.45 (2H, м, Ar); 8.04-8.09 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ¹³C:** 10.8 (CH₃ Pr); 20.5 (CH₂ Pr); 25.5 (Me₂); 32.9 (CMe₂); 35.7 (SCH₂); 44.2 (6-CH₂); 45.2 (NCH₂); 120.6, 124.7 (CH); 126.0 (CH); 126.9 (CH); 127.3 (CH); 128.0 (2CH); 128.6 (2CH); 129.5 (CH); 131.7; 135.6; 136.3; 150.6; 157.7; 159.8. Найдено, %: С 73.65; Н 6.89; N 7.35; S 8.39. C₂₄H₂₆N₂OS. Вычислено, %: С 73.81; Н 6.71; N 7.17; S 8.21.

5,5-Диметил-2-[(4-метилбензил)тио]-3-пропил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3*H*)-он (11). Выход 2.40 г (85 %), т. пл. 112-114 °С (EtOH), R_f

0.55 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1604 ($\text{C}=\text{C}$ Ar), 1668 ($\text{C}=\text{O}$). **Спектр ЯМР ^1H** : 1.00 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3 Pr); 1.33 (6H, с, Me_2); 1.68-1.82 (2H, м, CH_2 Pr); 2.33 (3H, с, CH_3 - Ar); 2.75 (2H, с, 6- CH_2); 3.87-3.94 (2H, м, NCH_2); 4.52 (2H, с, SCH_2); 7.07-7.16 (3H, м, Ar); 7.21-7.33 (4H, м, Ar); 8.05-8.09 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ^{13}C** : 10.8 (CH_3 Pr); 20.50 (CH_3 -20.53 (CH_2 Pr); 25.5 (5- Me_2); 32.9 (CMe_2); 35.5 (SCH_2); 44.2 (6- CH_2); 45.1 (NCH_2); 120.5, 124.7 (CH); 125.9 (CH); 127.3 (CH); 128.5 (2CH); 128.7 (2CH); 129.5 (CH); 131.7; 132.3; 136.22; 136.27; 150.6; 157.8; 159.8. Найдено, %: C 74.05; H 6.86; N 7.08; S 7.76. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 74.22; H 6.98; N 6.92; S 7.93.

5,5-Диметил-3-пропил-2-[(4-хлорбензил)тио]-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он (12). Выход 2.10 г (71 %), т. пл. 115-117 °C (EtOH), R_f 0.57 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1602 ($\text{C}=\text{C}$ Ar), 1672 ($\text{C}=\text{O}$). **Спектр ЯМР ^1H** : 1.00 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3 Pr); 1.33 (6H, с, Me_2); 1.67-1.82 (2H, м, CH_2 Pr); 2.75 (2H, с, 6- CH_2); 3.86-3.94 (2H, м, NCH_2); 4.56 (2H, с, SCH_2); 7.12-7.17 (1H, м, Ar); 7.22-7.33 (2H, м, Ar); 7.26-7.31 (2H, м, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 7.40-7.45 (2H, м, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 8.00-8.05 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ^{13}C** : 10.8 (CH_3 Pr); 20.5 (CH_2 Pr); 25.5 (Me_2); 32.9 (CMe_2); 34.6 (SCH_2); 44.1 (6- CH_2); 45.2 (NCH_2); 120.7, 124.6 (CH); 126.0 (CH); 127.3 (CH); 128.1 (2CH); 129.6 (CH); 130.1 (2CH); 131.6; 132.5; 134.8; 136.3; 150.6; 157.4; 159.8. Найдено, %: C 67.90; H 5.76; Cl 8.49; N 6.44; S 7.65. $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 67.83; H 5.93; Cl 8.34; N 6.59; S 7.54.

Этил 2-[(5,5-диметил-4-оксо-3-пропил-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-2-ил)тио]ацетат (13). Выход 1.30 г (48 %), т. пл. 84-86 °C (EtOH), R_f 0.57 (этилацетат-бензол, 1:10). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1602 ($\text{C}=\text{C}$ Ar), 1664 ($\text{C}=\text{O}$), 1741 ($\text{C}=\text{O}$ сл.эфир). **Спектр ЯМР ^1H** : 1.05 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3 Pr); 1.27 (3H, т, $J = 7.1$, CH_3 Et); 1.32 (6H, с, Me_2); 1.73-1.87 (2H, м, CH_2 Pr); 2.74 (2H, с, 6- CH_2); 3.90-3.99 (2H, м, NCH_2); 4.03 (2H, с, SCH_2); 4.15 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2); 7.10-7.15 (1H, м, Ar); 7.21-7.32 (2H, м, Ar); 7.97-8.02 (1H, м, Ar). **Спектр ЯМР ^{13}C** : 10.9 (CH_3 Pr); 13.6 (CH_3 Et); 20.5 (CH_2 Pr); 25.5 (Me_2); 32.9 (CMe_2); 33.4 (SCH_2); 44.1 (6- CH_2); 45.4 (NCH_2); 60.7 (OCH_2); 120.6, 124.8 (CH); 125.8 (CH); 127.2 (CH); 129.5 (CH); 131.5; 136.2; 150.7; 157.0; 159.7; 167.1 ($\text{C}=\text{O}$). Найдено, %: C 65.08; H 6.57; N 7.42; S 8.45. $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 65.26; H 6.78; N 7.25; S 8.30.

2-(2-Гидроксиэтиламино)-5,5-диметил-3-пропил-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он (14). Смесь 3.0 г (10 ммоль) 2-тиоксобензо[h]хиназолина и 20 мл аминоэтанола кипятят в течение 20 ч и добавляют 100 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из 60 % этанола. Выход 2.19 г (67 %), т.пл. 174-177 °C, R_f 0.45 (хлороформ-метанол, 6:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1606 ($\text{C}=\text{C}$ Ar), 1629 ($\text{C}=\text{N}$), 3200-3440 (OH, NH). **Спектр ЯМР ^1H** : 0.99 (3H, т, $J = 7.4$, CH_3 Pr); 1.28 (6H, с, Me_2); 1.58-1.71 (2H, м, CH_2 Pr); 2.68 (2H, с, 6- CH_2); 3.56 (2H, тд, $J =$

5.4;5.4, OCH₂); 3.67 (2H, тд, $J = 5.4$; 5.2, 2-NCH₂); 3.79-3.87 (2H, м, 3-NCH₂); 4.48 (1H, т, $J = 5.4$, OH); 6.63 (1H, ш.т, $J = 5.2$, 2-NH); 7.04-7.11 (1H, м, Ar); 7.17-7.25 (2H, м, Ar); 7.97-8.04 (1H, м, Ar). *Спектр ЯМР ¹³C*: 10.9 (CH₃ Pr); 20.0 (CH₂ Pr); 26.1 (Me₂); 32.7 (CMe₂); 38.9 (2-NCH₂); 41.0 (6-CH₂); 44.0 (2-NCH₂); 44.9 (3-NCH₂); 60.0 (OCH₂); 113.6, 124.7 (CH); 125.6 (CH); 126.9 (CH); 128.7 (CH); 132.9; 136.5; 151.6; 151.8; 160.8. Найдено, %: C 69.58; H 7.88; N 12.99. C₁₉H₂₅N₃O₂. Вычислено, %: C 69.70; H 7.70; N 12.83.

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

**5,5-ԴԻՄԵԹԻԼ-3-ՊՐՈՊԻԼ-2-ԹԻՕՔՍՈ-2,3,5,6-ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՔԵՆԶՈ[Կ]
ԽԻՆԱԶՈԼԻՆ-4(1H)-ՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ, ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ
ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱԿԱՄԱՆՐԷԱՑԻՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

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

1-Ամինո-3,3-դիմեթիլ-3,4-դիհիդրոնափալին-2-կարբօքսիլատի (ամինոէթեր) հիման վրա մշակվել է 5,5-դիմեթիլ-3-պրոպիլ-2-թիօքսո-2,3,5,6-տետրահիդրոքենզո[հ]խինազոլին-4(1H)-ոնի (թիօքսոքենզոխինազոլին) սինթեզի եղանակ: Վերջինս հիմնային միջավայրում ակտիվացվել է տարբեր կառուցվածքների հալոգենիդներով, ինչը բերել է 2-ակտիլիթիո-5,5-դիմեթիլ-3-պրոպիլ-5,6-դիհիդրոքենզո[հ]խինազոլին-4(3H)-ոնների: Թիօքսոքենզոխինազոլինի կոնդենսումով 2-էթանոլամինի հետ սինթեզվել է 2-(2-հիդրօքսիէթիլամինո)-5,5-դիմեթիլ-3-պրոպիլ-5,6-դիհիդրոքենզո[հ]խինազոլին-4(3H)-ոն: Ուսումնասիրվել են սինթեզված միացությունների հակամանրէային հատկությունները: Կենսաբանական հետազոտությունների արդյունքում պարզվել է, որ միացություններն ունեն թույլից չափավոր հակամանրէային ակտիվություն:

SYNTHESIS, TRANSFORMATIONS OF 5,5-DIMETHYL-3-PROPYL-2-THIOXO-2,3,5,6-TETRAHYDROBENZO[h]QUINAZOLINE-4(1H)-ONE AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF THE OBTAINED COMPOUNDS

**A. I. MARKOSYAN, A. S. BAGHDASARYAN, A. S. AYVAZYAN,
S. H. GABRIELIAN, M. YU. DANGHYAN AND H. H. ARAKELYAN**

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

1-Amino-3,3-dimethyl-3,4-dihydro-naphthalene-2-carboxylate (aminoether) in the medium of low-boiling alcohols (methanol, ethanol, isopropanol) was reacted with propyl isothiocyanate. It was found that the best yields were obtained when the reaction was carried out at the boiling point of the solvent. When the reaction is carried out for 18-20 hours, the formed ethyl 3,3-dimethyl-1-(3-propylthioureido)-3,4-dihydronaphthalene-2-

carboxylate under the reaction conditions is partially cyclized to 5,5-dimethyl-3-propyl-2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazoline-4(1H)-one (thioxobenzoquinazoline) in a 1:1 ratio. To increase the yield of thioxobenzoquinazoline, the resulting mixture was treated with a solution of caustic potash, which led to the production of thioxoquinazoline with a yield of 40%. The alkylation of thioxobenzoquinazoline in the presence of caustic potash with halides of various structures in absolute ethanol led to 2-alkylthio-5,5-dimethyl-3-propyl-5,6-dihydro-benzo[h]quinazoline-4(3H)-ones with yields of 48-83%. As a result of condensation of thioxobenzoquinazoline with 2-aminoethanol in excess of the amine, 2-(2-hydroxyethylamino)-5,5-dimethyl-3-propyl-5,6-dihydrobenzo[h]quinazoline-4(3H)-one was synthesized. The antibacterial activity of the compounds was studied by "diffusion in agar" at a microbial load of 20 million microbial bodies per 1 ml of medium. Gram-positive staphylococci (St. Aureus 209p, Bac.subtilis) and gram-negative rods (Sh. Flexneri 6858, E. coli 0-55) were used as test objects. As a result of the research, it was found that the studied compounds had weak or moderate antibacterial activity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sati N., Kumar S., Rawat M.S.* - Synthesis, structure activity relationship studies and pharmacological evaluation of 2-phenyl-3-(substituted phenyl)-3H-quinazoline-4-ones as serotonin 5-HT₂ antagonists // *Ind. J. Pharm. Sci.*, 2009, v. 71 (5), p.p. 572-575. DOI: 10.4103/0250-474X.58185
- [2] *Reddy R.S., Prasad P.K., Ahuja B.B., Sudalai A.* - CuCN-Mediated Cascade Cyclization of 4-(2-Bromophenyl)-2-butenates: A High-Yield Synthesis of Substituted Naphthalene Amino Esters // *J. Org. Chem.*, 2013, v. 78 (10), p.p. 5045-5050. DOI: 10.1021/jo400244h
- [3] *Maurya H.K., Verma R., Alam S., Pandey Sh., Pathak V., Harma S., Srivastava K.K., Neg A.S., Gupta A.* - Studies on substituted benzo[h]quinazolines, benzo[g]indazoles, pyrazoles, 2,6-diarylpyridines as anti-tubercular agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2013, v. 23, Issue 21, 1, p.p. 5844-5849. DOI: 10.1016/j.bmcl.2013.08.101
- [4] *Pozharskii A.F., Ozeryanskii V.A., Mikshiev V.Y., Antonov A.S., Chernyshev A.V., Metelitsa A.V., Borodkin G.S., Fedik N.S., Dyablo O.V.* - 10-Dimethylamino Derivatives of Benzo[h]quinoline and Benzo[h]quinazolines: Fluorescent Proton Sponge Analogues with Opposed *peri* - NMe₂ /- N = Groups. How to Distinguish between Proton Sponges and Pseudo-Proton Sponges. // *J. Org. Chem.*, 2016, v. 81 (3), p.p. 5574-5587. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00917
- [5] *Mikshiev V.Y., Antonov A.S., Pozharskii A.F.* - Tandem Synthesis of 10-Dimethylaminobenzo[h]quinazolines from 2-Ketimino-1,8-bis(dimethylamino)naphthalenes via Nucleophilic Replacement of the Unactivated Aromatic NMe₂ Group // *Org. Lett.*, 2016, v. 18 (12), p.p. 2872-2875. DOI: 10.1039/C6RA03323G
- [6] *Ramesh G., Gali R., Velpula R., Rajitha B.* - Recyclable task-specific acidic ionic liquid [NMP]H₂PO₄: Microwave-assisted, efficient one-pot, two-step tandem synthesis of fused thiazolo[2,3-*b*]quinazolinone and thiazolo[2,3-*b*]quinazoline derivatives // *Res. Chem. Intermed.*, 2016, v.42, Issue 4, p.p. 3863-3873. DOI: 10.1007/s11164-015-2249-1
- [7] *Verbitskiy E.V., Rusinov G.L., Chupakhin O.N., Charushin V.N.* - A new route towards dithienoquinazoline and benzo[f]thieno[3,2-*h*]quinazoline systems using Pd-catalyzed intramolecular cyclization under microwave irradiation // *ARKIVOC* 2016, (iv), p.p. 204-216. DOI: 10.3998/ark.5550190.p009.623

- [9] Wei W., Li Ch., Wang T., Liu D., Zhang N. - Synthesis of polybenzoquinazolines via an intramolecular dehydration of photocyclization // *Tetrahedron*, 2016, v. 72, Issue 33, p.p. 5037-5046. DOI: 10.1016/j.tet.2016.04.080
- [10] Maurya H.K., Hasanain M., Singh S., Sarkar J., Dubey V., Shukla A., Luqman S., Khanc F., Gupta A. - Synthesis of 4-phenyl-5,6-dihydrobenzo[h]quinazolines and their evaluation as growth inhibitors of carcinoma cells // *RSC Advances*, 2016, v. 22 (6), p.p. 18607-18618. DOI: 10.1039/C5RA24429C
- [11] Wu. L., Zh. Ch. - Synthesis and antitumor activity evaluation of novel substituted 5H-benzo [i][1,3,4]thiadiazolo[3,2-a]quinazoline-6,7-diones // *RSC Advances*, 2016, v. 34 (6), p.p. 28755-28562. DOI: 10.1039/C6RA03323G
- [12] Sahoo M., Jena L., Daf S., Kumar S. - Virtual Screening for Potential Inhibitors of NS3 Protein of Zika Virus // *Genomics Inform*, 2016, v. 14 (3), p.p. 104-111. DOI: 10.5808/GI.2016.14.3.104
- [13] Gomha S.M., Abbas E.M. H., Farghaly T. - Antimicrobial Activity of Novel Tetra- and Penta-azaheterocyclic Ring Systems // *J. Het. Chem*, 2017, v. 54, p.p. 610-617. DOI: 10.1002/jhet.2632
- [14] Keshari A.K., Singh A.K., Raj V., Rai A., Trivedi P., Ghosh B., Kumar U., Rawat A., Kumar D., Saha S. - *p*-TSA-promoted syntheses of 5H-benzo[h]thiazolo[2,3-b]quinazoline and indeno[1,2-d] thiazolo[3,2-a]pyrimidine analogs: molecular modeling and in vitro antitumor activity against hepatocellular carcinoma // *Drug Des. Devel. Ther.* 2017, v. 11, p.p. 1623-1642. DOI: 10.2147/DDDT.S136692
- [15] Ebied M.Y., Zagahary W.A., Amin K.M., Hammad Sh.F. - Synthesis and antimicrobial evaluation of some tricyclic
- [16] substituted benzo[h]quinazolines, benzo[h]quinolines and naphthaleno[d]thiazoles // *J. Adv. Pharm. Res.* 2017, v. 1 (4), p.p. 216-227. DOI: 10.21608/aprh.2017.4043
- [17] Keshari A.K., Singh A.K., Kumar U. Raj. V., Rai A., Kumar P., Kumar D., Maity B, Nath S, Prakash A, Saha S. - 5H-benzo[h]thiazolo[2,3-b]quinazolines ameliorate NDEA-induced hepatocellular carcinogenesis in rats through IL-6 downregulation along with oxidative and metabolic stress reduction // *Drug Des. Devel. Ther.*, 2017, v. 11, p.p. 2981-2995.
- [18] DOI: 10.2147/DDDT.S143075
- [19] Liqiang W., Yunxia L., Yazhen Li. - Synthesis of Spirooxindole-O-Naphthoquinone-Tetrazolo[1,5-a]Pyrimidine Hybrids as Potential Anticancer Agents // *Molecules* 2018, v. 23(9), p.p. 2330-2338. DOI: 10.3390/molecules23092330
- [20] Nowak M., Fornal E., Kontek R., Sroczynski D., Jóźwiak A., Augustowska E., Warpas A., Adamczyk M., Malinowski Z. - Synthesis of acylnaphthylamines and their applications in the formation of benzoquinazolines // *Arkivoc*, 2018, p.p. 248-265.
- [21] DOI: 10.24820/ark.5550190.p010.739
- [22] Roudbaraki S.J., Janghorban S., Ghashang M. - Green Chemistry Preparation of thiochromeno[4,3-b]pyran and benzo[h]thiazolo[2,3-b]quinazoline Derivatives using HSBM Technique over ZnAl₂O₄ Nano-Powders // *Comb. Chem. High Throughput Screening*. 2019, v. 22, Issue 6, p.p. 422-427. DOI:10.2174/1386207322666190617164617
- [23] Маркосян А.И., Торширзад Н.М., Габриелян С.А. - Синтез и превращения 1-амино-3,3-диметил-3,4-дигидронафталин-2-этилкарбоксилата // *Хим. ж. Армении*, 2013, т. 66, № 1, с.с. 110-117.
- [24] Маркосян А.И., Айрапетян К.К., Габриелян С.А., Ширинян В.З., Мамян С.С., Авакян Дж.А., Степанян Г.М. - Некоторые превращения 5,5-диметил-2-(хлорметил)-5,6-дигидробензо[h]хинозолин-4(3H)-она // *ЖОрХ*, 2018, т. 54, с.с. 604-611 [*Russ. J. Org. Chem.* 2018, 54, 606-613]. DOI: 10.1134/S1070428018040152

- [25] Маркосян А.И., Айрапетян К.К., Габриелян С.А., Мамян С.С., Ширинян В.З., Захаров А.В., Арсенян Ф.Г., Авакимян Дж.А., Степанян Г.М. - Синтез, противоопухолевая и антибактериальная активность новых производных дигидронафталина и дигидробензохиназолина // Хим.-фарм. ж., 2019, т. 53, № 1, с.с. 17-24 [Pharm.- Chem. J., 2019, 53 (1), 15-22]. DOI: 10.1007/s11094-019-01948-7
- [26] Markosyan A.I., Hayrapetyan K.K., Shirinian V.Z., Gabrielyan S.H., Mamyas S.S., Arsenyan F.H., Avakimyan J.A., Stepanyan H.M. - Synthesis and biological activity of 5,5-dialkyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazoline-2-acetic acid derivatives // Electronic J. Nat. Sci. NAS RA. 2019, v. 31, № 1, p.p. 3-8.
- [27] Маркосян А.И., Торширзад Н.М., Шахбазян Г.Г., Арсенян Ф.Г. - Синтез и противоопухолевые свойства 3-замещенных 5,5-диметилбензо[h]хиназолин-4(3H)-онов // Хим.-фарм. ж. 2014, т. 47, № 12, с.с. 29-32 [Pharm.-Chem. J., 2014, 47, p.p.651–654]. DOI:10.1007/s11094-014-1025-7
- [28] Маркосян А.И., Торширзад Н.М., Габриелян С.А., Авакимян Дж. А. - Синтез и превращения 5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, № 2, с.с. 303-309.
- [29] Markosyan A.I., Torshirzad N.M., Gabrielyan S.H., Papanyan N.J., Avakimyan J.A. - Some conversions of 1-amino-3,3-dimethyl-3,4-dihydronaphthalene-2-carboxylate // Electronic J. Nat. Sci. NAS RA, 2013, 1 (20), p.p. 17-21.
- [30] Markosyan A.I., Torshirzad N.M., Gabrielyan S.H., Mkrtchyan D.A., Stepanyan H.M., Avakimyan J.A. - Synthesis and some conversions of 9-mercapto-6,6-dimethyl-5,6-dihydrobenzo[h][1,2,4]triazolo[3,4-b]quinazolin-7(11H)-one // Electronic J. Nat. Sci. NAS RA, 2014, 1(22), p.p. 26-32.
- [31] Маркосян А.И., Габриелян С.А., Торширзад Н.М., Авакимян Дж.А., Степанян Г.М. - Синтез, превращения и антибактериальные свойства 3-амино-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-она // Хим. ж. Армении. 2014, т. 67, № 1, с.с. 124-134.
- [32] Маркосян А.И., Габриелян С.А., Торширзад Н.М., Авакимян Дж.А., Степанян Г.М. - Синтез, превращения и антибактериальная активность производных 5,5-диметил-3-фенэтил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она // Хим. ж. Армении. 2014, т. 67, № 2-3, с.с. 293-304.
- [33] Маркосян А.И., Айрапетян К.К., Габриелян С.А., Мамян С.С., Арсенян Ф.Г., Авакимян Дж.А., Степанян Г.М. - Синтез и некоторые превращения 4'-амино-1'H-спиро [циклопентан-1,2'-нафталин]-3'-карбонитрила // Хим. ж. Армении. 2018, т. 71 (3), с.с. 377-388.
- [34] Миронов А.Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Медицина, 2012, с. 509

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ В МОЛЕКУЛЕ ДВА ОСТАТКА
5-(4-ГИДРОКСИБЕНЗИЛИДЕН)-4-ИМИДАЗОЛОНА

А.Т. МАКИЧЯН

Научно-технологический центр
органической и фармацевтической химии НАН РА,
Армения, г. Ереван 0014, пр. Азатутян, 26
e-mail: ani.makichyan@gau.am

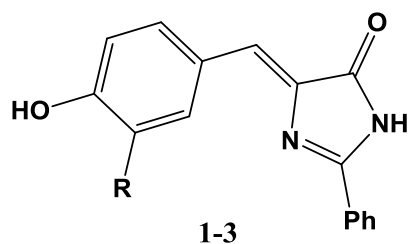
Поступило 09.09.2022

Реакцией 2-фенил-4-(4-бензоилоксиарилиден)-5(4Н)-оксазолонов с соответствующими диаминами были получены бисамиды, содержащие в молекуле два фрагмента N,O-дибензоил- α,β -дегидротирозина. Из последних O-бензоильную защитную группу удаляли N1,N1-диметилпропан-1,3-диамином. Циклизация полученных бисамидов в соответствующие бисимидазолы была проведена в диметилформамиде 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном. Изучены антирадикальные и антихолинэстеразные свойства синтезированных соединений.

Библ. ссылок 14, табл. 2.

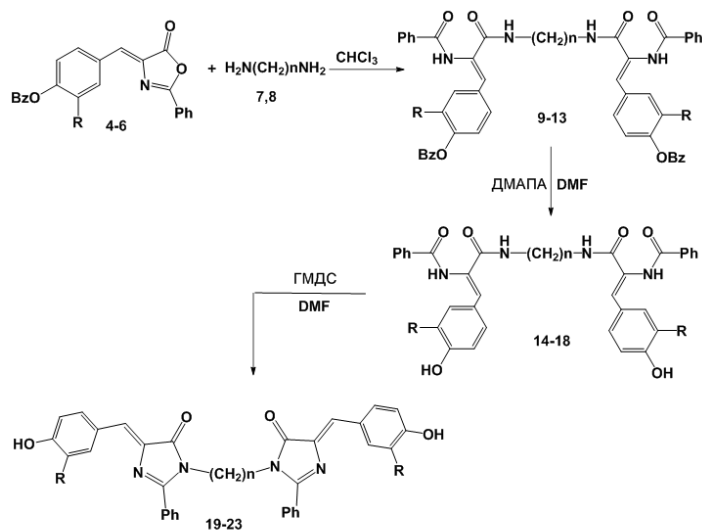
Ключевые слова: бисамиды, бисимидазолы, α,β -дегидроаминокислоты, антирадикальная активность, антихолинэстеразная активность.

Производные 4-имидазолонов представляют интерес в качестве синтонов для синтеза различных гетероциклических соединений [1-4], так и как физиологически активные вещества, проявляющие различные биологические свойства [5-10]. Ранее нами было показано, что некоторые аналоги хромофора зеленого флуоресцентного белка -5-(4-гидроксibenзилиден)-4-имидазолы **1-3** обладают выраженными антихолинэстеразными и антирадикальными свойствами [11].



1 R=H; 2 R=OMe; 3 R=OEt

С целью выяснения влияния на биологическую активность увеличения доли 5-(4-гидроксибензилиден)-4-имидазолонового остатка в молекуле, предпринят синтез бисимидазолонов. Для синтеза последних взаимодействием 4-(4-бензоилбензилиден)-5-оксазолонов **4-6** с тетраметилен-**7** или гексаметилендиаминами **8** в хлороформе при комнатной температуре с выходами 63-78 % получены бисамиды, содержащие в молекуле два остатка N,O-дibenzoил- α,β -дегидротирозина **9-13**. Из последних бензоильную O-защитную группу удаляли методом, описанным в [12], применяя четырехкратный избыток 3-(диметиламино)-1-пропиламина (ДМАПА) в диметилформамиде при комнатной температуре. При этом получены бисамиды N-бензоил- α,β -дегидротирозина **14-18** – выходами 84-95 %. Циклизация последних была осуществлена 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном (ГМДС), согласно методу [13]. Кипячение смеси бисамидов **14-18** и семикратного избытка ГМДС в ДМФА в течение 1.5-3 ч дает удовлетворительные выходы (37-57 %) целевых бисимидазолонов **19-23**.



4,9,14,19 R=H, n=4; 5,10,15,20 R=OCH₃, n=4;
11,16,21 R=H, n=6; 12,17,22 R=OCH₃, n=6; 6,13,18,23 R=OC₂H₅, n=6

Изучены антирадикальные и антихолинэстеразные свойства всех синтезированных соединений (табл. 1 и 2). При рассмотрении антирадикальных свойств бисамидов с О-бензоильной защитной группой **9-13** (ингибирование 16-36 %), изучение показало, что они по активности уступают бисамидам, содержащим фрагменты α,β -дегидротирозина **14-18** (ингибирование 61-82 %), что можно объяснить наличием фенольной гидроксильной группы. Бисимидазолы **19-23** по антирадикальной активности, в основном, уступают той же активности соответствующих бисамидов **14-18**. Однако в этом ряду имеется соединение – бисимидазолон **22**, который по активности превосходит как бисамид **17**, так и контрольное вещество – галловую кислоту, а также не уступает витамину С. Отметим, что по антирадикальным свойствам бисимидазолы **19-21** и **23**, также уступают имидазолам **1-3**.

Таблица 1

Данные антирадикальных свойств имидазолонов 1-23

Ингибирование, %			
№	ДФПГ	№	ДФПГ
1	78,5*	16	70.3
2	77,7*	17	61.4
3	72,2*	18	63.7
9	27.5	19	10.9
10	36.7	20	55.0
11	17.1	21	21.5; 30.1**
12	16.8	22	83.9; 85.2***
13	22.2	23	51.1
14	62.6	Витамин С	85.7
15	82.2	Галловая кислота	76.7

*Данные взяты из работы [11].

**Соотношение ДФПГ и испытуемого вещества 1:2

***Соотношение ДФПГ и испытуемого вещества 1:0.5

Данные таблицы 2 показывают, что бисимидазолы **19-23** являются слабыми ингибиторами как по отношению к ацетилхолинэстеразе, так и к бутирилхолинэстеразе, значительно уступая соответствующим 2,5-дизамещенным-4-имидазолам **1-3**.

Вероятно, при переходе от моноимидазолонов **1-3** к бисимидазолам **19-23** из-за увеличения размеров молекулы усложняется взаимодействие лиганд-фермента.

Таким образом, разработан метод синтеза веществ, содержащих в молекуле два остатка 5-(4-гидроксibenзилиден)-4-имидазолонa, соединенных между собой по положению 3 гетероцикла из четырех и шести метиленовых звеньев.

Установлено, что по антирадикальным и ахтихолинэстеразным свойствам бисимидазолонa, в основном, уступают своим моно-аналогам.

Таблица 2

Данные антихолинэстеразных свойств имидазолонов 1-3 и 19-23

№	Ингибирование, %	
	АХЭ	БуХЭ
1	90*	100*
2	91.4*	94.8*
3	79.6*	69.4*
19	18.5	31.6
20	18.0	6.0
21	0	5.3
22	52.3	0
23	27.3	0

*Данные взяты из работы [11].

Экспериментальная часть

Температуры плавления измерены на приборе Boetus (Германия). ИК спектры сняты в вазелиновом масле на спектрометре Specord M-80. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C растворов соединений сняты на спектрометре Mercury-300 (300 МГц) в ДМСO-d₆/CCl₄ в соотношении 1/3. Элементный анализ выполнен на анализаторе EuroEA3000 CHNS-O. Определение чистоты полученных соединений осуществлено методом ТСХ (на пластинках AlugramXtraSILG/UV) в системе растворителей C₆H₆ / MeOH 5 : 2, проявление - УФ лучи.

Ненасыщенные 5(4H)-оксазолонa 4-6 синтезируют по методу, описанному в [14].

Общий метод синтеза N,N'-бис(α-бензоиламинокоричноил)-полиметилендиамидов 9-13. К раствору 5.4 ммоль соответствующего ненасыщенного оксазолонa 4-6 в 60 мл хлороформа добавляют 2.7 ммоль 1,4-бутилендиамина или 1,6-гексаметилендиамина и смесь перемешивают 24 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывают и сушат на воздухе. Перекристаллизовывают из спирта.

4,4'-(1Z,1'Z)-3,3'-(бутан-1,4-диилбис(азандиил))бис(2-бензамидо-3-оксопроп-1-ен-3,1-диил)бис(4,1-фенилен)дibenзоат (9). Выход 64.6 %, т.пл. 149-151 °C, R_f 0.84. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1654 (СО-амидн.), 1740 (СО-эфирн.), 3259 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6/CCL_4), δ , м. д. (J , Гц): 1.61 (4H, м, 2x CH_2), 3.29 (4H, к, $J=4.15$, 2x CH_2N), 7.12-7.19 (4H, м, C_6H_4), 7.21 (2H, с, 2x $\text{CH}=\text{C}$), 7.39-7.69 (16H, м, C_6H_5), 8.02 (2H, т, $J=7.39$, 2x NH), 8.08-8.17 (8H, м, C_6H_5 , C_6H_4), 9.79 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6/CCL_4), δ , м. д.: 26.3, 38.8, 121.2, 127.1, 127.6, 127.8, 128.1, 128.8, 129.5, 130.1, 130.4, 130.8, 132.1, 133.1, 133.6, 150.0, 163.6, 164.7, 165.4. Найдено, %: C 72.13; H 5.62; N 6.28. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: C 72.63; H 5.12; N 6.78.

4,4'-(1Z,1'Z)-3,3'-(бутан-1,4-диилбис(азандиил))бис(2-бензамидо-3-оксопроп-1-ен-3,1-диил)бис(2-метокси-4,1-фенилен)дibenзоат (10). Выход 63.8 %, т.пл. 133-135 °C, R_f 0.77. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (СО-амидн.), 1744 (СО-эфирн.), 3251 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6/CCL_4), δ , м. д. (J , Гц): 1.63 (4H, м, 2x CH_2), 3.29 (4H, к, $J=6.42$, 2x CH_2N), 3.57 (6H, с, 2x CH_3O), 7.03-7.10 (2H, м, C_6H_3), 7.12-7.19 (2H, м, C_6H_3), 7.25 (2H, с, 2x $\text{CH}=\text{C}$), 7.34-7.57 (12H, м, C_6H_5), 7.64 (2H, т, $J=8.24$, 2x NH), 7.97-8.14 (10H, м, C_6H_3 , C_6H_5), 9.84 (2H, с, 2x NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6/CCL_4), δ , м. д.: 26.4, 54.9, 112.8, 122.1, 122.2, 127.6, 127.7, 127.9, 128.1, 128.8, 129.5, 130.2, 130.9, 132.9, 133.1, 133.5, 139.3, 150.4, 163.2, 164.6, 165.4. Найдено, %: C 70.92; H 5.73; N 5.82. $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_{10}$. Вычислено, %: C 70.42; H 5.23; N 6.32.

4,4'-(1Z,1'Z)-3,3'-(гексан-1,6-диилбис(азандиил))бис(2-бензамидо-3-оксопроп-1-ен-3,1-диил)бис(4,1-фенилен)дibenзоат (11). Выход 77.5 %, т.пл. 277-229 °C, R_f 0.81. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1644 (СО-амидн.), 1740 (СО-эфирн.), 3321 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6/CCL_4), δ , м. д. (J , Гц): 1.34-1.44 (4H, м, 2x CH_2), 1.56 (4H, м, 2x CH_2), 3.23 (4H, к, $J=6.31$, 2x NCH_2), 7.13-7.19 (4H, м, C_6H_4), 7.21 (2H, с, 2x $\text{CH}=\text{C}$), 7.40-7.70 (16H, м, C_6H_5), 7.96 (2H, т, $J=5.9$, 2xNH), 8.00-8.13 (8H, м, C_6H_4 , C_6H_5), 9.81 (2H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6/CCL_4), δ , м. д.: 25.8, 28.9, 38.8, 121.2, 127.6, 127.8, 128.2, 128.8, 129.5, 130.1, 130.4, 130.8, 132.1, 133.1, 133.6, 150.1, 163.7, 164.7, 165.4. Найдено, %: C 73.52; H 5.92; N 6.05. $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_8$. Вычислено, %: C 73.05; H 5.42; N 6.55.

4,4'-(1Z,1'Z)-3,3'-(гексан-1,6-диилбис(азандиил))бис(2-бензамидо-3-оксопроп-1-ен-3,1-диил)бис(2-метокси-4,1- фенилен)дibenзоат (12). Выход 74.6 %, т.пл. 178-180 °C, R_f 0.85. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1641 (СО-амидн.), 1746 (СО-эфирн.), 3327 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6/CCL_4), δ , м. д. (J , Гц): 1.41 (4H, м, 2x CH_2), 1.56 (4H, м, 2x CH_2), 3.24 (4H, к, $J=6.0$, 2x CH_2N), 3.57 (6H, с, 2x OCH_3), 7.03-7.18 (4H, м, C_6H_3), 7.22 (2H, с, 2x $\text{CH}=\text{C}$), 7.35-7.69 (12H, м, C_6H_5), 7.92 (2H, т, $J=6.01$), 8.03-8.18 (10H, м,

C_6H_3 , C_6H_5), 9.83 (2H, с, 2х NH). Найдено, %: С 70.38; Н 5.02; N 6.62. $C_{54}H_{50}N_4O_{10}$. Вычислено, %: С 70.88; Н 5.51; N 6.12.

4,4'-(1Z,1'Z)-3,3'-(гексан-1,6-диилбис(азандиил))бис(2-бензамидо-3-оксопроп-1-ен-3,1-диил)бис(2-этокси-4,1-фенилен)добензоат (13). Выход 78.7 %, т.пл. 237-239 °C, R_f 0.78. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1642 (СО-амидн.), 1740 (СО-эфирн.), 3332 (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J , Гц): 1.09 (6H, т, $J=7.1$, 2х CH $_3$), 1.40 (4H, м, 2х CH $_2$), 1.56 (4H, м, 2х CH $_2$), 3.24 (4H, к, $J=6.26$, 2х NCH $_2$), 3.77 (4H, к, $J=7.09$, 2х OCH $_2$), 7.03-7.17 (4H, м, C_6H_3), 7.23 (2H, с, 2х CH=C), 7.38-7.68 (14H, м, C_6H_3 , C_6H_5), 7.93 (2H, т, $J=5.58$, 2х NH), 8.03-8.15 (8H, м, C_6H_3 , C_6H_5), 9.83 (2H, с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 14.0, 25.8, 28.9, 63.4, 113.7, 122.1, 122.3, 127.5, 127.8, 127.9, 128.0, 128.9, 129.4, 129.5, 130.1, 130.8, 132.9, 133.4, 139.7, 149.7, 163.3, 164.5, 165.4, 165.5. Найдено, %: С 71.82; Н 5.27; N 6.44. $C_{56}H_{54}N_4O_{10}$. Вычислено, %: С 71.32; Н 5.77; N 5.94.

Общий метод получения N,N'-бис(α -бензоиламинокоричноил)-гексаметилендиаминов 14-18. К раствору 4.5 ммоль соответствующего бисамида 9-13 в 5 мл диметилформамида добавляют 0.23 мл (0.18 г, 1.8 ммоль) 3-(диметиламино)-1-пропиламина и смесь перемешивают 24 ч при комнатной температуре. После чего к реакционной смеси добавляют 50 мл разбавленного водного раствора соляной кислоты (pH $\approx$ 4). Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Перекристаллизацию проводят из спирта.

N,N'-(1Z,1'Z)-3,3'-(бутан-1,4-диилбис(азандиил))бис(1-(4-гидроксифенил)-3-оксопроп-1-ен-3,2-диил)добензамид (14). Выход 91.1%, т.пл. 176-178 °C, R_f 0.77. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1646 (СО-амидн.), 3249 (NH, OH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J , Гц): 1.55 (4H, м, 2х CH $_2$), 3.22 (4H, к, $J=6.07$, 2х NCH $_2$), 7.14 (2H, с, 2х C=CH), 7.33-7.54 (12H, м, C_6H_4 , C_6H_5), 6.65-6.72 (4H, м, C_6H_4), 7.78 (2H, т, $J=5.29$, 2х NH), 7.99-8.01 (2H, м, C_6H_4), 9.59 (2H, с, NH), 8.03 (2H, с, 2OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 26.4, 38.8, 115.1, 124.9, 126.8, 127.6, 127.7, 129.3, 130.8, 133.7, 157.9, 165.1, 165.3. Найдено, %: С 70.39; Н 6.04; N 8.56. $C_{36}H_{34}N_4O_6$. Вычислено, %: С 69.89; Н 5.54; N 9.06.

N,N'-(1Z,1'Z)-3,3'-(бутан-1,4-диилбис(азандиил))бис(1-(4-гидроксифенил)-3-метоксифенил)-3-оксопроп-1-ен-3,2-диил)добензамид (15). Выход 84.2 %, т. пл. 240-242 °C, R_f 0.72. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1658 (СО-амидн.), 3243 (NH), 3417 (OH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J , Гц): 1.55 (4H, м, 2х CH $_2$), 3.24 (4H, к, $J=6.07$, 2х CH $_2$ N), 3.52 (6H, с, 2х OCH $_3$), 6.66-6.73 (2H, м, C_6H_3), 6.89-6.97 (2H, м, C_6H_3), 7.13-7.18 (2H, м, C_6H_3), 7.20 (2H, с, 2х CH=C), 7.36-7.54 (6H, м, C_6H_5), 7.81 (2H, т, $J=5.53$, 2х NH), 8.00-8.11 (4H, м, C_6H_5), 8.84 (2H, ш.с, 2х OH), 9.65 (2H, с, 2х NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 26.5, 38.8, 54.8, 112.4, 115.0, 123.7, 125.3, 126.8, 127.7, 129.8, 130.9, 133.7, 146.9, 147.4, 164.9, 165.3. Найдено,

%, С 67.74; Н 5.14; N 8.75. $C_{38}H_{38}N_4O_8$. Вычислено, %: С 67.24; Н 5.64; N 8.25.

N,N' -(1Z,1'Z)-3,3'-(гексан-1,6-диилбис(азандиил))бис(1-(4-гидроксифенил)-3-оксопроп-1-ен-3,2-диил)добензамид (16). Выход 93.4 %, т.пл. 142-145 °С, R_f 0.75. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1641 (СО-амидн.), 3233 (NH, OH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J, Гц): 1.34 (4H, м, 2хCH $_2$), 1.50 (4H, м, 2хCH $_2$), 3.18 (4H, к, $J=6.44$, 2х CH $_2$ N), 6.63-6.74 (4H, м, C $_6$ H $_4$), 7.12 (2H, с, 2х CH=C), 7.31-7.53 (10H, м, C $_6$ H $_5$), 7.70 (2H, т, $J=5.75$, 2х NH), 7.96-8.08 (4H, м, C $_6$ H $_4$), 9.42 (2H, с, 2х OH), 9.60 (2H, с, 2х NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 25.8, 28.9, 115.1, 124.9, 126.9, 127.7, 129.2, 130.8, 133.7, 157.9, 165.0, 165.4, 165.5. Найдено, %: С 70.07; Н 6.42; N 8.16. $C_{38}H_{38}N_4O_8$. Вычислено, %: С 70.57; Н 5.92; N 8.66.

N,N' -(1Z,1'Z)-3,3'-(гексан-1,6-диилбис(азандиил))бис(1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-3-оксопроп-1-ен-3,2-диил)добензамид (17). Выход 87.7 %, т.пл. 134-136 °С, R_f 0.75. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1648 (СО-амидн.), 3240 (NH, OH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J, Гц): 1.36 (4H, с, CH $_2$), 1.52 (4H, т, $J=6.13$, CH $_2$), 3.20 (4H, к, $J=6.36$, 2х CH $_2$ N), 3.49 (6H, с, 2х OCH $_3$), 6.66-6.72 (2H, м, C $_6$ H $_3$), 6.89-6.97 (2H, м, C $_6$ H $_3$), 7.17 (2H, с, 2х CH=C), 7.13-7.20 (2H, м, C $_6$ H $_3$), 7.37-7.54 (6H, м, C $_6$ H $_5$), 7.70 (2H, т, $J=5.85$, 2х NH), 7.97-8.12 (4H, м, C $_6$ H $_5$), 8.82 (2H, с, 2х OH), 9.63 (2H, с, 2х NH). Найдено, %: С 67.47; Н 6.49; N 7.43. $C_{40}H_{42}N_4O_8$. Вычислено, %: С 67.97; Н 5.99; N 7.93.

N,N' -(1Z,1'Z)-3,3'-(гексан-1,6-диилбис(азандиил))бис(1-(3-этокси-4-гидроксифенил)-3-оксопроп-1-ен-3,2-диил)добензамид (18). Выход 95%, т. пл. 122 -124 °С, R_f 0.79. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1647 (СО-амидн.), 3233 (NH, OH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J, Гц): 1.18 (6H, т, $J=7.0$, 2х CH $_3$), 1.35 (4H, м, 2х CH $_2$), 1.51 (4H, м, 2х CH $_2$), 3.19 (4H, к, $J=6.43$, 2х CH $_2$ N), 3.70 (4H, к, $J=7.0$, 2х OCH $_2$), 6.68-6.95 (4H, м, C $_6$ H $_3$), 7.12-7.16 (2H, м, C $_6$ H $_3$), 7.17 (2H, с, 2х CH=C), 7.38-7.56 (6H, м, C $_6$ H $_5$), 7.72 (2H, т, $J=5.8$, 2х NH), 8.02-8.13 (4H, м, C $_6$ H $_5$), 8.74 (2H, с, 2х NH), 9.61 (2H, ш.с, 2х OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 14.3, 25.8, 28.9, 63.2, 113.4, 114.9, 123.8, 125.2, 126.6, 127.5, 127.7, 129.8, 130.8, 133.6, 146.0, 147.6, 164.8, 165.2. Найдено, %: С 68.15; Н 6.81; N 7.12. $C_{42}H_{46}N_4O_8$. Вычислено, %: С 68.65; Н 6.31; N 7.62.

Общий метод синтеза N,N' -бис(α -бензоиламинокоричноил)-гексаметилендиаминов 19-23. К раствору 1.5 ммоль бисамида 14-18 в 5 мл диметилформамида добавляют 2.2 мл (1.69 г, 10.5 ммоль) гексаметилдисульфата и кипятят с использованием обратного холодильника 1.5-3 ч. К реакционной смеси добавляют 20 мл разбавленного водного раствора соляной кислоты (рН $\approx$ 4), образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной рН и сушат на воздухе. Перекристаллизацию проводят из 50% раствора уксусной кислоты.

(Z)-3,3'-(бутан-1,4-диил)бис(5-((Z)-4-гидроксибензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-он) (19). Выход 39 %, т.пл. 249-251 °С, R_f 0.88. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1683 (СО-цикл.); 3215 (NH, OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J , Гц): 1.36 (4H, м, 2х CH $_2$), 3.67 (4H, т, $J=6.27$, 2х CH $_2$ N), 6.76-6.86 (4H, м, C $_6$ H $_4$), 6.99 (2H, с, 2х CH=C), 7.39-7.56 (8H, м, C $_6$ H $_5$), 7.64-7.73 (2H, м, C $_6$ H $_5$), 8.03-8.12 (4H, м, C $_6$ H $_4$), 9.79 (2H, с, 2х OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 25.4, 115.2, 125.2, 127.7, 128.2, 128.3, 129.6, 130.3, 134.2, 135.6, 159.6, 159.9, 170.1. Найдено, %: С 74.71; Н 5.69; N 9.12. C $_{36}$ H $_{30}$ N $_4$ O $_4$. Вычислено, %: С 74.21; Н 5.19; N 9.62.

(Z)-3,3'-(бутан-1,4-диил)бис(5-((Z)-4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-он) (20). Выход 57.3 %, т.пл. 236-239 °С, R_f 0.79. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1688 (СО-цикл.); 3283 (NH, OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J , Гц): 1.39 (4H, м, 2х CH $_2$), 3.69 (4H, т, $J=4.12$, 2х CH $_2$ N), 3.87 (6H, с, 2х OCH $_3$), 6.79-6.85 (4H, м, C $_6$ H $_3$), 7.00 (2H, с, 2х CH=C), 7.42-7.60 (8H, м, C $_6$ H $_5$), 7.67-7.75 (2H, м, C $_6$ H $_5$), 8.02-8.06 (2H, м, C $_6$ H $_3$), 9.29 (2H, с, 2х OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 25.4, 55.1, 115.3, 115.4, 125.6, 127.2, 127.6, 128.2, 128.4, 129.6, 130.3, 135.6, 147.3, 149.7, 159.5, 169.9. Найдено, %: С 71.51; Н 4.83; N 8.22. C $_{38}$ H $_{34}$ N $_4$ O $_6$. Вычислено, %: С 71.01; Н 5.33; N 8.72.

(Z)-3,3'-(гексан-1,6-диил)бис(5-((Z)-4-гидроксибензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-он) (21). Выход 42.2 %, т.пл. 298-301 °С, R_f 0.78. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1684 (СО-цикл.); 3312 (NH, OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J , Гц): 1.15 (4H, м, 2х CH $_2$), 1.44 (4H, м, 2х CH $_2$), 3.66 (4H, т, $J=7.51$, 2х CH $_2$ N), 6.76-6.84 (4H, м, C $_6$ H $_4$), 7.01 (2H, с, 2х CH=C), 7.47-7.89 (10H, м, C $_6$ H $_5$), 8.03-8.12 (4H, м, C $_6$ H $_4$), 9.75 (2H, с, 2х OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 25.3, 28.2, 40.5, 115.4, 125.1, 127.7, 128.1, 128.2, 129.7, 130.2, 134.1, 135.7, 159.9, 170.1. Найдено, %: С 75.24; Н 5.11; N 9.67. C $_{38}$ H $_{34}$ N $_4$ O $_4$. Вычислено, %: С 74.74; Н 5.61; N 9.17.

(Z)-3,3'-(гексан-1,6-диил)бис(5-((Z)-4-гидрокси-3-метоксибензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-он) (22). Выход 42 %, т.пл. 135-138 °С, R_f 0.82. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1749 (СО-цикл.); 3254 (NH, OH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J , Гц): 1.38 (4H, м, 2х CH $_2$), 1.52 (4H, м, 2х CH $_2$), 3.19 (4H, т, $J=6.11$, 2х CH $_2$ N), 3.52 (6H, с, 2х OCH $_3$), 6.65-6.99 (4H, м, C $_6$ H $_3$), 7.17 (2H, с, 2х CH=C), 7.35-8.14 (10H, м, C $_6$ H $_5$), 8.82-8.94 (2H, м, C $_6$ H $_3$), 9.64 (2H, с, 2х OH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 20.5, 25.8, 28.9, 54.8, 112.4, 114.9, 123.7, 125.3, 126.8, 127.6, 127.7, 129.8, 130.9, 133.6, 146.9, 147.4, 164.9, 165.3, 171.2. Найдено, %: С 72.13; Н 5.21; N 8.85. C $_{40}$ H $_{38}$ N $_4$ O $_6$. Вычислено, %: С 71.63; Н 5.71; N 8.35.

(Z)-3,3'-(гексан-1,6-диил)бис(5-((Z)-3-этокси-4-гидроксибензилиден)-2-фенил-3,5-дигидро-4Н-имидазол-4-он) (23). Выход 37.1 %, т.пл. 217-219 °С, R_f 0.85. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1695 (СО-цикл.); 3315 (NH, OH). Спектр ЯМР

^1H (DMCO- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д. (J , Гц): 1.16 (4H, м, 2x CH $_2$), 1.44 (10H, м, 2x CH $_2$, 2x CH $_3$), 3.68 (4H, т, $J=6.11$, 2x CH $_2$ N), 4.10 (4H, к, $J=6.74$, 2x CH $_2$ O), 6.75-6.86 (2H, м, C $_6$ H $_3$), 7.00 (2H, с, 2x CH=C), 7.41-7.63 (8H, м, C $_6$ H $_5$), 7.69-7.87 (4H, м, C $_6$ H $_3$, C $_6$ H $_5$), 7.97-8.08 (2H, м, C $_6$ H $_3$), 9.14 (2H, с, 2x OH). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO- d_6 /CCL $_4$), δ , м. д.: 14.4, 25.3, 28.2, 63.5, 115.3, 116.6, 125.6, 127.1, 127.7, 128.2, 128.3, 129.8, 130.3, 135.7, 146.3, 149.8, 159.7, 170.0. Найдено, %: C 72.69; H 5.56; N 8.52. C $_{42}$ H $_{42}$ N $_4$ O $_6$. Вычислено, %: C 72.19; H 6.06; N 8.02.

Антирадикальные и антихолинэстеразные свойства соединений 9-23 определяют по методам, описанным в [11].

ՄՈՒԿԿՈՒԼՈՒՄ ԵՐԿՈՒ 5-(4-ՀԻԴՐՈՔՍԻԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆ)-4-ԻՄԻԴԱԶՈՆՆԵՐ

ՄՆԱՑՈՐԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ

ՈՐՈՇ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ա.Տ. ՄԱԿԻՉՅԱՆ

2-Ֆենիլ-4-(4-բենզոյլօքսիարիլիդեն)-5(4H)-օքսազոլոնների փոխազդեցությամբ 1,4-տետրամեթիլեն- և 1,6-հեքսամեթիլենդիամինների հետ սինթեզվել են իրենց մոլեկուլում երկու N,O- դիբենզոյլ - α,β - դեհիդրոթրոպինի մնացորդ պարունակող բիսամիդներ: Վերջիններից N^1,N^1 -դիմեթիլպրոպան-1,3-դիամինով հեռացվել է Օ-բենզոյլ պաշտպանող խումբը: Ստացված դիամիդների ցիկլումը համապատասխան բիսիմիդազոլոնների իրականացվել է դիմեթիլֆորմամիդում 1,1,1,3,3,3-հեքսամեթիլդիսիլազանի միջոցով: Ուսումնասիրվել են սինթեզված միացությունների հակառադիկալային և հակախոլինէսթերազային հատկությունները:

SYNTHESIS AND SOME BIOLOGICAL PROPERTIES OF COMPOUNDS CONTAINING TWO 5-(4-HYDROXYBENZYLIDENE)-4-IMIDAZOLONE RESIDUES IN THE MOLECULE

A.T. MAKICHYAN

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

The reaction of 2-phenyl-4-(4-benzoyloxyarylidene)-5(4H)-oxazolones with the corresponding 1,4-tetramethylene- and 1,6-hexamethylenediamines gave bisamides containing two fragments of N,O-dibenzoyl- α,β -dehydrotyrosine in the molecule. The O-benzoyl protecting group was removed from the latter with N^1,N^1 -dimethylpropane-1,3-diamine. Cyclization of the obtained bis-amides to the corresponding bisimidazolones was carried out in dimethylformamide with 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane. Antiradical and anticholinesterase properties of the synthesized compounds were studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельник Д.А., Русанов Э.Б., Васильевич Р.И., Вовк М.В. - Синтез производных спиро [имидазо [2,1-б] [1,3] тиазол- 6,3'-пирролидина] // Chem. Heterocycl. Compd, 2018, т. 54, № 2, с.с.130-137.
- [2] Khan Sh., Tyagi V., Mahar R., Bajpai V., Kumar B., Chauhan P.M.S. - Expedient base-mediated desulfativedimethylamination, oxidation, or etherification of 2- (methylsulfonyl)- 3,5-dihydro-4H-imidazol-4-one scaffolds // Synthesis, 2013, v. 45. p.p. 2405-2412.
- [3] DOI: 10.1055/s-0033-1338499 .
- [4] Allimony H.A., Saad H.A., El-Mariah F.A.A.- Synthesis and abtimicrobial activity of some nitrogen heterobicyclic systems: Part I // Indian J. Chem., Sect B: Org Chem. Incl. Med. Chem., 1999, v. 38, p.p.445-451 .
- [5] Argyropoulos N.G., Coutouli-Argyropoulou E., Siacavara C. - 1,3- Dipolar cycloaddition reactions of 4-arylidene-2-phenyl-1,4-dihydroimidazol-5-ones with nitrile oxides // J. Heterocycl. Chem., 1990, v. 27, p.p. 2097-2100. DOI:10.1002/jhet.5570270745 .
- [6] Meurer L.C., Finke P.E., Owens K.A., Tsou N.N., Ball R.G., Mills S.G., MacCoss M., Sadowski S., Cascieri M.A., Tsao K.L., Chicchi G.G., Egger L.A., Luell S., Metzger J.M., MacIntyre D.E., Rupniak N.M.J., Williams A.R., Hargreaves R. - Cyclopentane-based human NK1 antagonists. Part 1: Discovery and initial SAR // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2006, v. 16, p.p. 4497-4503. DOI:10.1016/j.bmcl.2006.06.035
- [7] Burgey C.S., Stump C.A., Nguyen D.N., Deng J.Z., Quigley A.G., Norton B.R., Bell I.M., Mosser S.D., Salvatore C.A., Rutledge R.Z., Kane S.A., Koblan K.S., Vacca J.P., Graham S.L., Williams T.M. - Benzodiazepine calcitonin gene-related peptide (CGRP) receptor antagonists: Optimization of the 4-substituted piperidine // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2006, v. 16, p.p. 5052-5056. DOI:10.1016/j.bmcl.2006.07.044
- [8] Carling R.W., Moore K.W., Moyes C.R., Jones E.A., Bonner K., Emms F., Marwood R., Patel S., Fletcher A.E., Beer M., Sohal B., Pike A., Leeson P.D. -1-(3-Cyanobenzyl)piperidin-4-yl)-5-methyl-4-phenyl-1, 3-dihydroimidazol-2-one: a selective high-affinity antagonist for the human dopamine D(4) receptor with excellent selectivity over ion channels // J. Med. Chem., 1999, v. 42, p.p. 2706-2715. DOI:10.1021/jm991029k .
- [9] Reitz D.B., Garland D.J., Norton M.B., Collins J.T., Reinhard E.J., Manning R.E., Olins G.M., Chen S.T., Palomo M.A., McMahon E.G. - N₁-sterically hindered 2H-imidazol-2-one angiotensin II receptor antagonists: The conversion of surmountable antagonists to insurmountable antagonists // Bioorg. Med. Chem. Lett., 1993, v. 3, p.p. 1055-1060. DOI:10.1016/S0960-894X(00)80286-3.
- [10] Naylor E.M., Parmee E.R., Colandrea V.J., Perkins L., Brockunier L., Candelore M.R., Cascieri M.A., Colwell L.F., Deng L., Feeney W.P., Forrest M.J., Hom G.J., MacIntyre D.E., Starader C.D., Tota L., Wang P.R., Wyvratt M.J., Fisher M.H., Weber A.E. - Human β_3 andrenergic receptor agonists containing imidazolidinone and imidazole-nenzenesulfonamides // Bioorg. Med. Chem. Lett., 1999, v.9, p.p.755-758. DOI:10.1016/S0960-894X(99)00072-4 .
- [11] Andre's J.I., Alonso J.M., Diaz A., Fernandez J., Iturrino L., Martinez P., Matesanz E., Freyne E.J., Deroose F., Boeckx G., Petit D., Diels G., Megens A., Somers M., Wauwe J.V., Stoppie P., Cools M., Clerck F.D., Peeters D., Chaffoy D.D.- Synthesis and biological evaluation of imidazol-2-one and 2-cyanoiminoimidazole derivatives: novel series of PDE4 inhibitors // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2002, v. 12, p.p. 653-658. DOI:10.1016/S0960-894X(01)00817-4 .
- [12] Топузян В.О., Оганесян А.А., Макичян А.Т., Унанян Л.С. - Синтез и антихолиэстеразная активность некоторых 2,5-дизамещенных имидазол-4-онов - производных

- хромофора зеленого флуоресцентного белка// ЖОрХ, 2022, т. 58, №7, с.с. 706-717. DOI:10.31857/S0514749222070035 .
- [13] *Топузян В.О., Оганесян А.А., Макичян А.Т., Унанян Л.С., Галстян Л.Х.* - Применение бензоильной О-защитной группы при синтезе α,β -дегидротирозинсодержащих амидов и имидазолонов // ЖОрХ, 2022, т. 58, №2, с.с. 200-209. DOI:10.31857/S0514749222020112 .
- [14] *Топузян В.О., Казоян В.М., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Галстян Л.Х.* - Синтез и антихолинэстеразные свойства [(4z)-2-арил-4-арилиден-5-оксо-4,5-дигидро-1h-имидазол-1-ил] карбоновых кислот // ЖОрХ, 2018, т. 54, № 9, с. 1355-1363. DOI:10.7868/S0514749218090170 .
- [15] *Abdel-Galil E., Moawad E.B., El-Mekabaty A., Said G.E.* - Synthesis and biological evaluation of new multifunctional oxazolone scaffolds incorporating phenyl benzoate moiety // J. Heterocyclic Chem., 2018, v. 55, p.p. 1092-1100. DOI:10.1002/jhet.3139.

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF FUNCTIONALLY SUBSTITUTED
CYCLOBUTANECARBOXYLIC ACIDS AS POTENTIAL
NEUROMODULATORS

A.B. BAGHDASARYAN¹, A.M. GRIGORYAN^{1*,2}, A.R. MIKAELIAN²

¹ Russian-Armenian University (RAU)

123, H. Emin Str., Yerevan, 0051, Armenia

² National Polytechnic University of Armenia (NPUA)

105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia

E-mail: anna.grigoryan@rau.am

Received: 23.08.2022

Based on functionally substituted cyclobutanecarboxylic acid constructed by the method of Atom Transfer Radical Cyclization (ATRC) of polyhalogenhexenoic acid in the presence of the copper(I) amine complexes, two new derivatives were synthesized. Their structural features - gem-dimethyl, trichloromethyl and carboxyl groups attached directly to small strained carbocycles make them potentially active as agonists for neural sodium channels, as well as GABA and NMDA receptors.

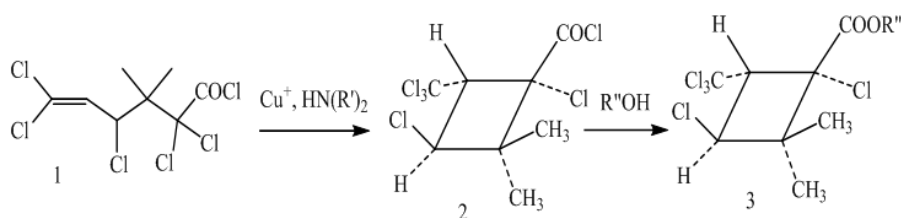
Ref. 5., schem. 2.

Keywords: cyclobutane derivatives, building blocks, ATRA, α -halogen alkenoic acids, piperidine

Cyclobutanecarboxylic acids and their derivatives are present as structural units in various biologically active molecules [1, 2]. The derivatives of these molecules themselves are potential candidates for binding to specific receptors in the brain, as well as for modulating the activity of the GABA or NMDA receptors, which is extremely important for the search for new drugs for the treatment of specific neurological diseases [3]. The response activated by NMDA agonists is unique in that it exhibits a voltage-dependent ion-channels block and, as is well known, this response exhibits another remarkable property - it is dramatically potentiated by glycine. So, the cyclic homologue of glycine,

l-aminocyclobutane-1-carboxylate (ACBC), has been reported to exhibit activity at this glycine site. It was shown to act concurrently as a glycine site partial agonist and as a glutamate site antagonist, thus protecting against neural cell death and exhibiting antipsychotic-like effects in animal models.

The development of new catalytic enantio- and diastereoselective methods for the synthesis of cyclobutane would be a valuable tool for the synthetic chemists and drug designers for elaboration of novel routes for constructing cyclobutane-based physiologically active structures. From this point of view, elaboration of new technologies for the synthesis of cyclobutanecarboxylic acids with different structure modifications is a very important task. In our laboratory the generic method for construction of substituted cyclobutanecarboxylic acids was developed based on transition metal-catalyzed intramolecular cyclization reaction of α -halogen-containing alkenoic acids via Atom Transfer Radical Cyclization (ATRC) [4] (Scheme 1).

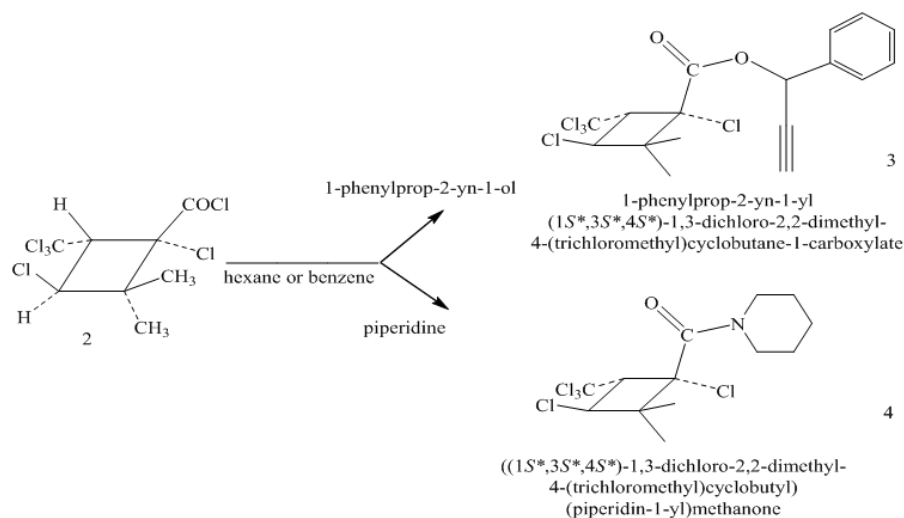


Scheme 1. Stereo controlled pathway for cyclobutane construction

It was determined that the stereoisomeric composition of the cyclobutane derivatives depended on the nature of the functional groups in the initial α -dichloroalkenoic acids and was featured to involve in the coordination sphere of transition metals ion [4].

Thus, elaboration of future synthetic technique on the basis of the synthesized cyclobutanecarboxylic acids (2 or 3) with skeletal feature can lead to a number of cyclic compounds with potentially high biological activity. In this paper, synthetic procedure and physicochemical, spectral characteristics of two new derivatives (with relative configuration corresponding to 3 and 4) are presented (Scheme 2).

The presence of a weak base (pyridine or piperidine) in the reaction system, even in excess amount, is not enough for parallel or consequent dehydrochlorination of substrate, conditioned by high acidity of the neighboring H-atom at CCl_3 group [5].



Scheme 2. Derivatization of cyclobutanecarboxylic acid chloride

The structure of synthesized new derivatives of cyclobutane series **3** and **4** was established from the data of NMR spectra and via comparison of appropriate spectral characteristic of analogue cyclobutane scaffoldings [4]. These data obviously showed that the derivitization of cyclobutane carboxylic acid chloride **3** proceeded without any epimerization of 3 chiral centers in the cyclobutane ring. This is also evidenced by the vicinal coupling constants value: $J(\text{H}, \text{H}) \sim 10 \text{ Hz}$ of hydrogen atoms bonded at cyclobutane ring in the *trans*-location of two new derivatives. This was also confirmed by NOEDIF experiments: in ^1H NMR spectra low field signal corresponded to methyl group located in the *trans*-position with respect to the trichloromethyl substituent. The relative configuration of trichloromethyl and carboxy group was determined by the absolute value of the vicinal $^3J_{\text{trans}}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ coupling constant.

It should be noted that as opposed to the earlier obtained analogue of cyclobutane structures [4], in mass-spectrum of **3** ester (1-Phenylprop-2-yn-1-yl) we can observe molecular-ion picks of minor intensity (2%). We thought that with the increase of molecular mass of investigated carbocycles, the relative stability of the observed substances to ionizing impact will increase too.

Experimental

Reaction monitoring, chromatographic analysis of the starting and synthesized compounds were carried out on a gas chromatograph - Agilent Technologies GC-7809B, capillary column - DB-WAX-30 m -320 μm x 0.25 μm , FID detector, detector temperature 300°C, injector temperature 250 °C, flow rate gas (N_2) 6 ml/min , column temperature 40 °C hold for 2 min , 7 °C/ min

235 °C hold for 5 min. The mixture of reactants was separated by column and preparative chromatographic methods. Column chromatography was performed in a glass column, 200-700 mm high, 25 mm in diameter, filled with silica gel L40/100, eluent was diethyl ether/hexane in a ratio of 1:20. The components of the mixture were separated by a selective method of light absorption of ultraviolet rays (UV-254) TLC analyses were carried out using Silufol UV-254 plates. Visualization was carried out in the presence of iodine vapor and a solution of potassium permanganate. Melting points were measured on a Fisher-Johns device.

The NMR spectra were registered on a spectrometer Varian Mercury-300 at operating frequencies 300.077 MHz (¹H), 75.46 MHz (¹³C), chemical shifts were reported with respect to TMS. The signal assignment in the ¹H and ¹³C NMR spectra was performed with the use of methods NOEDIF, HMQC, and by registering ¹³C NMR spectra without decoupling from protons. Mass spectra were obtained on an instrument MKh-1320, energy of ionizing electrons 70 eV.

1-Phenylprop-2-yn-1-yl(1S*,3S*,4S*)-1,3-dichloro-2,2-dimethyl-4(trichloromethyl)cyclobutane-1-carboxylate (3). To the solution of cyclobutane-1-carboxylic acid chloride **2** (3.33 g, 10 mmol) in anhydrous benzene (10 ml), the mixture of 1-phenyl-propargyl-alcohol (1.32 g, 10 mmol) and pyridine (0.79 g, 10 mmol) dissolved in anhydrous benzene (10 ml), was added dropwise at room temperature with vigorous stirring.

The mixture was stirred for 5h at 25 °C. The reaction was monitored by GC and TLC. The mixture was filtered; the filtrate was diluted with diethyl ether (10 ml), washed with water (2-5 ml) and dried over MgSO₄. The solvents were removed and 3.82 g of raw product was obtained. After purification on a column (1.8 x 50 cm, silica gel 40 g, eluent-hexane: ether =10:1), 2.95 g (69 %) of **3** ester was isolated in the form of colorless crystals, mp=115-117 °C. ¹H NMR spectrum, δ, ppm (J, Hz): 1.00 (3H, s, *cis*-H₃CC-CCOO-); 1.30 (3H, s, *trans*-H₃CC-CCOO-); 2.74 (1H, d, *J*=2.40, ≡CH); 4.39 (1H, d, *J*=9.86, CHCl); 4.52 (1H, d, *J*=9.86, CHCl₃); 6.53 (1H, d, *J*=2.40, OCH); 7.38-7.61 (5H, m, C₆H₅). ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃) δ, ppm: 166.0; 135.5; 129.7; 128.9; 128.2; 95.3; 78.9; 76.8; 70.4; 68.1; 62.4; 59.7; 47.4; 23.0; 20.7. Mass-spectra, *m/z* (*I*_{rel}, %): 430 [M]⁺ (1), 430 [M]⁺ (2), 428 [M]⁺ (2), 426 [M]⁺ (2), 395 [M-Cl]⁺ (2), 393 [M-Cl]⁺ (2), 391 [M-Cl]⁺ (1), 131 (3), 116 (8), 115 (100), 114 (25), 90 (4).

((1S*,3S*,4S*)-1,3-dichloro-2,2-dimethyl-4(trichloromethyl)cyclobutyl)(piperidin-1-yl)methanone (4). To the solution of cyclobutane-1-carboxylic acid chloride **2** (3.33 g, 10 mmol) in absolute hexane, 1.68 g (20 mmol) of pyridine was added dropwise over 10 minutes. The temperature rose to approximately 35 °C. Then the mixture was stirred for 3 h at 35-40 °C. The progress of the reaction was monitored by GC and TLC methods, then 5ml of water was poured to the mixture. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with diethyl ether (3-10 ml). The ether extract was washed with

water, added to the organic layer and dried over anhydrous MgSO_4 . Solvents were removed, colorless crystals were obtained, which were recrystallized (hexane/ether=10:1). Piperidylcarboxamide **4** was obtained 2.78 g (73%), mp.=154-156 °C. ^1H NMR spectrum, δ , ppm (J , Hz): 1.24 (3H, s, *cis*- $\text{H}_3\text{CC}-\text{CCN}_{\text{piperidyl}}$); 1.42 (3H, s, *trans*- $\text{H}_3\text{CC}-\text{CCN}_{\text{piperidyl}}$); 1.5-1.8 (6H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3.15-3.84 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$); 4.54 (1H, d, $J=11$, $-\text{CHCl}$); 4.82 (1H, d, $J=11$, CHCCl_3). ^{13}C NMR spectrum, δ , ppm: (CDCl_3): 165.0, 77.6, 77.2, 76.7, 72.6, 62.4, 62.4, 59.9, 47.3, 46.9, 44.9, 25.9, 25.7, 24.4, 23.2, 21.1; 28.2; 95.3; 78.9; 76.8; 70.5; 68.1; 62.4; 59.7; 47.4; 23.0; 20.7.

**ՈՐՊԵՍ ՊՈՏԵՆՑԻԱԼ ՆԵՅՐՈՄՈԴՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐ
ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՑԻԿԼՈԲՈՒԹԱՆԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ
ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ**

Ա. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ռ.ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ

Պղնձի(II) ամինային կոմպլեքսների ներկայությամբ պոլիհալոգենհեքսենաթիմից ATRC (Ատոմի Փոխանցմամբ Ռադիկալային Ցիկլացում) մեթոդով ստացված ֆունկցիոնալ տեղակալված ցիկլոբուտանկարբոնաթթուների կառուցվածքային հենքի վրա սինթեզվել են երկու նոր ածանցյալներ: Փոքր լարված կարբոցիկլում հեմ-դիմեթիլ, արիլ-բլորմեթիլ և կարբոնիլ տեղակալիչների առկայությունը դարձնում են դրանց պոտենցիալ ակտիվ նատրիումի իոնների նյարդային անցուղիների, GABA և NMDA ընկալիչների նկատմամբ:

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ
ЦИКЛОБУТАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ
НЕЙРОМОДУЛЯТОРОВ**

А.Б. БАГДАСАРЯН¹, А.М. ГРИГОРЯН^{1,2*}, А.Р. МИКАЕЛЯН²,

¹Российско-Армянский Университет (РАУ),
ул. Г.Эмина/ 123, Ереван 0051, Армения

²Национальный политехнический университет Армении (НПАУ)
ул. Терьяна /105., Ереван, 0009, Армения
E-mail: anna.grigoryan@rau.am

На основе функционально замещенной циклобутанкарбоновой кислоты, сконструированной методом ATRC (Радикальная Циклизация с Переносом Атома) полигалогенгексеновой кислоты в присутствии аминных комплексов меди(I) синтезированы две новые производные. Структурные особенности: гем-диметильные, трихлорметильные и карбонильные группы, присоединенные непосредственно к малым напряженным карбоциклам, делают их потенциально активными в качестве агонистов нервных натриевых каналов и рецепторов GABA, NMDA.

REFERENCES

- [1] *Homonab A.A., Shyndera L.V., Demchuka O.P., Hryshchukac O.V., Kondratov I.S., Gerus I. I., Grygorenko O.O.* - Synthesis of 1,3-bifunctional cyclobutane derivatives with α -CHF₂/CF₃ group – advanced building blocks for medicinal chemistry // *J. Fluorine Chem.*, 2022, v.263.
- [2] *Levandovskiy I.A., Sharapa D.I., Shamota T.V., Rodionov V.N., Shubina T.E.* - Conformationally restricted GABA analogs: from rigid carbocycles to cage hydrocarbons // *Future Med. Chem.*, 2011, v.3(2), p. 223.
- [3] *Koparir P., Parlak A.E., Karatepe A., Omar R.A.* - Elucidation of potential anticancer, antioxidant and antimicrobial properties of some new triazole compounds bearing pyridine-4-yl moiety and cyclobutane ring // *Arab. J. Chem.*, 2022, v. 15(7).
- [4] *Mikaelyan A.R.* - Stereo/Regio-Controlled Cyclization of Polychlorohex-5-enoic Acids into Substituted Cyclobutanes // *Rus. J. Org. Chem.*, 2010, v.46(11), p.p. 1662-1666.
- [5] *Karapetyan A. A., Sargsyan A. S., Mikaelyan A.R., and Badanyan Sh.O.* - X-ray Diffraction study of 2,2-dimethyl-1,3-dichloro-4-dichloromethylenecyclobutane-1-carboxylic acid // *J. Struct. Chem.*, 2000, v. 41, 3, p.p. 550-552

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.3-321

SYNTHESIS OF SILICA XEROGELES BASED ON TEOS AND APTES PRECURSORS AS SORBENTS FOR BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Z.M. FARMAZYAN^{1*}, M.L. ATABEKYAN¹, E.H. HAKOBYAN¹,
A.G. SHAHKHATUNI¹, E. R. ARAKELOVA², S.L. GRIGORYAN²,
S.G. GRIGORYAN¹ AND V.O. TOPUZYAN¹

¹ The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

² National Polytechnic University of Armenia, 105, Teryan Str, Yerevan 0009, Armenia
E-mail: zoefa2000@yahoo.com

Received 12.07.2022

Co-polycondensation products (xerogels) of 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and 3-aminopropyl-tris(2-hydroxypropoxy)silane (APT-PGL) with tetraethoxysilane (TEOS) were obtained by sol-gel method in aqueous medium, in which APTES and APT-PGL play dual role both as co-monomers and catalysts for hydrolysis and co-condensation reactions. APT-PGL was synthesized by interaction of APTES and propylene glycol at their molar ratio of 1 to 3. The properties of the resulting xerogels were compared with TEOS xerogels synthesized by the known Stöber method using water ammonia as a catalyst. X-ray diffraction phase analysis has shown presence in the synthesized xerogels amorphous halos characterizing different degrees of short-range order in the samples. The SEM data also showed a difference in the morphology of the resulting xerogels. Sodium diclofenac was deposited on xerogels from ethanol solution. The cumulative percentage of the drug desorption from the composite xerogels depends on their morphology.

Ref. 16, tabl. 1, fig. 6.

Key words: xerogels, tetraethoxysilane, 3-aminopropyltriethoxysilane, catalysts, co-condensation.

1.Introduction

In the last two decades researches on synthesis and biomedical application of silicon-based particles (nano-, mesoparticles, mesoporous silica nanoparticles) were greatly increased, that can be explained by their fundamental characteristics such as size, high surface area, low density, adsorption capacity, capacity for encapsulation, biocompatibility and low toxicity.

In particular, their use for drug delivery allows overcoming the shortcomings of already known drug delivery systems, since the particles can be used as carriers of various drugs (anti-inflammatory, antitumor, antibiotics) in oral and transdermal application. In addition, they are able to prolong drug therapeutic action, increase the solubility of poorly soluble hydrophobic compounds, amorphize crystalline drugs and, thus, regulating their release profile [1-5].

A classical sol-gel method for obtaining spherical and monodisperse silica particles widely uses the Stöber method [6], in which silica xerogels are obtained from tetraethoxysilane (TEOS) or its homologue series by alkaline hydrolysis in alcohol-water medium and water ammonia as a catalyst. This method was the basis for obtaining particles of various sizes and shapes, in particular, synthesis of silica-based ordered mesoporous particles MCM41 [7] was developed based on TEOS in the presence of a surfactant (cetyltrimethylammonium bromide) in an alkaline medium. These mesoporous materials form a unique, homogeneous pore morphology with hexagonal and cubic pores, and are one-dimensional pore system. The use of another surfactant (poly(alkylene oxide) triblock copolymer) led to the synthesis of silica nanoparticles with hexagonal pores SPA15 [8].

Since the discovery of these particles, the methods for obtaining particles have been intensively studied and developed, allowing varying the size, porosity, shape of particles and pores, modifying them with various functional groups, and the fields of their application have been specified and expanded. An amine derivative of TEOS - 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) is widely used for modifying silica particles of Stöber types, series MCM41 and SPA15 [9-12].

In one of the first studies on the morphology and properties of particles obtained from TEOS and APTES [13], the synthesis was carried out under the conditions of the Stöber reaction. Two options for introducing APTES into particles were taken into consideration: a) joint hydrolysis and further condensation of TEOS and APTES mixture, b) first, complete TEOS hydrolysis, then APTES was added to the reaction mixture for coating colloidal silica particles. The issues of polymer yield and APTES percentage incorporation into particles were studied. Organo-silica spheres synthesized with APTES and TEOS equal amounts were found to contain as much as 37%

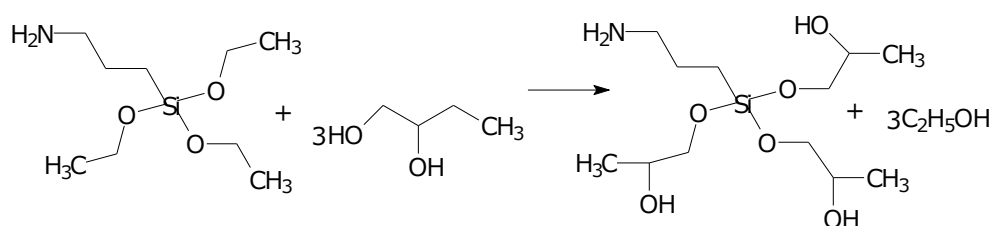
of the total APTES amount. APTES was used both as a catalyst and a co-monomer in the reaction with vinyl, allyl derivatives of TEOS in an aqueous medium in presence of a surfactant [14]. At the content of 72 *mol%* APTES in the reaction mixture, only 10 *mol%* was determined in the particles. The most detailed self-catalyzed synthesis of TEOS and APTES was studied in [15], where the reaction is carried out in a water-alcohol mixture at a wide TEOS/APTES molar ratio (0.1, 1, and 2). The authors explain the low yield of particles (maximum up to 24.5% at a ratio of 1/1, reaction time: 24 hours by the fact that very small particles are not separated during centrifugation and a larger fraction of the Si-containing species remained in the particle suspensions.

Despite a significant number of papers concerning modification of silica particles with APTES, the use of APTES as both the catalyst and co-monomer has not been widely studied. There is still no single platform which can predict the dependence of the final composition on the initial recipe of TEOS/APTES ratios, since so many factors affect the process.

We have synthesized and studied silica xerogels based on TEOS/APTES and TEOS-APT-PGL precursors at the same molar ratio in hydrolysis and co-condensation reactions (APT-T-H and APT-PGL-T-H, respectively), where both reactions are catalyzed by APTES or APT-PGL amine groups. We also synthesized and studied the TEOS-based silica xerogel according to Stöber method (TEOS-H), and the APTES hydrolysate in the form of a powder (ARTES-H).

2. Results and discussions

APT-PGL (3-aminopropyl-tris(2-hydroxypropoxy)silane) was synthesized from APTES by replacing the ethoxy groups ($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) with 2-hydroxypropoxy groups ($-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$).



With complete replacement of ethoxy groups in APTES by 2-hydroxypropoxy groups, the main changes in the FTIR spectrum occurs concerning the absorption bands of ethoxy groups (Fig.1).

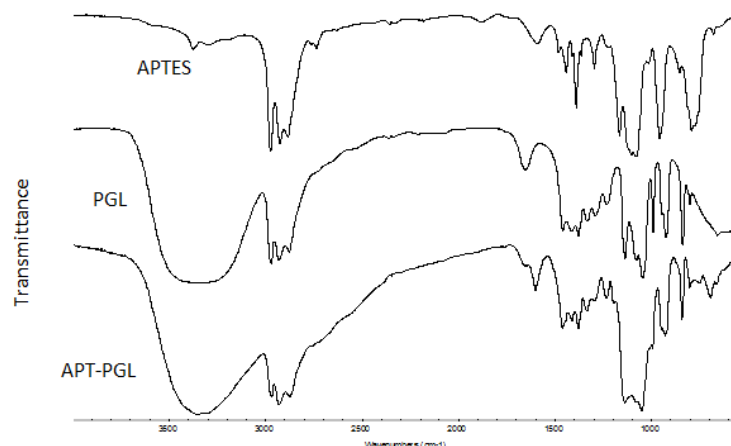


Fig. 1. FTIR spectra of APTES, PGL and APT-PGL

FTIR spectrum of APTES coincide with known one [16] and exhibits the characteristic bands (ν , δ cm^{-1}): 3375 ν as and 3295 ν s (N–H), 2974, 2927 ν as CH (CH₃) and CH (CH₂); 2885 ν s CH (CH₃), 1593 ν vibration (NH₂), 1410 δ (Si-CH₂), 1390 δ (CH₃), 1366 and 1296 δ (CH₂), 958 (CH₃ rocking) and 793 ν as (Si-O₄).

In APT-PGL spectrum (Fig.1) a wide band 3000-3700 cm^{-1} appears in the ν (OH) region, and all absorption bands characterizing the ethoxy group (1390, 1167, 959, and 793) all together disappear. The 991 cm^{-1} band of PGL, which is attributed to C–O in -CH₂OH, is missing, since this group changes into -CH₂-O-Si- group.

¹H and ¹³C NMR spectra also confirm the structure of the synthesized APT-PGL.

¹H NMR spectrum, δ , ppm (Hz): 0.59-0.79 m (2H, CH₂); 1.19 (d1 9H, J 6.5, 3CH₃); 1.61-1.8 (m 2H, CH₂); 2.7-2.9 (m 2H, CH₂); 3.48 (3H, dd, J = 11.6 and 6.8 CH₂); 3.58 (3H, dd, J = 11.6 and 4.1 CH₂); 3.92 (3H, dkd, J = 6.8, 6.5 and 4.1 (CH); ¹³C NMR spectrum, δ , ppm: 7.4 (SiCH₂), 13.9 (CH₂), 15.1 (CH₃), 20.5 (NCH₂), 63.7 (OCH₂), 65.0 (CH).

Fig. 2 shows the reaction scheme of hydrolysis, condensation and co-condensation of TEOS and APTES precursors:

The FTIR spectra of APT-T-H and APT-PGL-T-H silica xerogels are almost identical have broad bands of OH groups at 3200-3600 cm^{-1} region, two peaks of NH in the region 1551 and 1638 cm^{-1} , the latter one attributes to adsorbed water, and all vibration bands at 900-1200 cm^{-1} refer to the complete hydrolysis of these co-monomers (920 and 1113 cm^{-1}).

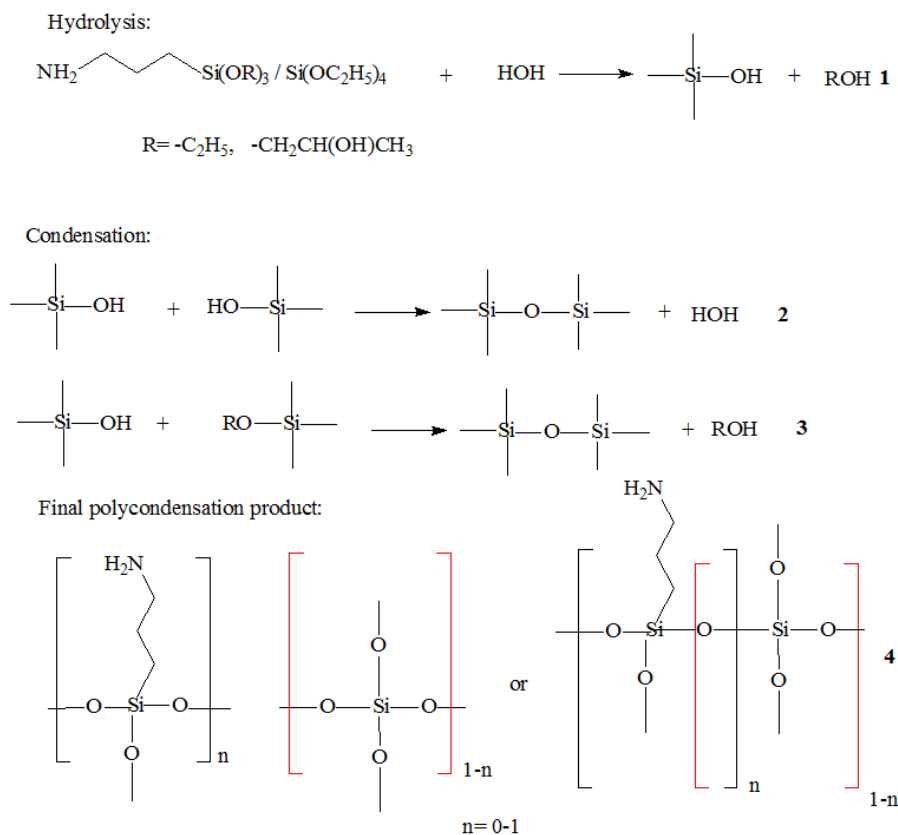


Fig. 2. Reaction scheme of hydrolysis and condensation of TEOS and APTES precursors.

Fig. 3 shows X-ray diffraction patterns of the synthesized silica xerogels and the composite xerogels with deposited DCF. For comparison in all figures the X-ray diffraction pattern of the DCF crystal structure are presented. ARTES-H is presented as a double-hump compound with amorphous halos peaking at $2\theta=8.0^\circ$ and $2\theta=22.3^\circ$. The amorphous halo of this shape may be due to the presence of two short-range order regions in the sample, due to the location of ---Si---O---Si--- structures, as well as the close location of amine and hydroxyl groups.

The $2\theta=22.3^\circ$ region of the ---Si---O---Si--- structures closely coincides with the sample (TEOS-H), the diffraction pattern of which is an amorphous structure with a wide halo, with a maximum at $2\theta=23.2^\circ$.

On the diffraction patterns of samples APT-T-H and APT- PGL- T-H the amorphous halos of APTES -H are broadened however in the latter sample to a lesser extent, since traces of the second maximum from ARTES -H ($2\theta=8.0^\circ$) are more distinct here.

In all samples the presence of DCF did not change the appearance of the diffractograms, i.e. DCF is incorporated into the structures.

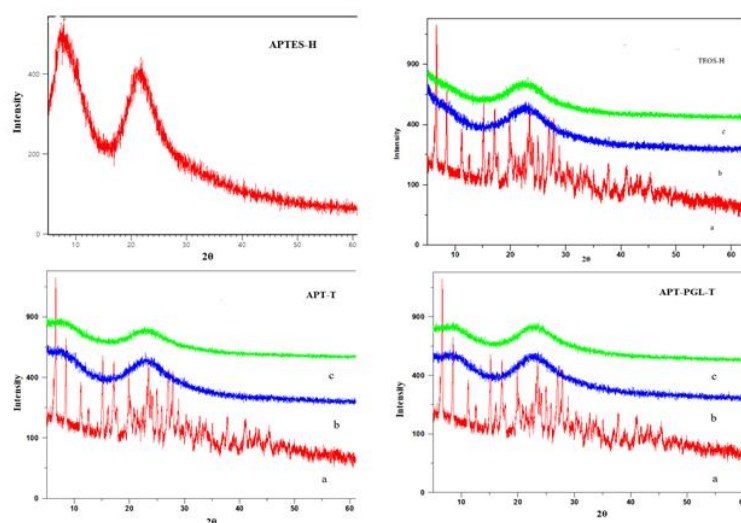


Fig. 3. XRD patterns of APTES-H, TEOS-H, APT-T-H and APT-PGL-T-H:
a) - DCF, b) samples; c) samples +DCF

It is known that in truly amorphous materials no peaks are present in the diffraction patterns. Amorphous halo can be observed if some degree of local orders or defined repeating motif is present within the structure. The absence of DCF reflections on the diffraction patterns of the samples may be due to the fact that either its amount is insufficient to obtain a visible crystal reflection on the diffraction patterns, or at a concentration of the drug in these composites (about 3%) the adsorbed drug undergoes amorphizing.

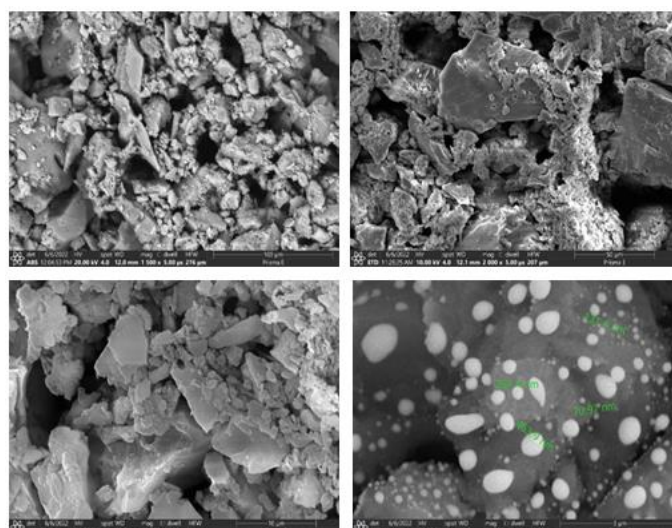


Fig 4. SEM images of the APT-T-H sample

In the sample APT-T-H (Fig. 4) is present a set of large 15-50 μ particles, and a larger number of 1-5 μ particles, which are connected into conglomerates. There is a small fraction of particles with 20–500 *nm* sizes.

In APT-PGL-T-H SEM image (Fig. 5) also is present a set of large 5-50 μ particles, and a greater number of small particles from 50 *nm* size and above, which are combined into associate conglomerates.

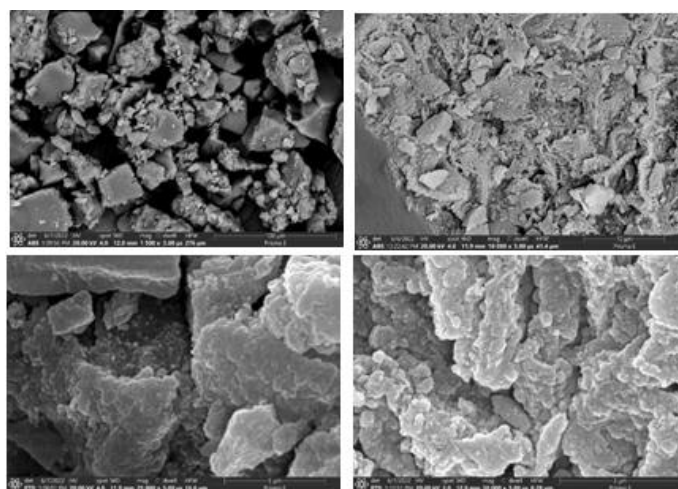


Fig 5. SEM images of the APT-PGL-T-H sample

SEM elemental analysis data showed little differences in silica xerogels composition (Table).

Table Elemental analysis data obtained by SEM

Element	Atomic %		Weight %	
	APT-T-H	APT-PGL-T-H	APT-T-H	APT-PGL-T-H
C	20.8	24.5	14.0	16.7
N	6.1	7.3	4.8/4.9*	5.8/5.9*
O	49.8	45.3	44.6	41.1
Si	23.4	22.9	36.7	36.4

* Determined by Dumas-Pregle microanalysis method

The calculation of the yield of the copolymer, assuming complete hydrolysis of both comonomers and their condensation, showed that the yield is 66-67%, and the content of aminopropyl units can be calculated by elemental microanalysis of nitrogen content in the samples of co-polymers. In sample

with 5.9 wt.% N, aminopropyl units in the copolymer make up 56.57 wt % or 42.15 mol %, that is $n \sim 0.42$, $1-n \sim 0.58$.

The difference in the morphology of xerogels obviously affects the release of adsorbed DCF from powders (Fig 6).

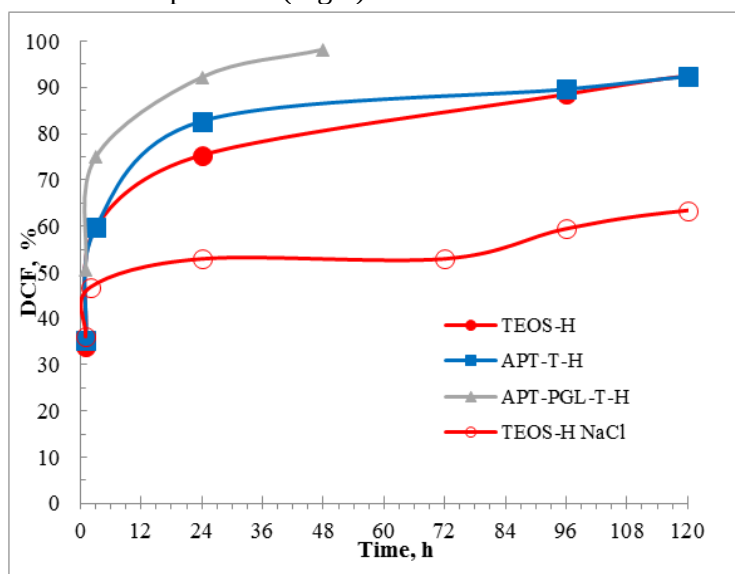


Fig 6. Cumulative release of DCF from composite xerogels

From the powder with adsorbed PGL the drug desorbs in a larger amount in the first hours, which is a manifestation of the difference in morphology, however, the difference between TEOS and TEOS-APTES based samples is not so significant. The data obtained show prolong action of DCF release from the compositions which can be proposed as drug for oral administration, since xerogels as carriers of the drug are not toxic. We are now expanding the range of biologically active substances and drugs for depositing them in the synthesized silica xerogels and studying the kinetics of their release.

Conclusions

The difference in the morphology of silica xerogels obtained using APTES or APT-PGL precursors is probably due to the presence of ethanol or propylene glycol in the reaction system, which are released as a result of the hydrolysis of APTES and APT-PGL, respectively. Since ethanol can be easily removed from the system throughout the process, however, PGL remains in the system and can have an impact on the structure of the aqueous system in a certain way. In turn, APTES and APT-PGL can also be structured in an aqueous solution, and this structuring is stable, which is confirmed by the APTES diffraction pattern of the hydrolyzate (powder). Amorphous halos in the diffraction pattern may be due to the fact that when water is removed from the APTES hydrolyzate

(xerogel), the structured regions don't break down and remain in the dry xerogel. This is quite consistent with the concept of the formation of five-six-membered APTES cycles in an aqueous solution and the preservation of such cycles on different surfaces [15, 16].

The yield of xerogels is only up to 65% may be the result of the loss of fine particles during the washing and centrifugation of APT-T-H and APT-PGL-T-H powders, as well as that 24 hours are not sufficient for proceeding a complete hydrolysis-condensation cycle.

A comparison of the kinetics of DCF release from xerogels shows a significant effect of morphology on the cumulative release, which, of course, is associated with the characteristics of the samples - porosity, pore size, location of amine groups (on the particle surface or in pores), and, accordingly, the mechanism of the drug binding to xerogel particles. This is the subject of further research.

3. Experimental

3.1 Materials.

Tetraethoxysilane (TEOS,) 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), 1,2 propylene glycol (PGL), sodium diclofenac (DCF) were purchased from Aldrich and used as received.

3.2. Equipment

FTIR spectra were recorded on FTIR Avatar Nicolet spectrometer. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded: on Varian Mercury-, ^1H 300.088, ^{13}C 75.466 MHz, Temp=30.0, solvent D_2O .

SEM images of the powders were obtained using Prisma E SEM (ThermoFisher). X-ray diffraction patterns were recorded by a EMPYREAN, Panalytical Company (45kV, 40 mA) diffractometer using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation.

In vitro drug release was determined by UV spectrophotometry (Cary 100 UV-Vis Spectrophotometer) at wavelength λ_{max} 275 nm. Three samples of 0.03-0.04 g of each powder were placed in Eppendorf tubes and filled with 2 ml of saline (0.9% NaCl) or phosphate buffer solution with pH-6.86 ($\text{Na}^+/\text{K}^+/\text{H}_2\text{PO}_4$). After appropriate time intervals, the liquid was withdrawn for DCF determination, and a fresh portion of the solutions was added into the test tubes. The percentage of released DCF was calculated as an average of 3 measurements, relative to the amount of DCF in the sample.

3.3. Samples preparation

Synthesis of APT-PGL: 3-aminopropyl-tris(2-hydroxypropoxy)silane, $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{Si}$, MM 311.4 .

40g (0.526 mol) PGL is added to 38.8 g (0.176 mol) APTES in a three neck flask equipped with Liebig condenser, the mixture is heated under constant stirring at 110-115 $^{\circ}\text{C}$, and after 30 minutes the formed ethanol starts distilled. After an hour and a half from the beginning of the process, small

particles appear in the flask, and after cooling - the whole mass solidified.

APT-PGL is a slightly moist powder that in air and light transforms into liquid. To understand whether this is a property of the product itself (its physical state) or its hydrolysis occurs due to air moisture, the IR spectra of the initial powder, the powder partially in liquid and completely liquid were taken (after 30 and 60 minutes of staying in air, respectively).

Changes in spectra were revealed only in completely liquid form – an appearance of the absorbance band at 1649 cm^{-1} that can be attributed to adsorbed water (usually in region $1635\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) [20-22]. The powder is stored in a dark tightly closed container in a cool place and is used as is.

Synthesis of APTES-H: To 9.5 g (0.043 mol) of APTES 7 ml (0.39 mol) water is added in a beaker, stirred on a magnetic stirrer, and after 2-3 minutes the pH of the solution measured is 10-11. After 1 hour of stirring, particles appear, after 2 hours from the start of the process, the mixture is heated to $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes. A gel-like mass immediately forms, which broke down upon stirring. After 5 hours, the pH dropped to 8. The entire mass containing gel-like particles in the liquid is left in air to evaporate water, and then the wet mass is dried in a vacuum oven (temperature of $40\text{-}45\text{ }^{\circ}\text{C}$, drying pressures $90\text{-}100\text{ mm Hg}$). The resulting product is a white powder, with melting point above $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, easily soluble in water. Product yield made up 4.46g.

Synthesis of TEOS-H: Samples with TEOS were obtained by aqueous hydrolysis in the presence of a catalyst (water ammonia) without using alcohol (Stöber reaction).

28 ml (26.6 g, 0.13 mol) TEOS is mixed with 22.8 g (1.26) water about 5 minutes under magnetic stirring and then 7.2 ml of 10 % NH_4OH solution is added, the mixture is stirred for 3 hours, and then left for 24 hours at room temperature. After 24 hours - the whole mass transformed into a soft gel, which, when stirred, broke down into small pieces. The sample is dried at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ until reaching constant weight. The resulting product is a white powder with melting point above $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Yield of the powder- 9.0 g.

Synthesis of APT-T-H: 2.8 g (0.0135 mol) APTES is mixed with 10 ml water within 1-2 minutes (pH of the mixture is 12), then 9.8 g TEOS (0.047 mol) and 10 ml water is added. The reaction mixture turned white and after 35 minutes the viscosity increases, small particles form, and after another 15 minutes the whole mass solidified (pH is 10). After leaving the mixture for 24 hours the wet powder is rinsed twice with water, and dried in a vacuum oven ($40\text{-}45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\text{-}100\text{ mm Hg}$). The resulting product is a white powder, with melting point above $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Yield of the powder- 4.02 g.

Synthesis of APT-PGL-T-H: 4.2g (0.0135 mol) APT-PGL is mixed with 10 ml of water (pH of the mixture is 12), then 9.8 g of TEOS (0.047 mol) and 10 ml of water is added. The reaction mixture became cloudy, after 30 minutes the viscosity increased (pH -12), and after 1.5 hours the whole mass

transformed into a soft gel. After leaving the mixture for 24 hours the wet powder is rinsed twice with water, and dried in a vacuum oven (40-45 °C, 90-100 mm Hg). The resulting product is a white powder, with melting point above 300 °C. Yield of the powder- 4.04 g.

This work was supported by Enterprise Incubator Foundation (EIF, <https://www.eif.am>) grant.

TEOS-ի և APTES-ի ՊՐԵԿՈՐՍՈՐՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍԻՆԹԵՏԻՑԻ ՔՍԵՐՈԳԵԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵՏԻՑԻ ՎԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐ

Զ. Մ. ՖԱՐՄԱԶՅԱՆ, Մ. Լ. ԱԹԱԲԵԿՅԱՆ, Է. Հ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ա. Գ. ՇԱՀԽԱԹՈՒՆԻ, Է. Ռ. ԱՌԱԿԵԼՈՎԱ, Ս. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Վ. Օ. ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ

Զուգել մեթոդով ջրային միջավայրում սինթեզվել են քսերոգելներ տետրաէթոքսիսիլանի հետ (TEOS) 3-ամինոպրոպիլտրիէթոքսիսիլանի (APTES) և 3-ամինոպրոպիլ-տրիս(2-հիդրօքսիպրօքսի)սիլանի (APT-PGL) փոխազդեցութեամբ, վերջիններս կատարում են երկակի ֆունկցիա և՛ որպէս համամոնոմեր, և՛ որպէս հիդրոլիզի և համապոլիկոնդէնսացիայի ռեակցիաների կատալիզատորներ: APT-PGL-ը ստացվել է APTES-ի և պրոպիլէն գլիկոլի փոխազդեցութեամբ՝ նրանց 1/3 մոլային հարաբերակցութեամբ: Ուսումնասիրվել են ստացված քսերոգելների հատկությունները դրանք համեմատելով տետրաէթոքսիսիլանի (TEOS) քսերոգելների հետ, որոնք սինթեզվել են հայտնի Stöber-ի մեթոդով, օգտագործելով ամոնիակաջուրը որպէս կատալիզատոր:

Ռենտգենյան ֆազային անալիզը ցույց է տվել սինթեզված քսերոգելներում ամորֆ հալոնների առկայություն, որոնք բնութագրում են նմուշների կարճ հեռահարության տարբեր աստիճաններ: ՍԷՄ-ի տվյալները ցույց են տվել ստացված քսերոգելների մորֆոլոգիայի տարբերությունը:

Դիկտֆենսակ նատրիումը (DCF) նստեցվել է քսերոգելների վրա էթանոլային լուծույթից: Դեղի անջատման կոտակային տոկոսը կախված է քսերոգելների մորֆոլոգիայից:

СИНТЕЗ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПРЕКУРСОРОВ ТЭОС И АПТЭС В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Յ.Մ.ՓԱՐՄԱԶՅԱՆ¹, Մ.Լ.ԱԹԱԲԵԿՅԱՆ¹, Է.Ա.ԱԿՈՍՅԱՆ¹, Ա.Գ.ՇԱԽԱԹՈՒՆԻ¹, Է.Ր.ԱՐԱԿԵԼՈՎԱ², Ս.Լ.ԳՐԻԳՐՅԱՆ², Ս.Գ.ԳՐԻԳՐՅԱՆ¹ և Վ.Օ.ԹՈՓՈՒԶՅԱՆ¹

¹Научно-технологический центр органической и фармацевтического химии НАН РА
Армения, Ереван, 0014, пр. Азатутян, 26

²Национальный политехнический университет Армении
Армения, Ереван, 0009, ул. Теряна 105
E-mail: zoefa2000@yahoo.com

Синтезированы продукты со-поликонденсации (ксерогели) 3-аминопропилтри-этоксисилана (APTES) и 3-аминопропил-трис-(2-гидроксипропокси)силана (APT-PGL) с TEOS золь-гель методом в водной среде, где APTES и APT-PGL являются и со-мономерами, и катализаторами реакций гидролиза и со-конденсации. APT-PGL получали взаимодействием APTES и пропиленгликоля при их мольном соотношении 1 к 3. Исследованы свойства полученных ксерогелей в сравнении с ксерогелями тетраэтоксисилана (TEOS), синтезированными по известному методу Штёбера с использованием аммиачной воды в качестве катализатора. Рентгенофазовый анализ показал наличие в синтезированных ксерогелях аморфных гало, характеризующих

разную степень ближнего порядка в образцах. Данные СЭМ также показали различие в морфологии образцов.

Диклофенак натрия (DCF) осаждали на ксерогели из этанольного раствора. Кинетика десорбции и кумулятивный процент выхода препарата зависят от морфологии ксерогелей.

REFERENCES

- [1] *Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M.*- Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, v. 45(20), p.p. 3216 – 3251.
- [2] *Simovic S., Ghouchi-Eskandar N., Moom Sinn A., Losic D., Prestidge C.* - Silica Materials in Drug Delivery Applications // *Curr.ent Drug Discov. Technol.*, 2011, 8, 250-268
- [3] *Mamaeva, V., Sahlgren C., Lindén M.* - Mesoporous silica nanoparticles in medicine—Recent advances // *Adv. Drug Delivery Rev.*, 2013, v. 65(5), p.p. 689-702.
- [4] *Şen Karaman D., Kettiger H.* Silica-based nanoparticles as drug delivery systems, in book *Inorganic Frameworks as Smart Nanomedicines/* editor A.M. Grumezescu, Elsevier, 2018, p.p. 1–40.
- [5] *Li T., Geng T., Md A., Banerjee P., Wang B.*- Novel scheme for rapid synthesis of hollow mesoporous silica nanoparticles (HMSNs) and their application as an efficient delivery carrier for oral bioavailability improvement of poorly water-soluble BCS type II drugs // *Colloids Surf. B*, 2019, v.176 p.p.185-193.
- [6] *Stöber W., Fink A., Bohn E.* - Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. of Colloid Interface Sci.*, 1968, v.26(1), p.p. 62–69.
- [7] *Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Schlenker J. L.* - A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, v. 114(27), p.p. 10834–10843.
- [8] *Zhao D.* - Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores // *Science*, 1998, v.279(5350), p.p. 548–552.
- [9] *Qian K. K., Bogner R. H.* - Application of mesoporous silicon dioxide and silicate in oral amorphous drug delivery systems // *J.Pharm. Sci.*, 2012, v.101(2), p.p. 444–463.
- [10] *Maleki A., Kettiger H., Schoubben A., Rosenholm J. M., Ambrogi V., Hamidi M.* - Mesoporous silica materials: From physico-chemical properties to enhanced dissolution of poorly water-soluble drugs // *J.Control.Release*, 2017, v.262, p.p. 329–347.
- [11] *Dadej A, Woźniak-Braszak A, Bilski P, Piotrowska-Kempisty H, Józkwiaak M, Geszke-Moritz M, Moritz M, Dadej D, Jelińska A.* - Modification of the release of poorly soluble sulindac with the APTES-modified SBA-15 mesoporous silica // *Pharmaceutics*, 2021 Oct 15; 13(10): p.p. 1693.
- [12] *Szegedi A., Popova M., Goshev I., Klébert S., Mihály J.* - Controlled drug release on amine functionalized spherical MCM-41 // *J.Solid State Chem.*, 2012, v.194, p.p.257–263.
- [13] *Van Blaaderen A., Vrij A.* - Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres // *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, v.156(1), p.p.1–18.
- [14] *Raphael M. Ottenbrite and Jason S. Wall.* - Self-catalyzed synthesis of organo-silica nanoparticles // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, v.83(12), p.p.3214–15.
- [15] *Chen S., Hayakawa S., Shirosaki Y., Fuji, E., Kawabata K., Tsuru K., Osaka, A.* - Sol-gel synthesis and microstructure analysis of amino-modified hybrid silica nanoparticles from aminopropyltriethoxysilane and tetraethoxysilane // *J. Am.Ceram. Soc.*, 2009, v.92(9), p.p. 2074–2082.
- [16] *Ishida H., Chiang C., Koenig J.L.* - The structure of aminofunctional silane coupling agents: 1. γ -Aminopropyltriethoxysilane and its analogues // *Polymer*, 1982, v.23(2), p.p.251–257.

**EFFECT OF HYDROPHILIZING ADDITIVES ON THE DESORPTION OF
FURAZOLIDONE AND DICLOFENAC FROM SILICONE-BASED
COMPOSITES**

M.L. ATABEKYAN

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: atmari@yandex.ru

Received 17.10.2022

The silicone composites, both bulk samples and films, were synthesized from hydroxyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS-OH) and four-functional cross-linker tetraethoxysilane (TEOS) as carriers of two different drugs Furazolidone and Diclofenac sodium. To provide hydrophilic domains in the silicone elastomers, polyethylene glycol (PEG 200) and glycerol were used as hydrophilizing components. The effect of drugs' chemical structures and type of hydrophilizing components on film-forming (crosslinking-curing) duration, kinetics of drug release in vitro experiments and the composites morphology were studied. The properties of the composite films depend on both the drug's chemical structure and the type of hydrophilizing component. Both factors influence the distribution of the drugs in the composition and its morphology, which are ultimately responsible for the kinetics of the drug release and its amount.

Key words: silicone films, composite, Furazolidone, Diclofenac, PEG 200, glycerol

Fig. 4, tabl. 2, ref. 12.

1.Introduction

From the 1970s to nowadays transdermal drug delivery systems (TDDS, patches) are widely used in medicine. These systems are more comfortable for patients as compared with oral drug delivery and hypodermic injections allowing to avoid the irritation of the patient's gastrointestinal tract environment, providing prolonged drug penetration (for 1-7 days) through the skin [1].

It should be noted that not all drugs can be used in TDDS, it depends on the permeability of the drug through the outermost layer of the epidermis (*stratum corneum*, SC) which is due to many factors, for example, the drug molecular weight (>500 Da), its solubility in water and oil (octanol-water partition coefficient, $\log P_{o/w}$), etc. [2].

From point of view of drugs distribution into the patches, the main types of transdermal patches are single-layer drug-in-adhesive, reservoir and matrix [3]. The structure of these patches is based on different polymers, which play an important role in sustaining, controlling, and targeting drug deliveries, providing mechanical strength to the formulations as well. In addition, different blends of hydrophilic and hydrophobic polymers were employed for achieving the controlled drug release behavior. Such polymers are silicones, acrylate ester/vinyl pyrrolidone copolymers, hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC), HPMC/ Chitosan, HPMC/ PVP/ CP, lactic-co-glycolic acid (PLGA) etc [4].

Silicones or polydimethylsiloxane (PDMS) have a number of features: high oxygen permeability, biocompatibility, non-toxicity, and flexibility at low temperatures [5]. Silicon films or coatings, doped with different active substances, are extensively being applied as protective coatings on the surface of biomedical implants [6-8], in drug delivery systems due to self-adhering properties (adhesives). For this purpose, the crosslinked elastomers (networks) have been used, which are synthesized from industrially produced linear polymers, in particular, polydimethylsiloxane with terminal hydroxyl groups (PDMSOH), four-functional crosslinking agent – tetraethoxysilane (TEOS) and catalysts [9].

It is known that polysiloxanes are inherently hydrophobic; accordingly, elastomeric networks are also hydrophobic. Therefore, in order to introduce lipophilic or hydrophilic drugs into such networks, it is necessary to hydrophilize them with low and high molecular glycols (glycerol, polyethylene glycol, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, etc.).

Despite the big amount of research works performed, only a few drugs are still used in TDDS (approximately 17 drug molecules). These include Nitroglycerin (Nitro-Patch), Hormone (CombiPatch), Diclofenac (Flector Patch, Voltarol Gel Patch), Nicotine containing patches, which are approved by the US Food and Drug Administration (FDA). One of the features of the use of patches is the duration of their effect on the skin. The exposure time of known patches is 1-7 days, providing prolonged action of the drug.

The aim of our research work is as follows: a) to synthesize silicone composites based on hydroxyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS-OH), as carriers of two different drugs Furazolidone and Diclofenac sodium salt, which have different chemical structures, physiological effects, and different $\log P_{o/w}$; b) to study the effect of drugs' chemical structures and

type of hydrophilizing component on film-forming (crosslinking-curing) duration, kinetics of drug release *in vitro* experiments and percentage of swelling.

Furazolidon (Frz) antimicrobial drug, commonly used via oral administration, as a tablet, as a suspension, it also can be used as a spray, creams for external use for infected wounds and burns, as well as an antimicrobial agent for surgical sutures [10]. To our knowledge, furazolidon-containing patches or films are unknown so far.

Diclofenac sodium salt (Dcf) NSAID possesses anti-inflammatory, analgesic, and antipyretic properties through inhibition of COX isoenzymes and blockade of prostaglandin synthesis [11]. Diclofenac-containing patches are already available (for example, Voltarol 140 mg Medicated Plaster), but they have a complex composition containing two different types of polymers, butylated methacrylate copolymer and acrylate vinyl acetate copolymers, as well as several additives imparting the drug-containing layer, adhesive and membrane properties of the patch.

For the first time, we have synthesized and studied Furazolidone-containing (Frz) films, which are expected to be used for the treatment of external wounds. Also, patches with Diclofenac (Dcf) have been synthesized, which have a simpler composition as compared with the known ones.

2.Results and discussions

The elastomers films as crosslinked networks are synthesized from PDMSOH and TEOS, aminopropyl terminated polydimethylsiloxane (PDMSNH₂) is used as catalyst. In Fig.1 the reaction of synthesis and the formed network is schematically illustrated.

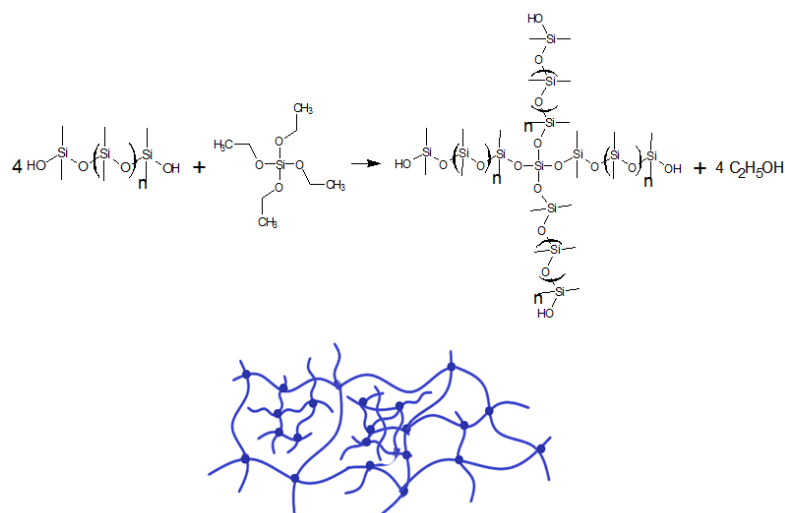


Fig. 1: Silicone elastomer formation:

A - reaction of synthesis (starting point); B - the formed network.

Recently we have found that crosslinking processes occur in different ways depending on sample volume: bulk or film forms. That is why we compare the kinetics of drugs release both from bulk and film samples.

Drugs chemical structures did not affect on cross-linking time of the matrixes (Frz -0, Dcf-0) - the matrices with both drugs were cross-linked and cured within 3-4 days. However, the percent of drugs release is slightly higher for Dcf (after 168 hours from matrix desorbed 15% Dcf and 3% Frz (Fig. 2a). At this, the percent of matrix swelling is higher in the case of Dcf, which may be a reason for the 15% drug release. The sample with Frz practically does not swell (Fig.2b).

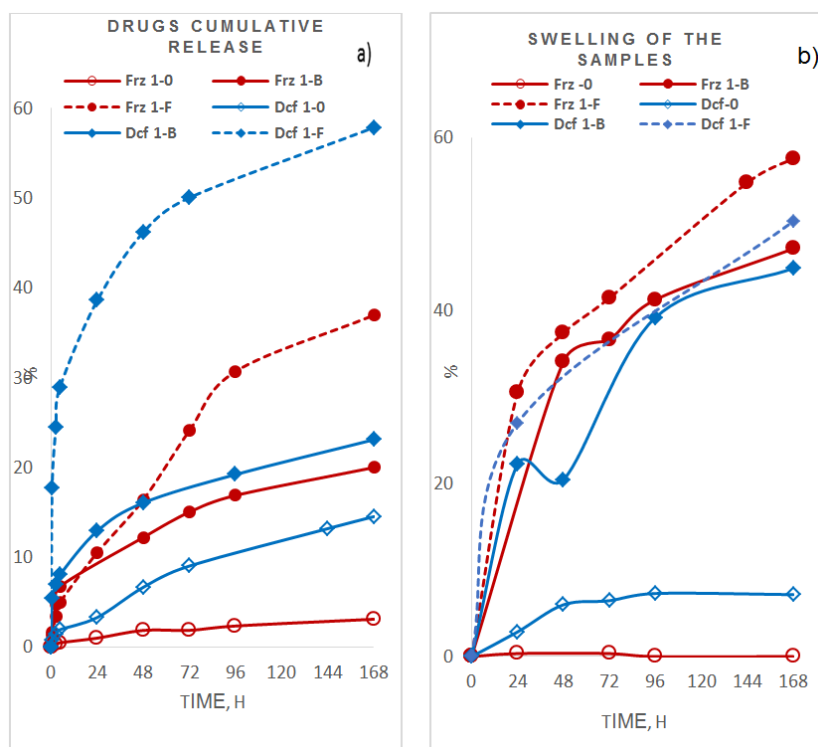


Fig. 2. a). Desorption kinetics of Frz and Dcf from matrixes (Frz-0, Dcf-0), bulk forms (Frz 1-B, Dcf 1-B) and films (Frz 1-F, Dcf 1-F);
b). Percent of swelling Frz and Dcf containing matrixes (Frz-0, Dcf-0), bulk forms (Frz 1-B, Dcf 1-B) and films (Frz 1-F, Dcf 1-F).

For hydrophilization of the hydrophobic silicone matrices polyethylen glycol PEG 200 and glycerol were used in content of 11 and 23%, respectively. Their effect on the drugs release was examined. In Fig. 2 the kinetic curves for Dcf and Frz release from bulk samples and films containing PEG 200 are

provided. The presence of PEG 200 increases drugs release from both the bulk sample and the films, and this increase is more significant in case of film with Dcf. The percentage of swelling also increases for all samples with PEG, but almost to the same extent, regardless of the form of the samples and the drug. Judging by these data, the increase in drug release due to the presence of PEG is associated with the specific distribution of drugs in the composite, and not with an increase in the degree of swelling.

Based on the obtained results we synthesized new samples (films) in which the amount of PEG is 37%: film with Dcf was not cured, with Frz cured within 2 hours. The release of Frz from the sample after 168 hours is 57%.

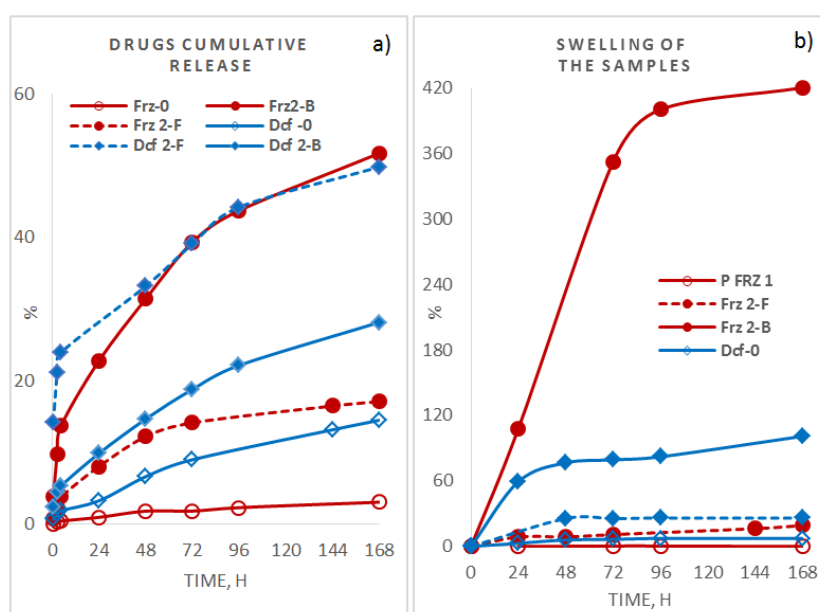


Fig.3. a).Desorption kinetics of Frz and Dcf from matrixes (Frz-0, Dcf-0), bulk forms (Frz 2-B, Dcf 2-B) and films (Frz 2-F, Dcf 2-F). b).Swelling of Frz and Dcf containing matrixes (Frz-0, Dcf-0), bulk forms (Frz 2-B, Dcf 2-B) and films (Frz 2-F, Dcf 2-F).

The presence of glycerol (23%) also provides an increase in the drugs release from both the bulk sample and the films (Fig.3a), but contrary to PEG 200, the release of Frz is sharply increased from bulk samples, but coincides with release Dcf from film, and the release of Frz from the film increases only slightly. The percentage of swelling is also sharply increased for bulk samples of Frz 2-B, Dcf 2-B (Fig.3b).

In Table 1 summarizes cross-linking time, percentage of drug release, and percentage of swelling in 168 hours.

Table 1

Cross-linking time, percentage of drug release and percentage of swelling in 168 hours.

<i>PEG</i>	<i>Dcf</i>		<i>Frz</i>	
	<i>Bulk</i>	<i>Film</i>	<i>Bulk</i>	<i>Film</i>
<i>Cross-linking and curing duration</i>	1 day	10 min	3 days	1 day
<i>Drug release, %</i>	23	58	20	37
<i>Swelling, %</i>	45	55	45	60
<i>Glycerol</i>				
<i>Cross-linking and curing duration</i>	4 days	4 days	2 days	1 day
<i>Drug release, %</i>	28	50	50	17
<i>Swelling, %</i>	50	23	360	23

Thus, an introduction of PEG into the matrices provides an increase in both drugs' release as compared to the matrices; for both drugs, the release from the film is higher than from the bulk samples (but $Dcf > Frz$), with the same swelling values.

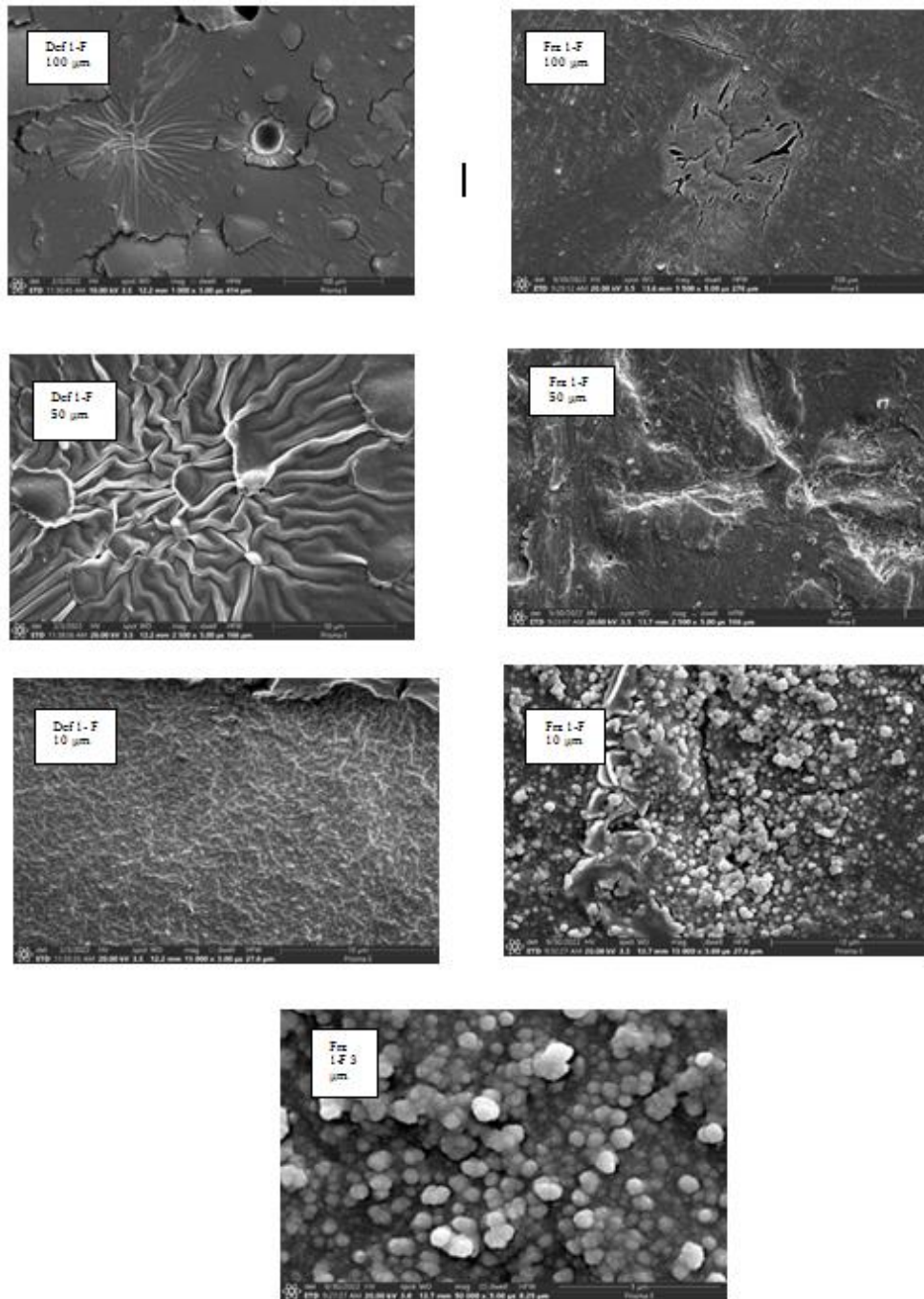
An introduction of glycerol into the matrixes also provides in general an increase in both drugs' release as compared to the matrices. However, contrary to PEG, in this case for both drugs, their release from the film and the bulk forms is different: Dcf release from the film is 2 times higher than from the bulk sample, although the swelling of the film is 2 times less. Frz release from the bulk sample is 3 times higher than from film, with very high swelling values.

Our studies have shown that glycerol in the composites under study is in a “free” state (TG-MS data, not published). As for PEG – it can participate in the formation of a polymer network like PDMSOH due to the end hydroxyl groups [12]. Therefore, these two hydrophilizing components can form composites distinguished by their morphology.

In order to understand whether the difference in the amount of drugs desorption and swelling is caused by the morphology of the synthesized films, we have carried out SEM studies of the samples Frz 1-F and Dcf 1-F. Different morphology may be caused by different distributions of drugs in the components of the composites.

SEM images showed a different distribution of films morphology (Fig. 4).

Fig.4



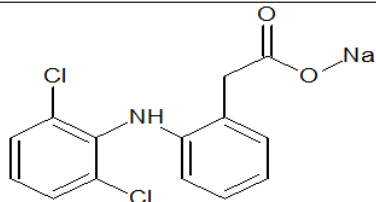
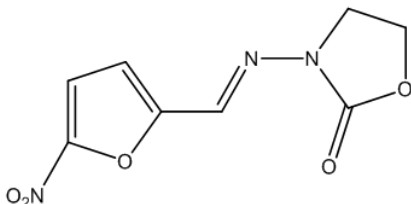
In case of the Dcf 1-F film inhomogeneities in the form of circles of 5-30 micron size and structured areas are observed. It is possible that the drug is surrounded by PEG, while the Frz 1-F film Frz is more evenly distributed throughout the composite, creating particles that have sizes 0.1-0.53 *micron*.

3.Experimental

Chemicals. Hydroxy-terminated PDMS (HO-PDMS, 1800-2200cSt, ~36000 g/mol, Gelest), aminopropyl-terminated PDMS (PDMSNH₂, 10-15 cSt, 850-900 g/mol, (Gelest), tetraethoxysilane (TEOS, 99.999% Aldrich), Polyethylene glycol (PEG 200, Aldrich) and glycerol (Aldrich) as hydrophilizing agents, Furazolidone (Aldrich), Diclofenac sodium salt (Aldrich) (table 2) were used as received.

Table 2

The drugs structure

<u>Drug name</u>	<u>Chemical structure</u>	MW	<u>Log P</u> o/w
<u>Diclofenac sodium salt</u>		318.13	4.49
<u>Furazolidone</u>		225.16	-0.05

Samples preparation

The following abbreviations are used to designate samples in the text:

Matrices - cured bulk cylinders with 0.5-0.6 cm height and 2.5 cm in diameter, containing Diclofenac or Furazolidone (Dcf -0, Frz -0).

Composites – a) bulk cylinders containing either PEG-200 (1) or glycerol (2), and drugs (named as Frz1-B, Dcf 1-B, Frz 2-B, Dcf 2-B). b) The films F- were synthesized with the same composition and sequence of composites, only after stirring, the liquid mixture was poured onto the surface of the plastic Petri dishes. The resulting films have diameter of 4.5cm and 0.3-0.5 mm thickness, containing either PEG-200 (1) or glycerol (2), and drugs (named as Frz 1- F, Dcf 1-F, Frz 2 -F, Dcf 2 -F).

Matrices. PDMSOH (1.8g/0.05mmol) was mixed with a cross-linker (TEOS 0.07g/0.34 mmol) and catalyst (aminopropyl terminated PDMSNH₂ 0.07g/0.078 mmol) [5,9] mixed for 1-2 minutes, and drugs were added (Dcf.0.06g/0.188 mmol or Frz.0.06g/0.267 mmol) to the mixture, stirred for 8-

10 minutes, and the matrices were allowed to cure at room temperature.

Composites. Polyethylene glycol 200 (0.25g/6.5mmol) or glycerol (0.6g) were mixed with (1.8 g/ 0.05 mmol) PDMSOH. After 1 min of stirring, an emulsion-like substance was obtained, which was mixed then with cross-linker (0.07g/0.34 mmol), catalyst (0.07g/0.078 mmol) and drug (Dcf.0.06 g/ 0.188 mmol) or (Frz.0.06 g/ 0.267 mmol) in the same subsequence as mentioned above. After stirring for 8-10 minutes, the composites were allowed to cure at room temperature (Table 1).

UV spectroscopy. The calibration curve of Furazolidone, Diclofenac sodium salt plotted using a 0.9 % NaCl solution. The drugs were analyzed spectrophotometrically (Cary 100 UV-Vis Spectrophotometer) and the curves were found to be linear in the range of 5-1.25 mg/ 100 ml and the regression coefficients were found to be 1.71 at 260 nm in case of Furazolidone, 1.54 at 275 nm in case of Diclofenac.

In vitro drugs release was determined by UV spectrophotometry. Three samples of 0.03-0.04 g of the bulk or films samples were placed in Eppendorf tubes and filled with 2 ml of saline (0.9 % NaCl). After a specific time, the liquid was taken away and the drugs desorption was determined. The fresh portion of 0.9 % NaCl solution was added into the test tubes. The percentage of released drugs was calculated as an average of 3 measurements, relative to the amount of DCF in the sample. During the entire time of the drugs release tests, the samples were kept in a thermostat at 37-38 °C.

Measurements of the amount of desorbed glycerol from composites under study were performed according to GOST 7482-96 and are in the range of 2-4 %.

Swelling. The swelling of the samples was measured in following way - three small pieces (0.7-0.1 g) of each composite were weighed, 5 ml 0.9 % NaCl was added in each sample at a temperature of 37 °C. After 24 hours, the samples were taken away, dried with paper, and weighed. Then the new portion of the fresh solution was added. The swelling was determined by the equation given below:

$$\text{swelling ratio} = \frac{W-W_0}{W_0} * 100\%$$

Where W_0 and W are the weights of silicon elastomer before and after swelling, respectively.

SEM images of the powders were obtained using Prisma E SEM (ThermoFisher) (in the Institute of Chemical Physics after A.B. Nalbandyan NAS RA):

Conclusions

The properties of composite films based on PDMSOH and TEOS depend on both the drug's chemical structure and the type of hydrophilizing

component. Both factors influence the distribution of drugs in the components of the composites and form different morphologies, which are ultimately responsible for the kinetics of the drug release and its amount.

Depending on the chemical structure of the drug, it is possible to choose the hydrophilizing agent that will ensure a short cross-linking-curing duration and controlled release of the drug desorption. But in order to achieve all this, it is necessary to carry out more extensive studies, collect statistical data, and to find out which parameters of the drugs are responsible for producing the above-mentioned results.

**ՀԻՊՈՑԻԼԱՑՆՈՂ ԿՈՄՊՈՆԵՆՏՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԻԼԻԿՈՆԱՑԻՆ ՀԻՄՔՈՎ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻՑ ՖՈՒՐԱԶՈԼԻԴՈՆԻ ԵՎ
ԴԵԿԼՈՖԵՆԱԿԻ ԱՐՏԱԶՆԱՏՄԱՆ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Մ.Լ. ԱՌԱՐԵԿՅԱՆ

Հիդրօքսիլ ծայրային խմբով պոլիդիմեթիլսիլօքսանների և քառֆունկցիոնալ կարող ազենտ տետրաէթօքսիսիլանի հիման վրա սինթեզվել են սիլիկոնային կոմպոզիտներ (մեծ կտորներ և թաղանթներ)՝ որպես երկու տարբեր դեղերի՝ ֆուրազոլիդոնի և դեկլոֆենակի կրիչներ։ Սիլիկոնային էլաստոմերներում հիդրոֆիլ դոմենների առաջացումն ապահովելու համար որպես հիդրոֆիլացնող կոմպոնենտներ օգտագործվել են գլիցերին և պրոպիլեն գլիկոլ200։ In vitro էքսպերիմենտներով ուսումնասիրվել է դեղերի քիմիական կառուցվածքի և հիդրոֆիլացնող կոմպոնենտների ազդեցությունը թաղանթների առաջացման (կարման) ժամանակի և կոմպոզիտների մորֆոլոգիայի վրա։

Կոմպոզիտային թաղանթների հատկությունները կախված են և՛ դեղի քիմիական կառուցվածքից, և՛ հիդրոֆիլացնող ազենտի բնույթից։ Այս երկու գործոններն էլ ազդում են կոմպոզիտների բաղադրիչներում դեղերի բաշխման վրա և ձևավորում են տարբեր մորֆոլոգիաներ, որոնք, ի վերջո, պատասխանատու են դեղամիջոցի թողարկման կինետիկայի և քանակի համար։

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОФИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ДЕСОРБЦИЮ
ДИКЛОФЕНАКА И ФУРАЗОЛИДОНА ИЗ КОМПОЗИТОВ НА
СИЛИКОНОВОЙ ОСНОВЕ**

М.Л. АТАБЕКЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтический химии
НАН Республики Армения,
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, Ереван 0014, пр. Азатутян, 26
E-mail: atmari@yandex.ru

Синтезированы силиконовые композиты (в виде объемных образцов и пленок) на основе полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами и тетраэтоксисилана, содержащие два разных лекарства (фуразолидон или диклофенак), а также полиэтиленгликоль или глицерин в качестве гидрофилизирующих компо-

нентов (ГК). Исследовано влияние лекарства и типа ГК на время образования сшитых образцов, их морфологию, и кинетику выделения лекарства в экспериментах *in vitro*. Показано, что свойства композитных пленок зависят как от химической структуры лекарства, так и от типа ГК. Оба фактора влияют на распределение лекарства в компонентах композита и формируют различную морфологию, которая определяет количество и кинетику выделения лекарства.

REFERENCES

- [1] Wang M., Marepally S.K., Vemula P.K., & Xu C. - Inorganic Nanoparticles for Transdermal Drug Delivery and Topical Application // *Nanoscience in Dermatology*, 2016, p.p. 57–72.
- [2] Yi-Qun Yu, Xue Yang, Xiao-Fang Wu and Yi -Bin Fan - Enhancing permeation of drug molecules across the skin via delivery in nanocarriers:Novel strategies for effective transdermal applications // *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 2021. DOI:10.3389/fbioe.2021.646554 .
- [3] Othman A. Al Hanbali, H.M.Shoaib Khan, M. Sarfraz, M. Arafat Sh.Ijaz and A. Hameed - Transdermal patches:Design and current approaches to painless drug delivery// *197Acta Pharm.*, 2019, v. 69, p.p.197–215.
- [4] Latif M.S et al. Formulation of Polymers-Based Methotrexate Patches and Investigation of the Effect of Various Penetration Enhancers: In Vitro, Ex Vivo and In Vivo Characterization // *Polymers.*, 2022, v. 14, p.p. 2211.
- [5] Rajendra V., Chen Y., & Brook M. A. Structured hydrophilic domains on silicone elastomers. // *Polym. Chem.*, 2010, v. 1(3), p.p. 312-320.
- [6] Eduok U., Faye. O., Szpunar, J. - Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // *Prog. Org. Coat.*, 2017, v.111, p.p. 124-163.
- [7] Siepmann F., Siepmann J., Walther M., MacRae R.J., Bodmeier R. - Polymer blends for controlled release coatings // *J. Control. Release*, 2008, v.125(1), p.p. 1-15.
- [8] Flassbeck D., Pfeleiderer B., Klemens P., Heumann K.G., Eltze E., Hirner A.V. - Determination of siloxanes, silicon, and platinum in tissues of women with silicone gel-filled implants // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, v. 375(3), pp.356-62
- [9] Mark J.E., and. Sullivan J.L. - Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains // *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66(3), p.p. 1006-1011.
- [10] Beliatskaya A.V., Kashlikova I.M., Elagina A.O., Krasnyuk I.I. (jr.), Krasnyuk I.I., Stepanova O.I. - Nitrofurans for External Use (Review)// *Drug development and registration.*, 2019, v.8(2), p.p. 38-47.
- [11] Small R.E. Diclofenac sodium // *Clin. Pharm.* 1989, v.8(8), p.p. 545–558.
- [12] Soulas D.N., Sanopoulou M., Papadokostaki K.G. Hydrophilic modification of silicone elastomer films: thermal, mechanical and theophylline permeability properties// *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.*, 2013, v. 33(4), p.p. 2122-30.

**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 75, № 3-4, 2022 Chemical Journal of Armenia

**Российско-Армянская конференция
«Химия в Армении»**

С 24 по 28 октября с. г. в Ереване состоялась Российско-Армянская конференция по химии, приуроченная к 15-летию образования Научно-технологического центра Органической и фармацевтической химии НАН РА. В конференции приняли участие ряд известных ученых Москвы, а также молодые и некоторые из ведущих химиков Армении. Инициатором подобного формата встречи был академик Российской академии наук Анаников В.П., имеющий тесные научные связи с учеными Армении. Отрадно, что в работе конференции, которая изначально планировалась как научный семинар, приняли активное участие, как в качестве докладчиков, так и слушателей многие молодые ученые академических институтов, а также студенты и аспиранты некоторых ВУЗ-ов г. Еревана.

Торжественное открытие конференции состоялось в зале заседаний Президиума НАН РА, при участии химической общественности, на котором выступили президент НАН РА акад. Сагян А.С. и акад. РАН Анаников В.П., отметившие важность укрепления научных связей ученых Армении и России, включая представление совместных научных проектов, взаимные посещения с целью проведения научных исследований, а также организацию подобных форумов и других мероприятий. На открытии были представлены пленарные доклады чл.-корр. РАН, проф. Терентьева А. О. (ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского) и чл.-корр. НАН РА, проф. Данагуляна Г. Г. (НТЦ ОФХ НАН РА, РАУ). В докладе проф. Терентьев А. О. «Органические пероксиды: методы получения и практическое применение» были представлены результаты научных исследований и их практического применения в сельском хозяйстве, посвященные различным органическим пероксидам. Особый интерес вызвали разработанные автором и его командой новые экологичные методы синтеза различных типов пероксидов, с использованием пероксида водорода и карбонильных соединений. Было показано, что природа катализатора играет решающую роль в селективности получения пероксидов.

В докладе проф. Российско-Армянского университета Г. Данагуляна «Нетривиальный синтез биологически активных систем – тривиальным взаимодействием нуклеофилов с азинами» были представлены методы синтеза различных азот-содержащих биогенных и биоактивных веществ нетрадиционными методами нуклеофильных рециклизаций производных пиримидина, протекающие под действием О-, С- и N-нуклеофилов, включая реакции с аминами, гидразинами, гидразидами, 1, 2- и 1, 3-динуклеофилами. Были представлены также свежие, пока неопубликованные результаты изотопного обмена атомов водорода в моно- и аннелированных диазинах.

Особенность данной конференции состояла в вовлечении в ее организацию различных научных и учебных учреждений. В частности, второе заседание конференции, посвященное физико-химическим основам новых технологий, проводилось в Институте химической физики НАН РА, где было представлено 5 докладов как гостей, так и армянских ученых. В большом докладе проф. Третьякова Е. В. (ИОХ РАН) «Молекулярный дизайн магнетиков и элементов спинтроники» были показаны новые возможности, которые открывает использование свободных радикалов в химии, биологии, медицине, материаловедении. Доклад продемонстрировал ключевую роль стабильных органических радикалов в дизайне магнитно-активных систем разнообразного функционального назначения: термически стабильных би- и трирадикалов с топологией триметиленметана, стабильных спин-меченых графеновых наноразмерных структур, а также металл-нитроксильных систем, способных в широком диапазоне температур претерпевать как фазовые, так и магнитно-фазовые переходы.

Доклад молодого ученого Полинского М.В. из ИОХ РАН был посвящен практике применения новых методов вычислительной химии для решения актуальных задач, стоящих перед химиками-практиками. В частности, комбинирования DFT, DLPNO-CCSD(T), DFTB и машинного обучения в исследовании структуры и реакционной способности материалов. Комбинирование квантово-химического моделирования на разных уровнях теории, борн-оппенгеймеровской молекулярной динамики (BOMD) и установление количественных корреляций структура-свойство (QSPR) в металлоорганических реакциях позволило автору в текущих проектах построить модели, дающие расширенное понимание строения химических систем и их реакционной способности.

В ИХФ НАН РА были представлены также доклады сотрудников института химической физики НАН РА. В частности, доклад Киракосян А. В., в соавторстве с Назаретян Х. Т., Айдинян С. В. касался формирования высокоэнтропийных сплавов FeNiAlCo и FeNiAlCoCr при высоких скоростях нагрева. Доклад Мнацаканяна Р. А. был посвящен применению микроволновой радиации в химии твердого тела, а также в

катализе. А коллективная работа, выполненная под руководством проф. Долуханян С. К. была посвящена синтезу МАХ фаз в гидридном цикле на основе Ti-Al-C из смесей карбогидридов титана и порошков алюминия. Отметим, что данный метод синтеза тугоплавких сплавов и интерметаллидов разработан в «Лаборатории высокотемпературного синтеза и технологии неорганических соединений» ИХФ НАН РА в 2007 г.

Во второй день конференция проводилась в Российско-Армянском университете, в зале им. акад. И. Орбели, где при активном участии студентов и сотрудников Института биомедицины и фармации РАУ, а также некоторых других академических институтов г. Еревана, было сделано 18 докладов на двух научных сессиях, посвященных, соответственно, современным цифровым технологиям в биологии, медицине и химии, а также химии гетероциклических соединений и дизайну лекарственных препаратов. Сессию открыл акад. РАН Анаников В.П., выступивший с пленарным докладом «Искусственный интеллект в химии и биологии». Известный ученый представил современные тенденции в развитии приложений алгоритмов искусственного интеллекта в решении химических задач в области катализа, анализа экспериментальных данных в химии и биологии, а также ряд других актуальных направлений современной науки. Доклад вызвал большой интерес свежестью подхода к новым тенденциям развития науки на стыке различных областей знаний.

На утренней сессии была представлена серия докладов молодых ученых, аспирантов и студентов РАУ, выполненная под руководством преподавателя РАУ к.б.н. Унаняна Л. С. и посвященная QSAR и поиску новых биоактивных соединений *in silico* на примере различных классов органических, прежде всего гетероциклических соединений, изучению *in vitro* биоактивности веществ, синтезированных в различных институтах НАН РА, а также РФ. Этот блок был обобщен расширенным докладом самого Л. Унаняна. Вызвали интерес также короткие доклады аспиранта Р. Шатворяна о внедрении электронного (E-Health) здравоохранения в Армении, а также Петросян К. Р. из фирмы Acino Pharma «Инновационные технологии в фармации – как путь повышения приверженности пациента к лечению» и Аракеляна Д. С. (ЗАО "Концерн-Энергомаш") «Решения ведущих производителей медицинского и лабораторного оборудования. Взгляд в будущее».

Завершающая сессия второго дня, посвященная химии и биоактивности гетероциклов включала 9 докладов, являющихся симбиозом органического синтеза и изучения биологической активности. Интересными были доклады, выполненные в НТЦ ОФХ НАН РА, в частности, зав. лаб. ИТОХ д.х.н. Арутюняном А.А. «Изыскание химиотерапевтических препаратов на основе азотсодержащих гетероциклов. Классические подходы и

новые тенденции», а также выступления к.х.н. Дашян Ш. Ш., к.х.н. Асратян А.Г. и Галстян М. В.

Третий день конференции был организован в НТЦ Органической и фармацевтической химии НАН, где на двух сессиях – «Органический синтез и актуальные приложения» и «Супрамолекулярная химия и медицинская химия», было представлено 16 докладов. С пленарными докладами выступили зав. кафедрой органической химии МГУ им. М.В. Ломоносова проф. Ненайденко В.Г. и зав. лабораторией ИОХ РАН проф. Вацадзе С. З.

Доклад проф. Ненайденко был посвящен использованию фторсодержащих алкенов и ацетиленов в синтезе различных гетероциклов. Актуальность темы связана с тем, что в настоящее время 25-30% лекарственных препаратов содержат фтор, в то время как прямое введение фтора или фторсодержащих заместителей не всегда селективно и эффективно. Доклад был, несомненно, полезен молодым ученым, как способом подачи материала, так и его содержанием.

В докладе проф. Вацадзе были представлены супрамолекулярные подходы в дизайне противовирусных препаратов. На основании созданной в его лаборатории фармакофорной модели взаимодействия известных ингибиторов и активного сайта протеазы смоделирована группа соединений, которая была затем синтезирована и испытана на активность. Был выполнен молекулярный докинг предложенных молекул с целью поиска структур, способных эффективно встраиваться в активный сайт основной протеазы с помощью нековалентных взаимодействий, а также образующих ковалентную связь с каталитическим аминокислотным остатком.

Из докладов третьего дня следует отметить выступление доцента ЕГУ А. С. Галстяна, о синтезе бициклических 1,2,4-триазолов, а также выполненную в той же лаборатории ЕГУ работу, посвященную S-арилации 1,2,4-триазол-3-тионов в присутствии металлической меди.

Интересное исследование, посвященное изотопным эффектам в ряду ацетилена, которые приводят к наиболее удобным способам включения дейтерия в молекулу, было представлено Астхик Шахатуни. С помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C были изучены различные изотопомеры частично дейтерированного ацетилена и отмечен эффект растворителя на константы спин-спинового взаимодействия. Из работ других молодых ученых третьего дня конференции можно отметить выступления Петросян А. В. (ЕГУ), Акопяна Р. М. (НТЦ ОФХ НАН РА), Товмасын А. С. ("Армбиотехнология" НАН РА).

Всего на конференции был представлен 41 доклад. Отрадно, что во всех учреждениях, где проходили сессии конференции, форум вызвал большой интерес, сопровождался деловыми встречами и обсуждением

перспектив сотрудничества с руководством научных и образовательных учреждений, проходил в практически заполненных залах.

Конференция, организованная при активном участии молодых ученых Научно-технологического центра Органической и фармацевтической химии НАН РА, включала также культурную программу и стала знаковым событием в укреплении научных связей ученых двух стран.

Г. Г. Данагулян

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.

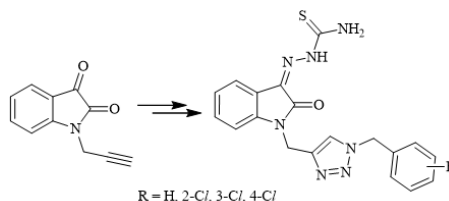
В первых абзацах основного текста кратко обсуждается известная литературная информация по исследуемому вопросу. Далее объясняется сущность работы, четко указываются цель и задачи исследования. Затем следует обсудить и объяснить все полученные в работе важнейшие результаты. Основной текст статьи завершается 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 – Hlg, CH_3 – Me, C_2H_5 – Et, C_3H_7 – Pr(i-Pr), C_4H_9 – Bu (соответственно s-Bu, i-Bu, t-Bu), C_6H_5 – Ph, CH_3CO – Ac, мезил – Ms, тозил – Ts.

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

Экспериментальная часть должна быть написана в настоящем времени (**кипятят, сушат, удаляют** и т. д.). Для впервые описанных соединений приводится полное название по номенклатуре ИЮПАК. В Экспериментальной части при указании массы (размерность – *Italic*) введенных в реакцию реагентов одновременно приводится их молярное количество, например: "... 0.1032 (1.0 ммоль) 2-этилпиридина...". В числах десятичные разряды отделяются **точкой (!)**. В эмпирических брутто-формулах элементы располагаются по системе Chemical Abstracts: C, H и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ионных солей даются через точку (например $C_6H_{12}N_2 \cdot 2HCl$). 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 иголки, т. пл. 78–79 °C (EtOH) (т. пл. 79–80 °C (EtOH) [12])". Аналогично для жидких продуктов – температура кипения, например "бесцветное масло, т. кип. 127–128 °C (10 мм рт. ст.)".

ИК и УФ спектры. В экспериментальной части для ИК и УФ спектров должны быть указаны только характеристические частоты полос и длины волн максимумов поглощения. ИК спектр (тонкий слой), ν , 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 представлять в виде рисунка молекулы с пронумерованными атомами, например C(1), N(3) (по возможности в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний). Полные кристаллографические данные, таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов, температурные факторы депонируются в Кембриджском банке структурных данных (в статье указывается регистрационный номер депонента) или приводятся в файле сопроводительных материалов.

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Գրաֆիկական ռեֆերատներ	225
Ընդհանուր, անօրգանական և ֆիզիկական քիմիա	
Կոստանյան Ա.Կ., Մանուկյան Ա.Գ., Սարգսյան Կ.Ա., Կարախանյան Գ.Ս., Էդիլյան Կ.Ն., Գրիգորյան Տ.Վ., Պողոսյան Մ.Ա. BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ համա- կարգի էվտեկտիկայի հիմքով և Al ₂ O ₃ -ով ստացված կերամիկա ցածր ջերմաստիճանային համատեղ թրծման տեխնոլոգիայի համար	230
Գրիգորյան Ռ.Ռ., Արսենտեվ Ս.Դ., Թավադյան Լ.Ա. Պղնձի, նիկելի և քրոմի օքսիդների հիման վրա կատալիզատորների օգտագործումը ացետոնի անբոց այրման համար	241
Կուսկումազյան Ե.Վ., Գրիգորյան Տ.Վ., Թորոյան Վ.Պ., Կնյազյան Ն.Բ. Ապա- կիացման առանձնահատկությունները և ապակեբյուրեղային նյութե- րի հատկությունները MgO/MgF ₂ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ համակարգում	248
Խորոզյան Ա.Գ., Էլիազյան Գ. Ա. Հայկական, իրանական և ասորական ձեռագրական արվեստի փոխառնչությունները	258
Շաբլովսկի Յ.Օ. Կրիոքիմիական ռեակցիաների տատանողական և ասիմպտոտիկ ռեժիմները	272
Պողոսյան Մ.Ա., Սարգսյան Մ.Ս., Ալեքսանյան Յ.Ա. Բարիումի տիտանատի և BaO-TiO ₂ -B ₂ O ₃ համակարգի ապակու հետ նրա կոմպոզիտների սին- թեզը և հատկությունների ուսումնասիրումը	283
Օրգանական և բիոօրգանական քիմիա	
Մարկոսյան Ա.Ի., Բաղդասարյան Ա.Ս., Այվազյան Ա.Ս., Գաբրիելյան Ս.Յ., Դանոյան Մ.Յ., Առաքելյան Յ.Յ. 5,5-Դիմեթիլ-3-պրոպիլ-2-թիօքսո- 2,3,5,6-տետրահիդրոբենզո[հ]խինազոլին-4(1H)-ոնի սինթեզը, փո- խարկումներն և ստացված միացությունների հակամանրեային հատկությունները	294
Մակիցյան Ա.Տ. Մոլեկուլում երկու 5-(4-հիդրոքսիբենզիլիդեն)-4-իմիդա- զոլինի մնացորդ պարունակող միացությունների սինթեզն և որոշ կենսաբանական հատկություններ	304
Բաղդասարյան Ա.Բ., Գրիգորյան Ա.Մ., Միքայելյան Ա.Ռ. Որպես պոտենցիալ նեյրոմոդուլատորներ ֆունկցիոնալ տեղակալված ցիկլոբութանկար- բոնաթթուների նոր ածանցյալների սինթեզը	315
Պոլիմերների քիմիա	
Ֆարմազյան Չ.Մ., Աթաբեկյան Մ.Լ., Հակոբյան Է.Յ., Շահխաթունի Ա.Գ., Առա- կելովա Է.Ռ., Գրիգորյան Ս.Լ., Գրիգորյան Ս.Գ., Թոփուզյան Վ.Օ. TEOS-ի և APTES-ի պրեկուրսորների հիման վրա սիլիցիումի քսերոգելների սինթեզը որպես կենսաբանորեն ակտիվ նյութերի տրբենտներ	321
Աթաբեկյան Մ.Լ. Հիդրոֆիլացնող կոմպոնենտների ազդեցությունը սիլի- կոնային հիմքով կոմպոզիտներից ֆուրազոլիդոնի և դիկլոֆենակի առտազատման քանակության վրա	333
Գ.Յ. Դանագուլյան Ռուս-Հայկական գիտաժողով «Քիմիան Հայաստա- նում»	344
Կանոններ հեղինակների համար	349

СОДЕРЖАНИЕ

Графические рефераты	225
Общая, неорганическая и физическая химия	
<i>Костанян А.К., Манукян А.Г., Саргсян К.А., Караханян Г.С., Эдилян К.Н., Григорян Т.В., Погосян М.А.</i> Керамика на основе эвтектики системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и Al_2O_3 для применения в технологии низкотемпературной со-обжигаемой керамики	230
<i>Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А.</i> Использование катализаторов на основе оксидов меди, никеля и хрома для беспламенного сжигания ацетона.....	241
<i>Кумкумаджан Е.В., Григорян Т.В., Тороян В.П., Князян Н.Б.</i> -Особенности стеклования и свойства стеклокристаллических материалов в системе $\text{MgO/MgF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	248
<i>Хорозян А.Г., Элиазян Г.А.</i> Корреляция материалов армянских, иранских и ассирийских рукописей	258
<i>Шабловский Я.О.</i> Колебательные и асимптотические режимы криохимических реакций	272
<i>Погосян М.А., Саргсян М.С., Алексанян О.А.</i> Синтез и исследование свойств композитов титаната бария со стеклом системы $\text{BaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$	283
Органическая и биоорганическая химия	
<i>Маркосян А.И., Багдасарян А.С., Айвазян А.С., Габриелян С.А., Дангян М.Ю., Аракелян А.Г.</i> Синтез превращения 5,5-Диметил-3-пропил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она и антибактериальные свойства полученных соединений.....	294
<i>Макичян А.Т.</i> Синтез и некоторые биологические свойства соединений, содержащих в молекуле два остатка 5-(4-гидроксibenзилиден)-4-имидазолонa	304
<i>Багдасарян А.Б., Григорян А.М., Микаелян А.Р.</i> Синтез новых производных функционально замещенных циклобутанкарбоновых кислот как потенциальных нейромодуляторов	315
Химия полимеров	
<i>Фармазян З.М., Атабекян М.Л., Акопян Э.А., Шахатуни А.Г., Аракелова Э.Р., Григорян С.Л., Григорян С.Г., Топузян В.О.</i> Синтез ксерогелей на основе прекурсоров ТЭОС и АПТЭС в качестве сорбентов биологически активных соединений	321
<i>Атабекян М.Л.</i> Влияние гидрофилизирующих добавок на десорбцию диклофенака и фуразолидона из композитов на силиконовой основе.	333
<i>Г.Г. Данагулян</i> Российско-Армянская конференция «Химия в Армении»	344
Правила для авторов	349

CONTENTS

Graphical Abstracts	225
General, Inorganic and Physical Chemistry	
<i>Kostanyan A.K., Manukyan A.G., Sargsyan K. A., Karakhanyan G.S., Edilyan K.N., Grigoryan T.V. and Poghosyan M.A.</i> Ceramics based on eutectic of BaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ system and Al ₂ O ₃ for using in the low temperature co-fired ceramics technology	230
<i>Grigoryan R.R., Arsentev S.D., Tavadyan L.A.</i> Use of catalysts based on copper, nickel and chromium oxides for flameless combustion of acetone	241
<i>Ye.V. Kumkumayyan, T.V. Grigoryan, V.P. Toroyan and N.B. Knyazyan</i> Features of the glass vitrification and properties of glass-crystalline materials in the MgO/MgF ₂ -B ₂ O ₃ -SiO ₂ system	248
<i>Khorozian A.K., Eliazyan G.A.</i> Correlations between Armenian, Iranian and Syriac manuscript art	258
<i>Shablovsky Ya.O.</i> Oscillatory and asymptotic regimes of cryochemical reactions.	272
<i>Pogosyan M.A., Sargsyan M.S. and Aleksanyan O.A.</i> Synthesis and study of the properties of barium titanate composites with glass system BaO-TiO ₂ -B ₂ O ₃	283
Organic and Bioorganic Chemistry	
<i>Markosyan A.I., Baghdasaryan A.S., Ayvazyan A.S., Gabrielyan S.H., Danghyan M.YU. and Arakelyan H. H.</i> Synthesis, transformations of 5,5-dimethyl-3-propyl-2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazoline-4(1H)-one and antibacterial properties of the obtained compounds	294
<i>Makichyan A.T.</i> Synthesis and some biological properties of compounds containing two 5-(4-hydroxybenzylidene)-4-imidazolone residues in the molecule.....	304
<i>Baghdasaryan A.B., Grigoryan A.M., Mikaelyan A.R.</i> Synthesis of new derivatives of functionally substituted cyclobutanecarboxylic acids as potential neuromodulators	315
Polymer Chemistry	
<i>Farmazyan Z.M., Atabekyan M.L., Hakobyan E.H., Shahkhatuni A.G., Arakelova E.R., Grigoryan S.L., Grigoryan S.G. and Topuzyan V.O.</i> Synthesis of silica xerogels based on TEOS and APTES precursors as sorbents for biologically active substances	321
<i>Atabekyan M.L.</i> Effect of hydrophilizing additives on the desorption of furazolidone and diclofenac from silicone-based composites	333
<i>G.G. Danagulyan</i> Russian-Armenian Conference "Chemistry in Armenia"	344
Rules for Authors	349