

ISSN 0515-9628



ՀՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

Հ ԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

LXXIII, 1, 2020

ՆԱՅԱՍԱՆԻ ՆԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

ՆԱՅԱՍԱՆԻ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՆԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL
OF ARMENIA

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
ԳԻՏԱԿԱՆ ՆԱՆԴԵՍ

ՆԱՏՈՐ **73** ТОМ

1

ՆԱՅԱՍԱՆԻ ՆԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ
«ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆ» ՆՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ГИТУТЮН» НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК РА

ԱՅԱՏԱՆԻ ԿԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԸՏ

“Химический журнал Армении” является органом Национальной Академии наук Армении. В нем публикуются результаты теоретических и экспериментальных исследований, проводимых в научно-исследовательских институтах, вузах и лабораториях промышленных предприятий Армении и других республик в области общей, физической, неорганической, аналитической, органической и биоорганической химии, химической физики и химической технологии.

Выходит 4 раза в год.

Редакционная коллегия журнала просит направлять статьи по адресу: Республика Армения, 0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24г, тел: 56-08-31.

Address: Chemical Journal of Armenia
24g, Marshal Baghramyan Ave., 0019, Yerevan, Republic of Armenia
Phone: (374 10) 56-08-31
E-mail: anulyamour@rambler.ru
Website: www.flib.sci.am

Компьютерная верстка Анаит Акопян

E-mail: anulyamour@rambler.ru

Адрес редакции

0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24–г, II этаж, 2 к., тел. 56-08-31

Сдано в набор 17.02.2020. Подписано к печати 17.03.2020.

Бумага фирменная. Набор компьютерный.

Печ. листов 7.5. Тираж 150. Заказ №80.

Издательство Национальной Академии наук Республики Армения
0019, Ереван, пр. Маршала Баграмяна, 24–г.

Цена договорная.

Գլխավոր խմբագիր՝
Գլխավոր խմբագրի խորհրդատու՝
Գլխավոր խմբագրի տեղակալներ՝

Պատասխանատու քարտուղար՝

**Սաղյան Ա.Ս.
Մանթաշյան Ա.Ն.
Խառապրյան Ս.Լ.
Նովակիմյան Մ.Ժ.
Սահակյան Ս.Ս.**

Խ Մ Բ Ա Գ Ր Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Արսենտև Ա.Դ. (պատասխանատու խմբագիր), Դանագուլյան Գ.Ն. (պատասխանատու խմբագիր), Խաչատրյան Ն.Գ., Ղուշիկյան Տ.Վ., Տոնոյան Ա.Ն. (պատասխանատու խմբագիր), Փանոսյան Ն.Ա., Բելով Գ.Պ. (ՌԴ), Գևորգյան Վ.Ն. (ԱՄՆ), Դուրով Վ.Ա. (ՌԴ), Տարությունով Վ.Ա. (ՌԴ), Մալին Վ.Ի. (ՌԴ), Քեհեյան Ե. (Իտալիա):

Главный редактор
Консультант главного редактора
Заместители главного редактора

Ответственный секретарь

**Сагян А.С.
Манташян А.А.
Овакимян М.Ж.
Харатян С.Л.
Саакян С.С.**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Арсентьев С.Д. (ответственный редактор), Данагулян Г.Г. (ответственный редактор), Кочикян Т.В., Паносян Г.А., Тоноян А.О. (ответственный редактор), Хачатрян А.Г., Арутюнов В.С. (Россия), Белов Г.П. (Россия), Геворгян В.Н. (США), Дуров В.А. (Россия), Кегеян Е. (Италия), Малеев В.И. (Россия).

Editor-in-chief
Editor-in-chief Consultant
Deputy Editors

Responsible Secretary

**Saghyan A.S.
Mantashyan A.A.
Kharatyan S.L.
Hovakimyan M.Zh.
Sahakyan S.S.**

EDITORIAL BOARD

Arsentev S.D. (executive editor), Ghochikyan T.V., Danagulyan G.G. (executive editor), Khachatryan H.G., Panosyan H.A., Tonoyan A.H. (executive editor), Belov G.P. (Russia), Gevorgyan V.N. (USA), Durov V.A. (Russia), Harutyunov V.S. (Russia), Keheyan Ye. (Italy), Maleev V.I. (Russia).

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

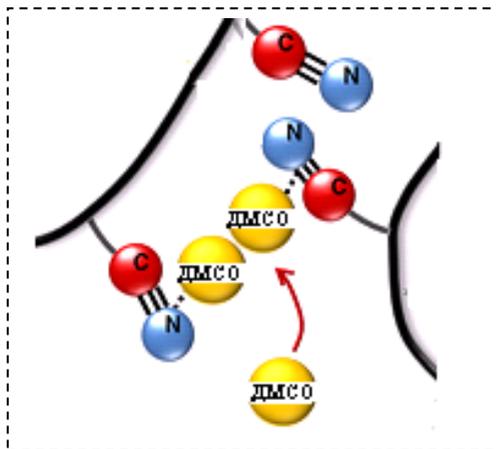
<http://chemjournal.sci.am>

www.flib.sci.am

ГРАФИЧЕСКИЕ РЕФЕРАТЫ

Исследование взаимодействия полиакрилонитрила с диметилсульфоксидом методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии

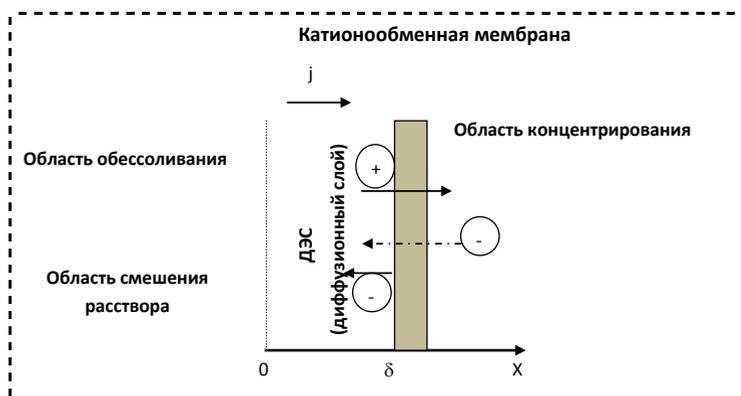
З.Л. Григорян
Ш.А. Маркарян



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 8

О моделировании явлений переноса ионов в системе ионообменных мембран

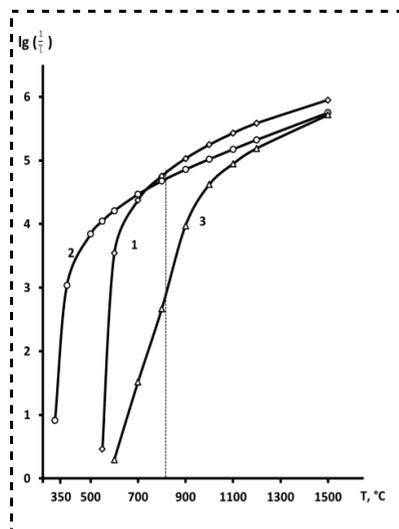
А.В. Габриелян
Р.К. Костанян
Г.Г. Карамян
Г.А. Мартоян



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 15

Кинетический анализ процесса горения водород-кислородных смесей, содержащих добавки SO₂, в широком диапазоне температур

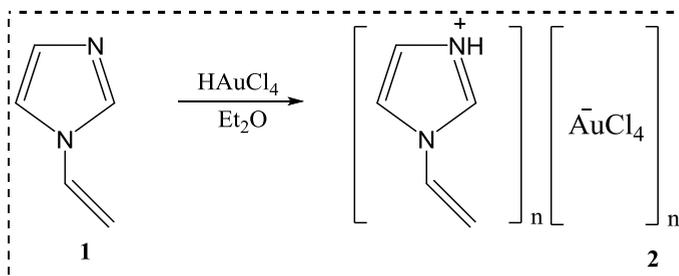
А.А. Манташян
Э.М. Макарян
М.А. Эвинян
А.Г. Акопян



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 25

Study of the complexation of gold (III) with 1-vinylimidazole

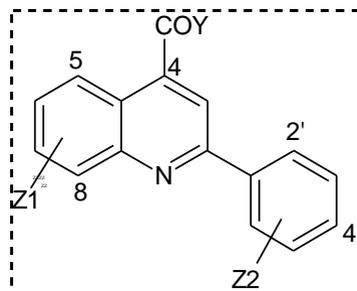
А.Н. Hasratyan
А.Н. Sukoyan
L.A. Bolyan
R.M. Hakobyan
R.A. Tamazyan
A.G. Ayvazyan
G.G. Danagulyan
O.S. Attaryan



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 37

New quinoline carboxylic acid derivatives in the synthesis of biologically active substances (Review)

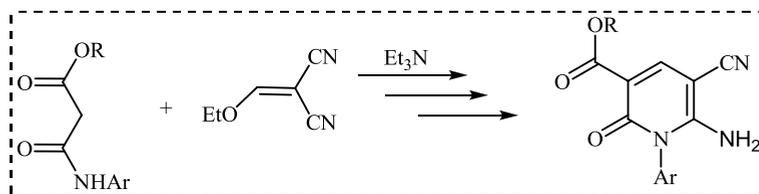
А.У. Isakhanyan
А. А. Harutyunyan
N. S. Harutyunyan



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 44

Синтез алкил 1-арил-6-амино-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилатов

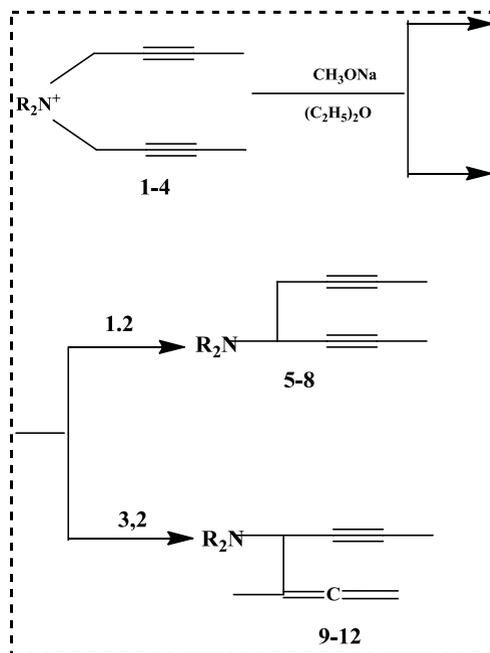
М. С. Саргсян
 К. А. Авагян
 А. А. Саргсян
 А. Э. Бадасян
 А. Х. Хачатрян
 А. Г. Манукян
 А.Г. Айвазян



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 61

Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих две бут-2-инильные группы

А.Х. Гюльназарян
 Г.Т. Саргсян
 М.Н. Аветикян

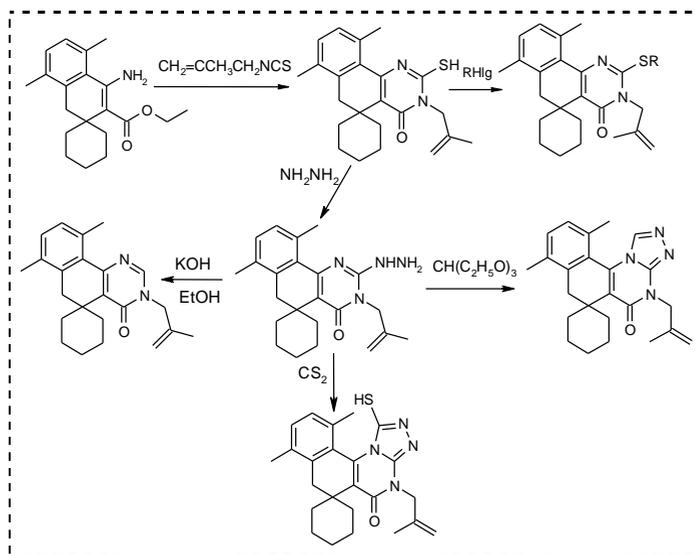


R=CH₃ (1,5,9), C₂H₅ (2,6,10), R₂N=(CH₂)₅N (3,7,11) O(CH₂)₄N (4,8,12)

Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 69

Синтез 2-меркапто-3-метилаллил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6Н)-она и его некоторые превращения

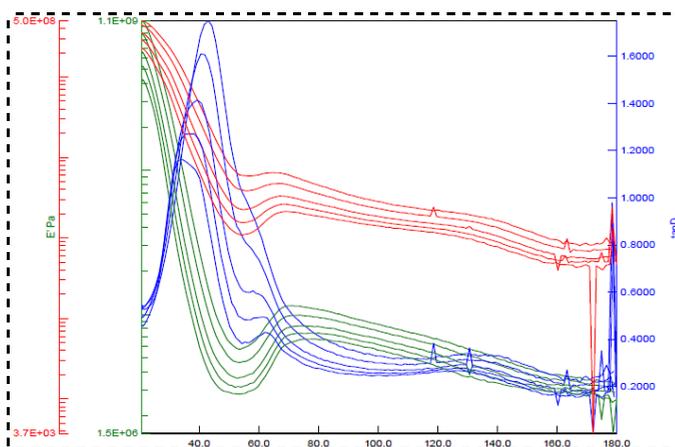
Н.П. Григорян
А.И. Маркосян
А.С. Григорян
Р.Г. Пароникян



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 74

Investigation of the dynamic-mechanical properties of polyacrylamide hydrogels synthesized by frontal polymerization

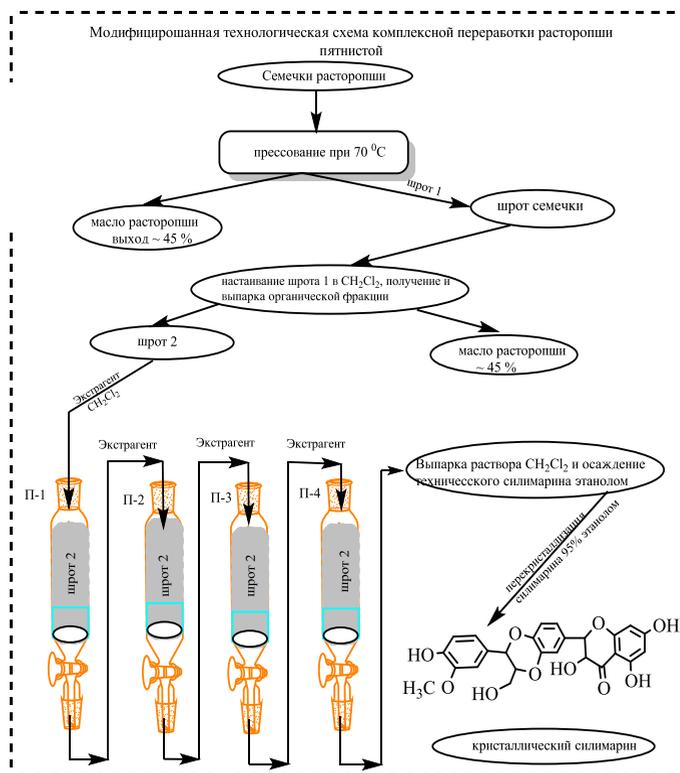
А. Н. Минасян



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 83

Особенности технологий комплексной переработки облепихи крушиновидной (*Hipporhae*), расторопши пятнистой [*Silybum Marianum* (L.) Gaertn)] и миндаля обыкновенного (*Prunus Dulcis*)

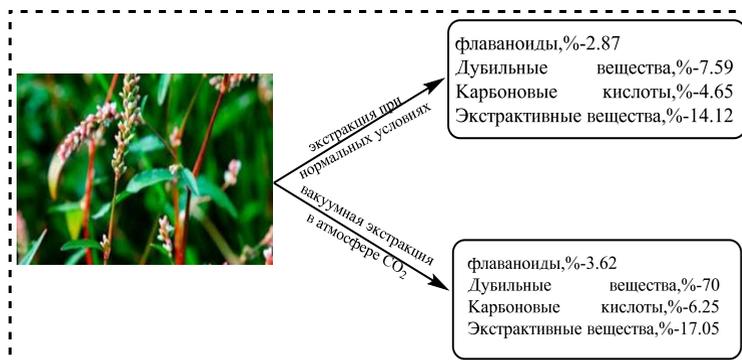
А. С. Дадаян
Л. А. Степанян
А. Р. Петросян
А. С. Погосян
Г. Ц. Овсепян
С. Г. Казарян
С. А. Дадаян



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 89

Сравнительное изучение содержания биологически активных веществ экстрактов горца перечного, произрастающего в Армении

А.Р. Петросян
А.С. Дадаян
Л.А. Степанян
А.С. Погосян
М.О. Израелян
С.А. Дадаян



Хим. ж. Армении, 2020, т. 73, №1, с. 102

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ МЕТОДАМИ
ДТА/ТГ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Յ. Լ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ս. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Երևանский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: shmarkar@ysu.an
Поступило 20 XII 2019

Методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии исследованы межмолекулярные взаимодействия полиакрилонитрила с диметилсульфоксидом. Выбраны разные образцы полиакрилонитрила в виде как порошка, так и пленки. Из данных ТГ следует, что возможной причиной различия термостойкостей исследованных образцов, видимо, является присутствие растворителя. По всей вероятности, молекулы диметилсульфоксида остаются между цепями полиакрилонитрила, образуя короткие мостики в результате диполь-дипольных взаимодействий между $-C\equiv N$ и $>S=O$ группами. Это обстоятельство проявляется также в ИК-спектрах появлением характерных поглощений $S=O$ групп и сдвигами полос $-C\equiv N$ и $S=O$ групп в сторону низких частот.

Рис. 3, библиографических ссылок 37.

Известно, что полиакрилонитрил (ПАН) широко применяется в производстве текстильных волокон [1-5] и в промышленности пластических масс [6-11]. Наличие в молекулах ПАН нитрильной полярной группы ($-C\equiv N$) обуславливает взаимодействие с такими полярными растворителями, какими являются *N,N*-диметилформамид (ДМФ) и диметилсульфоксид (ДМСО) [12]. Влияние растворителей во время процесса обработки ПАН выражается не только в структуре, но и в физических свойствах продуктов [13-32]. Поэтому исследование взаимодействия ПАН с растворителями имеет как фундаментальное, так и практическое значение.

Особый интерес представляет исследование взаимодействия ПАН с сульфоксидными растворами. В частности, это отражается на регулировании процессов гелеобразования и кристаллизации ПАН [16, 26-32]. В

данной работе методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие между молекулами ПАН и ДМСО.

Экспериментальная часть

Материалы. Используются: ДМСО (Aldrich Chemical Co. 99.5%) без дальнейшей очистки, акрилонитрил (АН) – (Aldrich Chemical Co, >99%), этанол (Aldrich Chemical Co, 99.7%) и бидистиллированная вода.

Полимеризация АН. Полимеризация АН была проведена в водном растворе методом радикальной полимеризации с использованием персульфата аммония в качестве инициатора (0.95% от объема АН) с исходом реакции 96-97%. В целях блокировки полимеризации по нитрильным группам использована серная кислота (1% от количества АН). Полимеризацию проводили в процессе перемешивания реагентов при 20-30°C. Полученный полимер выделяли осаждением из реакционной смеси этанолом. Полимер отфильтровали, несколько раз промывали водой и сушили на воздухе при 60°C, затем в вакууме до постоянной массы.

Приготовление образцов ПАН. Для термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализов были приготовлены три вида образцов ПАН.

ПАН-1 – белый порошок, полученный радикальной полимеризацией вышеупомянутым методом без дальнейшей обработки.

ПАН-2 – белый порошок, полученный осаждением из диметилсульфоксидного раствора ПАН. Для приготовления этого образца ПАН растворяли в ДМСО при температуре 60°C, после чего полимер осаждали этанолом, осадок 3 раза промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 60°C, затем в вакууме до постоянной массы.

ПАН-3 – полимерная пленка, для приготовления которой определенное количество полимера, интенсивно перемешивая и нагревая до 60°C, растворяли в ДМСО. Раствор залили в чашку Петри, поставили на ровное место и оставили на несколько дней. Пленку высушили при 60°C на воздухе, а потом в вакуум-эксикаторе.

Методы исследования. Дериватографическое исследование проводили на установке “Derivatograph MOM Q-1500” (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру, что позволило произвести одновременную запись всех параметров процесса и обработку полученных данных. Данный метод анализа позволил одновременно следить как за физико-химическими превращениями, происходящими в образце с поглощением или выделением тепла (ДТА), так и фиксировать изменение массы образца (ТГ) и скорость изменения последней (ДТГ) при повышении температуры с постоянной скоростью. Эксперименты проводили в условиях линейного нагрева исследуемых образцов со скоростью

нагрева $10^{\circ}/\text{мин}$ в потоке азота (чистота 99.97%, скорость потока 120 мл/мин). Дифференциальные, термогравиметрические (ДТГ) и ДТА точки регистрировали через каждую секунду. Определенное количество образцов (100 мг) поместили в тигель объемом 1 мл и нагревали до 300°C с заданной линейной скоростью. В качестве контрольного материала использовали порошок Al_2O_3 . Чтобы остановить реакцию и получить промежуточные и конечные продукты для дальнейших исследований, нагреватель автоматически отключался при заданной температуре, а образец охлаждался потоком инертного газа.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре “FT-IR NEXUS/Nicolet” с применением техники полного внутреннего отражения (ATR, attenuated total reflection) с использованием кристаллов ZnSe: диапазон измерения – $4000\text{-}600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} , число накопления – 32.

Результаты и их обсуждение

ДТА/ТГ исследование. Дериватографическим методом были измерены изменения массы образцов ПАН, полученных различными способами (ПАН-1, ПАН-2, ПАН-3) до 300°C . Дериватографические кривые приведены на рис. 1.

Известно, что ПАН является термостойким и устойчивым полимером и служит основой для получения наиболее прочных углеродных и графитовых волокон, а также эффективных жаростойких фильтров. Начальной стадией термических превращений ПАН, приводящих в конечном итоге к образованию высокомодульных и термостойких волокон, является область температур до 300°C , где протекает реакция внутримолекулярной циклизации [32]. Как показал термогравиметрический анализ, термограмма образца полимера ПАН-1 характеризуется узким экзотермическим максимумом при 267°C , который совпадает с литературными данными [32]. Потеря массы образца ПАН-1 начинается с 200°C , а скорость потери массы достигает максимума при 267°C . В отличие от ПАН-1, ПАН-2 и ПАН-3, полученные осаждением в виде порошка и высушиванием в виде пленки из диметилсульфоксидного раствора ПАН, характеризуются меньшей термостойкостью.

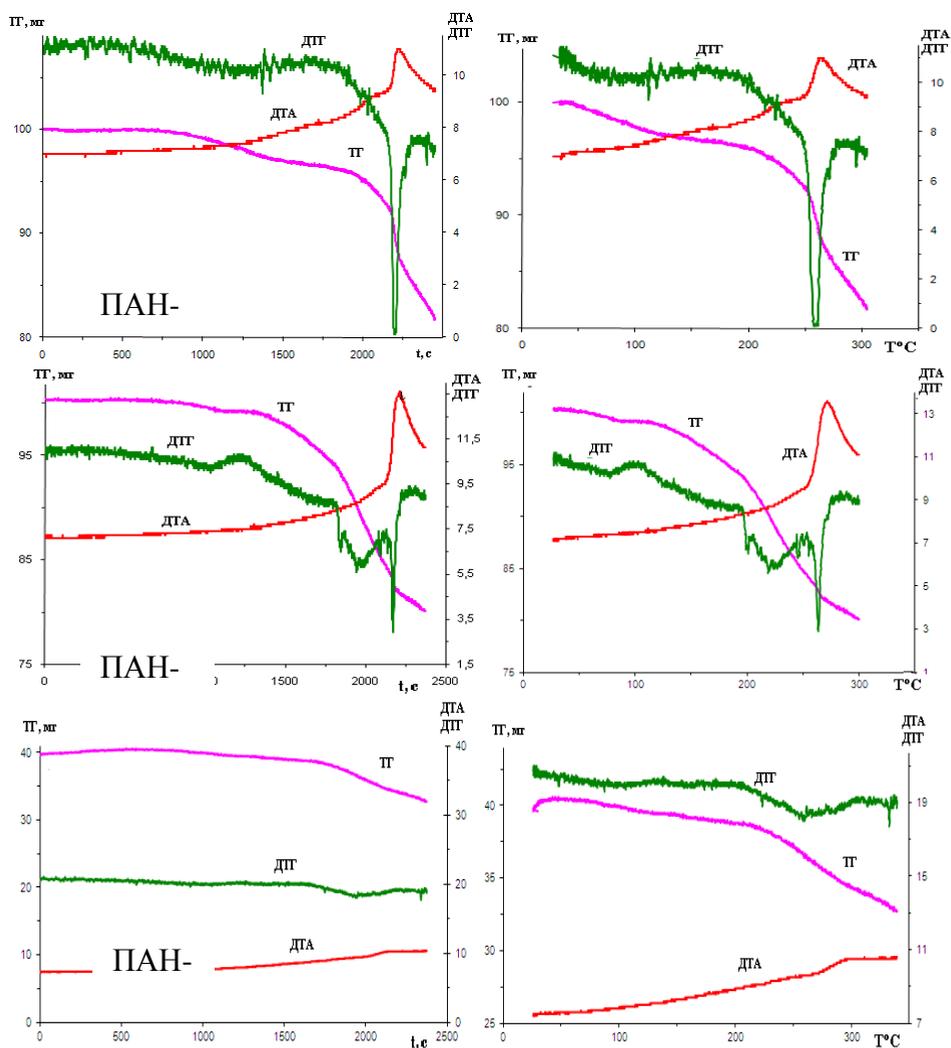


Рис. 1. ДТА/ТГ/ДТГ кривые образцов ПАН (ПАН-1; ПАН-2; ПАН-3).

Как видно из рис.1, потеря массы образца ПАН-2 начинается с 110°C и протекает в двух стадиях, причем во второй стадии реакция протекает с выделением тепла. Скорость потери массы достигает максимума при 274°C .

На рис. 1 представлены также кривые ТГ и ДТГ разложения ПАН-3 в аналогичных условиях. Как видно, разложение образца ПАН-3 до 150°C практически не происходит, значительная потеря массы проявляется начиная с 210°C .

Сравнение ТГ кривых разных образцов ПАН (рис. 2) приводит к выводу, что причиной этих различий может быть присутствие остатков растворителя (ДМСО) в образцах ПАН-2 и ПАН-3.

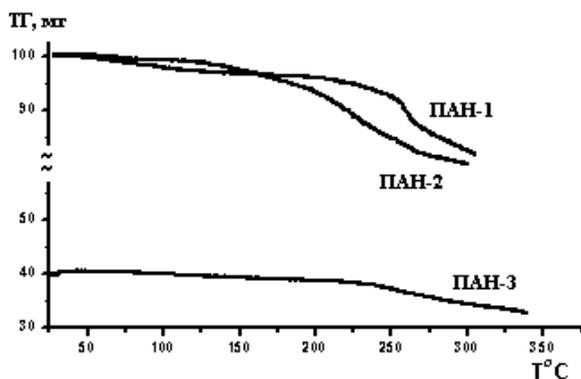


Рис. 2. Кривые ТГ для образцов ПАИ.

По всей вероятности, молекулы ДМСО остаются между цепями ПАИ, образуя короткие мостики в результате диполь-дипольных взаимодействий между $-\text{C}\equiv\text{N}$ и $>\text{S}=\text{O}$ группами [21]. Более того, в образце ПАИ-2 остатки ДМСО сохраняются даже при многократном промывании и высушивании раствора. Следует отметить, что потеря массы ПАИ-2 наблюдается при 110 $^{\circ}\text{C}$, что совпадает с литературными данными [33]. Термогравиметрический анализ пленки (образец ПАИ-3) показал, что до 150 $^{\circ}\text{C}$ изменения массы не происходит. Это свидетельствует о том, что в образце ПАИ-3, по сравнению с ПАИ-2, макромолекулы ПАИ с молекулами ДМСО образуют прочные ассоциаты, которые обратимо разрушаются только при более высоких температурах. То есть молекулы ДМСО в пленкообразном полимере, образуя короткие мостики, прочно связывают макромолекулы ПАИ, в результате чего образуется сетчатая структура (рис. 3) [21].

ИК-спектроскопическое исследование. Предполагаемое выше взаимодействие подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В спектрах ПАИ-1 отчетливо проявляются полосы поглощения валентных колебаний CH_2 (2924 cm^{-1}), CH (2854 cm^{-1}) и CN (2244 cm^{-1}), а также деформационных колебаний CH_2 (1450 cm^{-1}) и CH (1384 cm^{-1}).

В спектрах образцов, полученных осаждением полимера из растворов ДМСО, помимо поглощений, характерных для ПАИ, видны и полосы, обусловленные оставшимися в полимерных образцах молекулами ДМСО, в частности, 1050 cm^{-1} для $\text{S}=\text{O}$ группы. Из сравнения ИК-спектров полимерных пленок со спектром чистого ДМСО следует, что имеет место сдвиг полосы поглощения $\text{S}=\text{O}$ группы на $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ в сторону низких частот. Одновременно также наблюдается и небольшой сдвиг полосы для CN группы на $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ в сторону низких частот. Интересно отметить, что аналогичное поведение наблюдается и в ИК-спектрах диметилсульфоксидных растворов ацетонитрила (AcN) и AN [34-37].

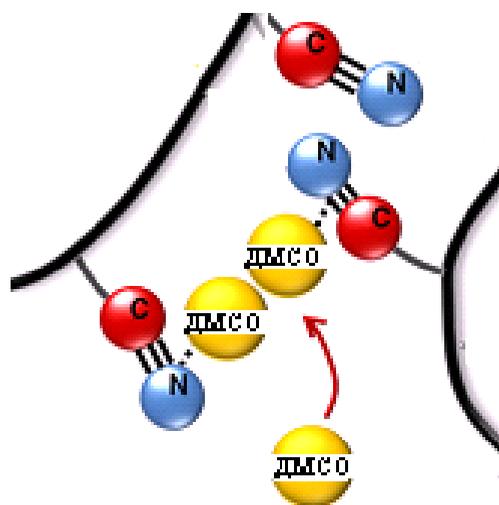


Рис. 3. Формирование мостиков молекулами ДМСО между нитрильными группами ПАН.

Таким образом, на основании данных, полученных методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии, следует, что макромолекулы ПАН с ДМСО образуют ассоциаты, которые не разрушаются при обычной термической обработке.

**ՊՈԼԻԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ՄԻՋԵՎ
ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԹԵՐՄՈԳՐԱՎԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ԵՎ ԻԿ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ
ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ**

Ջ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Թերմոգրավիմետրիական և ԻԿ-սպեկտրոսկոպիական մեթոդներով ուսումնասիրվել են պոլիակրիլոնիտրիլի միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները դիմեթիլսուլֆօքսիդի հետ: Պատրաստվել են պոլիակրիլոնիտրիլի տարբեր նմուշներ ինչպես փոշու, այնպես էլ թաղանթի տեսքով: Հիմնվելով թերմոգրավիմետրիական արդյունքների վրա, ենթադրվում է, որ դիմեթիլսուլֆօքսիդի մոլեկուլները, մնալով պոլիակրիլոնիտրիլի շղթաների արանքում, առաջացնում են կամրջակներ՝ պայմանավորված $-C\equiv N$ և $>S=O$ խմբերի միջև դիպոլ-դիպոլային փոխազդեցություններով: Այս հանգամանքն արտահայտվում է նաև ԻԿ-սպեկտրներում՝ CN և $S=O$ խմբերի կլանման շերտերի տեղաշարժով դեպի ցածր հաճախությունների մարզ:

**THE STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTION BETWEEN
POLYACRYLONITRILE AND DIMETHYLSULFOXIDE USING
DTA/TG AND IR-SPECTROSCOPY METHODS**

Z. L. GRIGORYAN and S. A. MARKARIAN

Yerevan State University
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: shmarkar@ysu.an

The interaction between polyacrylonitrile and dimethylsulfoxide was studied with the use of DTA/TG and IR spectroscopy methods. Various PAN model samples were used in the form of powder and film. The TG data of these samples confirm that the difference between their thermostability is due to the presence of solvent molecules. The remaining in the samples DMSO molecules form short bridges between PAN chains by dipole-dipole interaction between $-C\equiv N$ and $>S=O$ groups. Also the IR-spectra of these samples show low frequencies shift for bands of $-C\equiv N$ and $>S=O$ groups.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hussain D., Loyal F., Greiner A., Wendorff J.H. // Polymer, 2010, 51, p. 3989.
- [2] Zander N.E., Strawhecker K.E., Orlicki J.A., Rawlet A.M., Beebe T.P. // J. Phys. Chem. B, 2011, v. 115, p. 12441.
- [3] Osbeck S., Bradley R.H., Liu C., Idriss H., Ward S. // Carbon, 2011, v. 49, p. 4322.
- [4] Shen W., Zhang S., He Y., Li J., Fan W. J. // Mater. Chem., 2011, v. 21, p. 14036.
- [5] Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. // Polym. Degrad. Stab., 2007, v. 92, p. 1421.
- [6] Wan L.-S., Xu Z.-K., Huang X.-J., Che A.-F., Wang Z.-G.J. // Membr. Sci., 2006, v. 277, p. 157.
- [7] Tsai H.-A., Ye Y.-L., Lee K.-R., Huang S.-H., Suen M.-C., Lai J.-Y. J. // Membr. Sci., 2011, v. 368, p. 254.

- [8] Wang Z. G., Wan L. S., Xu Z. K. J. // *Membr. Sci.*, 2007, v. 304, p. 8.
- [9] Dong H.C., Tang W., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*, 2007, v. 40, №9, p. 2974.
- [10] Wang C., Chien H.S., Hsu C.H., Wang Y.C., Wang C.T., Lu H.A. // *Macromolecules*, 2007, v. 40, №22, p. 7973.
- [11] Serkov A.T., Budnitskii G.A., Radishevskii M.B., Medvedev V.A., Zlatoustova L.A. // *Fibre Chem.*, 2003, v. 35, №2, p.117.
- [12] Iovleva M.M., Smirnova V.N., Budnitskii G.A. // *Fibre Chem.*, 2001, v. 33, №4, p. 262.
- [13] Chae D. W., Kim M. H., Kim B.C. // *KoreaAust Rheol. J.*, 2010, v. 22, №3, p. 229.
- [14] Cho Y.H., Dan K.S., Kim B.C. // *KoreaAust Rheol. J.*, 2008, v. 20, №2, p. 73.
- [15] Lee K., Song I. K., Kim B.C. // *KoreaAust Rheol. J.*, 2008, v. 20, №4, p. 213.
- [16] Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., Kulichikhin V. // *Macromolecules*, 2013, v. 46, №1, p. 257.
- [17] Park S.H., Song I.K., Kim B.C. // *Polym-Korea*, 2009, v. 33, №4, p. 384.
- [18] Choi J.H., Ko S.W., Kim B.C., Blackwell J., Lyoo W.S. // *Macromolecules*, 2001, v. 34, №9, p. 2964.
- [19] Lyoo W.S., Yeum J.H., Kwon O.W., Shin D.S., Han S.S., Kim B.C. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, v. 102, №4, p. 3934.
- [20] Song S.I., Kim B.C. // *Polymer*, 2004, v. 45, №7, p. 2381.
- [21] Eom Y., Kim B. C. // *Polymer*, 2014, v. 55, p. 2570.
- [22] Wu Q.-Y., Chen X.-N., Wan L.-S., Xu Z.-K. // *J. Phys., Chem. B*, 2012, v. 116, p. 8321.
- [23] Vettegren 'a V.V.I., Kulika V.B., Savitskiia A.V., Shcherbakova I.P., Fetisovb O.I., Usov V.V. // *Technical Physics*, 2010, v. 55, №2, p. 195.
- [24] Vettegrena V.I., Kulika V.B., Savitskiia A.V., Fetisovb O.I., Usov V.V. // *Technical Physics*, 2010, v. 55, №5, p. 743.
- [25] Tan L., Liu Sh., Pan D. // *J. Phys. Chem., B*, 2009, v. 113, p. 603.
- [26] Tana L., Liua S.H., Pana D. // *A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, v. 340, p. 168.
- [27] Tan L., Pan D., Pan N. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, v. 110, p. 3439.
- [28] Yi K., Li Q.F., Zhang L., Li N., Zhou Y., Ryu S.K., Jin R.G. // *J. Eng. Fibers and Fabrics*, 2013, v. 8, p. 107.
- [29] Tan L., Chen H., Pan D., Pan N. // *Eur. Polym. J.*, 2009, v. 45, p. 1617.
- [30] Kuzmin N.I., Makarov A.V., Podolskaya T.I., Rogova E.A. // *Fibre Chem.*, 2011, v. 43, №1, p. 104.
- [31] Du W., Chen H., Xu H., Pan D., Pan N. // *J. Polym. Sci., B Polym. Phys.*, 2009, v. 47, p. 1437.
- [32] Новоселова А.В., Згонник В.Н., Сазанов Ю.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Широков Н.А. // *Высокомолек. соед. А*, 1992, т. 34, №3, с. 59.
- [33] Дубровина Л.В., Бронштейн Л.М., Брагина Т.П., Валецкий П.М. // *Высокомолек. соединения, А*, 1998, т. 40, №3, с. 472.
- [34] Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Gabrielyan L.S., Markarian S.A. // *J. Mol. Liq.*, 2019, v. 284, p. 147.
- [35] Fawcett W.R., Kloss A.A. // *J. Phys. Chem.*, 1996, v. 100, p. 2019.
- [36] Fawcett W.R., Kloss A.A. // *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, 1996, v. 92, p. 3333.
- [37] Markarian S.A., Gabrielyan L.S., Bonora S., Fagnano C. // *Spectrochim. Acta A*, 2003, v. 59, p. 575.

**О МОДЕЛИРОВАНИИ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА ИОНОВ
В СИСТЕМЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН**

А. В. ГАБРИЕЛЯН, Р. К. КОСТАНИАН, Г. Г. КАРАМЯН и Г. А. МАРТОЯН

ООО “Экоатом”, Ереван, Адапани, 1
Тел.: +374 10 56 91 26 E-mail: info@ecoatom.am

Поступило 7 IX 2019

Предложена математическая модель электродиффузии ионов в диффузионном слое мембранной системы с условием электронейтральности раствора. Ставилась задача поиска критерия оценки выбора параметров процесса, обходя при этом численные способы её решения. Приводятся возможности модели для описания свойств электрохимической системы с ионообменными мембранами.

Рис. 5, библиографические ссылки 5.

При электродиализе в разбавленных растворах эффективность использования электроэнергии составляет до 95%, но этого все же недостаточно, чтобы эти процессы применялись в крупномасштабных технологиях, поскольку на практике чаще приходится иметь дело с растворами с большими концентрациями солей, разбавление которых для применения в электрообменных процессах невыгодно с точки зрения энергоэффективности. Из-за этого электрообменные процессы пока имеют ограниченное применение в промышленности, сельском хозяйстве, здравоохранении, охране окружающей среды, энергетике и в других областях.

В электрообменных процессах движущей силой ионов является градиент электрического потенциала, а источником энергии – поставляемое электричество.

Цель данной работы – предложить теоретические подходы для обеспечения в процессе электродиализа оптимальное извлечение ионов из электролита путем целенаправленного контролируемого электрохимическими параметрами.

В настоящее время сформировались основные, но очень общие теоретические подходы для описания явлений переноса ионов в мембранных системах.

Для описания электромембранных процессов в этих системах используется уравнение Нернста-Планка как внутри мембран, так и в прилегающих к ним областям. Однако перенос ионов внутри мембран и в пограничных слоях описывается различными характеристиками, что не позволяет рассматривать систему как одно целое. Для извлечения и концентрирования ионов из многокомпонентных систем при применении электромембранных методов главные проблемы следующие:

- отсутствие надежной теоретической базы, которая позволила бы оценивать и предсказывать механизмы извлечения ионов, их количественные и качественные характеристики в зависимости от концентраций, плотности токов, приложенного напряжения и структурных параметров;
- отсутствие программного обеспечения, с помощью которого можно было бы определить режимы изменения основных параметров в мембранных процессах.

С этой точки зрения крайне необходимо разработать и исследовать такую математическую модель, которая будет описывать процессы электродиффузии при переносе ионов, определять основные чувствительные параметры воздействия на систему, а также создавать алгоритм для расчета изменений характеристик системы в зависимости от изменения основных внешних параметров.

Для достижения цели работы наш подход следующий: необходимо построить математическую модель для описания в стационарном режиме переноса ионов в ионообменных мембранах и в близлежащей области под воздействием электрического поля, а также определить скорость электромиграции или связанные с ней другие параметры в зависимости от основных параметров электролитического устройства. Осуществление контроля за скоростью электромиграции через управляющие параметры системы контроля позволит в ходе реакции регулировать результаты процесса.

Современные методы моделирования

Основные механизмы миграции и описание подходов к транспорту ионов через мембраны. В системе, содержащей ионообменные мембраны (ИОМ), процесс переноса происходит как через мембрану, так и через окружающий ее электролит. Структура ионообменной мембраны такова, что она не препятствует селективному переносу ионов определенного знака (заряда).

Из-за накопления ионов под действием электрического поля на поверхности мембраны происходит поляризация, которая ограничивает скорость переноса ионов в системе.

Чтобы выяснить закономерности переноса в системе, содержащей ИОМ, необходимо знать структуру мембран, механизмы переноса ионов через мембраны и электролит и закономерности поляризации.

Сложная структура ИОМ является первым проблемным фактором для моделирования, т. к. ионообменный материал состоит из неравномерно распределенных пор, а эти поры имеют разные размеры (от нескольких нанометров до нескольких микрометров). Кроме того, увеличивается дисбаланс мембраны с точки зрения проявления гидрофильных и гидрофобных свойств по отношению к электролиту, особенно в случае набухших мембран, приведенных в рабочее состояние. Эти факторы вызывают новые явления переноса ионов из-за осмотического давления, которые также нельзя игнорировать.

Для описания процесса переноса ионов используются два основных механизма: электродиффузия и конвекция. В первом случае скорость переноса определяется подвижностью ионов и их концентрацией, а во втором – количеством транспортируемых ионов в зависимости от скорости потока электролита.

Чаще всего, описание переноса через мембраны основывается на следующих двух подходах: неравновесная термодинамика и статистическая механика [1]. Неравновесная термодинамика – удобный подход для описания транспортных процессов через мембрану, поскольку он не требует знания структуры мембран и механизмов транспорта электролита через мембрану. Однако при таком подходе не удается связать статические и кинетические свойства мембраны с параметрами, определяющими ее структуру. Более того, в этом случае невозможно также определить макропараметры переноса, оставляя это только эксперименту. Во втором случае в некоторой степени учитываются структурные особенности мембраны, используются термодинамические параметры равновесной системы, но невозможно выяснить, насколько мы удаляемся от решения реальной задачи при принятых приближениях. В последние годы ИОМ описывается как система, содержащая несколько тысяч частиц, при этом движение этих частиц определялось законами Ньютона [2]. Силы взаимодействия между атомами в этом случае являются классическими потенциальными силами, решение которых уже является результатом индивидуальных подходов в молекулярной динамике. В этой модели заряженный раствор заполняет пористые части гидрофобной матрицы, раствор и матрица разделяются неподвижными ионами. Вблизи фиксированных ионов матрицы происходят локальные скопления ионов, где фиксированный ион разделяется от свободного иона одной или несколькими молекулами воды. Эти возникающие

неоднородности очень усложняют теоретическое описание переноса ионов, а их пренебрежение уже ставит под сомнение достоверность математического описания.

Уравнение Нернста-Планка: учет конвективных переносов

Первой моделью, используемой для математического описания переноса ионов в мембранных процессах, является уравнение Нернста-Планка [3], которое позволяет учитывать также конвективные потоки ионов. Последнее очень важно, особенно при электродиализе концентрированных растворов.

Рассмотрим математическую модель, в соответствии с которой процесс стационарен: в катионообменной мембране электродиффузионный процесс раствора изотермичен, диффузионный слой и диэлектрическая проницаемость постоянны на границе электролит/мембрана. Процесс происходит под воздействием внешнего электрического поля. Также считается, что электролит неподвижен в диффузионном слое, содержит положительные и отрицательные ионы, которые химически не взаимодействуют друг с другом.

Рассмотрим случай одномерного электродиффузионного переноса ионов (подход Пирса-Розенберга-Тиреля). Началом расчета системы выбрана внешняя граница диффузионного слоя, направление оси x совпадает с направлением электрического тока (рис. 1).

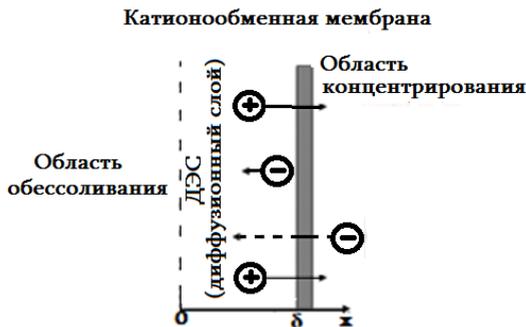


Рис. 1. Электродиффузионная схема распределения ионов в бинарном электролите у катионообменной мембраны.

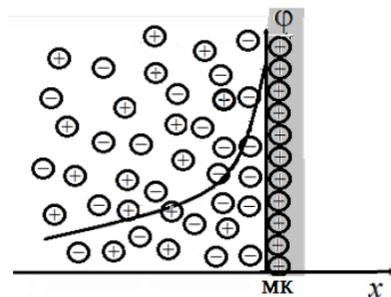


Рис.2. Изменение электрического потенциала двойного электростатического слоя в межмембранной области в зависимости от координаты.

Система уравнений для описания электродиффузионного процесса, состоящая из уравнений баланса массы многокомпонентной системы Нернст-Планка и Пуассона, имеет следующий вид:

$$\frac{dJ_i}{dx} = 0, (i = 1, 2) \quad (1)$$

$$J_i = -\frac{z_i e}{kT} D_i C_i \frac{d\phi}{dx} - D_i \frac{dc_i}{dx}, (i = 1, 2) \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -F \sum_{i=1}^2 z_i c_i, \quad (3)$$

где c_i, J_i – концентрация и плотность электродиффузионного потока; V – скорость движения электролита (среды); S_i – скорость возникновения или исчезновения i -ой компоненты вследствие гомогенной реакции; n – число компонентов в системе; D_i, z_i – коэффициент диффузии и заряд i -ой компоненты, соответственно; $e = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ Кл}$ – элементарный электрический заряд; $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана; φ – электрический потенциал.

Граничные условия формулируются в соответствии со следующими соображениями: известны концентрации всех типов ионов на внешней границе диффузионного слоя и начальное значение электрического потенциала с точностью постоянного коэффициента.

$$x = 0: \quad c_i(0) = c_i^0 (i = 1, 2), \quad \varphi(0) = 0. \quad (4)$$

На внутренней границе диффузионного слоя электролит/мембрана плотность диффузионных потоков может быть определена на основе условий непрерывности границы электролит-мембрана, давая количественный критерий селективности мембраны, в качестве которого считается количество эффективного переноса ионов в мембране.

Кроме того, предполагается, что известно падение напряжения в диффузионном слое:

$$x = \delta: J_i = \frac{\bar{n}_i j}{z_i F} (i = 1, 2), \quad \varphi(\delta) = -\Delta\varphi_0. \quad (5)$$

Здесь $\Delta\varphi_0 > 0$ – величина падения электрического потенциала в диффузионном слое при условии, что во внешнем слое его значение равно нулю; j – плотность электрического тока под воздействием поля, используемого в системе; \bar{n}_i – эффективное число переноса i -ого компонента через мембрану. Как было показано, в такой сложной системе было сделано много приближений для определения количественных параметров в задаче. Помимо этого, граничные условия из-за сложности системы невозможно четко определить, а неопределенность последних сильно влияет на результаты решений системы дифференциальных уравнений. В итоге получается, что даже при точном решении полученной системы уравнений у нас будут сомнительные оценки процессов в системе.

Часто для обеспечения селективной электромиграции ионов не столь важно определение количественных величин концентраций, а их относительное распределение в межмембранных областях и в самой мембране.

Зная эти относительные распределения, можно экспериментальным путем определить количественные значения концентраций ионов. Здесь

важно не определение этих концентраций путем теоретических расчетов, а выявление общей картины путем согласования параметров, полученных в результате теоретической модели и экспериментов. Только благодаря этой связи приобретают смысл физико-химические параметры в сложной системе. Если уравнения, описывающие систему в неравновесной термодинамике, являются приемлемыми, и в этих уравнениях параметры не имеют никакого практического значения, то мы будем иметь только экспериментально скорректированные параметры для применения в равновесном состоянии.

Интересными подходами для решения этой задачи могут быть также применение методов регрессионного анализа и вариационного принципа, однако эти методы также имеют свои источники накопления ошибок и проблемы оценки этих ошибок.

Важным подходом могут быть способы, где не надо сосредотачиваться на обеспечении точного решения математической проблемы, как описано в вышеприведенных методах, включая преодоление проблем, связанных с численными методами, чего практически невозможно достичь из-за сделанных множественных приближений, но следует попытаться путем улучшения конкретных критериев понять, как получить желаемый конечный результат.

Одним из способов избежать решения уравнения переносов ионов является применение принципа инвариантности (ПИ) в этих процессах. Как известно, принцип инвариантности В. Амбарцумян разработал для решения задачи рассеяния света при прохождении его через мутные среды. Первоначально ПИ формулировался следующим образом: в плоскопараллельной (бесконечной) среде выходящая радиация инвариантна по отношению к добавлению слоев конечной оптической толщины, обладающих теми же оптическими свойствами. Использование ПИ позволило избежать затруднений при решении задач переноса, которые требовали интегрирования величин, характеризующих поле излучения среды.

Чтобы применить принцип инвариантности для нашего случая, разобьем задачу на две части.

- Заряженная частица движется под действием электрического поля в жидком гомогенном электролите в межмембранном пространстве. Следует определить вероятность преодоления двойного электрического слоя (ДЭС).
- Заряженная частица попадает под влиянием электрического поля в гомогенную ионообменную мембрану. Следует определить вероятность перехода через мембрану.

Если мы решаем задачу, имея конкретные мембраны, то имеет смысл решить только первую задачу. Вторую задачу нужно будет решить в случае, когда необходимо выяснить характеристики мембраны

для получения наилучшего результата. В первом случае проблема переноса частицы A в электролите была решена с использованием ПИ в случае простой одномерной модели [4,5]. Положительно заряженная частица A под действием электрического поля попадает в двойной электрический слой с толщиной x , который состоит из одинаковых заряженных частиц A с определенной плотностью. Заряженные частицы в этом случае не взаимодействуют, а, напротив, удерживаются под действием внешнего электрического поля. Рассмотрим перенос частицы A в слое $[x, x+h]$ (рис. 3), при этом добавленный слой толщиной h намного меньше, чем x , и стремится к нулю, как этого требует ПИ.



Рис. 3. Перенос заряженной частицы A в $x+h$ (в одномерном слое).

Определим после введения в систему заряженной частицы A вероятность ее отражения от слоя $r(x)$, вероятность перехода слоя $T(x)$ в период наблюдения ΔT под действием электрического поля (E). Очевидно, что $T(x) = 1 - r(x)$.

Запишем вероятность отражения частицы A от слоя $x + h$, используя ПИ, где $r(x)$ остается неизменным в слое x при добавлении к нему тонкого слоя h .

$$r(x + h) = k_0 h + (1 - k_0 h)r(x), \quad (6)$$

где k_0 – вероятность рассеяния частицы на единице длины. В правой части уравнения первое слагаемое – это вероятность отражения частицы A от слоя шириной h , а второе слагаемое – вероятность ее прохождения в том случае, когда частица проникла через слой h и отразилась от слоя шириной x .

После некоторых преобразований из (6) получим:

$$\frac{dr}{dx} = -k_0 r(x). \quad (7)$$

Интегрируя (7) при условии $r(0) = 0$, получим:

$$r(x) = 1 - \exp(-k_0 x). \quad (8)$$

Электрическое поле бесконечной плоскости с поверхностной плотностью заряда σ определяется следующей формулой:

$$E = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0}, \quad (9)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость;

$$k_0 = \sigma_A N_A - \quad (10)$$

макросечение рассеяния заряженной частицы A ; N_A – поверхностная плотность частиц A на однородно заряженной бесконечной поверхности; σ_A – микросечение.

Движение частицы A во внешнем электрическом поле $E_{\text{внеш}}$ перпендикулярно поверхности бесконечной плоскости с поверхностной плотностью заряда σ происходит в результирующем поле

$$E = E_{\text{внеш}} - \sigma/2\varepsilon_0, \quad (11)$$

где $E_{\text{внеш}} = U/d$, d – толщина электролитической ячейки; $U = (\varphi_1 - \varphi_2)$ разность потенциалов, приложенных на ячейку, или используемое напряжение.

Определим длину свободного пробега в зависимости от заряда, числа заряженных частиц и приложенного потенциала.

Пусть $\sigma_A N_A$ – макросечение заряженных частиц A , где N_A – плотность частиц A , а σ_A – микросечение этих частиц. Тогда длина свободного пробега определится как $\lambda = 1/\sigma_A \cdot N_A$. Для плотности заряженных частиц на бесконечно плоской поверхности получим: $\sigma = dQ/dS$.

Принимая, что $dQ = q n_A$, где n_A – число частиц с зарядом q на поверхности, получим:

$$dS = 4\pi\lambda^2, \quad (12)$$

$$n_A = N_A \cdot 4\pi\lambda^3, \quad (13)$$

$$\sigma = q \cdot N_A \cdot 4\pi\lambda^3 / 4\pi\lambda^2 \quad (14)$$

и окончательно:

$$\sigma = q \cdot \lambda \cdot N_A = q/\sigma_A. \quad (15)$$

Следовательно,

$$E = \frac{U}{d} - q/(8\pi\varepsilon_0\lambda^2), \quad (16)$$

из которого получается

$$\lambda = [qd/8\pi\varepsilon_0(U - Ed)]^{0.5}. \quad (17)$$

В ДЭС $Ed \ll U$, поэтому можно принять:

$$\lambda = [qd/8\pi\varepsilon_0U]^{0.5}, \quad (18)$$

тогда получим:

$$T(x) = \exp\left(-\frac{\hbar}{\alpha} \cdot U^{0.5}\right), \quad (19)$$

где $\alpha = qd/(8\pi\varepsilon_0)^{0.5}\hbar$ – толщина слоя ДЭС.

Наша задача выбрать U таким образом, чтобы $T(x)$ было бы максимальным. Как уже отмечалось, нашей целью является не решение классических уравнений, а выявление простым способом общей качественной зависимости (связи) между параметрами, влияющими на пере-

нос ионов в системе. Рассмотрим графики функций: $T(x) = \exp\left(-\frac{h}{\alpha} \cdot U^{0.5}\right)$ в зависимости от параметров h, α и U .

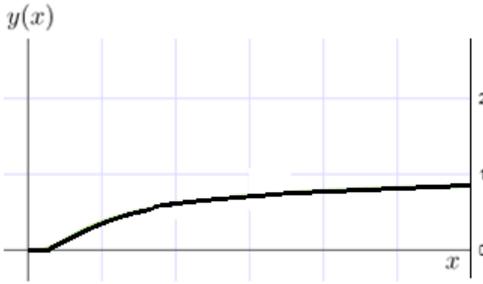


Рис. 4. $y(x)=\exp(-x)$, $x=h/\alpha \cdot U^{0.5}$. При установленном режиме ДЭС зависимость вероятности переноса ионов через слой h от параметров a и U . Вероятность прохождения увеличивается при увеличении a и U .

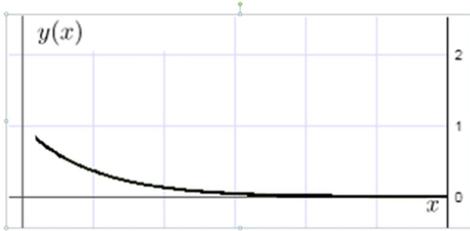


Рис. 5. $y(x)=\exp(-x)$, $x=h/\alpha \cdot U^{0.5}$ При фиксированных параметрах a и U зависимость вероятности переноса ионов через слой h от толщины этого слоя. Вероятность прохождения уменьшается при увеличении h .

Следует отметить, что при преодолении ДЭС получаем качественно аналогичные результаты по сравнению с теорией Гуи-Чепмена, согласно которой, внутри диффузного слоя потенциал можно рассчитать по уравнению: $\varphi = \varphi_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$, λ – толщина диффузного слоя.

До достижения ДЭС скорость дрейфа является основным параметром для определения скорости процесса. Информацию о скорости в ДЭС получим уже из $T(h)$. Для того, чтобы толщина ДЭС была бы минимальной, необходимо выбирать не только параметры ионообменной мембраны согласно требованиям задачи, но также регулировать поток раствора, межмембранное расстояние, приложенное электрическое напряжение и его форму. То есть получается, что, хотя проблема фрагментирована, ее следует рассматривать как одно целое. Однако такое дифференцирование позволяет сосредоточиться на оптимизации конкретных параметров, решении общей задачи без сложных математических расчетов. Все эти суждения верны для ламинарного режима. Для решения в турбулентном режиме картина иная в зависимости от геометрических параметров межмембранной прокладки и скорости движения электролита.

Таким образом, при решении конкретных задач, связанных с явлениями переноса ионов в системе ионообменных мембран, чтобы не прибегать к решениям с помощью общепринятых уравнений переноса в среде, целесообразно использовать критерии, описывающие вероятности прохождения ионов через ДЭС или же коррелирующие с ним па-

раметры. В качестве альтернативного подхода использован принцип инвариантности В. Амбарцумяна.

Результаты, полученные при решении задачи прохождения ионов сквозь ДЭС, качественно аналогичны результатам, основанным на теории Гуи-Чепмена.

ՄԵՄԲՐԱՆԱՅԻՆ ՆԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԻՈՆՆԵՐԻ ՏԵՂԱՓՈԽՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Վ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ, Ռ. Կ. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԿԱՐԱՄՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՐՏՈՅԱՆ

Հոդվածում առաջարկվում է իոնների էլեկտրոդիֆուզիայի մաթեմատիկական մոդել մեմբրանային համակարգի դիֆուզիոն շերտում՝ լուծույթի էլեկտրական չեզոքության պայմանում: Խնդիր էր դրվել որոնել գործընթացների պարամետրերի ընտրությունը գնահատելու չափանիշներ, միաժամանակ խուսափելով լուծման թվային մեթոդներից: Տրվում են համակարգի հատկությունները նկարագրելու մոդելի հնարավորությունները:

ON MODELING OF ION TRANSFER PHENOMENA IN THE SYSTEM OF ION EXCHANGE MEMBRANES

A. V. GABRIELYAN, R. K. KOSTANYAN, G. G. KARAMYAN and G. A. MARTOYAN

“Ecoatom” LLC, 1, Adanayi Str., Yerevan, Armenia
Tel.: +374 10 56 91 26 E-mail: info@ecoatom.am

The article proposes a mathematical model of the ion electrodiffusion in the diffusion layer of the membrane system under the condition of electroneutrality of the solution. The task was to search for criteria for evaluating the choice of process parameters, while avoiding numerical methods for solving it. The possibilities of the model for describing the properties of the system are given.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вейник А.И. Термодинамика реальных процессов. Минск, Наука и техника, 1991, 576 с.
- [2] Хуторова О.Г., Стенин Ю.М., Фахртдинов Р.Х., Морозова Л.В., Журавлев А.А., Теплов В.Ю., Зыков Е.Ю. Компьютерное моделирование физических процессов. Методическое пособие. Казань, 2001, 50 с.
- [3] Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М., Наука, 1996, 368 с.
- [4] Амбарцумян В.А. // ЖЭТФ, 1943, т. 19, №9-10, с. 224.
- [5] Мартоян Г.А., Тавадян Л.А. // Химическая физика, 1998, т. 17, №5, с. 24.

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ВОДОРОД-
КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ SO₂,
В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР**

А. А. МАНТАШЯН, Э. М. МАКАРЯН, М. А. ЭВИНЯН и А. Г. АКОПЯН

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

Поступило 20 IX 2019

Осуществлен численный кинетический анализ процесса горения водорода с добавками SO₂ газа в широком диапазоне температур 350-1500°C. Анализ осуществлен на основе модели процесса, охватывающей 30 основных возможных элементарных реакций, для которых существуют надежные данные по константе скорости. Анализировались смеси составов H₂:O₂:SO₂ = 1:5:1 и 4:1:1 при давлении 1 атм.

Установлено, что SO₂ оказывает разное воздействие на процесс горения в анализируемой области температур. Расчеты согласуются с ранее экспериментально установленными фактами по химическому превращению SO₂ в процессе горения. Выявлена важная роль три-молекулярных элементарных реакций в развитии процесса.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 38.

Диоксид серы – газ, который в наибольших количествах образуется в металлургических производствах и в процессах горения на тепловых станциях. Он с отходящими газами этих производств выбрасывается в атмосферу и создает большую экологическую проблему. В ряде работ [1-6] установлено, что SO₂ оказывает также замедляющее воздействие на процессы горения. Исследования, направленные на разработку процессов утилизации этого газа, интенсивно развиваются в различных научных центрах. При этом уделяется большое внимание каталитическому превращению SO₂ в элементарную серу по реакции $4\text{H}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ [7-11].

В то же время в литературе имеются данные, что диоксид серы оказывает также ускоряющее воздействие на цепные реакции медленного горения (окисления) углеводородов [12-13] и медленного горения

(окисления) водорода [14-15]. При этом сам диоксид серы окисляется в SO_3 . В области самовоспламенения водород-кислородных смесей и, в частности, в их разреженных низкотемпературных пламенах добавки SO_2 ускоряют процесс химического превращения [14-15]. Интересно отметить, что при этом SO_2 в этих процессах подвергается химическому превращению с образованием элементарной серы. Кинетический анализ показывает, что образующиеся в этом процессе атомы серы реагируют с кислородом ($\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO} + \text{O}\cdot$), оказывая дополнительное, наряду с основной реакцией разветвления цепей ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}\cdot$), ускоряющее воздействие на развитие сопряженного процесса химического превращения под воздействием цепной реакции окисления водорода.

Развитие исследований этих процессов показало также [16], что реакция $2\text{H}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ является брутто-реакцией и может самостоятельно протекать по цепному механизму. По существу эта реакция является “цепной реакцией окисления водорода диоксидом серы” [16], т.е. цепной неразветвленной реакцией окисления водорода “связанным” кислородом. Кислород в данном случае не свободен – он “связан” с серой в молекуле SO_2 и поэтому ограничен в своих возможностях. В частности, он не может оказывать ускоряющее воздействие на развитие цепного процесса. Цепная реакция с ее участием в данном случае – неразветвленная реакция окисления водорода.

Изучение этой реакции представляет интерес как с позиций теории цепных реакций, так и поиска эффективных путей ее осуществления на практике. Как уже отметили, восстановление серы водородом из ее диоксида в настоящее время осуществляют каталитически. Этому процессу посвящено много работ [7-11] и патентов.

Говоря о влиянии SO_2 на процессы горения, следует обратить внимание на то обстоятельство, что отмеченные исследования, в которых наблюдалось как ингибирующее, так и ускоряющее воздействие SO_2 на процессы горения, проводились при разных температурах – как высоких, так и относительно низких [15].

В данной работе поставлена задача – осуществить численный кинетический анализ горения водорода с добавками SO_2 в широкой области температур, начиная от низких, при которых определяющую роль в процессе играет цепной механизм, ответственный за самовоспламенение водород-кислородных смесей, и до высоких, достигающих 1500°C , реально осуществляемых на практике в различных целях.

Методика кинетического анализа

Кинетический анализ проводился с использованием вычислительной программы SENKIN:CHEMKIN-II [17]. Изучались водород-кислородные смеси, богатые кислородом, которые по составу близки к усло-

виям горения водород-воздушных смесей, в том числе горения водорода в открытом воздушном пространстве (на воздухе).

Для решения поставленной задачи рассмотрена модель процесса, состоящая из 30 элементарных реакций (табл. 1), которые, на наш взгляд, могут играть существенную роль в химическом превращении в процессе горения топлива, в данном случае, водорода, и для которых в литературе есть надежные данные по константе скорости данного элементарного акта. Результаты расчетов сведены в таблицы, которые интерпретируются по тексту статьи.

В модели – реакционной схеме химического превращения процесса горения водород-кислородных смесей, блок первых 8 элементарных реакций, по существу, отражает механизм цепной реакции окисления водорода, обеспечивающий образование атомов водорода и кислорода, а также радикалов ОН. С участием этих активных центров развивается цепная реакция окисления водорода и весь процесс горения с добавками SO_2 , в котором диоксид серы подвергается химическому превращению. Подвергаясь химическому превращению, SO_2 , в свою очередь, оказывает на развитие процесса горения то или иное воздействие. Совокупность элементарных реакций от (9) по (21), которые органично включаются в общий процесс сопряженного превращения диоксида серы, описывает химическое превращение SO_2 в анализируемом сопряженном процессе.

Третий блок элементарных реакций, начиная с (22) по (25) включительно, – это элементарные реакции, которые наряду с реакцией (5) могут оказать тормозящее воздействие на развитие сопряженного процесса химического превращения SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода и, тем самым, на процесс горения в целом. Реакция (26), с одной стороны, может быть рассмотрена как реакция положительного взаимодействия цепей, в результате чего менее активный радикал HO_2 переходит в более активную частицу ОН. С другой стороны, в этой реакции диоксид серы SO_2 переходит в SO_3 , который в рассматриваемой модели способствует лишь обрыву цепей в результате реакции с активной частицей SO – реакция (30). Реакции (27)–(30), представленные в табл. 1, являются реакциями обрыва цепей, в том числе, на поверхности реакционной среды.

Таблица 1

**Набор основных элементарных реакций, характеризующих горение
водорода с добавками диоксида серы**

№	Реакции	K = AT ⁿ exp(-E/RT)			Литература
		A	n	E	
1	H ₂ +O ₂ →2OH	7.95 · 10 ¹⁴	0.0	44950.0	18
2	OH+H ₂ →H ₂ O+H	2.20 · 10 ¹³	0.0	5140.0	19
3	H+O ₂ →OH+O	9.75 · 10 ¹³	0.0	14850.0	20
4	O+H ₂ →OH+H	4.78 · 10 ⁴	2.67	6290.0	21
5	H+O ₂ +M→HO ₂ +M	1.10 · 10 ¹⁵	0.0	0.0	22
6	HO ₂ +HO ₂ →H ₂ O ₂ +O ₂	2.00 · 10 ¹²	0.0	0.0	23
7	H ₂ O ₂ →OH+OH	3.00 · 10 ¹⁴	0.0	50700.0	21
8	H ₂ O ₂ +M→OH+OH+M	1.21 · 10 ¹⁷	0.0	47500.0	21
9	H+SO ₂ →SO+OH	1.35 · 10 ²²	-2.30	30965.0	24
10	H+SO ₂ →HSO ₂	5.31 · 10 ⁸	1.59	2470.0	24
11	H+SO ₂ →HOSO	2.33 · 10 ⁸	1.63	7300.0	24
12	HSO ₂ +M→SO+OH+M	3.01 · 10 ²²	0.0	0.0	25
13	HOSO→OH+SO	1.66 · 10 ¹⁶	-0,32	67724.0	26
14	SO+SO→S+SO ₂	1.21 · 10 ¹¹	0.0	0.0	27
15	SO+O→S+O ₂	2.05 · 10 ¹³	0.0	14150.0	28
16	SO+O+M→SO ₂ +M	1.81 · 10 ¹⁷	0.0	0.0	29
17	S+O ₂ →SO+O	5.18 · 10 ⁴	2.4	-1907.0	30
18	SO+O ₂ →SO ₂ +O	9.63 · 10 ¹⁰	0.0	4531.0	31
19	S+SO ₂ →SO+SO	5.88 · 10 ¹²	0.0	9034.0	32
20	S+S+M→S ₂ +M	7.18 · 10 ¹⁴	0.0	-407.0	33
21	SO ₂ +O→SO+O ₂	5.00 · 10 ¹²	0.0	19460.0	29
22	H+HSO ₂ →H ₂ +SO ₂	1.57 · 10 ¹²	0.0	0.0	34
23	OH+HSO ₂ →H ₂ O+SO ₂	4.58 · 10 ¹²	0.0	0.0	34
24	SO ₂ +O+M→SO ₃ +M	1.80 · 10 ¹⁵	0.0	0.0	35
25	SO ₂ +O→SO ₃	3.68 · 10 ¹¹	0.0	1700	36
26	HO ₂ +SO ₂ →SO ₃ +OH	5.36 · 10 ⁸	0.0	0.0	37
27	H→0.5 H ₂	7.94 · 10 ⁴	0.0	0.0	
28	OH→0.5 H ₂ +0.5 O ₂	7.94 · 10 ⁴	0.0	0.0	
29	O→0.5 O ₂	7.94 · 10 ⁴	0.0	0.0	
30	SO ₃ + SO→2SO ₂	1.20 · 10 ⁷	0.0	0.0	38

* K = ATⁿexp(-E/RT)

*A, моль·см·с·К; E, кал/моль

Ускоряющее воздействие на развитие процесса в рассматриваемом блоке, наряду с основной реакцией разветвления цепей (3), обеспечивают также элементарные реакции (17) и (18).

Безусловно, набор элементарных реакций в рассматриваемом блоке можно расширить. Однако в то же время совокупность приведенных в табл. 1 реакций, как можно заключить из приведенного выше рассмотрения модели, достаточно полно может отражать суть анализируемого процесса.

При относительно пониженных температурах особо заметное ускоряющее воздействие на развитие процесса может оказать реакция (3).

Результаты кинетического анализа и их обсуждение

Изучались смеси $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2$ двух составов – 2:5:1 и 4:1:1. Первая смесь, богатая кислородом, имитирует условия горения водорода на открытом воздухе. Расчеты осуществлялись в интервале температур, начиная от 350°C до 1500°C через каждые 50 или 100°C . Результаты расчетов, полученные при $P = 1 \text{ атм}$, сведены в табл. 2 и 3 для смесей составов $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2 = 2:5:1$ и 4:1:1, соответственно. Расчетным путем определялось время – τ , расхода 50% водорода. Среднюю скорость расхода водорода к этому моменту можно представить как отношение 50% израсходованного водорода – ΔH_2 ко времени – τ , расхода водорода: $W_{\text{ср}} \sim \Delta\text{H}_2/\tau$, т.е. скорость, как величину, пропорциональную $1/\tau$. Эта характеристика ($1/\tau$), как и само время τ , позволяют судить о скорости горения рассматриваемых смесей при различных температурах. Величина $\lg(1/\tau)$, как и сама величина $1/\tau$, будучи пропорциональной скорости расхода реагентов, в данном случае удобна при графическом построении зависимости скорости процесса от температуры (рис. 1 и 2). Исходя из этих соображений, в табл. 2 и 3 приводятся значения τ и $\lg(1/\tau)$ как параметры, характеризующие скорость процесса смесей, содержащих и не содержащих SO_2 при различных температурах.

Ингибирующее воздействие SO_2 для обеих смесей отлично видно начиная от 900°C и выше (табл. 2 и 3). При этих температурах в присутствии SO_2 τ расхода 50% водорода как для смеси, богатой кислородом (табл. 2), так и другой, богатой водородом (табл. 3), всегда больше, чем в случае смесей, не содержащих добавку SO_2 . Например, при 900°C для смеси 2:5:1 без добавок SO_2 $\tau = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ с}$, а для смеси, содержащей SO_2 , $\tau = 1.39 \cdot 10^{-5} \text{ с}$ (табл. 2, строка 8). Эта разность существенно увеличивается, если из модели горения водород-кислородных смесей с добавками SO_2 изъяты реакции (17) и (18). При всех температурах, начиная от 350°C и выше, такое отличие во времени τ расхода 50% водорода остается как для той, так и другой смеси (табл. 2 и 3). Реакция (17), как и реакция (3), является реакцией разветвления цепей. Однако, если реакция (3) имеет место с самого начала процесса, то реакция (17) начинает работать по мере развития процесса, начиная с того момента, когда в сопряженном процессе в результате химического превращения SO_2 появляются атомы серы. Такое разветвление усиливается по мере развития процесса во времени, усиливаясь по мере возрастания не только концентрации атомов серы, но и температуры. Реакция (18) должна оказывать такое же воздействие на развитие сопряженного процесса по мере превращения водород-кислородных смесей, что и реакция (17).

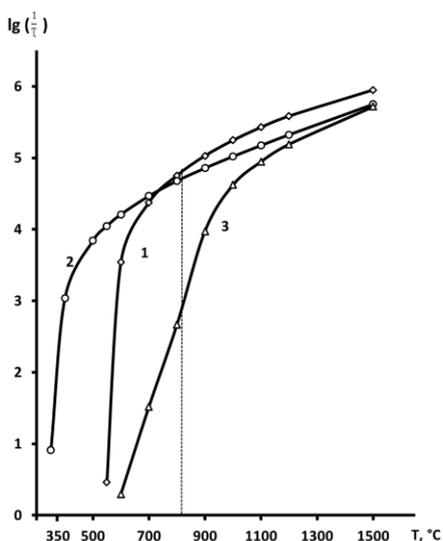


Рис. 1. Изменение интенсивности превращения водород-кислородной смеси состава $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$ с повышением температуры процесса; $P = 1 \text{ атм}$: 1 – реагирующей смеси, не содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:6:0$; 2 – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$; 3 – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$, когда из модели процесса исключены элементарные реакции (17) и (18).

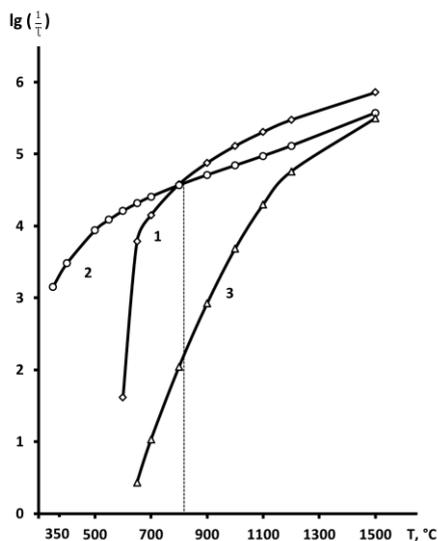


Рис. 2. Изменение интенсивности превращения водород-кислородной смеси состава $H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$ с повышением температуры процесса; $P = 1 \text{ атм}$: 1 – реагирующей смеси, не содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 4:2:0$; 2 – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$; 3 – реагирующей смеси, содержащей SO_2 ; состав реагирующей смеси $H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$, когда из модели процесса исключены элементарные реакции (17) и (18).

На рис. 1 и 2 графически представлены изменения времени расхода 50% водорода – τ , с повышением температуры для различных случаев: кр. 1 для реагирующей смеси без добавок SO_2 , кр. 2 – с добавками SO_2 и кр. 3 – с добавками SO_2 при исключении из модели реакций (17) и (18). На этих рисунках на оси ординат отложена величина $\lg(1/\tau)$ при различных температурах в интервале 350-1500°C.

Таблица 2

Время расхода 50% исходного водорода в процессе горения для реагирующей смеси состава $H_2:O_2:SO_2=2:5:1$ при $P=1$ атм

№	Т, °С	$H_2:O_2:SO_2 = 2:6:0$ SO ₂ заменён на O ₂		$H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$ с SO ₂		$H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$ с SO ₂ без реакций (17) и (18)	
		τ, с	lg(1/τ)	τ, с	lg(1/τ)	τ, с	lg(1/τ)
1	350	$5.31 \cdot 10^{+4}$	-4.725	$1.22 \cdot 10^{-1}$	+0.914	$2.16 \cdot 10^{+4}$	-4.334
2	400	$3.53 \cdot 10^{+3}$	-3.548	$9.17 \cdot 10^{-4}$	+3.038	$1.33 \cdot 10^{+3}$	-3.124
3	500	$1.19 \cdot 10^{+1}$	-1.076	$1.44 \cdot 10^{-4}$	+3.842	$1.58 \cdot 10^{+1}$	-1.199
4	550	$3.58 \cdot 10^{-1}$	+0.446	$8.95 \cdot 10^{-5}$	+4.048	$2.62 \cdot 10^0$	-0.418
5	600	$3.06 \cdot 10^{-4}$	+3.514	$6.16 \cdot 10^{-5}$	+4.210	$5.09 \cdot 10^{-1}$	+0.293
6	700	$4.32 \cdot 10^{-5}$	+4.364	$3.41 \cdot 10^{-5}$	+4.467	$3.05 \cdot 10^{-2}$	+1.516
7	800	$2.11 \cdot 10^{-5}$	+4.675	$2.11 \cdot 10^{-5}$	+4.678	$2.16 \cdot 10^{-3}$	+2.666
8	900	$9.60 \cdot 10^{-6}$	+5.018	$1.39 \cdot 10^{-5}$	+4.857	$1.06 \cdot 10^{-4}$	+3.975
9	1000	$5.83 \cdot 10^{-6}$	+5.234	$9.55 \cdot 10^{-6}$	+5.020	$2.39 \cdot 10^{-5}$	+4.622
10	1100	$3.84 \cdot 10^{-6}$	+5.416	$6.69 \cdot 10^{-6}$	+5.175	$1.13 \cdot 10^{-5}$	+4.947
11	1200	$2.69 \cdot 10^{-6}$	+5.570	$4.74 \cdot 10^{-6}$	+5.324	$6.44 \cdot 10^{-6}$	+5.191
12	1500	$1.16 \cdot 10^{-6}$	+5.936	$1.78 \cdot 10^{-6}$	+5.750	$1.92 \cdot 10^{-6}$	+5.717

* (1/τ) – величина, пропорциональная средней скорости процесса.

Таблица 3

Время расхода 50% исходного водорода в процессе горения для реагирующей смеси состава $H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$ при $P = 1$ атм

№	Т, °С	$H_2:O_2:SO_2 = 4:2:0$ SO ₂ заменён на O ₂		$H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$ с SO ₂		$H_2:O_2:SO_2 = 4:1:1$ с SO ₂ без реакций (17) и (18)	
		τ, с	lg(1/τ)	τ, с	lg(1/τ)	τ, с	lg(1/τ)
1	350	$4.37 \cdot 10^5$	-5.640	$7.00 \cdot 10^{-4}$	+3.155	$1.78 \cdot 10^{+5}$	-5.750
2	400	$3.16 \cdot 10^4$	-4.500	$3.30 \cdot 10^{-4}$	+3.481	$1.17 \cdot 10^{+4}$	-4.068
3	500	$3.52 \cdot 10^2$	-2.547	$1.15 \cdot 10^{-4}$	+3.939	$1.30 \cdot 10^{+2}$	-2.114
4	550	$3.41 \cdot 10^1$	-1.533	$8.19 \cdot 10^{-5}$	+4.086	$1.84 \cdot 10^{+1}$	-1.269
5	600	$2.42 \cdot 10^{-2}$	+1.616	$6.17 \cdot 10^{-5}$	+4.210	$2.56 \cdot 10^{+0}$	-0.408
6	650	$1.63 \cdot 10^{-4}$	+3.789	$4.84 \cdot 10^{-5}$	+4.315	$3.68 \cdot 10^{-1}$	0.434
7	700	$7.03 \cdot 10^{-5}$	+4.153	$3.90 \cdot 10^{-5}$	+4.409	$9.35 \cdot 10^{-2}$	+1.029
8	800	$2.61 \cdot 10^{-5}$	+4.583	$2.70 \cdot 10^{-5}$	+4.569	$9.10 \cdot 10^{-3}$	+2.041
9	900	$1.32 \cdot 10^{-5}$	+4.879	$1.95 \cdot 10^{-5}$	+4.710	$1.20 \cdot 10^{-3}$	+2.921
10	1000	$7.67 \cdot 10^{-6}$	+5.115	$1.44 \cdot 10^{-5}$	+4.842	$2.07 \cdot 10^{-4}$	+3.684
11	1100	$4.90 \cdot 10^{-6}$	+5.310	$1.06 \cdot 10^{-5}$	+4.975	$5.03 \cdot 10^{-5}$	+4.298
12	1200	$3.33 \cdot 10^{-6}$	+5.478	$7.65 \cdot 10^{-6}$	+5.116	$1.75 \cdot 10^{-5}$	+4.757
13	1500	$1.38 \cdot 10^{-6}$	+5.860	$2.67 \cdot 10^{-6}$	+5.573	$3.18 \cdot 10^{-6}$	+5.498

* (1/τ) – величина, пропорциональная средней скорости процесса.

Из данных табл. 2 и 3, а также рис. 1 и 2 отчетливо видно, что ускоряющее воздействие добавок SO₂ имеет место при температуре до

800°C включительно как для смесей $H_2:O_2:SO_2 = 2:5:1$, так и $4:1:1$. В обоих случаях ингибирующее воздействие отчетливо видно при более повышенных температурах. При относительно низких температурах характер процесса определяется способностью водород-кислородных смесей самовоспламеняться. Здесь решающую роль играют реакции (3), (17) и (18) при наличии в реагирующей смеси добавок SO_2 .

При повышенных температурах роль реакций (3) и (17) снижается, т.к. в этих условиях усиливается влияние других реакций – реакций с высокими энергиями активации.

Тормозящее воздействие на развитие процесса как с добавками, так и без добавок SO_2 , при всех температурах имеют тримолекулярные реакции гибели активных центров (5), (16) и (24).

Как известно, конкуренцией реакций (3) – разветвления цепей, и (5) – обрыва цепей в объеме определяется второй верхний предел самовоспламенения водород-кислородных смесей. При этом эффективность тримолекулярной реакции (5) определяется природой третьей частицы – М, в этой реакции, ее способностью отбирать выделяющуюся энергию образования радикала HO_2 при взаимодействии атома водорода с кислородом. Из трех частиц в самовоспламеняющейся смеси – молекул водорода и кислорода, а также молекул продукта реакции – молекул H_2O , наиболее эффективной третьей частицей М в реакции (5) является молекула воды. Ее активное участие в этой реакции усиливается по мере ее накопления в реагирующей смеси по ходу развития процесса самовоспламенения.

В проведенных расчетах (табл. 2 и 3) для частицы М применялась некоторая средняя величина эффективности. Для проверки влияния этого параметра на развитие процесса были выполнены дополнительные расчеты с максимальным значением сечения частицы М.

Как показали расчеты, при низких температурах (350-400°C) в результате торможения реакции окисления водорода в смесях, богатых кислородом (табл. 2) и водородом (табл. 3), время τ превращения 50% водорода становится недостижимым. Иначе говоря, процесс оказывается заторможенным. Отсюда вывод: тримолекулярные реакции (5), (16) и (24) будут значительно усиливаться по мере возрастания степени превращения реагирующей смеси, т.е. по мере увеличения содержания воды (продукта превращения) в реагирующей системе. Таким образом, может сложиться ситуация, когда такое самозамедляющее воздействие может оказаться не менее существенным, чем тормозящее воздействие диоксида серы. Этот интересный вывод, следующий из данных оценочных расчетов, заслуживает внимания и может стать в дальнейшем предметом направленных исследований по выявлению факторов, отрицательно влияющих на процесс горения.

Рассматриваемые в работах [1-5] реакции гибели активных центров (22) и (23) являются основной причиной тормозящего воздействия SO_2 на процесс горения. Исключения их из анализируемой модели не привели к результатам, которые должны были наблюдаться согласно этой версии. При этом процессы рассматриваемых составов $H_2:O_2:SO_2=2:5:1$ и $4:1:1$ по анализируемой модели (табл. 1) не претерпевают каких-либо изменений. Оценки на основании данных по константам скорости этих реакций (табл. 1) и параметров процесса (состав, давление, температура) показывают, что радикалы OH и атомы H быстрее реагируют с исходным водородом и кислородом по реакциям (2) и (3), чем с промежуточно образующейся в процессе частицей HSO_2 по реакциям (22) и (23). Оценки показывают, что реакции (22) и (23) могут быть конкурентоспособными лишь при концентрациях частиц HSO_2 , достигающих невероятно высоких величин – $10^{17}-10^{18}$ *част./см³*.

Таким образом, тормозящее воздействие SO_2 на развитие процесса горения водорода может наблюдаться лишь при высоких температурах, а при пониженных температурах с добавками SO_2 в процессе горения реализуется сопряжённый процесс химического превращения SO_2 в SO_3 . В частности, такое наблюдается при добавках SO_2 в процессы медленного горения метана и медленного горения водорода в области давлений и температур над вторым пределом самовоспламенения водород-кислородных смесей. В этих случаях добавки SO_2 оказывают активизирующее воздействие на окислительный процесс, переводя пассивные пероксидные радикалы CH_3O_2 и HO_2 в активные радикалы CH_3O и OH , тем самым ускоряя процессы окисления метана [12,13] и медленного окисления водорода [14]. Более активное воздействие добавки SO_2 оказывают на процесс в режиме низкотемпературных пламен, обеспечивая глубокое химическое превращение SO_2 с образованием атомарной серы [15]. Следствием такого глубокого превращения SO_2 является также явление “прерывистых пламен”, наблюдаемое в этих условиях.

**ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԼԱՅՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ SO_2 -Ի ՆԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐՈՎ
 H_2-O_2 ԽԱՌՆՈՒՐԳՆԵՐԻ ԱՅՐՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՎԵՐԼՈՒԾՈՒԹՅՈՒՆ**

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Մ. Ա. ԷՎԻՆՅԱՆ և Ն. Գ. ՆԱԿՈՔՅԱՆ

Ծծմբի երկօքսիդը՝ SO_2 գազը, որը մեծ քանակներով առաջանում է մետալուրգիական արտադրություններում, ինչպես նաև ջերմային կայաններում տեղի ունեցող այրման պրոցեսներում և պարունակվում է նաև մթնոլորտ արտանետվող գազերում, ստեղծելով մեծ էկոլոգիական խնդիրներ: Մի շարք աշխատանքներում նշվում է, որ SO_2 -ը ունի նաև այրման պրոցեսները դանդաղեցնող ազդեցություն: Այդ գազի վնասազերծման և նրա կորզման ուղղությամբ հետազոտությունները զարգանում են տարբեր գիտական կենտրոններում: Մեծ ուշադրություն է դարձվում կատալիտիկ եղանակով SO_2 գազից համաձայն $4H+SO_2 \rightarrow S+2H_2O$ ռեակցիայի տարրական S -ի ստացմանը: Ներկա աշխատան-

քում ջերմաստիճանային լայն տիրույթում (350–1500 °C) իրականացվել է SO₂ գազի հավելումներ պարունակող ջրածնի այրման պրոցեսի թվային կինետիկական վերլուծություն:

Անալիզը իրականացվել է հենվելով արագության հաստատունի հավաստի արժեքներ ունեցող հնարավոր 30 հիմնական ռեակցիաների մոդելի վրա: Քննարկվել են հետևյալ բաղադրությունների խառնուրդները՝ H₂:O₂:SO₂ = 1:5:1 և 4:1:1. P = 1 մթն ճնշման պայմաններում: Ցույց է տրված, որ SO₂-ը պրոցեսի վրա ունի տարբեր ազդեցություն ջերմաստիճանային տարբեր տիրույթներում: Հաշվարկները լիակատար համապատասխանում են SO₂ գազից նախկինում էքսպերիմենտալ եղանակով այրման պրոցեսներում ստացված SO₂ գազի քիմիական փոխարկումների փաստացի տվյալների հետ: Հաշվարկները թույլ են տվել ի հայտ բերել քննարկվող այրման պրոցեսում եռմոլեկուլյար էլեմենտար ռեակցիաների կարևոր դերը:

KINETIC ANALYSIS OF THE COMBUSTION PROCESS OF HYDROGEN-OXYGEN MIXTURES CONTAINING SO₂ ADDITIVES IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN, M. A. EVINYAN and H. G. HAKOBYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics of NAS RA
5/2, P. Sevak, Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: adolph@ichph.sci.am

Sulfur dioxide is the gas that is produced in greatest quantities in metallurgical industries and in the combustion processes in thermal plants with exhaust gases from these plants and is released into the atmosphere and creates a big environmental problem. In a number of works it has been established that SO₂ also has a slowing effect on combustion processes. Research aimed at developing the utilization of this gas is being intensively developed in various research centers. At the same time, much attention is paid to the catalytic conversion of SO₂ to elemental sulfur by the reaction $4\text{H}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

In this work a numerical kinetic analysis of the process of hydrogen combustion with the addition of SO₂ gas was carried out in a wide temperature range 350-1500°C. The analysis was carried out on the basis of a process model covering 30 basic possible elementary reactions for which reliable data on the rate constant exist. The reaction mixtures of the compositions H₂:O₂:O₂=1:5:1 and 4:1:1 at a pressure of 1 atm were analyzed.

It was found that SO₂ had a diverse effect on the combustion process in the analyzed temperature range. The calculations are consistent with previously experimentally established facts on the chemical conversion of SO₂ during combustion. The important role of trimolecular elementary reactions in the development of the process is revealed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Fenimore C.P., Jones G.W.* // Journal of Physical Chemistry, 1965, v. 69, №10, p. 3593.
- [2] *Durie R.A., Smith M.Y., Johnson G.M.* // Combustion and Flame, 1971, v. 17, №2, p. 197.
- [3] *Kallend A.S.* // Combustion and Flame, 1972, v.19, №2, p. 227.
- [4] *Smith O.J., Wong S.N., Tseregounis, Westbrook, S.K.* // Combust. Sci. Technol., 1983, v. 30, p. 241.
- [5] *Rasmusen G.L., Glarborg P., Marshall P.* Proc. // Combustion Institute, 2007, v. 31, p. 339.
- [6] *Gimenez-Lopez J., Martinez M., Millera A., Bilbao R., Alzueta M.U.* // Combustion and Flame, 2011, v. 158, p. 48.
- [7] *Tianli Zhu, Andreas Draher, Maria Flytzani-Stephanopoulos.* // Applied Catalysis B: Environmetal, 1999, v. 21, p. 103.
- [8] *Sang Cheol Paik, Hyuk Kim, Jong Shik Chung.* // Catalysis Today, 1997, v. 38, №2, p. 1931.
- [9] *Gi Bo Han, No-Kuk Park, Suk Hoon Yoon, Tul Jin Lee and Gui Young Han.* // Ind. Eng. Chem. Res., 2008, v. 47(14), p. 4658.
- [10] *Gi Bo Han, No Kuk Park, Tel Jin Lee.* // Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, v. 40 (23), p. 10307.
- [11] *Atsushi Ishiguro, Xu Lio, Takayuki Nakajima, Yasno Wakatsuki* // Journal of Catalysis, 2002, v. 206, №1, p. 159.
- [12] *Mantashyan A.A., Wang H., Avetisyan A.M., Makaryan E.M.* // Chem. Journal of Armenia, 2006, v. 59, №4, p. 9.
- [13] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 2007, т. 26, №11, с. 26.
- [14] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 3.
- [15] *Манташян А.А.* // Физика горения и взрыва, 2016, т. 52, №2, с. 3.
- [16] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аракелян Л.С.* // Физика горения и взрыва, 2019, т. 55, №2, с. 3 [Explosion, and Shock Waves, 2019, v. 55, №2, p. 125].
- [17] *Lutz A.E., Kee R.J., Miller J.A.* / Sandia National Laboratory Rep. SAND-87-8248. Available at <http://www.osti.gov/scitech/biblio/5371815>.
- [18] *Semenov N.* // Acta Physicochim. U.R.S.S., 1945, v. 20, p. 291.
- [19] *Baulch D.L., Drysdale D.D., Horne D.G.* // Symp. Int. Combust. Proc., 1973, v. 14, p. 107.
- [20] *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1994, v. 23, p. 847.
- [21] *Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992, v. 21, p. 411.
- [22] *Pirraglia A.N., Michael J.V., Sutherland J.W., Klemm R.B.* // J.Phys. Chem., 1989, v. 93, p. 282.
- [23] *Warnatz J.* / Combustion Chemistry, ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY, 1984, p. 197.
- [24] *Blitz M.A., Hughes K.J., Pilling M.J., Robertson S.H.* // J. Phys. Chem. A, 2006, v. 110, p. 2996.
- [25] *Stickel R.E., Chin M., Daykin E.P., Hynes A.J., Wine P.H., Wallington T.J.* // J. Phys. Chem., 1993, v. 97, p. 13653.
- [26] *Goumri A., Rocha J.-D.R., Laakso D., Smith C.E., Marshall P.* // J. Phys. Chem. A, 1999, v. 103, p. 11328.
- [27] *Schofield K.* // J.Phys. Chem. Ref. Data, 1973, v. 2, p. 25.
- [28] *Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P., Zhu R.S., Lin M.C.* // J. Phys. Chem. A, 2003, v. 107, p. 11020.
- [29] *Singleton D.L., Cvetanovic R.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1988, v. 17, p. 1377.
- [30] *Lu C.W., Wu Y.J., Lee Y.P., Zhu R.S., Lin M.C.* // J. Chem. Phys., 2004, v. 121, p. 8271.

- [31] *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J.* // *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, v. 4, p. 1461.
- [32] *Murakami Y., Onishi S., Kobayashi T., Fujii N., Isshiki N., Tsuchiya K., Tezaki A., Matsui H.* // *J. Phys. Chem. A*, 2003, v. 107, p. 10996.
- [33] *Du S.Y., Francisco J.S., Shepler B.C., Peterson K.A.* // *J. Chem. Phys.*, 2008, v. 128, p. 204306.
- [34] *Durie R.A., Johnson G.M., Smith M.Y.* // *Combust. Flame*, 1971, v. 17, p. 197.
- [35] *Yilmaz A., Hindiyarti L., Jensen A.D., Glarborg P., Marshall P.* // *J. Phys. Chem. A*, 2006, v. 110, p. 6654.
- [36] *Naidoo J., Goumri A., Marshall P.* // *Proc. Combust. Inst.*, 2005, v. 30, p. 1219.
- [37] *Payne W.A., Stief L.J., Davis D.D.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 761.
- [38] *Chung, K., Calvert, J.G., Bottenheim, J.W.* // *Int. J. Chem. Kinet.*, 1975, v. 7, p. 161.

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

STUDY OF THE COMPLEXATION OF GOLD (III) WITH 1-VINYLMIDAZOLE

A. H. HASRATYAN², A. H. SUKOYAN², L. A. BOLYAN², R. M. HAKOBYAN³,
R. A. TAMAZYAN³, A. G. AYVAZYAN³, G. G. DANAGULYAN¹ and O. S. ATTARYAN¹

¹Russian-Armenian (Slavonic) University
123, H. Emin Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: hovelenatt@mail.ru

²The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: ani_hasratyan@mail.ru

³Molecule Structure Research Center
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: rafael@msrc.am

It has been found by X-ray diffraction that the crystal structure of the complex of 1-vinylimidazole with HAuCl_4 consists of AuCl_4^- polyanions and $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^+$ polycations. Herewith, the interaction between polyanions and polycations, in addition to the ionic bond, is also carried out by hydrogen bonds of the $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{C}$ type [the length of the donor-acceptor bond is 3.7049 (7) Å] and $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{N}$ [the length of the donor-acceptor bond is 3.2727 (7) Å], forming infinite chains [100] alternating in the directions [011] and [0-11]. The vinyl fragment of 1-vinylimidazole is not involved in coordination.

To assess the thermal stability and possible pathways of the complex decomposition, a thermal study was conducted under dynamic heating. The decomposition of the complex proceeds at a temperature above 88°C and ends at 300°C with a loss of 21.5% of the mass, which corresponds to the cleavage of one ligand molecule.

Figs. 4, table 1, references 22.

N-vinylazoles are an important class of azole derivatives that can form radical polymerization and copolymerization products [1-3]. Many azole-based complex compounds exhibit biological activity and serve as effective drugs [4-7].

In [8-9] articles, we showed that the alkylation reaction of azoles in the N-methyl-morpholine N-oxide/ H_2O (NMO/ H_2O) system to the site of

various phase transfer catalysts is not inferior in reaction yields during phase transfer catalysis (PTC). Further, our studies on the alkylation of imidazole with dichloroethane using phase transfer catalysts (quaternary ammonium salts) in an aqueous solution of N-methylmorpholine-N-oxide (NMO/H₂O) were carried out.

According to published data, there are many examples of N-alkylation of imidazole (1) under PTC conditions [10-13], but there is no alkylation of imidazole with dichloroethane.

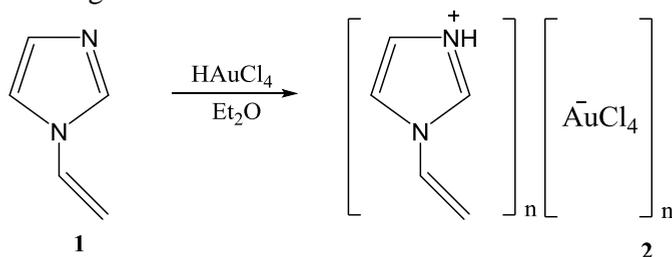
The need for development was dictated by the fact that 1-(2-chloroethyl)imidazole (2) is simultaneously an intermediate product in the synthesis of an important class of 1-vinylimidazole, on the other hand, 1-vinylimidazole and its derivatives are still obtained under acetylene pressure at a temperature of 130°C and higher [14].

It is known from the literature that 1-vinylimidazole (1), when interacting with transition metal chlorides, forms donor-acceptor complexes due to the free pair of electrons of the nitrogen atom in position 3 and the vacant metal orbital [15-18].

Coordination compounds of gold⁺³ in HAuCl₄ with 1-vinylimidazole, in contrast to transition metal complexes, are not known in the literature.

A simple route for the synthesis of 1-vinylimidazole (1) in the PTC/NMO system [19] motivated us to study its complexation with HAuCl₄.

At room temperature, when mixing an ether solution of HAuCl₄ with an ether solution of 1-vinylimidazole (1), ion-type complexation instantly proceeds according to the scheme:



The study of the IR spectra of 1-vinylimidazoles (1) has shown that the complexation of the latter with HAuCl₄ is manifested in large displacements, the vibration frequency of the hetero ring from 1530 to 1550 *cm*⁻¹. A change in the vibrational frequency of the vinyl group (*v*=1680 *cm*⁻¹) is not observed in the IR spectra, although the intensity of the double bond band decreases. According to published data [20], this indicates that the vinyl fragment of 1-vinylpyrazole is not involved in the coordination with HAuCl₄. Despite this, the results of X-ray diffraction analysis show that the vinyl fragment binds to chlorine atoms by non-classical hydrogen bonds. The short-wavelength shifts of the vibrational band of the hetero ring of compound 2 indicate the coordination of the heterocycle with HAuCl₄, which is consistent with the results of X-ray diffraction.

In the ^1H NMR spectrum of complex **2**, a weak-field shift of the 3-H and 5-H protons is observed ($\Delta\delta$ 0.79; 0.95). Weak-field shifts are also observed for the proton signals of H_A , N_B , and N_C of the vinyl substituent ($\Delta\delta$ 0.15; 0.48; 0.29, respectively) compared with ligand **2**.

Weak-field displacements of hetero ring proton signals confirm the participation of the imidazole cycle in HAuCl_4 coordination [7, 20].

The results of X-ray diffraction analysis show that, in the crystal structure, AuCl_4^- polyanions bind to $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^+$ polycations with $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$ type bonds (the length of the donor-acceptor bond is 3.7049 (7) Å) and $\text{Cl}\cdots\text{H-N}$ (the length of the donor-acceptor bond 3.2727 (7) Å). Herewith, each polyanion is, on the one hand, bound to a vinylimidazole molecule by a $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$ type hydrogen bond, and, on the other hand, a $\text{Cl}\cdots\text{H-N}$ type hydrogen bond. Violation of the alternation of types of hydrogen bonds leads to a disordered distribution of vinylimidazole molecules in two positions (Fig. 1).

In 3D, using hydrogen bonds, infinite chains alternating in the direction are formed, spreading in directions (Fig. 2). The bonds between the chains can mainly be described by the Van der Waals interactions.

Thermogravimetric analysis of the synthesized complex **2** was performed on a TG/MS NETZSCH STA 449 (TG), QSM403 (MS) instrument, under dynamic heating conditions (Fig. 3). The initial stage of sample mass loss (green curve) begins at 88°C and ends at approximately 112°C. It is interesting that it is in the temperature range 88-112°C that very distinct exothermic effects with maximum values appear on the DSC curve (blue curve). We suppose that in this stage, the ligand is cleaved and then polymerized. The decomposition of complex **2** ends at 300°C, and the weight loss of the sample corresponds to the amount of vinylimidazole in the complex of ~ 21.5%, which matches with the mass spectrum data.

The character of the thermogravimetric curve with an increase from 112°C to about 300°C has a complex form, and, possibly, both the decomposition of the HAuCl_4 salt and partial oxidative decomposition of the formed polymer take place. According to the TG curves after 300°C, the residue is approximately 39.83%, which corresponds to the percentage of Au in the complex.

Thus, X-ray diffraction analysis shows that in compound **2** there is no covalent bond of the donor-acceptor type, in contrast to transition metal chlorides. AuCl_4^- binds to the molecules of 1-vinylimidazole by hydrogen bonds of the type $\text{Cl}\cdots\text{H-C}$ and $\text{Cl}\cdots\text{H-N}$.

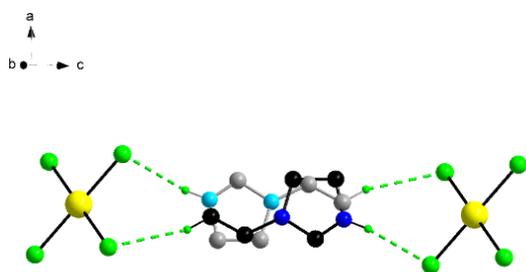


Fig. 1. Scheme of a disordered vinylimidazole molecule depending on the types of hydrogen bonds. For clarity, one orientation of the molecule is represented by dark colors (black, blue), and the other by light colors (gray, light blue).

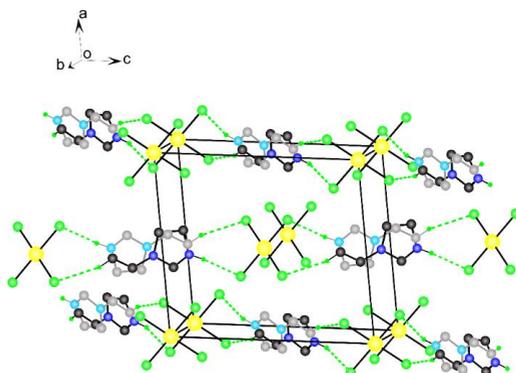


Fig. 2. 3D packaging of the AuCl_4^{-1} , $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^{+1}$ complex. The chains formed by hydrogen bonds are visible.

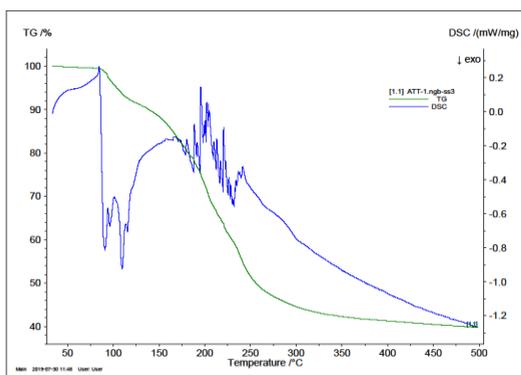


Fig. 3. Thermogravimetric analysis curves for complex **2**.

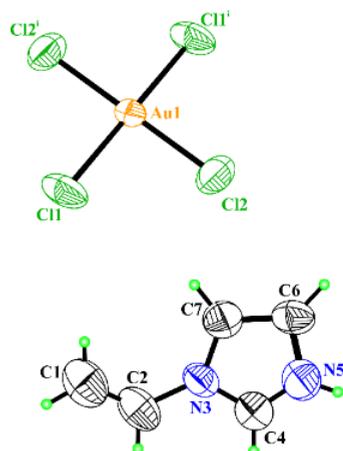


Fig. 4. Atomic model of the structure of the AuCl_4^{-1} complex with the vinylimidazole molecule $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^{+1}$. For clarity, only one orientation of disordered vinylimidazole is shown. Ellipsoids of anisotropic thermal vibrations are carried out at the level of 50% probability.

Experimental Section

IR spectra were recorded on a Termo Nicolet Nexus spectrometer in liquid paraffin. ^1H NMR spectra were recorded on a Varian Mercury-300VX spectrometer (300 MHz) at a temperature of 300 K in a DMSO- d_6 - CCl_4 , 1: 3 solution, internal standard TMS. Elemental analysis was performed on an Evrovector EA-3000 instrument. X-ray diffraction studies were performed on a “CAD4 Enraf-Nonius” diffractometer. Thermogravimetric studies were carried out on a “TG/MS NETZSCH STA 449 (TG), QSM403 (MS)” derivatograph, heating rate 5 *deg/min*, temperature range 20-500°C. Imidazole and HAuCl_4 were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification.

Synthesis of the complex $[\text{HAuCl}_4]$ (2). To 0.55 g (0.00126 mol) of HAuCl_4 , 50-100 ml of dry ether was added until HAuCl_4 was completely dissolved. Then, 0.15 g (0.016 mol) of 1-vinylimidazole (1) was added. The resulting yellow crystals were filtered off and dried, mp. 35-120°C. The yield of complex 2 is 0.3 g (45%) based on 1-vinylimidazole. IR spectrum, ν , cm^{-1} : 1530 (ring), 1650 (C=C). ^1H NMR spectrum, ppm, J (Hz): 5.40 dd (1H, = CH_2 , $J = 8.8$ and 2.2), 5.97 dd. (1H, = CH_2 $J = 15.7$ and 2.2), 7.31 dd. (1H, = CH_2 $J = 15.7$ and 8.8), 7.80 br.s. (1H, NCH), 8.18 br.s. (1H, NCH), 9.41 br.s. (1H, NCHN). Spectrum ^{13}C δ_c , ppm: 105.2 (C= CH_2), 120.5 (C=H), 130.6 (N-CH), 131.2 (N=CH), 140 (NCHN). Found, %: C 13.53; H 1.72; N, 6.61. $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Au}$. Calculated, %: C 13.79; H 1.60; N 6.43.

X-ray diffraction analysis of compound 2 was carried out at room temperature on an Enraf-Nonius CAD-4 autodiffractometer (graphite monochromator, $\text{MoK}\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71069$ Å, $\theta / 2\theta$ scan). Unit cell parameters were determined and refined by 25 reflections with $12.0^\circ < \theta < 15.5^\circ$. The absorption was calculated using the ψ -scanning method [21]. The structure was decrypted by the direct method. The coordinates of the hydrogen atoms were determined by geometric calculations and refined according to the riding model: C–H = 0.93 Å, $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.2\text{Ueq}(\text{C})$ and for N–H = 0.86 Å, $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.2\text{Ueq}(\text{N})$. The parameters of non-hydrogen atoms were refined by full-matrix least squares in the anisotropic approximation. All structural calculations were performed using the SHELXTL software package [22]. The atomic coordinates and other structural parameters of the AuCl_4^{-1} , $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^{+1}$ complex were deposited with Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC № 1860896); deposit@ccdc.cam.ac.uk or http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. The main crystallographic data of the AuCl_4^{-1} , $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^{+1}$ complex are shown in Table. The structure of complex 2 is shown in Fig. 4.

**Crystallographic data, experimental parameters, and structure
refinement of AuCl_4^{-1} , $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^{+1}$ AuCl_4^{-1} , $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^{+1}$**

Parameter	Value
Syngonia	Monoclinic
Space group	$P2/n$
a , Å	10.633(2)
b , Å	4.1689(8)
c , Å	12.364(3)
β , deg	93.61(3)
V , Å ³	547.0(2)
Z	2
ρ (calc.), g/cm ³	2.634
μ (MoK α), mm ⁻¹	14.374
$T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.49892/0.89506
$F(000)$	396
Crystal size, mm	0.3×0.06×0.06
Temperature, K	293
θ data collection area, deg	2.5–30.0
Reflection index intervals	$0 \leq h \leq 14$, $-5 \leq k \leq 5$, $-17 \leq l \leq 17$
The number of measured reflections	3322
The number of independent reflections	1585
The number of observed reflections with $I > 2\sigma(I)$	1225
The number of specified parameters	88
R , wR_2 , S	0.0281, 0.0720, 1.16
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, $e \text{ \AA}^{-3}$	-1.35/ 0.71

The study was carried out at the Russian-Armenian University at the expense of funds allocated under the subsidy of the Ministry of Education and Science of Russia to finance research activities of RAU. The research was supported by the RA MES State Committee of Science in the frames of research project N°18T-2E151.

**1-ՎԻՆԻԼԻՄԻԴԱԶՈՒՈՎ ՈՍԿՈՒ (III) ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Ա. Ն. ՆԱՍՐԱԹՅԱՆ, Ա. Ն. ՍՈՒԲՈՅԱՆ, Լ. Ա. ԲՈՒՅԱՆ, Ռ. Մ. ՆԱԿՈՒՅԱՆ,
Ռ. Ա. ԹԱՄԱԶՅԱՆ, Ա. Ն. ԱՅՎԱԶՅԱՆ, Գ. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ և Ն. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ**

Ռենտգենկառուցվածքային անալիզի միջոցով պարզվել է, որ 1-վինիլիմիդազոլի և HAuCl_4 -ի կոմպլեքսի կառուցվածքը բաղկացած է AuCl_4 -պոլիանիոններից և $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^{+1}$ պոլիկատիոններից:

Ընդ որում, պոլիանիոնների և պոլիկատիոնների միջև փոխազդեցությունը իրականացվում է, բացի իոնական, նաև $\text{Cl}\dots\text{H}-\text{C}$ [դոնորակցեպտորային կապի երկարությունը 3,7049(7) Å] և $\text{Cl}\dots\text{H}-\text{N}$ [դոնորակցեպտորային կապի երկարությունը 3,2727(7) Å]

տիպի ջրածնական կապերի միջոցով, առաջացնելով տարածության մեջ ուղղորդվող անվերջ շղթաներ [100], որոնք տարածվում են [011] և [0-11] ուղղութիւններով: 1-Վինիլիմիդազոլի վինիլային հատվածը չի մասնակցում կոորդինացման մեջ:

Ջերմակայունության և կոմպլեքսի քայքայման հնարավոր ուղիների դնահատման համար իրականացվել է Ջերմային հետազոտություն դինամիկ տաքացման պայմաններում: Կոմպլեքսի քայքայումը ընթանում է 88°C-ից բարձր և ավարտվում է 300°C Ջերմաստիճանում 21.5% զանգվածի կորստով, ինչը համապատասխանում է մեկ լիգանդի մոլեկուլի պոկմանը:

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА (III) С 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ

А. Г. АСРАТЯН², А. А. СУКОЯН², Л. А. БОЛЯН², Р. М. АКОБЯН³, Р. А. ТАМАЗЯН³,
А. Г. АЙВАЗЯН³, Г. Г. ДАНАГУЛЯН¹ и О. С. АТТАРЯН¹

¹ Российско-Армянский (Славянский) университет
Армения, 0051, Ереван, ул. Овсепа Эмина, 123
E-mail: hovelenatt@mail.ru

² Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: ani_hasratyan@mail.ru

³ Центр исследования строения молекул Научно-технологического центра органической
и фармацевтической химии НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: rafael@msrc.am

Методом РСА установлено, что кристаллическая структура комплекса 1-винилимидазола с HAuCl_4 состоит из полианионов AuCl_4^- и поликатионов $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)^+$. При этом взаимодействие между полианионами и поликатионами, помимо ионной связи, также осуществляется водородными связями типа $\text{Cl}^{\cdots}\text{H}-\text{C}$ [длина донорно-акцепторной связи 3,7049(7) Å] и $\text{Cl}^{\cdots}\text{H}-\text{N}$ [длина донорно-акцепторной связи 3,2727(7) Å], образуя чередующиеся в направлении [100] бесконечные цепочки, распространяющиеся в направлениях [011] и [0-11]. Винильный фрагмент 1-винилимидазола не участвует в координации.

Для оценки термостабильности и возможных путей распада комплекса проведено термическое исследование в условиях динамического нагрева. Распад комплекса протекает выше 88°C и заканчивается при 300°C с потерей 21.5% массы, что соответствует отщеплению одной молекулы лиганда.

REFERENCES

- [1] Danilovtseva E.N., Annenkov V.V., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A. // Polym. Sci. Ser., 2004, A. v. 46(2), p. 125.
- [2] Annenkov V.V., Mazyar N.L., Kruglova V.A. // Polym. Sci. Ser., 2001, A. v. 36, p. 862.
- [3] Lyoo W.S., Choi J.H., Han S.S., Yoon W.S., Park M.S., Ji B.C., Cho J. // J. Appl. Polym. Sci., 2000, v. 78, p. 438, doi.org/10.1002/1097-4628(20001010)78:2<438::AID-APP240>3.0.CO;2-S.
- [4] Kukalenko S.S., Bovikin B.A., Shestakova S.I., Omelchenko A.M. // Russian Chemical Reviews, 1985, v. 54(7), p. 1152.

- [5] *Satake A., Nakata T.J.* // *Am. Chem. Soc.*, 1998, v. 120(40), p. 10391. doi.org/10.1021/ja982269c.
- [6] *Neumnn J.J., Suri M., Glorius F.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49(42), 7790-7794. <https://doi.org/10.1002/anie.201002389>.
- [7] *Khachatryan A.N., Tamazyan R.A., Ayzazyan A.G., Danagulyan G.G. Attaryan H.S.* // *Russian J. of Coord. Chem.*, 2017, v. 43(11), p. 765. doi.org/10.1134/S1070328417110045.
- [8] *Zhang Y., Chen X., Lan J., You J., Chen L.* // *Chem. Biol. Drug. Des.*, 2009, v. 74, p. 282. doi.org/10.1111/j.1747-0285.2009.00858.x.
- [9] *Zakaryan G.B., Hayotsyan S.S., Ayzazyan A.G., Tamazyan R.A., Panosyan H.A., Danagulyan G.G., Attaryan H.S.* // *Chemistry of Heterocyclic Comp.*, 2016, v. 52(4), p. 253. doi.org/10.1007/s10593-016-1870-2.
- [10] *Pilarski B. Liebig's* // *Ann. Chem.*, 1983, v. 16, p. 1078. doi.org/10.1002/jlac.198319830619.
- [11] *Claranunt R.M., Elguero J., Garceran C.* // *Heterocycles.* 1985, 23(11), 2895. doi.org/10.3987/R-1985-11-2895.
- [12] *Golons H., Bergerat J., Combet-Farnoux C., Miocque M., Decods G., Bram G.* // *J. Soc. Chem. Commun.*, 1985, v. 23, p. 1730. doi.org/10.1039/C39850001730.
- [13] *Claranunt R.M., Elguero J., Meco T.* // *J. Heterocycl. Chem.*, 1983, v. 20(5), p. 1245. doi.org/10.1002/jhet.5570200519.
- [14] *Shostakovskiy M.F., Skvortsova G.G., Glazkova N.P., Doshnina E.S.* // *Chem. of Heterocycl. Comp.*, 1962, v. 6, p. 1070.
- [15] *Doshnina E.S., Skvortsova G.G., Glazkova N.P., Chipanina N.N., Taryashinova D.D., Protasova L.E.* // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 1976, v. 46(2), p. 169.
- [16] *Skvortsova G.G., Doshnina E.S., Ivlev Yu.N.* // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 1972, v. 42(2), p. 596.
- [17] *Doshnina E.S., Skvortsova G.G., Makhno L.P., Chipanina N.N.* // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 1988, v. 58(10), p. 2331.
- [18] *Reedijk J.* // *J. Inorg. Chem.*, 1971, v. 33, p. 179.
- [19] *Hasratyan A.H., Suqoyan A.A., Danagulyan G.G., Attaryan H.S.* // *Chem. J. of Armenia*, 2019, v. 72(4), p. 517.
- [20] *Ziryanova I.A., Baykalova L.V., Tarasova O.A.* // *Russ. J. of Gen. Chem.*, 2005, v. 75(8), p. 1353.
- [21] *North A C.T., Phillips D.C., Mathews F.S.* // *Acta Crystallorg. A*, 1968, v. 24, p. 351. doi.org/10.1107/S0567739468000707.
- [22] *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallorg. C.*, 2015, v. 71(1), p. 3. doi.org/10.1107/S2053273314026370.

**NEW QUINOLINECARBOXYLIC ACIDS DERIVATIVES IN THE
SYNTHESIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES (Review, Part II)**

A. U. ISAKHANYAN, A. A. HARUTYUNYAN and N. S. HARUTYUNYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyun Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: anush.isakhanyan.51@mail.ru

A review is given on the synthesis and biological activity of new derivatives of substituted quinoline-4-carboxylic acids used in the synthesis of biologically active substances. Known information and new up-to-date data on the preparation, properties, structure and biological activity of new derivatives of substituted quinoline-4-carboxylic acids are provided.

References 42.

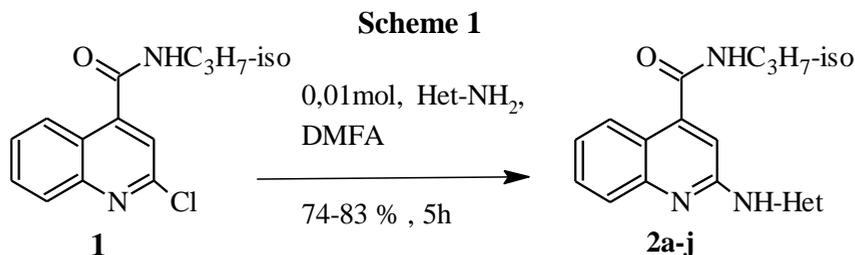
Introduction

Quinolines are becoming increasingly important due to their wide range of biological and pharmacological activities [1]. A number of biological activities are associated with quinoline-containing compounds, such as antimalarials [2, 3], especially those containing chalcone [4], an anti-inflammatory agent. Various quinolines have been reported as anti-asthmatic, antibacterial [5, 6], antihypertensive, anticancer [7] agents; they are also known as tyrosine kinase inhibitors and anti-nuclear immunodeficiency virus inhibitors [8]. In addition, quinoline derivatives are used to prepare nanostructures and polymers that combine improved electronic, optoelectronic or non-linear optical properties with excellent mechanical properties [9].

Isopropylamides of substituted -4-quinolinecarboxylic acids with anti-inflammatory, analgesic and antimicrobial activity

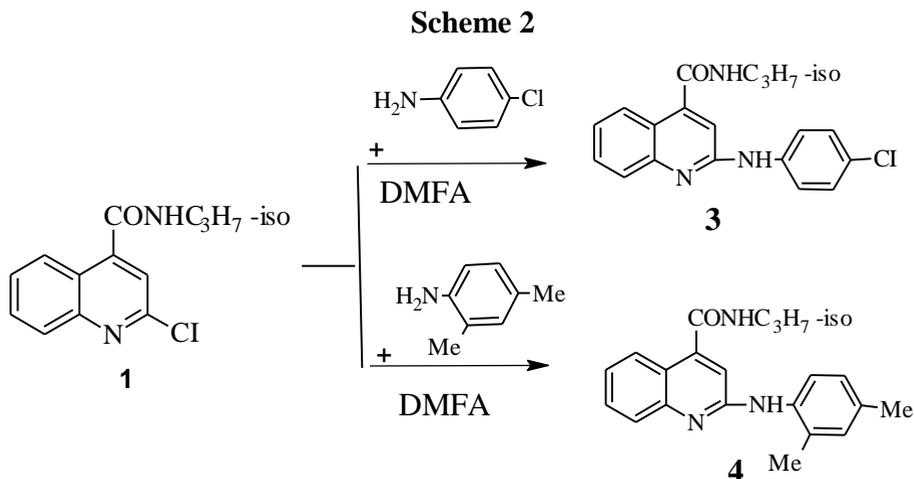
This work presents the synthesis of a large number of isopropylamides of 2-hetarylamino-quinoline-4-carboxylic acids **2a-j** by the reaction of isopropylamide-2-chloroquinoline-4-carboxylic acid **1** with heterocyclic

amines in dimethylformamide at 150°C with yields of 74-83%. Acute toxicity, anti-inflammatory and cytotoxic activities of the synthesized compounds have been noted (Scheme 1) [10].



Het=1,3,4-thiadiazolyl-2 (**a**), 1,2,4-triazolyl-1 (**b**), 1,2,4-triazolyl-3 (**c**), 2,6-dichloropyrimidyl-4 (**d**), 2,4-dioxypyrimidyl-6 (**e**), pyridyl-4 (**f**), 2-hydroxy-3-carboxypyridyl-5 (**g**), 5-methylpyridyl-2 (**h**), antipyril-4 (**i**), 3-ethoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzo[b]thiophenyl-2 (**j**).

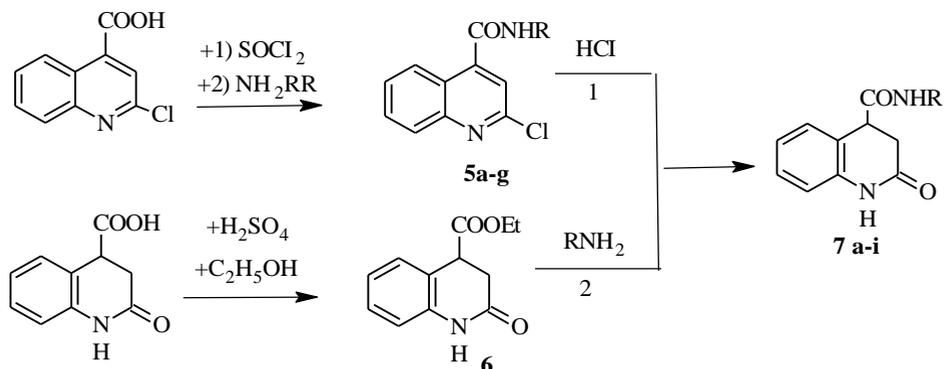
Patent work relates to a method for producing pharmaceutical preparations: isopropylamides of 2-(4-chloroanilino)- and 2-(2,4-dimethylanilino)-4-quinolinecarboxylic acids **3** and **4** with pronounced anti-inflammatory and analgesic activity. The synthesis was carried out by heating the corresponding reagents in DMFA in the presence of anhydrous potassium carbonate (Scheme 2) [11, 12].



The authors identified pharmaceutical compounds **7j,k** with anti-inflammatory and analgesic activity from a series of 2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-4-quinolinecarboxylic acid amides. The synthesis of the target compounds was efficiently performed from alkyl, arylamides of 2-chloro-4-quinoline-carboxylic acid **5a-g** by boiling with dilute hydrochloric acid

(method 1), or by heating ethyl ester of 2-oxocinchoninic acid **6** with alkyl and arylamines in ethylene glycol (method 2) (Scheme 3) [13].

Scheme 3



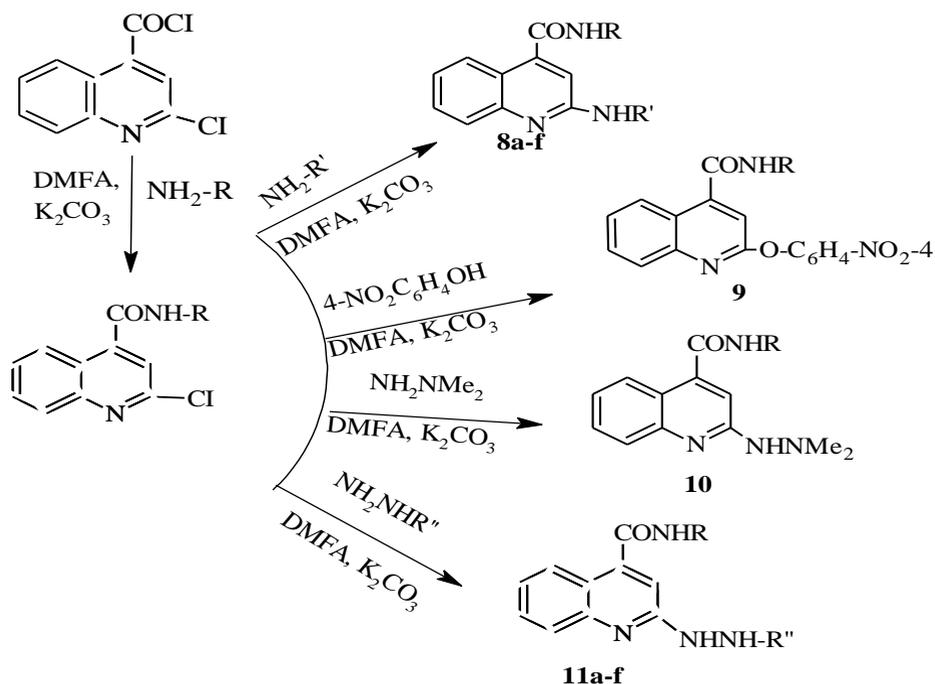
5a-g: R = (CH₂)₂OH (**a**), (CH₂)₃OH (**b**), (CH₂)₂N(C₂H₅)₂ (**c**), CH₂C₆H₅ (**d**), C₆H₄CH₃-4 (**e**), C₆H₄NHCOCH₃-4 (**f**), (CH₂)₁₅CH₃ (**g**); **7a-i:** R = (CH₂)₂OH (**a**), CH₂CH = CH₂ (**b**), (CH₂)₃OH (**c**); C₆H₁₁-cyclo (**d**), CH₂N(C₂H₅)₂ (**e**); CH₂C₆H₅ (**f**), C₆H₄CH₃-4 (**g**), NHCOCH₃ (**h**), (CH₂)₁₅CH₃ (**i**), C₃H₇-I (**j**), C₅H₁₁-I (**k**).

As a result of studies of a series of isopropylamides of 2-substituted-4-quinolinecarboxylic acids, a pharmaceutical compound, isopropylamide of 2-(p-2,4-dinitrophenylhydrazino)cinchoninic acid **11b** with pronounced antimicrobial activity was revealed. The synthesis was carried out under the conditions indicated in Scheme 4 [14, 15].

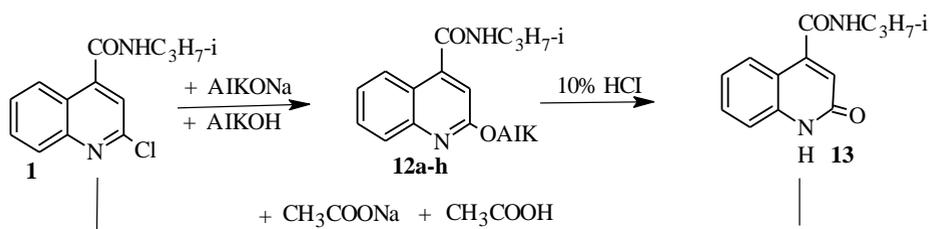
The work presents the synthesis of amides of 2-alkoxycinchoninic acids **12a-h**, acid hydrolysis of which with 10% hydrochloric acid yields isopropylamide of 1,2-dihydro-2-oxo-4-quinolinecarboxylic acid **13**, which was also obtained by reacting **1c** with sodium acetate in concentrated acetic acid. Isopropylamides of 2-methoxy- and 2-ethoxy-4-quinolinecarboxylic acid **12a,b** showed anti-inflammatory and analgesic activity (Scheme 5) [16].

The patent work presents an operationally simple process for the synthesis of isopropylamide of 2-[4-(4,6-dimethyl-2-pyrimidylsulfamyl)anilino]cinchoninic acid **15** with anti-inflammatory and analgesic activity. The synthesis was effectively performed by the interaction of equimolar amounts of isopropylamide of 2-chlorocinchoninic acid with 2-(4-amino-benzenesulfamido)-4,6-dimethyl-pyrimidine (sulfadimidine, sulfadimesin) **14** for 6 hours when heated in DMFA (Scheme 6) [17].

Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6

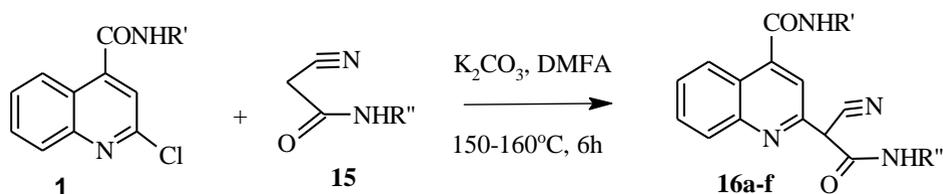


8a-f: R = $\text{C}_3\text{H}_7\text{-i}$; R' = $(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (a), pyridyl-4 (b), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2.4}$ (c), $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$ (d), $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-3}$ (e), antipyril-4 (f), 1,3,4-thiadiazolyl-2 (g), 1,2,4-triazolyl-1 (h), 1,2,4-triazolyl-3 (i), 2,6-dichloropyrimidyl-4 (j), 2,4-dioxypyrimidyl-6 (k), pyridyl-4 (l), 2-hydroxy-3-carboxy-pyridyl-5 (m), 5-methylpyridyl-2 (n), 3-ethoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzo[b]-thiophenyl-2 (o); **9**, **10:** R = $\text{C}_3\text{H}_7\text{-i}$. **11 a-f:** R = $\text{C}_3\text{H}_7\text{-i}$; R'' = C_2H_5 (a), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{-2.4}$ (b), C_6H_5

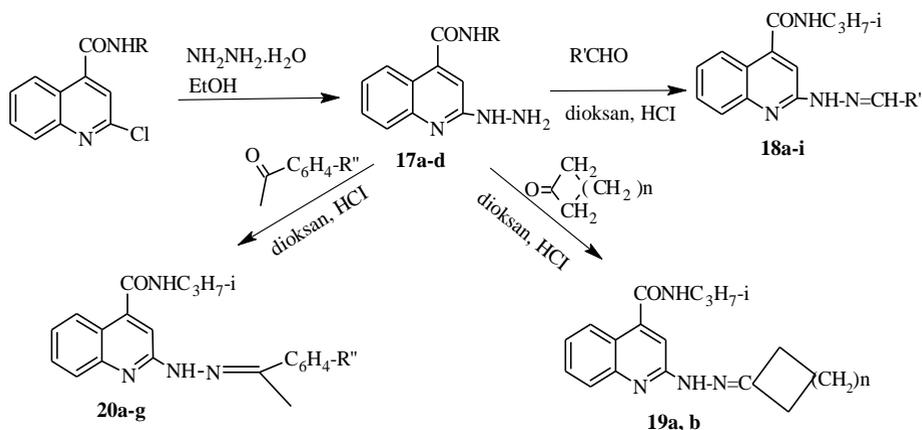
(c), R = C₆H₄NO₂-4, R'' = C₆H₃ (NO₂)₂-2.4 (d), R = C₆H₄NO₂-3, R'' = C₆H₃ (NO₂)₂-2.4 (e), R = C₄H₉, R'' = C₆H₅ (f); **12a-h**: Alk = CH₃ (a), C₂H₅ (b), C₃H₇-iso (c), C₄H₉-n (d), C₄H₉-iso (e), C₄H₉-tert (f), cyclohexyl (g), (CH₂)₂N(C₂H₅)₂ (h).

The authors present the synthesis of derivatives of (4-carbamoylquinolyl-2)cianoacetic acid **16a-f** by heating equimolar amounts of reagents, at a temperature of 150-160°C for 6 hours in DMFA in the presence of anhydrous potassium carbonate. Target compounds were tested for anti-inflammatory activity (Scheme 7). By heating the isopropylamides of 2-hydrazino-4-quinoline-carboxylic acid **17a-d** in dioxane with the corresponding aldehydes in the presence of catalytic amounts of hydrochloric acid, isopropylamides of 2-(β-ylidenehydrazino)-4-quinolinecarboxylic acid **18a-i** are obtained. Under similar conditions, the interaction of compound **17b** with 4-substituted acetophenone, cyclopentanone and cyclohexanone gave compounds **19a-g** and **20a, b** (Scheme 8) [18].

Scheme 7



Scheme 8

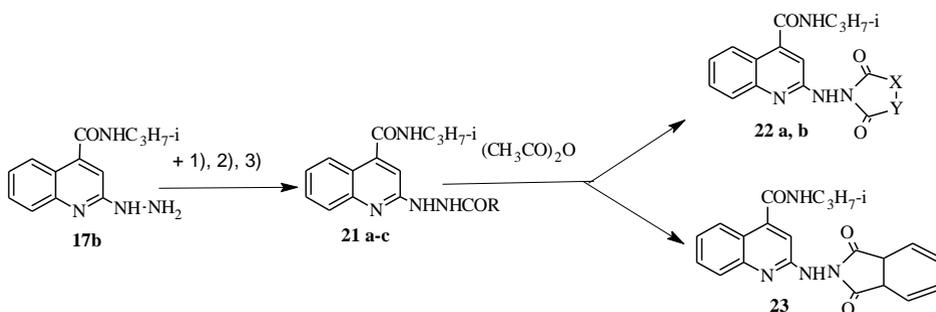


16a-f: R' = C₃H₇-i; R'' = C₆H₅ (a), C₆H₄CH₃-4 (b), CH₂C₆H₅ (c), C₆H₄OC₂H₅-4 (d), R' = C₆H₄CH₃-4; R'' = C₃H₇-i (e), C₆H₄COOC₂H₅-4 (f); **17a-d**: R = thiazolyl-2 (a), C₃H₇-iso (b), C₆H₄NO₂-4 (c), C₆H₄CH₃-4 (d), C₆H₄NHCOCH₃-4 (e), (CH₂)₁₅CH₃ (d); **18a-i**: R' = (CH₂)₂CH₃ (a), furyl-2 (b), C₆H₄Br-4 (c), C₆H₄ Br-3 (d), C₆H₃(Br-5)OH-2 (e), C₆H₄Cl-4 (f), C₆H₄NO₂-4

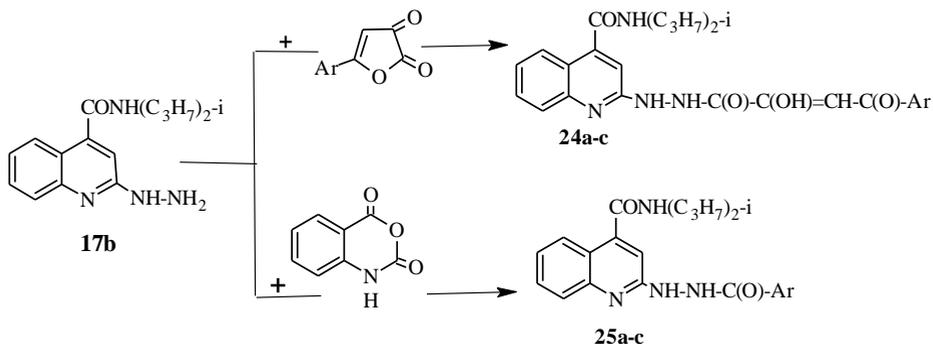
(g), $\text{CH} = \text{CHC}_6\text{H}_5$ (**h**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_{2-4}$ (**i**); **19 a, b**: $n=2$ (**a**), $n=3$ (**b**); **20 a-g**: $\text{R}'' = \text{Br-4}$ (**a**), Cl-4 (**b**), $\text{NO}_2\text{-4}$ (**c**), H (**d**), OH-4 (**e**), $\text{NH}_2\text{-4}$ (**f**), $\text{CH}_3\text{-4}$ (**g**).

The isopropylamides of 2-(β -acylhydrazino)-4-quinolinecarboxylic acids **21a-c** were obtained. Upon boiling, the latter in acetic anhydride produced *N*-{[4-(*N*'-isopropyl carbamoyl)quinoly-2]-amino}maleimide **22a**, succinimide **22b** and phthalimide **23** with good yields (Scheme 9). The isopropylamides of 2-(β -aroylpyruvoylhydrazino)- and 2-(β -anthranoylhydrazino)-4-quinolinecarboxylic acid **24a-c** and **25a-c** were obtained, respectively. Compounds **24a-c** were obtained by reacting equimolar amounts of the corresponding reagents upon gentle heating in dry dioxane and **25a-c** upon boiling in alcohol for 4 hours (Scheme 10) [19].

Scheme 9



Scheme 10

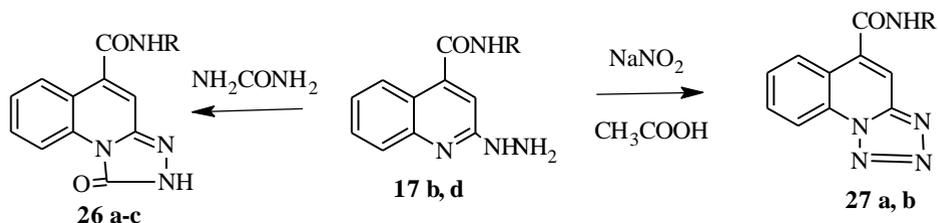


21a-c: $\text{R} = \text{CH} = \text{CH-COOH}$ (**a**), $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (**b**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (**c**); **22 a, b**: $\text{X} = \text{Y}$, $-\text{CH}_2 = \text{CH}_2-$ (**a**), $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-$ (**b**); **24 a-c**: $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$ (**a**), C_6H_5 (**b**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-4}$ (**c**); **25 a-c**: $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{Br-5})\text{NH}_2\text{-2}$ (**a**), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl-5})\text{NH}_2\text{-2}$ (**b**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-2}$ (**c**).

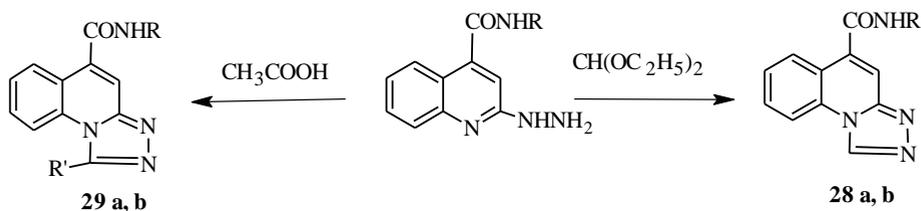
It was found that when boiling amides of 2-hydrazinocinchonic acid with urea in a ratio of 1:2 in ethylene glycol for 4 hours, amides of 3-oxo-1,2,4-triazolo[4,3-a]quinoline-9-carboxylic acid **26a-c** were formed. On the other hand, keeping the 2-hydrazinocinchonic acid amide with sodium nitrite in an acidic medium at a temperature of 1-3°C leads to the formation

of 1,2,3,4-tetrazolo- [4,3-a]quinoline-9-carboxylic acid amides **27a,b** (Scheme 11). Boiling equimolar amounts of the starting amides of 2-hydrazino-4-quinolinecarboxylic acid with ethylorthoformate in dioxane leads to unsubstituted at position 3 amides of 1,2,3-triazolo[4,3-a]-quinoline-9-carboxylic acid **28a,b** (Scheme 12). As a result of the oxidative cyclization of amides of 2-(p-ylidenehydrazino)- cinchoninic acids **18c,i** with iron chloride (FeCl_3), amides of 1,2,3-triazolo[4,3-a]quinoline-9-carboxylic acid **30a,b** are isolated in DMF (Scheme 13) [20].

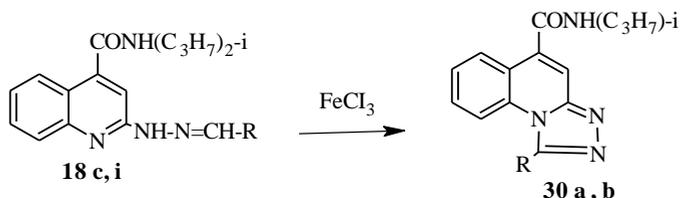
Scheme 11



Scheme 12



Scheme 13

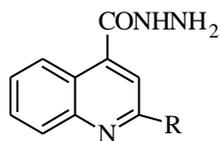


26a-c: R = C_3H_7 -i (**a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4 (**b**), $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (**c**); **27 a, b:** R = C_3H_7 -i (**a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4 (**b**); **28a, b:** R = C_3H_7 -i (**a**); R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4 (**b**); **29a, b:** R = C_3H_7 -i: R' = CH_3 (**a**); R = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ -4: R' = CH_3 (**b**); **30a, b:** R = C_6H_4 Br-4(**a**), $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -4(**b**).

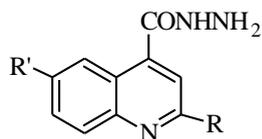
Synthesis of hydrazides of 2-substituted 4-quinolinecarboxylic acids and their derivatives

Studies relate to the synthesis of hydrazides of multisubstituted quinoline-4-carboxylic acids **31a-m**, **32a-f** by the reaction of esters of the corresponding acids with hydrazine hydrate as potential viral inhibitors (Scheme 14) [21, 22].

Scheme 14



31a - m

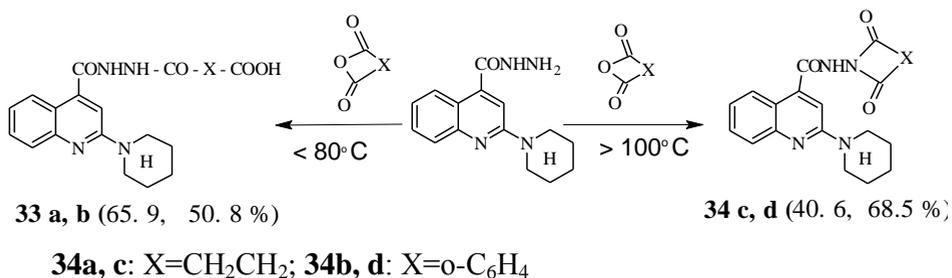


32a - f

31a-m: R = 4-nitrophenyl (**a**), 3-nitrophenyl (**b**), diphenyl-4-yl (**c**), 5-nitro-2-furyl (**d**), 2-thienyl (**e**), 5-nitro-2-thienyl (**f**), 5-nitro-2-thienyl vinyl (**g**), 2-thienyl vinyl (**h**), 2,2-bitiényl-5-yl (**j**), 5-nitro-2,2-bitiényl-5-yl (**k**), 2,2-bitiényl-5-vinyl (**l**), 5-nitro-2,2-bitiényl-5-yl vinyl (**m**) as viral inhibitors; **32a-f:** R = CH₃, R' = H (**a**); R = R' = CH₃ (**b**); R = CH₃, R' = CH₃O (**c**); R = Ph, R' = H (**d**); R = Ph, R' = CH₃ (**e**); R = Ph, R' = CH₃O (**f**).

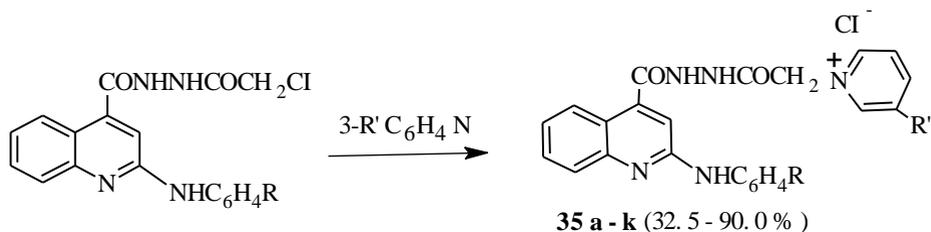
The paper presents the interaction of 2-piperidinocinchoninic acid hydrazide with succinic and phthalic anhydrides at room temperature, which leads to compounds **33a,b**, and in dioxane or glacial acetic acid at 100°C to compounds **34c, d** (Scheme 15) [23].

Scheme 15



The authors describe methods for the synthesis of chlorides of 2¹-(pyridinioacetyl)hydrazides of 2-arylamino-cinchoninic acids **35a-k** by boiling in dioxane the N-chloroacetyl derivatives of hydrazides of 2-arylamino-cinchoninic acid and pyridine or its derivatives. Pyridinium salts have an antimicrobial effect (Scheme 16) [24].

Scheme 16



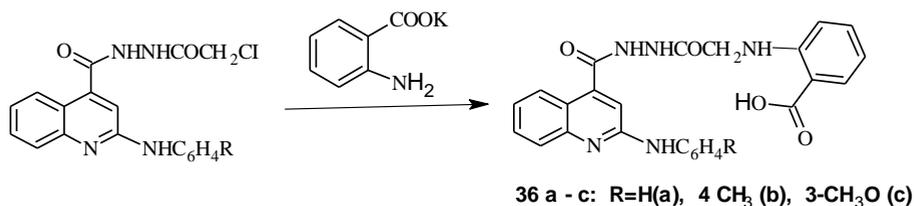
35a-k: R=H, R'=H (**a**); R= 4-CH₃, R'=H (**b**); R= 3-CH₃O, R'=H (**c**); R= 4-CH₃O, R'=H (**d**); R=3-CH₃O, R'=(C₂H₅)₂NCO (**e**); R=4-CH₃O, R'=(C₂H₅)₂NCO(**f**); R=H, R'=NH₂CO (**g**); R=4-CH₃, R'=NH₂CO (**h**); R=4-CH₃, R'=COOC₂H (**i**); R=4-CH₃O, R'=COOC₂H₅ (**j**); R= 4-CH₃, R'=(C₂H₅)₂NCO (**k**).

This work relates to a method for producing 2¹-(2-carboxyanilinoacetyl)hydrazides with 2-arylaminoquinolines **36a-c** by the reaction between chloroacetyl hydrazides of 2-arylaminoquinoline and potassium salt of anthranilic acid, when heated in an aqueous-alcoholic medium (Scheme 17) [25].

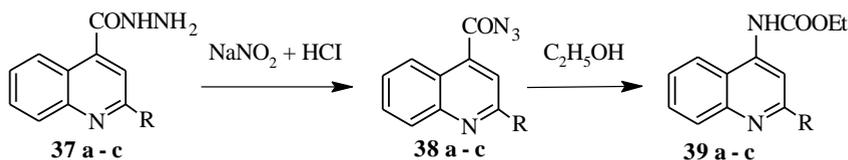
The authors present the synthesis of 2-R-4-ethoxycarbonylaminoquinolines **39a-c** by the diazotization reaction of hydrazides of 2-substituted 4-quinolinecarboxylic acids **37a-c** with sodium nitrite in hydrochloric acid, followed by boiling in alcohol. Among them, compounds with high antimicrobial activity and also antifungal activity were detected (Scheme 18) [26].

In this work the authors present a one-step method for the synthesis of 2-R-6-R¹-(5-X-2-oxo-1,2-dihydro-3H-indol-3-ylidene)quinoline-4-carbohydrazides **40a-q** by condensation of hydrazides of 2-R-6-R¹-4-quinolinecarboxylic acids with substituted 5-X-isatins upon boiling in dioxane (Scheme 19) [27].

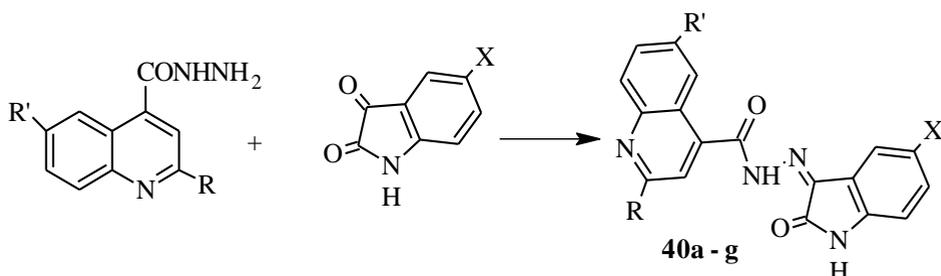
Scheme 17



Scheme 18



Scheme 19

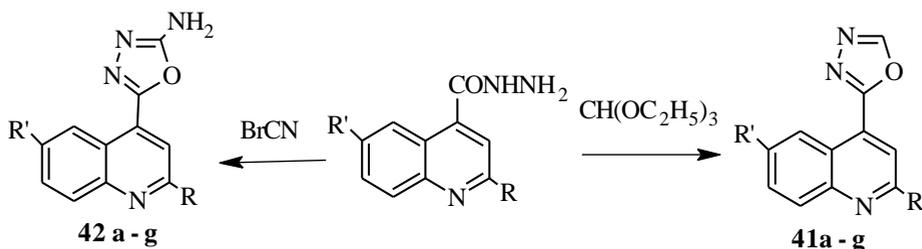


37-39a-c: R:2-thienyl (**a**), 5-(2,2'-bithienyl)yl (**b**), 4-(1,1'-biphenyl)yl (**c**).

Synthesis of 4-hetarylquinolines

This work describes the preparation of 1,3,4-oxadiazoles **41a-g** with yields of 75-94% by boiling hydrazides with an excess of orthoform ether for 20 hours, and by the interaction of cyanogen bromide with hydrazides of 2-R-6-R'-4-quinolinecarboxylic acids in the medium of absolute ethanol, 5-amino-substituted 2-R-1,3,4-oxadiazoles **42a-g** were obtained (Scheme 20) [28].

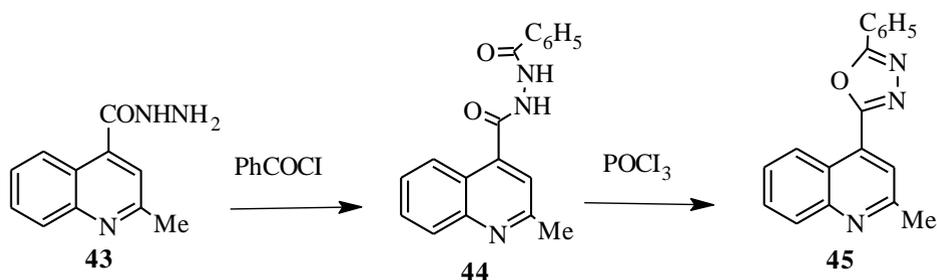
Scheme 20



41a-g: R = CH₃: R'=H (**a**), CH₃ (**b**), OCH₃ (**c**), R=Ph: R'=H (**d**), CH₃ (**e**), OCH₃ (**f**), R = 2-thienyl: R'=H (**g**); **42a-g:** R=CH₃: R'=H (**a**), CH₃ (**b**), OCH₃ (**c**), R=Ph, R'=H (**d**), CH₃ (**e**), R=Ph: R'=OCH₃ (**f**), R=2-thienyl: R'=H (**g**).

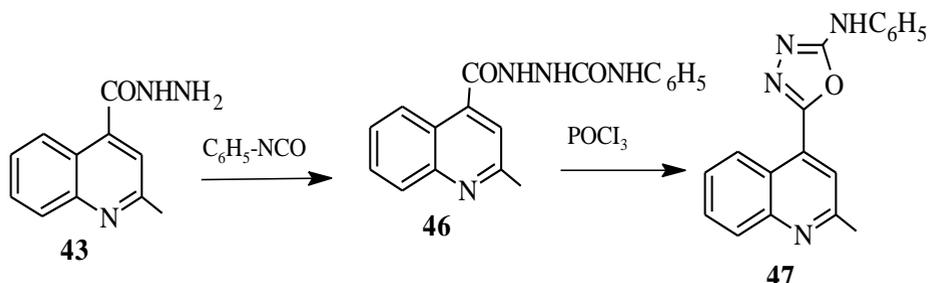
The synthesis of 5-phenyl substituted 1,3,4-oxadiazole **45** was carried out by cyclization of N'-benzoyl-2-methylquinoline-4-carbohydrazide **44** in the environment of chloroxydaphosphorus, the latter obtained by acylation of 2-methyl-4-quinolinecarboxylic acid hydrazide **43** with benzoyl chloride in aqueous dioxane in the presence of Na₂CO₃ (Scheme 21) [29].

Scheme 21



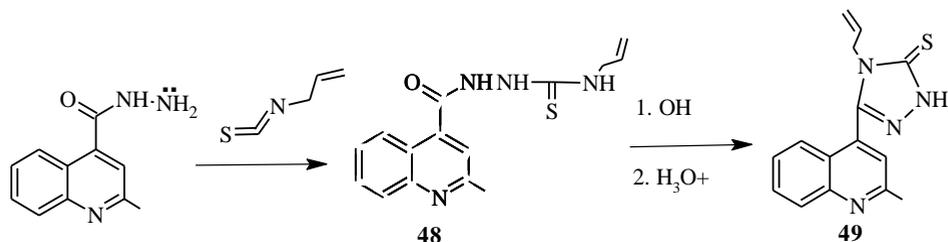
Authors presented a method for producing 2-methyl-4-(5-phenylamino-1,3,4-oxadiazol-2-yl) quinoline **47** from 2-[(2-methylquinolin-4-yl)carbonyl]-N-phenylhydrazinecarboxamide **46**, which was obtained by exposure to 2-methyl-4-quinolinecarboxylic acid hydrazide **43** with phenylisocyanate in absolute ethanol; subsequent dehydration with POCl₃ led to compound **47** in 72% yield (Scheme 22) [30].

Scheme 22



It was found that the reaction of hydrazide with allyl isothiocyanate led to the formation of 2-[(2-methylquinolin-4-yl)carbonyl]-N-prop-2-en-1-ylhydrazinecarbothioamide **48**, which, under the influence of an alkali solution, when boiled for 1 h formed 4-allyl-3-(2-methyl-4-quinolyl)-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazole-5-thione **49** (Scheme 23) [32].

Scheme 23



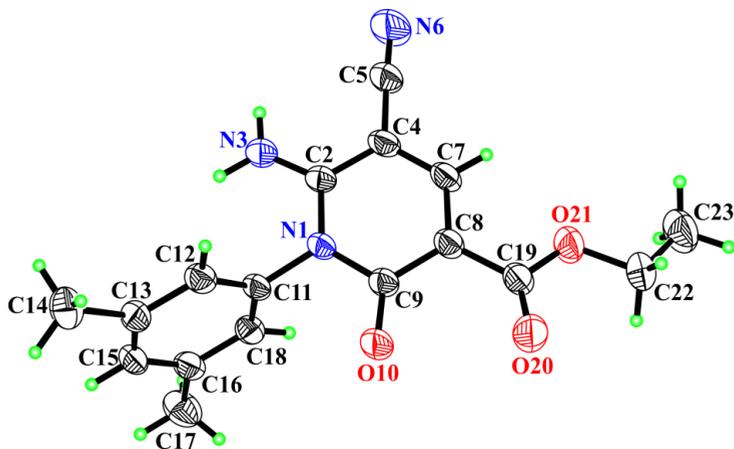


Рис. 1. Строение молекулы **5e** с нашей нумерацией атомов. Эллипсоиды анизотропных тепловых колебаний изображены на уровне 50% вероятности.

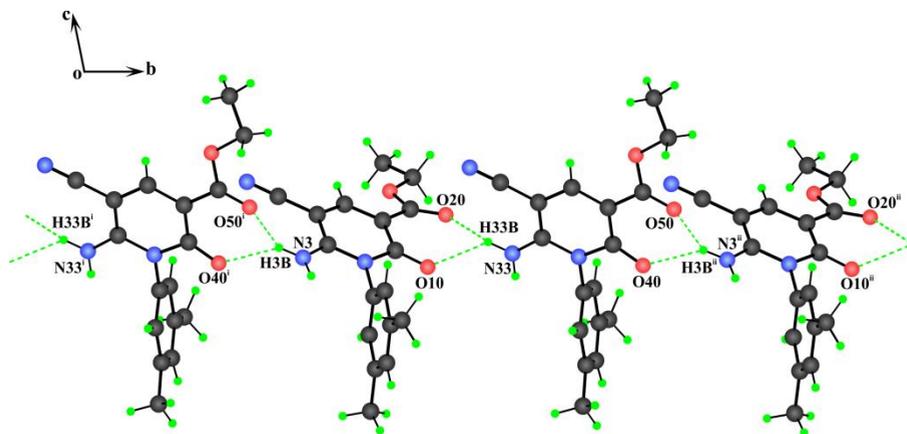


Рис. 2. Цепочка вдоль $[0\ 1\ 0]$, образованная с помощью межмолекулярных водородных связей, код симметрии ($i = x; -1+y; z$, $ii = x; 1+y; z$). Водородные связи показаны пунктирами.

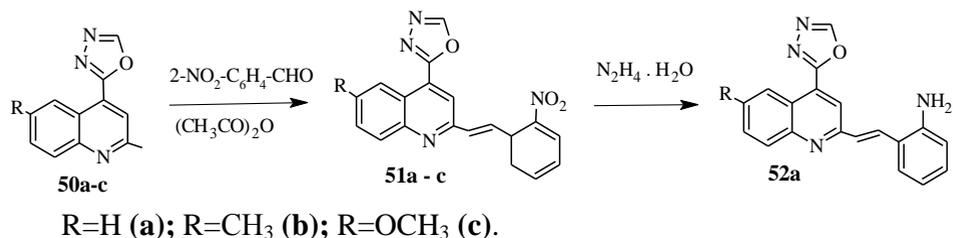
Synthesis of 2,3'-biquinoline systems

The paper presents the condensation reaction of 2-methyl-6-R-4-(1,3,4-oxadiazol-2-yl) quinolines **50a-c** with 2-nitrobenzaldehyde in acetic anhydride with the liberation of a series of 2-[2-(2-nitrophenyl)-1-ethenyl]-6-R-4-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)quinolines **51a-c**, which with preparative yields, are reduced to the corresponding amino derivative **52a** by hydrazine hydrate in ethanol (Scheme 24) [33].

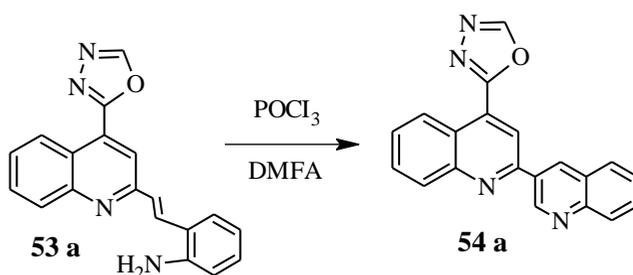
The authors cyclized compound **53a** under the conditions of the Vilsmeier reaction, the result is 4-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2,3'-biquinoline **54a** (Scheme 26) [34].

This paper presents a new series of 2-[2-(2-nitrophenyl)-1-ethenyl]-6-R-4-quinolinecarboxylic acids **56a-f**, the synthesis of which was carried out by the condensation of 2-methyl-6-R-4-quinoline carboxylic acids or ethyl esters **55a-f** with 2-nitrobenzaldehyde in acetic anhydride. In the treatment of compounds **56a-f** with hydrazine hydrate, the simultaneous reduction of the nitro group and multiple bond **57a-c** proceeds (Scheme 27) [35].

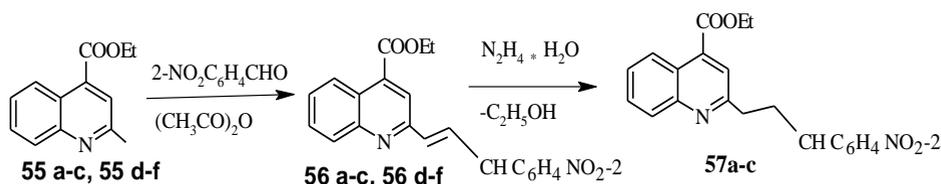
Scheme 24



Scheme 25

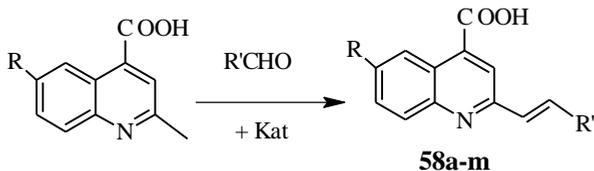


Scheme 26



The authors developed a procedure for the synthesis of 6-R-2-styryl-4-quinolinecarboxylic acids **58a-m** by the reaction of 2-methylquinoline-4-carboxylic acids with aromatic aldehydes in the presence of a catalyst of acetic anhydride or piperidine (Scheme 27) [36].

Scheme 27



58a-m: R=Br, R' = C₆H₄NO₂-4 (**a**), C₆H₃NO₂-2,4 (**b**), C₆H₄Br-3 (**c**), C₆H₄Br-4 (**d**), C₆H₃O₂Br-2,5 (**e**), C₆H₃O₂CH₃-3,4 (**f**);, C₆H₃O₂NO₂-2,4 (**g**), C₆H₄Br-3 (**h**), C₆H₃(OH)₂-3,4 (**i**), R=H, R' = C₆H₃O₂NO₂-2,4 (**j**), C₆H₄Br-3 (**k**), C₆H₃(OH)₂-3,4 (**l**).

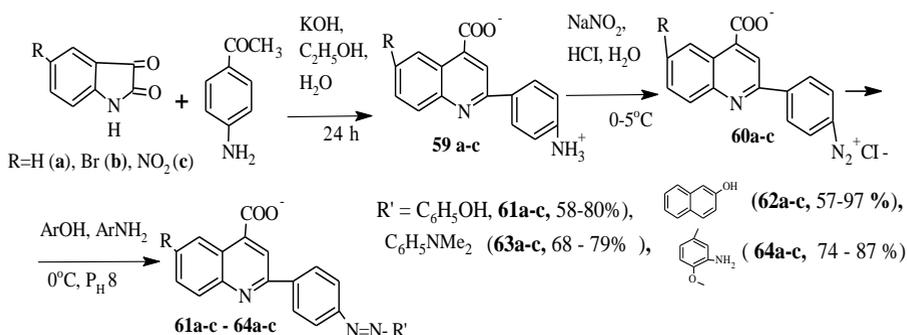
2-(4-Aminophenyl)quinoline-4-carboxylic acids and their derivatives

The synthesis of 2-(4-aminophenyl)-6R-quinoline-4-carboxylic acids **59a-c** in the form of bipolar ions is reported. Diazotization of the latter led to the corresponding aryldiazonium salts **60a-c**, which were involved in azo coupling reactions with aromatic hydroxy and amino derivatives to form (4-hydroxycarbonyl-6-R-quinolyl-2)-(4-hydroxy)azobenzenes **61a-c-64a-c** (Scheme 29) [37].

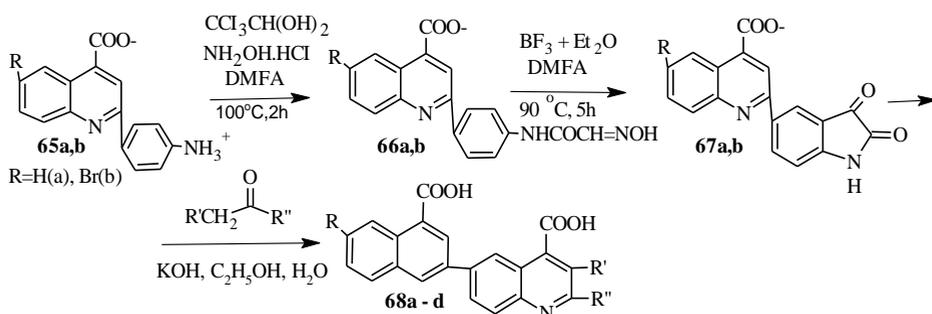
This work describes the synthesis of 5-(4-hydroxycarbonylquinolyl-2)isatines **67a,b** from the corresponding isonitroso acetanilides **66a,b**, obtained by condensation of 2-(4-amino-phenyl)quinoline-4-carboxylic acid and its 6-bromo derivative **65a,b** with chloral hydrate and hydroxylamine hydrochloride, followed by cyclization of isonitroso acetanilides to the corresponding isatins. From isatin derivatives **67a,b** with ketones in an aqueous-alcoholic medium in the presence of caustic potassium, previously undescribed derivatives of 2, b'-diquinolines **68a-d** were synthesized in 38-82% yields (Scheme 30) [38].

This work presents the synthesis of previously unexplored 2-ethoxycarbonyl-3-methyl-5-(4-hydroxycarbonylquinolyl-2)indoles **70a,b** with a yield of 83-91% by cyclization from intermediates **69a,b** obtained from diazonium salts **59a,b** with 2-ethylacetoacetate. The obtained compounds are of interest as biologically active substances, dyes, and also as starting materials for the synthesis of various five- and six-membered heterocyclic compounds (Scheme 31) [39].

Scheme 29

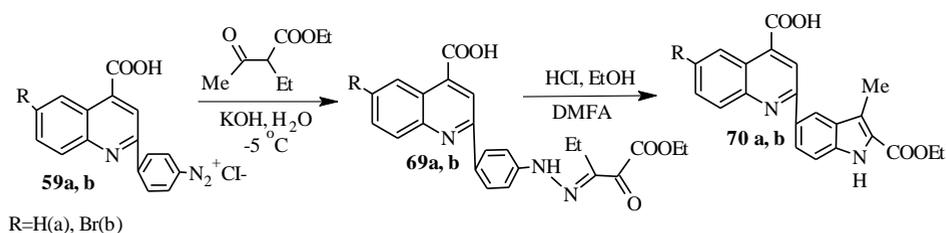


Scheme 30



R, R', R'' = N.CH₃, CH₃ (a); H, H, C₆H₅ (b); H, H, ferrocenyl (c); Br, H, C₆H₅NH₂-4 (d).

Scheme 31

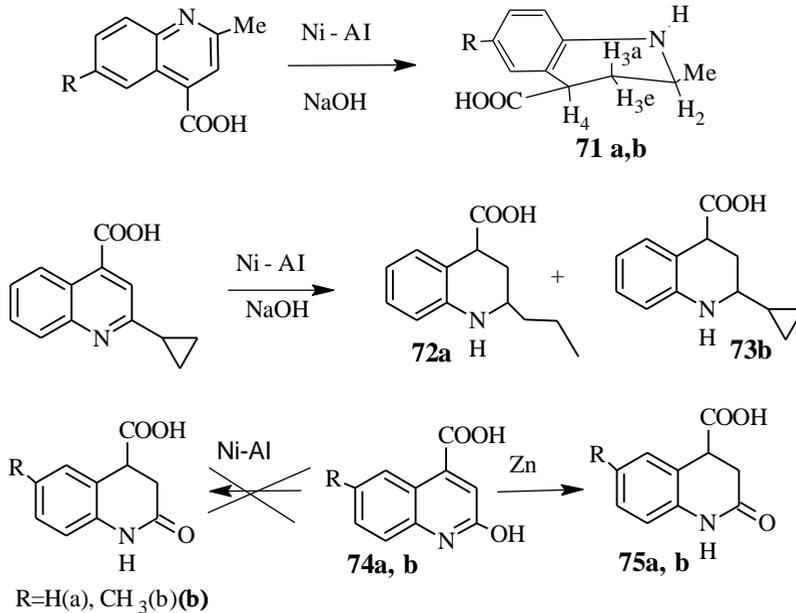


Recovery of a number of substituted quinoline-4-carboxylic acids

The recovery method of 2-methyl- and 2,6-dimethylquinoline-4-carboxylic acids was investigated. Upon reduction by Raney alloy, Z-2-methyl- and 2,6-dimethyl-1,2,3,4-tetra-hydroquinoline-4-carboxylic acids **71a,b** were obtained in 84-85% yields, respectively. When 2-cyclopropylquinoline-4-carboxylic acid is reduced, a mixture of products is formed -2-propyl- and 2-cyclopropyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline-4-carboxylic acids in the ratio 1.7:1, **72a**, **73b**, respectively. The most successful for the preparation of 2-oxo- and 2-oxo-6-methyl-1,2,3,4-

tetrahydroquinoline-4-carboxylic acids **75a,b** is the zinc reduction method in acetic acid. The yields are 80% and 73%, respectively (Scheme 51) [40-42].

Scheme 51



ՔԻՆՈԼԻՆ ԿԱՐԲՈՆԱԿԹՈՒՎԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԸ ԿԵՆՍԱԲԱՆՈՐԵՆ ԿԿՏԻՎ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻՆՈՒԶՆԵՐՈՒՄ

Ա. Մ. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՐՄՈՒՅՈՒՆՅԱՆ և Ն. Ս. ԱՐՄՈՒՅՈՒՆՅԱՆ

Գրական ակնարկում ներկայացվում են կենսաբանորեն ակտիվ նյութերի սինթեզներում օգտագործվող քինոլին-4-կարբոնաթթուների նոր ածանցյալների ստացման և կենսաբանական ակտիվության վերաբերյալ ուսումնասիրություններ: Ներկայացված է տեղակալված քինոլին-4-կարբոնաթթուների, դրանց նոր ածանցյալների պատրաստման, հատկությունների, կառուցվածքի և կենսաբանական գործունեության մասին հայտնի տեղեկություններ և նոր արդի տվյալներ:

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ХИНОЛИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В СИНТЕЗЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. У. ИСАХАНИЯН, А. А. АРУТЮНЯН и Н. С. АРУТЮНЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
 НАН Республики Армения
 Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
 E-mail: anush.isakhanyan.51@mail.ru

В обзоре представлены исследования по синтезу и биологической активности новых производных хинолин-4-карбоновых кислот, используемых при синтезе биологически активных веществ. Представлена известная, а также новая

информация о получении замещенных хиолин-4-карбоновых кислот, их новых производных, их свойствах, структуре и биологической активности.

REFERENCES

- [1] *Revanasiddappa C.B, Subrahmanyam S.V.E., Satyanarayana D., Thomas J.* // I. J. Chem. Tech. Res., 2009, v. 1, №4, p. 1100.
- [2] *Iniyavan P., Sarveswari S., Vijayakumar V.* // Canadian Chem.Trans., 2014, v.2, №3, p. 286.
- [3] *Bawa S., Kumar S., Drabu S., Kumar R.* // J Pharm Bioallied Sci., 2010, v.2, №2, p.64.
- [4] *Kirandeep K., Meenakshi J., Ravi P., Rahul J.* // Eur. J.med. chem., 2010, v.45, p. 3245.
- [5] *Amir M., Javed A.S., Hassan Z.M.* // Indian J. chem., 2013, 52B, p. 1493.
- [6] *Ramjith U.S., Radhika G., Muhammed Shakeel K.V., Nabeel C.K., Ayda C.* // Int.J. Pharm.Pharm.Sci., 2013, v. 5, suppl 4, p. 521.
- [7] *Balaji P.N., Sai Sreevani M., Harini P., Johnsi Rani P., Prathusha K., Chandu T.J.* // J.Chem. Pharm. Res., 2010, v. 2, №4, p.754.
- [8] *Pritam N.D.* // JCBPSC, 2014, v. 4, №2, p. 1152.
- [9] *Xiao C., Cai Z.M., Sheng R.S., Hu S.Q., Zhan L.X.* // J. Chin. Chem. Soc., 2011, 58, p.18.
- [10] *Dubrovin A.N., Mikhalev A.I., Ukhov S.V., Goldstein A.G., Yakovlev I.B., Vikharev Yu.B.* //Fundamental Research, 2014, v. 3, p. 133.
- [11] *Dubrovin A.N., Mikhalev A.I., Ukhov S.V., Konshina T.M., Vakhrina N.I., Makhmudov R.R.* // Modern problems of science and education, 2012, v.4.
- [12] *Mikhalev A.I., Konshin M.E., Sachs A.S., Zueva M.V., Vakhrin M.I.* // Patent №2130018 (RF).
- [13] *Mikhalev A.I., Dubrovin A.N., Ukhov S.V., Konshina T.M., Makhmudov R.R., Vakhrina N.I.* // Patent 2012153313 (RF), 2007.
- [14] *Novikov M.V., Mikhalev A.I., Novikova V.V., Syropyatov B.Ya., Danilova N.V., Vakhrin M.I.* // Patent №2364590 (RF).
- [15] *Dubrovin A.N., Mikhalev A.I., Ukhov S.V., Konshina T.M., Novikova V.V., Makhmudov R.R.* // Questions of bioll, med., and pharm. chem., 2014, №4, p. 15.
- [16] *Dubrovin A.N., Mikhalev A.I., Ukhov S.V., Danilov Yu.L., Vakhrin M.I., Tikhonova N.E.* // Basic research, 2013, №6-3, p. 641.
- [17] *Novikov M.V., Mikhalev A.I., Konshin M.E., Vasilyuk M.V., Kotegov V.P., Vakhrin M.I.* // Patent 2364594 (RF), 2009.
- [18] *Volosnikova E.A., Novikov M.V., Mikhalev A.I.* // Bulletin of PFA-Perm, 2008, №4, p.126.
- [19] *Zimichev A.V., Zemtsova M.N., Trakhtenberg P.L.* // Chem. Pharm. J., 2009, v.4, №1, p.11.
- [20] *Novikov M V.* Abstract of dissertation. farm. Sciences, Perm-2009.
- [21] *Kashaev A.G., Zimichev A.V., Zemtsova M.N.* // Proceedings of universities. Chem. And Chem. technology. 2011, v. 54, №1, p. 3.
- [22] *Zimichev A.V., Zemtsova M.N., Kashaev A.G., Klimochkin Y.N.* // Pharm Chem J., 2011, v. 45, p. 217.
- [23] *Efremov A.L., Konshin M.E.* // Bulletin of Perm. state farm. Acad., 2006, v. 1, p.38.
- [24] *Konshin M.E., Syropyatov B. Ya, Efremov A. L., Odegova T.F., Vakhrin M.I.* // Pharm. Chem. J., 2008, v.42, №7, p. 387.
- [25] *Mikhalev A.I., Konshin M.E., Novikov M.V., Efremov A.L., Vakhrin M.I.* // Bulletin of Perm. State Farm.acad., 2010, v. 7, p. 128.
- [26] *Kashaev A.G., Zimichev A.V., Mironov M.S.* // Bashkir Chem. J., 2009, v. 16, №3, p. 65.
- [27] *Kashaev A.G., Zimichev A.V., Rybakov V.B., Klimochkin Y.N., Zemtsova M.N.* // Acta Cryst., 2010, E66, 3333.
- [28] *Kashaev A.G., Zimichev A.V.* // J.Org.Chem., 2009, v.45, №11, p. 1738.
- [29] *Kashaev A.G., Zimichev A.V.* // University News. Chem. and Chem. Technology, 2009, v. 52, №11, p. 113.

- [30] *Kashaev A.G, Zimichev A.V, Rybakov V.B., Klimochkina Y.N., Zemtsova M.N.* // *Acta Cryst.*, 2010, E66, 3090.
- [31] *Zimichev A.V, Zemtsova M.N., Kashaev A.G, Klimushkin Yu.N.* // *Chem. Pharm. J.*, 2011, v. 45, №4, p. 217.
- [32] *Kashaev A.G, Zimichev A.V, Zemtsova M.N., Klimochkin Yu.N.* // *Chem-farm. J.*, 2011, v. 45, №4, p. 21.
- [33] *Kashaev A.G, Zimichev A.V, Zemtsova M.N.* // *News of Universities. Chem. and Chem. Technology.* 2011, v. 54, №1, p. 3.
- [34] *Kashaev A.G, Zimichev A.V, Klimochkin Yu.N.* // *J. Org. Chem.*, 2010, v. 46, №9, p. 1420.
- [35] *Kashaev A.G, Zimichev A.V.* // *Chem. and chem. technology*, 2009, v. 52, №11, p. 113.
- [36] *Kondrashova N.N.* Abstract, diss. Cand. Chem. N., Moscow, 2003.
- [37] *Schwechheimer M.-G.A., Kondrashova N.N.* // *Chem. heterocyclic compd.*, 2002, p.275.
- [38] *Schwechheimer M.-G.A., Kondrashova N.N.* // *Reports Russ. Acad. Sciences, Moscow*, 2002, p.221.
- [39] *Schwechheimer M.-G.A., Kondrashova N.N.* // *Reports Russ. Acad.Moscow*, 2003, 391, v.2, p. 207.
- [40] *Zhuravleva Y.A., Zimichev A.V, Zemtsova M.N., Rybakov V.B., Klimochkin Y.N.* *Acta Cryst.*, 2009, E65, p.2059.
- [41] *Zhuravleva Yu.A., Zimichev A.V, Zemtsova M.N.* // *Russ. J. Org. Chem.*, 2008, v. 44, №5, p.776.
- [42] *Zhuravleva Yu.A, Zimichev A.V, Zemtsova M.N.* *Russ. J. Org. Chem.*, 2009, v.45, №4, p.609.

**СИНТЕЗ АЛКИЛ 1-АРИЛ-6-АМИНО-2-ОКСО-5-ЦИАНО-1,2-ДИГИДРО-
ПИРИДИН-3-КАРБОКСИЛАТОВ**

**М. С. САРГСЯН^а, К. А. АВАГЯН^а, А. А. САРГСЯН^а, А. Э. БАДАСЯН^а,
А. Х. ХАЧАТРЯН^{а,б}, А. Г. МАНУКЯН^а и А.Г. АЙВАЗЯН^а**

^а Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

^б Государственная академия кризисного управления МЧС РА

Армения, 0040, Ереван, ул. Ачаряна, 1

E-mail: mushegh.sargsyan@yahoo.com

Поступило 20 XII 2019

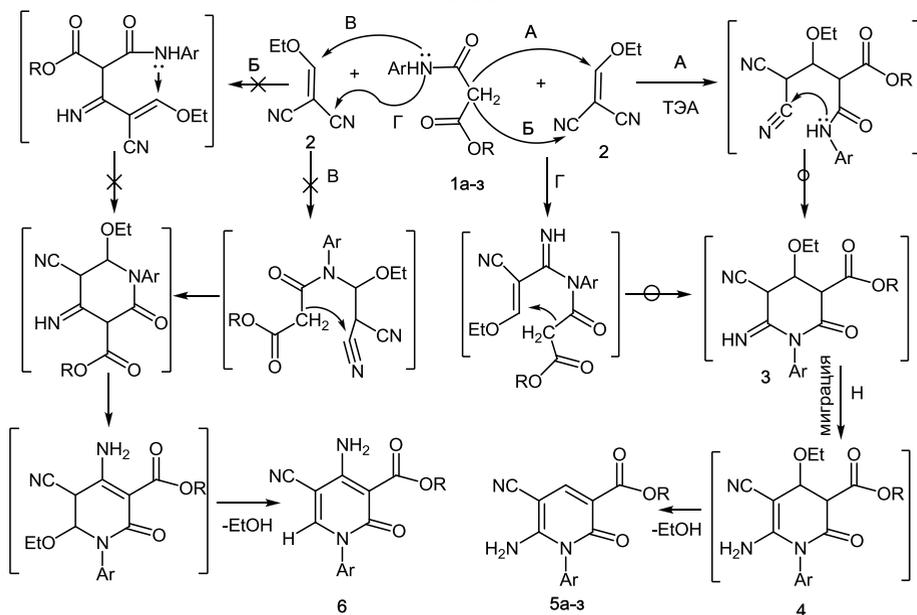
Показано, что взаимодействие ариламидоэфиров малоновой кислоты с этоксиметилденмалондинитрилом протекает в абсолютном этаноле в присутствии триэтиламина при комнатной температуре. Согласно данным ЯМР и ИК спектроскопии и РС анализа, образуются ранее не известные алкил 1-арил-6-амино-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилаты с выходами 31-78%.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 16.

Нуклеофильное винильное замещение является активно развивающейся областью органической химии, обеспечивающей возможность получения универсальных гетероциклических систем, среди которых немало обладающих биологической активностью [1-3], в частности противоопухолевой [4]. Это в равной мере относится и к синтезу производных дигидропиридина, поскольку последние широко распространены в природе. Одним из методов синтеза производных ди- и тетрагидропиридинов является внутримолекулярная циклизация аддукта реакции Михаэля в том случае, когда исходные доноры и акцепторы содержат соответствующие функциональные группы [5]. В качестве электронодонорного фрагмента (С-Н кислота) использовались амиды различных кислот. В этом ряду одними из наименее использованных является амидоэфиры малоновой кислоты [6-11].

В данной работе исследовано взаимодействие ариламидоэфиров малоновой кислоты (**1**) с этоксиметилиденмалондинитрилом (**2**). Исследования показали, что данное взаимодействие реализуется в присутствии триэтиламина в абсолютном этаноле при комнатной температуре. Теоретически можно было ожидать, что при этом может образоваться продукт реакции либо с участием С-Н кислоты (схема, путь А или Б), либо с участием N-Н кислоты (путь В или Г) или даже оба направления. В приведенной схеме было учтено, что как электронодонорный (**1**), так и электроноакцепторный (**2**) реагенты содержат по два реакционных центра. В случае, если нуклеофильная атака осуществляется по пути А или Г, то должны образоваться производные дигидропиридина **5**, а если атака осуществляется по пути Б или В, то должны образоваться производные дигидропиридина **6**. Согласно данным ЯМР (^1H , ^{13}C), ИК-спектроскопии, а также РСА, образуются ранее не известные алкил 1-арил-6-амино-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилаты **5a-з** с выходами 31-78%, т.е. фактически реализуются путь А или путь Г.

Схема



а. Ar=4-CH₃C₆H₄, R=C₂H₅; б. Ar=2-CH₃C₆H₄, R=C₂H₅; в. Ar=4-CH₃OC₆H₄, R=C₂H₅; г. Ar=4-NO₂C₆H₄, R=C₂H₅; д. Ar=2-CH₃OC₆H₄, R=C₂H₅; е. Ar=3,5-(CH₃)₂C₆H₃, R=C₂H₅; ж. Ar=2,4-(CH₃)₂C₆H₃, R=CH₃; з. Ar=2-CH₃C₆H₄, R=CH₃

Образование соединений **5** из промежуточных соединений **3**, по всей вероятности, происходит через изомеризацию иминопроизводного в соответствующий енамин **4**, который подвергается отщеплению молекулы этанола с образованием дигидропиридина **5**. Иначе говоря, изомеризация имида **3** в енамин **4** способствует отщеплению этанола, а не

наоборот. Как было показано нами ранее [12], об этом свидетельствует тот факт, что при замене этоксигруппы на арильную указанная изомеризация также происходит.

Дифракционные измерения проведены при комнатной температуре на автодифрактометре "Enraf-Nonius CAD-4" (Mo-K α излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Параметры триклинной элементарной ячейки определены и уточнены по 24 рефлексам с $11.97 < \theta < 13.86$. Структура расшифрована прямым методом. Координаты атомов водорода частично определены из разностных синтезов Фурье и уточнены свободно. Координаты атомов водорода метильных групп определены по геометрическим расчетам и уточнены по модели «наездника» со следующими условиями: длина связей C-H=0.96Å, $U_{iso}(H)=1.5U_{eq}(C)$. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и изотропном – для атомов водорода. Все структурные расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL [13].

Кристаллографические данные в формате CIF депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, номер депозита **CCDC 1969745**.

Основные кристаллографические и экспериментальные данные приведены в табл. 1.

Структура молекулы соединения **5e** представлена на рис. 1. Результаты PCA показали, что независимая часть элементарной ячейки содержит две молекулы соединения **5e**, а общее число молекул в элементарной ячейке $Z=4$. Согласно конформационным расчетам, все циклические фрагменты плоские, максимальное отклонение атомов не превышает 0.0295(4)Å.

В трехмерной упаковке молекулы соединения **5e** образуют бесконечную цепочку вдоль [0 1 0] с помощью межмолекулярных водородных связей между атомами N33-H33V \cdots O10, N33-H33V \cdots O20, N3-H3V \cdots O40ⁱ, N3-H3V \cdots O50ⁱ (рис. 2). Геометрия водородных связей приведена в табл. 2. Связь между цепочками в основном описывается ван-дерваальсовскими взаимодействиями.

Исследована антибактериальная активность синтезированных соединений **5a**, **в**, **е**, **ж** методом "диффузии в агаре" при бактериальной нагрузке 20 млн микробных тел на 1 мл среды на грамположительные стафилококки (*Staphylococcus aureus* 209p, 1) и грамотрицательные палочки (*Sh.flexnezi*; 6858, *E. Coli* 0-55) [14].

Антибактериальные исследования показали, что синтезированные соединения проявляют слабую активность.

Таблица 1

**Основные кристаллографические характеристики
и экспериментальные данные**

Кристаллографические характеристики	
Соединение	5e
Брутто-формула	$C_{17}H_{17}N_3O_3$
Молекулярный вес	311.33
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	P-1
a, b, c [Å]	8.1808(16), 14.128(3), 14.513(3)
α, β, γ [град.]	100.95(3), 102.09(3), 94.03(3)
V [Å ³]	1599.7(6)
Z	4
Плотность(выч.) [г/см ³]	1.293
$\mu(MoK_{\alpha})$ [mm ⁻¹]	0.091
F(000)	656
Размер кристалла [мм]	0.45×0.21×0.18
Экспериментальные данные	
Температура (К)	293
Излучение [Å]	0.71073
$\theta_{min}, \theta_{max}$ [град.]	1.5; 30.0
Область сканирования	$0 \leq h \leq 11; -19 \leq k \leq 19; -20 \leq l \leq 19$
Число измеренных отражений	18646
Число наблюдаемых отражений с [I > 2.0 $\sigma(I)$]	6050
Расчетные данные	
Nref, Npar	9329, 485
R, wR2, S	0.0516, 0.1500, 1.02

Таблица 2

Геометрия водородных связей

Атомы	D-H(Å)	H \cdots A(Å)	D \cdots A(Å)	D- H \cdots A(град.)
N3-H3B \cdots O40 ⁱ	0.86(2)	2.10(2)	2.8129(19)	140.4(17)
N3-H3B \cdots O50 ⁱ	0.86(2)	2.214(19)	2.887(2)	135.0(16)
N33- H33B \cdots O10	0.89(3)	2.28(3)	2.930(2)	131(2)
N33- H33B \cdots O20	0.89(3)	2.25(3)	2.960(2)	138(2)

код симметрии (i= x; -1+y; z)

Острую токсичность и противоопухолевую активность соединений изучали по общепринятым методам [15.16]. Токсичность веществ определяли на белых мышах обоего пола весом 19-21 г при однократном внутривнутрибрюшинном введении. Для каждого соединения были установлены абсолютно смертельная (LD_{100}) и максимально переносимая (МПД) дозы. Изучение противоопухолевой активности проводили на мышах с прививаемой опухолью – саркомой-180. В химиотерапевтических опытах соединения вводили внутривнутрибрюшинно, ежедневно в течение 6 дней в дозах $\approx 1/15$ от LD_{100} .

Подопытные и контрольные группы состояли из 6-8 животных. Полученные результаты подвергали статистической обработке по методу Стьюдента-Фишера. При изучении острой токсичности соединений **5е,ж** установлено, что их LD_{100} составляет 1500 мг/кг а МПД -900 и 925 мг/кг. Химиотерапевтические опыты на саркоме-180 показали, что оба соединения в дозах 75 мг/кг проявляют слабую противоопухолевую активность, подавляя рост опухоли на 31-34.6% ($P=0.05$).

Таким образом, нами найден метод синтеза ранее не известных алкил 1-арил-6-амино-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилатов путем взаимодействия алкил 3-оксо-3-ариламинопропионата с этоксиметилиденмалонодинитрилом в присутствии триэтиламина при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре “Nicolet Avatar 330 FT-IR” в вазелиновом масле. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C получены на приборе Varian “Mercury 300VX” с рабочими частотами 300.077 и 75 МГц, растворитель – ДМСО-*d*- CCl_4 (1:3), внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определены на столике “Voetius”.

Общая методика проведения взаимодействия ариламидоэфиров малоновой кислоты 1 с этоксиметилиденмалонодинитрилом (2). Абсолютный этанольный раствор 1.5 ммоль соединения **1** и 1.5 ммоль соединения **2** в присутствии каталитического количества триэтиламина оставляют на три дня при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и перекристаллизовывают из абсолютного этанола.

Этил 6-амино-5-циано-2-оксо-1-*p*-толил-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилат (5а). Выход 0.28 г (64%), т. пл. 277°C (этанол). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3424, 3313 (NH_2), 2214 (CN), 1734 (COOC), 1650 (CON). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., Гц: 1.30 т (3H, $J=7.1$, CH_3); 2.46 с (3H, CH_3); 4.17 к (2H, $J=7.1$, CH_2); 7.05-7.10 м (2H, C_6H_4); 7.15 уш (2H, NH_2); 7.35-7.40 м (2H, C_6H_4); 8.16 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.0 (CH_3); 20.8 (CH_3); 59.1 (CH_2); 71.4 (CCN); 104.8; 116.1 (CN); 127.9 (2CH, C_6H_4);

130.4 (2CH, C₆H₄); 131.5; 138.7; 147.1 (=CH); 157.2; 157.3; 162.7. Найдено, %: С 64.37; Н 5.12; N 13.93. С₁₆Н₁₅Н₃О₃. Вычислено, %: С 64.64; Н 5.09; N 14.13.

Этил 6-амино-5-циано-2-оксо-1-о-толил-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилат (5б). Выход 0.21 г (48%), т. пл. 210°C (этанол). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3290, 3184 (NH₂), 2216 (CN), 1732 (COOC), 1669 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.30 т (3H, J=7.1, CH₃); 2.09 с (3H, CH₃); 4.18 к (2H, J=7.1, CH₂); 7.07-7.13 м (1H) и 7.35-7.45 м (3H, C₆H₄); 7.24 уш (2H, NH₂); 8.17 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 14.0 (CH₃); 16.6 (CH₃); 59.1 (CH₂); 71.4 (CN); 104.7; 116.0 (CN); 127.4 (CH); 128.1 (CH); 129.4 (CH); 131.3 (CH); 133.2; 135.7; 147.5 (=CH); 156.7; 156.8; 162.7. Найдено, %: С 64.41; Н 5.13; N 13.85. С₁₆Н₁₅Н₃О₃. Вычислено, %: С 64.64; Н 5.09; N 14.13.

Этил 6-амино-5-циано-1-(4-метоксифенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилат (5в). Выход 0.31 г (66%), т. пл. 305°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3437, 3315 (NH₂), 2216 (CN), 1731 (COOC), 1651 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.30 т (3H, J=7.1, CH₃); 3.87 с (3H, OCH₃); 4.17 к (2H, J=7.1, CH₂); 7.04-7.13 м (4H, C₆H₄); 7.20 уш (2H, NH₂); 8.13 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 14.0 (CH₃); 54.9 (OCH₃); 59.0 (OCH₂); 71.3 (CN); 104.7; 115.1 (2CH, C₆H₄); 116.1; 126.4; 129.3 (2CH, C₆H₄); 147.1; 157.4; 157.5; 159.7; 162.7. Найдено, %: С 61.04; Н 5.01; N 13.62. С₁₆Н₁₅Н₃О₄. Вычислено, %: С 61.34; Н 4.83; N 13.41.

Этил 6-амино-5-циано-1-(4-нитрофенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилат (5г). Выход 0.15 г (31%), т. пл. 330°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3406, 3306 (NH₂), 2213 (CN), 1726 (COOC), 1645 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.30 т (3H, J=7.1, CH₃); 4.18 к (2H, J=7.1, CH₂); 7.48-7.56 м (2H, C₆H₄); 7.62 уш (2H, NH₂); 8.16 с (1H, =CH); 8.35-8.43 м (2H, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 14.0 (CH₃); 59.1 (CH₂); 71.9 (CN); 104.3; 115.9 (CN); 125.0 (2CH, C₆H₄); 130.3 (2CH, C₆H₄); 140.4; 147.7; 148.1; 157.0; 157.1; 162.6. Найдено, %: С 54.61; Н 3.34; N 17.28. С₁₅Н₁₂Н₄О₅. Вычислено, %: С 54.88; Н 3.68; N 17.07.

Этил 6-амино-5-циано-1-(2-метоксифенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилат (5д). Выход 0.32 г (68%), т. пл. 179°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3300, 3187 (NH₂), 2213 (CN), 1729 (COOC), 1652 (CON). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 1.30 т (3H, J=7.1, CH₃); 3.82 с (3H, OCH₃); 4.17 к (2H, J=7.1, CH₂); 7.04-7.12 м (2H), 7.15-7.19 м (1H), 7.45-7.53 м (1H, C₆H₄); 7.23 ш (2H, NH₂); 8.15 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 14.0 (CH₃); 55.3 (OCH₃); 59.0 (OCH₂); 71.3 (CN); 104.4; 112.7 (CH); 116.2 (CN); 120.9 (CH); 122.3; 129.4 (CH); 130.8 (CH); 147.4 (CH); 154.6; 156.7; 157.2; 162.7. Найдено, %: С 61.10; Н 5.02; N 13.62. С₁₆Н₁₅Н₃О₄. Вычислено, %: С 61.34; Н 4.83; N 13.41.

Этил 6-амино-5-циано-1-(3,5-диметилфенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилат (5е). Выход 0.36 г (77%), т. пл. 178°C. ИК-

спектр, ν , см^{-1} : 3470, 3460, 3286 (NH_2), 2216 (CN), 1726 (COOC), 1623 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 1.30 т (3H, $J=7.1$, $\underline{\text{CH}_3}\text{CH}_2\text{O}$); 2.40 к (6H, $J=0.6$, $3,3^1\text{-CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$); 4.17 к (2H, $J=7.1$, OCH_2); 6.80 уш (2H, $2,2^1\text{-H}$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$); 7.12 уш (1H, 4-H $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$); 7.15 ш (2H, NH_2); 8.13 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.0 (CH_3); 20.7 ($3,3^1\text{-CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$), 59.1 (OCH_2); 71.3 ($\underline{\text{CCN}}$); 104.8; 116.0 (CN); 125.6 ($2,2^1\text{-H}$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$); (CH); 130.7 (4-CH $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$); 133.9; 139.2 ($3,3^1\text{-C}$ $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$), 147.1(=CH); 157.1; 157.2; 162.7. Найдено, %: С 65.19; Н 5.38; N 13.81. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 65.58; Н 5.50; N 13.50.

Метил 6-амино-5-циано-1-(2,4-диметилфенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилат (5ж). Выход 0.29 г (66%), т. пл. 209-210°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3293 (NH_2), 2213 (CN), 1735 (COOC), 1650 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 2.03 с (3H, CH_3); 2.42 с (3H, CH_3); 3.71 с (3H, OCH_3); 6.96 д (1H, $J=7.9$), 7.15 ш (2H, NH_2); 7.18 д д (1H, $J=7.9$, 1.8), 7.22 д (1H, $J=1.8$ 3H- C_6H_3), 8.18 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.5 (CH_3); 20.7 (CH_3), 50.5 (OCH_3); 71.4 ($\underline{\text{CCN}}$); 104.3; 115.9 (CN); 127.7; 128.0; 130.4; 131.9; 135.2; 138.8; 147.5; 156.6; 156.9; 163.2. Найдено, %: С 64.31; Н 5.29; N 14.43. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 64.64; Н 5.09; N 14.13.

Метил 6-амино-5-циано-1-о-толил-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилат (5з). Выход 0.36 г (45%), т. пл. 168-170°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3281, 3181 (NH_2), 2212 (CN), 1728 (COOC), 1664 (CON). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 2.08 с (3H, CH_3); 3.72 с (3H, CH_3); 7.08-7.12 м (1H) и 7.35-7.43 м (3H, C_6H_4); 7.25 ш (2H, NH_2); 8.19 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 16.6 (CH_3); 50.5 (OCH_3); 71.5 ($\underline{\text{CCN}}$); 104.3; 115.9 (CN); 127.4; 128.0; 129.3; 131.2; 133.1; 135.6; 147.6; 156.5; 156.8; 163.2. Найдено, %: С 63.25; Н 4.95; N 15.09. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 63.60; Н 4.63; N 14.83.

ԱՎԻԼ 1-ԱՐԻԼ-6-ԱՄԻՆՈ-2-ՕՔՍՈ-5-ՑԻԱՆՈ-1,2-ԵՐԿՆԻԴՐՈՊԻՐԻՆ-3-ԿԱՐԲՕՔՍԻԼԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Կ. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ,
Ա. Խ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ա. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ա. Գ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ մարոնաթթվի արիլամիդոէսթերների փոխազդեցությունը էթօքսիմեթիլդեհիմալանաերկնիրիլի հետ եռէթիլամինի ներկայությամբ ընթանում է բացարձակ էթանոլում, 20-30°C ջերմաստիճաններում: Համաձայն ՄՄՌ, ԻԿ սպեկտրոսկոպիայի և ՌԿ անալիզի տվյալների, առաջանում են արկիլ 1-արիլ-6-ամինո-2-օքսո-5-ցիանո-1,2-երկհիդրոպիրիլին-3-կարբօքսիլատների 31-77% ելքերով:

Հակամանրէային ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ սինթեզված միացությունները ցուցաբերում են թույլ ակտիվություն:

SYNTHESIS OF ALKYL 1-ARYL-6-AMINO-2-OXO-5-CYANO-1,2-DIHYDROPYRIDINE-3-CARBOXYLATES

M. S. SARGSYAN^a, K. A. AVAGYAN^a, A. A. SARGSYAN^a, A. E. BADASYAN^a,
A. Kh. KHACHATRYAN^{a,b}, A. G. MANUKYAN^a and A. G. AYVAZYAN^a

^aThe Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyun Str., Yerevan, 0014, Armenia

^bCrisis Management State Academy
1 Bldg, Acharyan Str. (Avan adm. district), Yerevan, 0040, Armenia
E-mail: mushegh.sargsyan@yahoo.com
Tel.: +37493284843

It was established that the interaction of malonic acid arylamido esters with ethoxymethylidene malonodinitrile proceeded in the presence of triethylamine in absolute ethanol at room temperature, and, according to NMR, IR and XRD spectroscopy, previously unknown alkyl 1-aryl-6-amino-2-oxo-5-cyano-1,2-dihydropyridine-3-carboxylates were formed in 31-78% yields.

The formation of the latter occurs by intramolecular azacyclization of the intermediate adduct, in all probability followed by the isomerization of the imino derivative to the corresponding enamine, which is cleaved to form dihydropyridine. In other words, the isomerization of the imine into enamine promotes the removal of ethanol, and not vice versa. This is evidenced by the fact that when the ethoxy group is replaced by the aryl one, the indicated isomerization also occurs. Antibacterial studies have shown that the synthesized compounds exhibit weak activity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Litvinov V.P., Yakunin Ya.Yu., Dyachenko V.D. // *Khim. Geterotsykl. Soed.*, 2001, №1, p. 41.
- [2] Shainyan B.A. // *Izv. SO Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim.*, 1990, №4, p. 137.
- [3] Rappoport Z. // *Accounts Chem. Res.*, 1992, v. 25, p. 474.
- [4] Manera C., Malfitano A.M., Parkkari T., Lucchesi V., Carpi S., Fogli S., Bertini S., Laezza C., Ligresti A., Saccomanni G., Savinainen J.R., Ciaglia E., Pisanti S., Gazzero P., Di Marzo V., Nieri P., Macchia M., Bifulco M. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2015, v. 97, p. 10.
- [5] Дяченко В.Д., Ткачев Р.П. // *ЖОрХ*, 2003, т. 39, №6, с. 807.
- [6] Valero G., Schimer J., Cisarova I., Vesely J., Moyano A., Rios R. // *Tetrahedron Lett.*, 2009, v. 50, p. 1943.
- [7] Pat., BIOVERDRANT, INC.; W022009 (5647; (2009): (A2) English.
- [8] Саргсян М.С., Айюцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Конькова С.Г. // *ХГС*, 2012, №12, с. 1928.
- [9] Айюцян С.С., Асратян А.Г., Конькова С.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Айвазян А.Г., Паносян Г.А., Саргсян М.С. // *ХГС*, 2014, №8, с. 1221.
- [10] Айюцян С.С., Асратян А.Г., Саргсян А.А., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г., Саргсян М.С. // *ЖОрХ*, 2016, т. 52, вып. 6, с. 871.
- [11] Айюцян С.С., Конькова С.Г., Асратян А.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян А.А., Паносян Г.А., Саргсян М.С. // *ЖОХ*, 2016, т. 86, вып.10, с.1685.
- [12] Саргсян М.С., Авагян К.А., Саргсян А.А., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Айвазян А.Г., Балян А.А., Конькова С.Г., Айюцян С.С. // *Хим.ж. Армении*, 2019, т. 72, №3, с. 304.
- [13] Sheldrick G.M. "Crystal structure refinement with SHELXL", *Acta Cryst.*, 2015, C71, p. 3.
- [14] Першин Г.Н. Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медицина, 1971, с. 507.
- [15] Экспериментальная оценка противоопухолевых препаратов в СССР и США. М., Медицина, 1980.
- [16] Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / под. ред. А.Н. Миронова. М., Гриф и К, 2012, с.640.

**ПЕРЕГРУППИРОВКА СТИВЕНСА АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ БУТ-2-ИНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Г. Т. САРГСЯН и М. Н. АВЕТИКЯН

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

Поступило 4 XI 2019

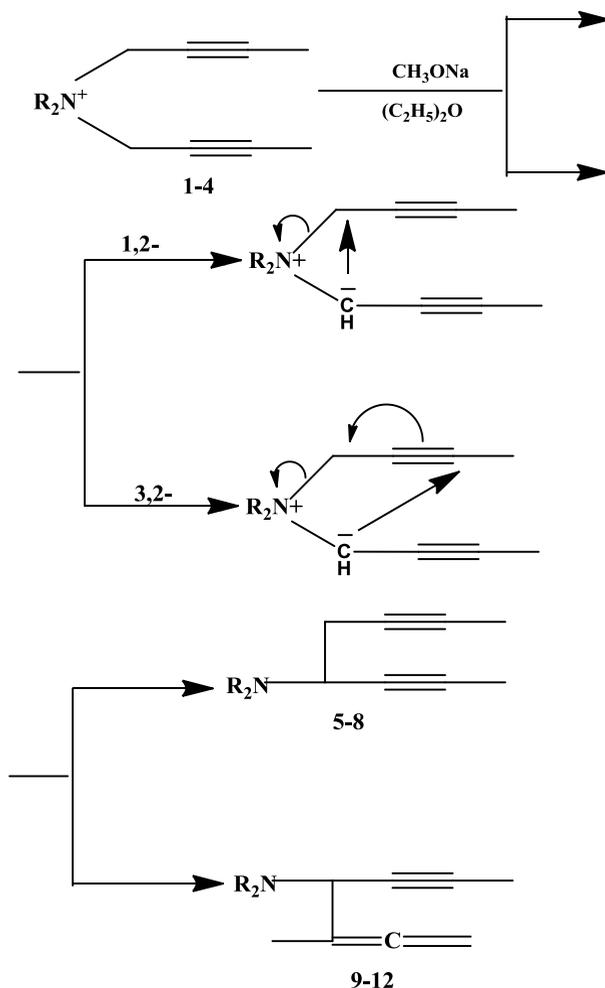
Исследована перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих две бут-2-инильные группы. Показано, что в результате происходят 3,2- и 1,2-перегруппировки Стивенса, приводящие к смеси аминов с алленовой и концевыми ацетиленовыми группировками.

Библ. ссылок 8.

Стивенсовская перегруппировка аммониевых солей, содержащих группы пропаргильного типа, в частности, бутинильную группу, исследована довольно глубоко [1-7]. Однако в литературе отсутствуют данные о перегруппировке аммониевых солей, содержащих одновременно две бут-2-инильные группы.

Целью работы было исследование стивенсовской перегруппировки аммониевых солей (1-4), синтезированных взаимодействием бутинилбромидом с соответствующими третичными аминами. Перегруппировку осуществляли эфирной суспензией метилата натрия при комнатной температуре. Согласно литературным данным, в данном случае возможно протекание 2,3- и 1,2 перегруппировок Стивенса. Полученные данные подтвердили правоту этого предположения. В результате перегруппировки во всех случаях была получена сложная смесь аминов. В пользу протекания обоих возможных вариантов перегруппировки говорят интенсивные поглощения в ИК-спектрах в области 1960-1970 $см^{-1}$, характерные для алленовой группировки, 2220 и 2270 $см^{-1}$ – для двух разных замещенных ацетиленовых группировок, а также сигналы в спектрах ЯМР 1H при 4.65 м.д. и ^{13}C при 206.9 м.д. (алленовая группи-

ровка) . О протекании обоих направлений перегруппировки говорят и данные ДЕРТ ЯМР ^{13}C , в которых отчетливо проявляются сигналы двух типов СН групп при 56 и 60.5 м.д., что подтверждает образование обоих продуктов. Согласно интегральной активности сигналов алленовой группировки, в спектрах ЯМР ^1H в области 4.65 м.д. в случае солей **1-3** имеет место образование названных продуктов в соотношении 1:1, а в случае **4** – 2:1.



$\text{R}=\text{CH}_3$ (1,5,9), C_2H_5 (2,6,10), $\text{R}_2\text{N}=(\text{CH}_2)_5\text{N}$ (3,7,11) $\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{N}$ (4,8,12)

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре Varian "Mercury-300" (300.075 МГц для ^1H) и (75.453 МГц для ^{13}C) в ДМСО- d_6 . Химические сдвиги приведены относительно внутреннего стандарта–ТМС. Анализ методом ТСХ осуществлен на пластинках "Silufol UV-254" в системе

растворителей *n*-бутанол–этанол–уксусная кислота–вода, 10:7:6:4 (проявитель – пары йода). Температуры плавления измеряли на микронагревательном столике “Voeitus” с наблюдательным устройством “PHMK-0.5”. ИК-спектры сняты на приборе “Specord IR-75” в вазелиновом масле или в тонком слое.

N-(Бут-2-ин-1-ил)-N,N-диметилбут-2-ин аммоний бромид (1) получен взаимодействием диметилбутиниламина [8] и бутинилбромида в абсолютном эфире. Выход 70%, т.пл. 141-142°C. R_f 0.66. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.00 (6H, с, N^+CH_3), 3.25 (6H, с, C- CH_3), 4.59 (4H, с, N^+CH_2). Найдено, %: N 6.15; Br 35.00. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NBBr}$. Вычислено, %: N 6.09; Br 34.72.

N-(Бут-2-ин-1-ил)-N,N-диэтилбут-2-ин аммоний бромид (2) получен взаимодействием диэтилбутиниламина и бутинилбромида в абсолютном эфире. Выход 75%, т.пл. 160°C. R_f 0.60. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., $G_{\text{ц}}$: 1.40 (6H, т, CH_3CH_2 , $J=7.0$), 2.01 (6H, т, $\equiv\text{CCH}_3$, $J=2.3$), 3.48 (4H, к, CH_2CH_3 , $J=7.0$), 4.4 (4H, с, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$). ^{13}C (ДМСО- d_6), $\delta_{\text{с}}$, 3.4 ($\text{CH}_3\equiv\text{C}$), 7.8 (CH_3CH_2), 48.5 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 53.5 (CH_3CH_2), 66.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 87.8 ($\text{C}\equiv\text{C}$): Найдено, %: N 5.60; Br 32.00. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NBBr}$. Вычислено, %: N 5.42; Br 30.95.

1,1-Ди(бут-2-ин-1-ил)пиперидиний бромид (3) получен взаимодействием пиперидин-N-бутиниламина и бутинилбромида в абсолютном эфире. Выход 73.5%, т.пл. 167°C. R_f 0.46. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.65-2.01 (12 H, м, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_3$ и C- CH_3), 3.68 (4H, м, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.48 (4H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{C}\equiv$). Найдено, %: N 5.20; Br 29.50. $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NBBr}$. Вычислено: %: N 5.18; Br 29.57.

4,4-Ди(бут-2-ин-1-ил)морфолиний бромид (4) получен взаимодействием морфолин-N-бутиниламина и бутинилбромида в абсолютном эфире. Выход 65%, т.пл. 209-210°C. R_f 0.71. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., $G_{\text{ц}}$: 2.01 (6 H, т, CH_3 , $J=2.3$), 3.69-3.73 (4H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$), 3.99-4.04 (4H, с, $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.71 (4H, к, $J=2.3$, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$). ^{13}C (ДМСО- d_6), $\delta_{\text{с}}$, ^{13}C (ДМСО- d_6), $\delta_{\text{с}}$, 3.4 (CH_3), 50.2 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}$), 55.4 (NCH_2 , морф.), 59.5 (OCH_2 , морф.), 66.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 88.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$). Найдено, %: N 5.60; Br 30.00. Вычислено, %: N 5.15; Br 29.36. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{NBBr}$.

Общее описание стивенсовской перегруппировки солей (1-4). К суспензии 0.03 моля аммониевых солей (1-4) в 40 мл абс. эфира добавляли 2.0 г (0.03 моля) сухого этилата натрия и тщательно растирали. Для начала реакции в качестве инициатора добавляли несколько капель метанола и нагревали реакционную смесь до 30°C в течение 3-4 ч. Фильтрованием отделяли осадок, который несколько раз промывали абс. эфиром (3×50 мл). Остаток обрабатывали водой, экстрагировали эфиром. Эфирные вытяжки сушили сульфатом магния, после удаления растворителя перегоняли в вакууме или при нормальном давлении.

В случае соли (1) получена смесь **N,N-диметилокта-2,6-диин-4-амина (5)** и **N,N,3-триметилгепта-1,2-диен-5-ин-4-амина (9)**. Выход 66 %, т.кип. 50-51/4 мм, nd^{20} 1.4888. Найдено, % N 9.65. $C_{10}H_{15}N$. Вычислено, %: N9.39.

В случае соли (2) получена смесь **N,N-диэтилокта-2,6-диин-4-амина(6)** и **N,N-диэтил-3-метилгепта-1,2-диен-5-ин-4-амина (10)**. Выход 60 %, т.кип. 60-61/2 мм, nd^{20} 1.4770. Найдено, %: N 8,00. $C_{12}H_{19}N$. Вычислено, %: N 7.90.

В случае соли (3) получена смесь **1-(окта-2,6-дин-4-ил)пиперидина(7)** и **1-(3-метилгепта-1,2-диен-5-ин-4-ил)пиперидина(11)**. Выход 70 %, т.кип. 95-98/ 680 мм, nd^{20} 1.5088. Найдено, %: N 7. 25. $C_{13}H_{19}N$. Вычислено, %: N7.40.

В случае соли (4) получена смесь **4-(окта-2,6-дин-4-ил)пиперидина (8)** и **-(3-метилгепта-1,2-диен-5-ин-4-ил)морфолина (12)**. Выход 65 %, т.кип. 50-51/ 4 мм, nd^{20} 1.5057. Найдено, %: N 7.45. $C_{12}H_{17}NO$. Вычислено, %: N 7.32.

ԵՐԿՈՒԲ ԲՈՒՏ-2-ԻՆԻԼ ԽՄԲԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍՏԻՎԵՆՍՅԱՆ ՎԵՐԱԽՄԲՎՈՐՈՒՄԸ

Ա. Խ. ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Տ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Մ. Ն. ԱՎԵՏԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է միաժամանակ երկու բուտ-2-ինիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվեսյան վերախմբավորումը: Ցույց է տրվել, ու այդ դեպքում տեղի են ունենում ստիվեսյան 1,2- և 3,2-վերախմբավորումներ, որոնք հանգեցնում են ալենային և ծայրային ալկիլենային խմբեր պարունակող ամինների խառնուրդի առաջացմանը:

THE STEVENS REARRANGEMENT OF AMMONIUM SALTS CONTAINING TWO BUT-2-YNYL GROUPS

A. Kh. GYULNAZARYAN, G. T. SARGSYAN and M. N. AVETIKYAN

The Scientific and Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: ara.gyulnazaryan@gmail.com

Ammonium salts, containing along with the piperidinium, morpholinium, dimethyl and diethyl ammonium groups, simultaneously two butyn-2-yl groups were synthesized. The Stevens rearrangement of these salts was studied under the influence of ether suspension of sodium ethylate. It was shown that as a result, Stevens 3.2- and 1.2-rearrangements took place, leading to a mixture of amines with allene and terminal acetylene groups. The FTIR and 1H NMR spectroscopy data support the above.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Бабаян А.Т., Кочарян С.Т., Оганджян С.М.* // ДАН Арм. ССР, 1974, т.56, с. 100.
- [2] *Кочарян С.Т., Восканян В.С., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // ЖОрХ, 1985, т. 21, вып. 9, с. 18817.
- [3] *Кочарян С.Т., Разина Т.Л., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, №9, с. 581.
- [4] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Саргсян Г.Т., Григорян Дж.В., Мурадян Г.М., Петросян А.М., Паносян Г.А.* // ЖОХ, 2016, т. 86, вып. 9, с. 1503.
- [5] *Манукян М.О., Саакян Т.А., Гюльназарян А.Х., Бабаханян А.В., Минасян Н.С., Барсегян К.С.* // ЖОХ, 2016. т 86. вып. 5, с. 752.
- [6] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А., Саргсян Г.Т., Григорян Дж.В., Мурадян Г.М., Паносян Г.А., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Петросян А.М.* // ЖОХ , 2014, т.84, вып.10, с. 1660.
- [7] *Гюльназарян А.Х., Саакян Т.А.* / Некоторые превращения пропаргилсодержащих аммониевых солей. Некоторые успехи органической и фармацевтической химии: Сборник трудов. Выпуск III. Ереван, 2017, с. 129.
- [8] *Инджикян М.Г., Мартиросян Г.Т., Айвазова Р.А., Хачатрян Р.А., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1966, т. 19, №9, с. 693.

**СИНТЕЗ 2-МЕРКАПТО-3-МЕТИЛАЛЛИЛ-7,10-ДИМЕТИЛ-3*H*-
СПИРО[БЕНЗО[*h*]ХИНАЗОЛИН-5,1'-ЦИКЛОГЕКСАН]-4(6*H*)-ОНА
И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

Н. П. ГРИГОРЯН, А. И. МАРКОСЯН, А. С. ГРИГОРЯН И Р. Г. ПАРОНИКЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: nver-55@ mail.ru

Поступило 5 XI 2019

Взаимодействием этилового эфира 4'-амино-5',8'-диметил-1'*H*-спиро[циклогексан-1,2-нафталин]-3'-карбоновой кислоты с метилаллилизотиоцианатом синтезирован 2-меркапто-3-метилаллил-7,10-диметил-3*H*-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6*H*)-он, реакцией которого с различными алкил(бензил)галогенидами получен новый ряд бензо[*h*]хиназолинов, а с гидразингидратом – 3-(2-метилаллил)-2-гидразинил-7,10-диметил-3*H*-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6*H*)-он. Из последнего получены производные спиро[бензо[*h*]хиназолина и триазола, содержащие в третьем положении метилаллильную группу, а в бензольном кольце – метильные заместители. Изучены антидепрессивная и противосудорожная активности синтезированных соединений. Выявлено, что большинство синтезированных соединений проявляет умеренное анти-МАО-действие.

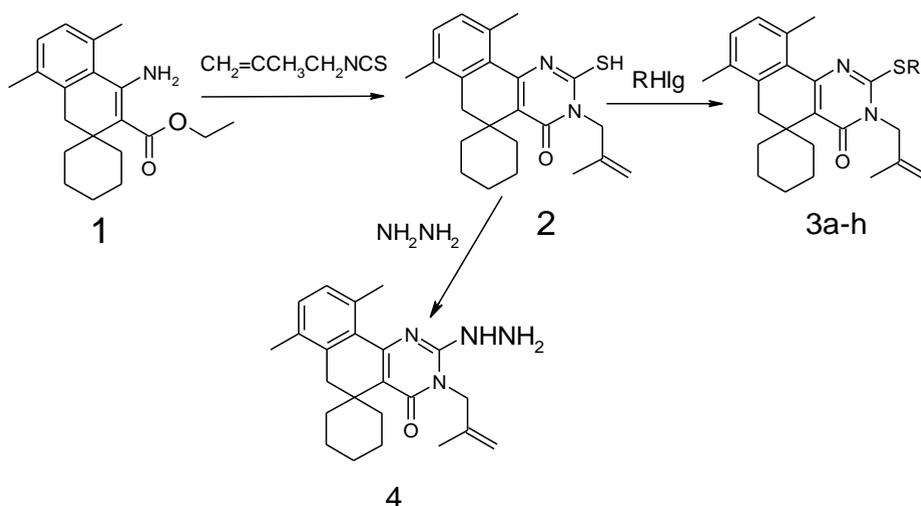
Табл. 1, библиографических ссылок 11.

Литературные данные свидетельствуют о том, что производные спиробензо[*h*]хиназолинов обладают противоопухолевыми [1-5] и психотропными [6,7] свойствами.

В продолжение изучения синтеза спиробензо[*h*]хиназолинов была поставлена задача синтезировать 2-меркапто-3-(2-метилаллил)-7,10-диметил-3*H*-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6*H*)-он (**4**) и изучить биологическую активность его производных. С этой целью было исследовано взаимодействие этилового эфира 4'-амино-5',8'-диметил-1'*H*-спиро[циклопентан-1,2'-нафталин]-3'-карбоновой кислоты (**1**) [8] с метилаллилизотиоцианатом. При 18-часовом нагревании реакционной смеси происходит внутримолекулярная циклизация с образованием 2-

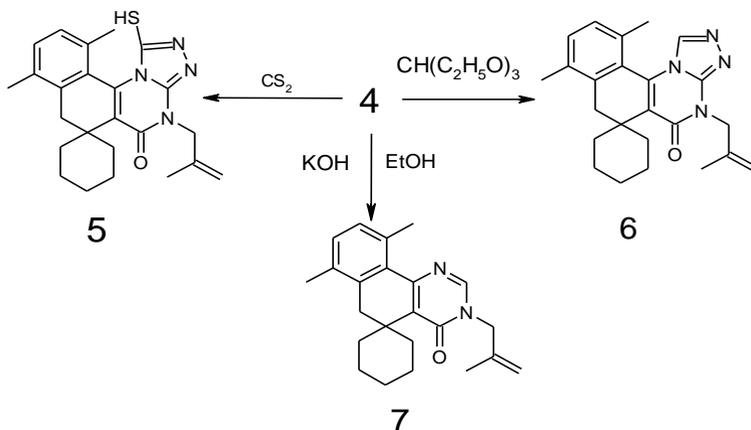
меркапто-3-(2-метилаллил)-7,10-диметил-3*H*-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6*H*)-она (**2**). Это, по-видимому, можно объяснить происходящим при длительном нагревании внутримолекулярным переносом протона на карбонильную группу с одновременным отщеплением этанола.

При алкилировании соединения **2** алкилгалогенидами в абс. этаноле образуются алкил(бензил)меркаптозамещенные спиробензо[*h*]хиназолины **3a-h**, содержащие в третьем положении спиробензо[*h*]хиназолина металлильную группу. Взаимодействием спиробензо[*h*]хиназолина **2** с гидразингидратом синтезирован 3-(2-метилаллил)-2-гидразинил-7,10-диметил-3*H*-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6*H*)-он (**4**).



3a: R=C₂H₅, 3b: R=CH₂CH₂CH(CH₃)₂, 3c: R=CH₂COOCH₃,
 3d: R=CH₂CONH₂, 3e: R=2,5-диметилбензил, 3f: R=CH₂CH=CH₂,
 3g: R=CH₂=C(CH₃)-CH₂, 3h: R=CH₂C₆H₅ Ilg=Cl, J

Гетероциклизация гидразинпроизводного **4** с сероуглеродом в пиридине приводит к 4-(2-метилаллил)-1-меркапто-8,11-диметил-4*H*-спиро[бензо[*h*][1,2,4]триазол[4,3-*a*]хиназолин-6,1'-циклогексан]-5(7*H*)-ону (**5**), а с ортомуравьиным эфиром (при трехдневном кипячении) – к 4-(2-метилаллил)-8,11-диметил-4*H*-спиро[бензо[*h*][1,2,4]триазол[4,3-*a*]хиназолин-6,1'-циклогексан]-5(7*H*)-ону (**6**). При 8-часовом кипячении **4** в этанольном растворе с трехкратным количеством KOH происходит отщепление гидразильной группы с образованием 7,10-диметил-3-(метилаллил)-3*H*-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6*H*)-она (**7**).



Экспериментальная биологическая часть

Источником моноаминоксидазы (MAO) служил 50% гомогенат мозга крыс, который получили путем гомогенизирования мозга в стеклянном гомогенизаторе с равным (по весу) объемом 2.5% раствора "аркопал". В полученном 50% гомогенате определяли активность MAO [9].

Насыщение кислородом проводили в течение 5 мин при 37°C и далее пробы инкубировали в атмосфере кислорода в течение 45 мин при 37°C. Реакцию останавливали добавлением 0.2 мл 50% трихлоруксусной кислоты. Осадок белка отделяли центрифугированием при 3000 об/мин. В безбелковой надосадочной жидкости определяли содержание аммиака методом изомерической отгонки в течение 24 ч с последующей нesslerизацией и фотометрированием на фотометре-нефелометре "ФЭК-56-2". Активность MAO выражена в % к контролю. Каждое соединение испытывали в 3-4 опытах. В качестве контрольного препарата использовали индопан.

Таблица

Влияние исследованных соединений на дезаминирование серотонина (5-ОТ) моноаминоксидазой (MAO) мозга *in vitro**

№	Соединение	Ингибирование активности MAO, % к контролю	P
1	2	78±5,2	< 0,05
2	3a	67±4,8	< 0,05
3	3b	58±2,2	< 0,05
4	3c	63±2,8	< 0,05
5	3d	59± 2,1	< 0,05
6	3e	46 ±1,5	< 0,05
7	3f	20*	>0,05
8	4	78 ±3,8	< 0,05
9	5	56 ±2,3	< 0,05
10	6	67 ±4,2	< 0,05
11	индопан	86±6	< 0,05

За 100% принята активность MAO в контрольных пробах.

Полученные результаты показали, что соединения **2**, **3a**, **3c**, **4**, **6** в концентрации 1.0 мкмоль/мл проявляют умеренное, а остальные – **3b**, **3d**, **3e**, **3f**, **5** – лишь слабое анти-МАО-действие.

Исследование противосудорожной активности производных 2-меркапто-3-(2-метилаллил)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-она проводили на белых лабораторных мышах обоих полов массой 18-25 г. О противосудорожной активности соединений судили по предупреждению клонических судорог при подкожном введении коразола в дозе 90 мг/кг [10]. Вещества вводили внутривентрикулярно в дозах 50-150 мг/кг во взвеси с карбоксиметилцеллюлозой с твин-80 за 45 мин до введения коразола. Контрольным животным вводили эмульгатор. Для каждой дозы использовали по 5 животных. Изучено также миорелаксантное действие соединений в указанных дозах. Миорелаксацию исследовали по тесту "вращающегося стержня" в опытах на мышах [10]. Статистическая обработка результатов с определением ЭД₅₀ (противосудорожный эффект у 50% животных) проводили методом пробит-анализа по Литчфильду и Уилкоксоу [11].

В изученных дозах соединения проявляют слабое противосудорожное действие. Они предупреждают коразоловые клонические судороги у 20-40% животных. При этом соединения не обладают побочными миорелаксантными свойствами.

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры сняты на спектрометре "UR-20" (в вазелиновом масле), спектры ЯМР ¹H – на спектрометре Varian "Mercury 300 VX" с рабочей частотой 300, 077 МГц для ¹³C в растворителе ДМСО-*d*₆ (внутренний стандарт – ТМС). Температуры плавления определены на приборе "Voetius"

2-Меркапто-3-(2-метилаллил)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6Н)-он (2). Смесь 6.26 г (20 ммоль) соединения **1** [1], 2.54 г (20 ммоль) метилаллилизотиоцианата кипятили с обратным холодильником 18 ч, затем добавляли 1.84 г (33 ммоль) едкого кали в 30 мл воды и 30 мл этанола, смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 ч. После охлаждения реакционную смесь подкисляли 10% раствором соляной кислоты до слабокислой реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из абс. этанола. Выход 6.46 г (85%), т. пл. 210-215°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1585 (C=C аром), 1665 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д., Гц: 1.14-1.74 (м, 8H, C₆H₁₀); 1.82 (уш.с, 3H, CH₃C=CH₂); 2.29-2.41 (м, 2H, C₆H₁₀); 2.36 (с, 3H, CH₃); 2.54 (с, 3H, CH₃); 2.85 (с, 2H, CH₂); 4.59 (уш. с, =CH₂); 4.78 (уш. с, =CH₂); 4.90 (уш. с, 2H, N-CH₂); 6.99 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 7.12 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 11.44 (с, 1H, SH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 18.8 (CH₃), 20.5 (CH₃),

21.1 (CH₃), 21.7 (2.CH₂), 25.1 (CH₂), 29.9 (2.CH₂), 32.3 (CH₂), 36.0 (C - CH₂), 49.6 (N-CH₂), 109.3 (=CH₂), 118.9, 125.5, 129.6 (=CH), 131.7 (=CH), 131.9, 132.3, 135.5, 138.2, 144.7, 158.2, 174.3. Найдено, %: С 72.30; Н 7.66; N 7.40; S 8.44. C₂₃H₂₈N₂OS. Вычислено, %: С 72.59; Н 7.42; N 7.36; S 8.43

3-(2-Метилаллил)-2-(алкил(бензил)тио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-оны (3a-h) (общая методика). Смесь 3.80 г (10 ммоль) соединения **2**, 0.56 г (10 ммоль) едкого кали и 60 мл абс. этанола кипятили с обратным холодильником 30 мин. Добавляли 10 ммоль алкил(бензил)галогенида и продолжали кипячение еще 8 ч. Охлаждали, приливали 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из этанола.

3-(2-Метилаллил)-2-(этилтио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-он (3a). Выход 2.68 г (75%), т. пл. 125°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C аром), 1665 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 1.36 (д, 3H, J 6.6, CH₃); 1.20-1.70 (м, 10H, C₆H₁₀); 1.80 (уш, 3H, CH₃C=CH₂); 2.36 (с, 3H, CH₃); 2.58 (с, 3H, CH₃); 2.85 (с, 2H, CH₂); 3.21 (с, 2H, J=7.7, S-CH₂); 4.56 (уш, 2H, N-CH₂); 4.60 (уш, 1H, =CH₂); 4.85 (уш, 1H, =CH₂); 6.92 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 7.03 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂). Найдено, %: С 73.44; Н 7.80; N 7.00; S 8.79. C₂₅H₃₂N₂OS. Вычислено, %: С 73.49; Н 7.89; N 6.86; S 7.85.

3-(2-Метилаллил)-2-(изопентилтио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-он (3b). Выход 3.82 г (85%) т. пл. 95°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C аром), 1665 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 0.93 (д, 6H, J 6.6, 2.CH₃); 1.20-1.76 (м, 9H, 4.CH₂ и CH); 1.80 (уш, 3H, CH₃C=CH₂); 2.36 (с, 3H, CH₃); 2.45 (тд, 2H, J=13.0, 4.0, CH₂, C₆H₁₀); 2.58 (с, 3H, CH₃); 2.85 (с, 2H, CH₂); 3.21 (т, 2H, J=7.7, S-CH₂); 4.56 (уш, 2H, N-CH₂); 4.60 (уш, 1H, =CH₂); 4.85 (уш, 1H, =CH₂); 6.92 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 7.03 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂). Спектр ЯМР ¹³C δ , м. д.: 19.0, 19.9, 21.7, 21.7, 23.2, 25.2, 27.0, 28.9, 29.8, 32.1, 36.3, 36.9, 47.7, 110.6, 123.0, 129.5, 130.6, 131.5, 133.2, 135.3, 137.9, 154.5, 156.7, 159.3. Найдено, %: С 74.50; Н 8.62; N 6.34; S 5.69. C₂₈H₃₈N₂OS. Вычислено, %: С 74.62; Н 8.50; N 6.22; S 5.71.

Метилловый эфир 2-(7,10-диметил-3-(2-метилаллил)-4-оксо-4,6-дигидро-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан-2-илтио]уксусной кислоты. (3c). Выход 3.52 г (78%), т. пл. 105°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C аром), 1665 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 1.47-1.53 (м, 10H, C₆H₁₀); 1.82 (3уш, H, CH₃C=CH₂); 2.17 (с, 3H, CH₃); 2.23 (д, 2H, J=15.0, CH₂); 2.41 (с, 3H, CH₃); 3.21 (т, 2H, J=7.7, S-CH₂); 4.56 (уш, 2H, N-CH₂); 4.60 (уш, 1H, =CH₂); 4.85 (уш, 1H, =CH₂); 6.92 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 7.03 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂). Найдено, %: С 69.10; Н 7.22; N 6.34; S 7.19. C₂₆H₃₂N₂OS. Вычислено, %: С 69.00; Н 7.13; N 6.19; S 7.08.

2-(7,10-Диметил-3-(2-метилаллил)-4-оксо-4,6-дигидро-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан-2-илтио]ацетамид (3d). Выход 3.70 г (82%), т. пл. 190°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C аром), 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., $\Gamma\upsilon$: 1.22-1.76 (м, 8H, C_6H_{10}); 1.78 (уш, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 2.26 (с, 3H, CH_3); 2.32 (с, 3H, CH_3); 2.41-2.52 (м, 2H, C_6H_{10}); 2.87 (с, CH_2); 4.38 (с, 2H, $J=7.7$, S- CH_2); 4.55 (уш, 2H, N- CH_2); 4.61 (уш, 1H, $=\text{CH}_2$); 4.85 (уш, 1H, $=\text{CH}_2$); 6.92-7.06 (м, 2H, C_6H_2); 7.19 (уш, 2H, NH_2). Найдено, %: C 68.50; H 7.22; N 9.54; S 7.39. $\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 68.62; H 7.14; N 9.60; S 7.33.

2-(2,5-диметилбензилтио)-7,10-диметил-3-(2-метилаллил)-3H-спиро[бензо[h]хинолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-он (3e). Выход 3.45 г (79%), т. пл. 120°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C аром), 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., $\Gamma\upsilon$: 1.22-1.76 (м, 8H, C_6H_{10}); 1.78 (уш, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 2.26 (с, 3H, CH_3); 2.32 (с, 3H, CH_3); 2.41-2.52 (м, 2H, C_6H_{10}); 2.87 (с, CH_2); 4.38 (с, 2H, $J=7.7$, S- CH_2); 4.55 (уш, 2H, N- CH_2); 4.61 (уш, 1H, $=\text{CH}_2$); 4.85 (уш, 1H, $=\text{CH}_2$); 6.92 (д, 1H, $J=7.8$, C_6H_2); 7.04 (д, 1H, $J=7.8$, C_6H_2); Спектр ЯМР ^{13}C δ , м. д.: 18.1, 19.0, 19.9, 20.2, 21.7, 23.4, 29.8, 32.1, 34.3, 36.3, 47.7, 110.6, 123.2, 128.2, 129.5, 129.9, 130.4, 130.6, 130.6, 131.5, 131.7, 133.1, 133.2, 134.7, 135.3, 137.9, 154.6, 156.7, 159.2. Найдено, %: C 77.10; H 7.52; N 5.54; S 6.39. $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 77.07; H 7.68; N 5.62; S 6.43.

3-(2-Метилаллил)-2-(аллилтио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-он (3f). Выход 3.57 г (85%), т. пл. 110°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C аром), 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., $\Gamma\upsilon$: 1.20-1.75 (м, 8H, 4H $_2$, C_6H_{10}); 1.80 (уш, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 2.36 (с, 3H, CH_3); 2.45 (тд, 2H, $J=13.1$, 4.2, CH_2 , C_6H_{10}); 2.57 (с, 3H, CH_3); 2.85 (с, 2H, CH_2); 3.90 (тд, 2H, $J=6.9$, 1.3, S- CH_2); 4.57 (уш, 2H, N- CH_2); 4.62 (уш, 1H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 4.87 (уш, 1H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 5.13 (дк, 1H, $J=10.0$, 1.3, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.29 (дк, 1H, $J=16.9$, 1.3, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 5.89 (ддт, 1H, $J=16.9$, 10.0, 6.9, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 6.92 (д, 1H, $J=7.8$, C_6H_2). 7.04 (д, 1H, $J=7.8$, C_6H_2). Спектр ЯМР ^{13}C δ , м. д.: 19.0, 19.9, 21.7 (2. CH_2), 23.3, 25.2, 29.8 (2. CH_2), 32.1, 33.5, 36.3, 47.7, 110.7, 118.2, 123.1, 129.5, 130.5, 130.6, 131.5, 131.9, 133.2, 135.3, 137.9, 154.5, 156.1, 159.2. Найдено, %: C 72.30; H 7.70; N 7.50; S 8.59. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 72.59; H 7.42; N 7.36; S 8.43.

3-(2-Метилаллил)-2-(метилаллилтио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-он (3g). Выход 3.25 г (75%), т. пл. 140°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C аром), 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., $\Gamma\upsilon$: 1.20-1.74 (м, 8H, C_6H_{10}); 1.81 (уш, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 1.82 (уш, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2$); 2.36 (с, 3H, CH_3); 2.45 (тд, 2H, $J=13.0$, 4.0, CH_2 , C_6H_{10}); 2.57 (с, 3H, CH_3); 2.85 (с, 2H, CH_2); 3.91 (уш, 2H, S- CH_2); 4.59 (уш, 2H, N- CH_2); 4.62 (уш, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 4.88 (уш, 1H, $=\text{CH}_2$); 5.00 (уш, 1H, $=\text{CH}_2$); 6.92 (д, 1H, $J=7.8$, C_6H_2); 7.04 (д, 1H, $J=7.8$, $=\text{CH}_2$); Спектр ЯМР ^{13}C δ , м. д.: 19.0, 19.9, 21.0, 21.7 (2. CH_2),

23.3, 25.2, 29.8 (2.CH₂), 32.1, 36.3, 37.6, 47.7, 110.6, 114.6, 114.7, 123.1, 129.5, 130.5, 130.6, 131.5, 133.1, 135.3, 137.9, 138.7, 154.4, 156.3, 159.3. Найдено, %: С 74.50; Н 7.0; N 6.36; S 7.40. C₂₇H₃₄N₂OS. Вычислено, %: С 74.61; Н 7.88; N 6.45; S 7.38.

3-(2-Метилаллил)-2-(бензилтио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-он (3h). Выход 5.98 г (85%), т. пл. 120°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром), 1670 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 1.22-1.74 (м, 8H, C₆H₁₀); 1.82 (уш, 3H, CH₃C=CH₂); 1.84 (уш, 3H, CH₃C=CH₂); 2.38 (с, 3H, CH₃); 2.47 (тд, 2H, J=7.3, 4.0, CH₂, C₆H₁₀); 2.58 (с, 3H, CH₃); 2.87 (с, 2H, CH₂); 4.38 (уш, 2H, S-CH₂); 4.59 (уш, 2H, N-CH₂); 4.60 (уш, 1H, CH=CH₂); 4.85 (уш, 1H, =CH₂); 6.92 и 7.03 (1H и 1H, оба д, J=7.7, C₆H₂), 7.26-7.40 (м, 5H, C₆H₅). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ , м. д.: 19.1 (CH₃), 23.6 (CH₃), 25.3 (2C, CH₂), 34.7 (2C, CH₂), 35.4 (S-CH₂), 38.6 (CH₂), 43.0, 45.6 (N-CH₂), 118 (=CH₂), 123.6, 127.0 (CH), 128.1 (2C, Ph), 128.6 (2C, Ph), 129.6 (CH), 130.4 (CH), 130.6 (CH), 130.7, 131.6, 133.3, 134.9, 136.3, 154.2, 155.8, 159.2. Найдено, %: С 76.49; Н 7.10; N 6.00; S 6.70. C₃₀H₃₄N₂OS. Вычислено, %: С 76.56; Н 7.28; N 5.95; S 6.81.

3-(2-Метилаллил)-2-гидразинил-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-он (4). К 3.52 г (10 ммоль) соединения **2** добавляли 16 мл гидразингидрата и кипятили 15 ч. По окончании реакции осадок отфильтровывали и промывали водой. Перекристаллизовывали из абс. бутанола. Выход 3.00 г (87%), т. пл. 170°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹, 1585 (C=C аром), 1665 (C=O), 3300-3325 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 1.25-1.36 (м, 2H), 1.55-1.68 (м, 2H), 1.74-1.88 (м, 4H, C₅H₈), 1.82 (с, 3H, CH₃), 2.27 (с, 3H, CH₃), 2.63 (с, 2H, CH₂); 2.69 (с, 3H, CH₃), 4.10 (уш, с, 2H, NH₂), 4.56 (уш, 2H, J=5.4, N-CH₂), 4.61 (дк, 1H, J=10.3, 1.3, =CH₂), 4.80 (дк, 1H, J=10.3, 1.3, =CH₂), 6.89 (д, д, 1H J=7.8) и 7.00 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂), 7.88 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: С 72.70; Н 7.69; N 15.23. C₂₂H₂₈N₄O. Вычислено, %: С 72.50; Н 7.74; N 15.37. Н 6.71; N 18.65.

1-Меркапто-4-(2-метилаллил)-8,11-диметил-4H-спиро[бензо[h][1,2,4]триазол-[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклогексан]-5(7H)-он (5). Смесь 3.64 г (10 ммоль) соединения **4**, 11 мл пиридина и 11 мл сероуглерода кипятили в течение 18 ч. После удаления растворителя осадок перекристаллизовывали из бутанола. Выход 2.97 г (76%), т. пл. 250°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹, 1600 (C=C аром), 1670 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 0.20-0.90 (м, 1H, C₆H₁₀); 1.09-1.57 (м, 5H, C₆H₁₀); 1.66-1.77 (м, 3H, C₆H₁₀); 1.80 (уш, 3H, CH₃C=CH₂); 2.17 (с, 3H, CH₃); 2.23 (д, J=15, CH₂); 2.41 (с, 3H, CH₃); 3.14-3.25 (м, 1H, C₆H₁₀); 3.56 (д, J=15, CH₂); 4.45 (уш. д, 2H, J=15.5, N-CH₂), 4.62 (уш. д, 2H, J=15.5, N-CH₂); 4.75 (уш, 1H, =CH₂); 4.87 (уш, 1H, =CH₂); 6.88 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 7.10 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 13.68 (с, 1H, SH). Найдено, %: С 67.79;

H 6.36; N 13.77; S 7.57. C₂₃H₂₆N₄OS. Вычислено, %: C 67.95; H 6.45; N 13.78; S 7.89.

4-(2-Метилаллил)-8,11-диметил-4H-спиро[бензо[h][1,2,4]триазол[4,3-a]хиназолин-6,1'-циклогексан]-5(7H)-он (6). Смесь 3.64 г (10 ммоль) соединения **4** и 12 мл ортомуравьиного эфира кипятили в течение 20 ч. После удаления растворителя осадок перекристаллизовывали из бутанола. Выход 2.80 г (78%), т. пл. 245°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1605 (C=C аром), 1675 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 1.22-1.73 (м, 8H, C₅H₈); 1.84 (с, 3H, CH₃); 2.34 (с, 3H, CH₃); 2.58 (с, 3H, CH₃); 2.82 (уш. с, 2H, CH₂); 4.26 (уш. д, 2H, J=5.4, N-CH₂), 4.61 (уш, 1H, =CH₂); 4.85 (уш, 1H, =CH₂); 6.97 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 7.10 (д, 1H, J=7.8, C₆H₂); 8.65 (с, 1H, =CH). Найдено, %: C 73.52; H 7.34; N 15.00. C₂₃H₂₆N₄O. Вычислено, %: C 73.77; H 7.00; N 14.96.

3-(2-Метилаллил)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6H)-он (7). Смесь 3.64 г (10 ммоль) соединения **4**, 1.68 г (30 ммоль) КОН и 30 мл абс. этанола кипятили в течение 8 ч. По окончании реакции добавляли соляную кислоту до слабокислой реакции. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Перекристаллизовывали из абс. этанола. Выход 5.98 г (85%), т. пл. 135°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром), 1670 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 1.20-1.74 (м, 8H, C₆H₁₀); 1.82 (уш, 3H, CH₃C=CH₂); 1.84 (уш, 3H, CH₃C=CH₂); 2.38 (с, 3H, CH₃); 2.47 (тд, 2H, J=7.3, 4.0, CH₂, C₆H₁₀); 2.58 (с, 3H, CH₃); 2.87 (с, 2H, CH₂); 4.59 (уш, 2H, N-CH₂); 4.60 (уш, 1H, =CH₂); 4.85 (уш, 1H, =CH₂); 6.92 и 7.03 (1H и 1H, оба д, J=7.7, C₆H₂). Найдено, %: C 79.49; H 7.81; N 8.00. C₂₂H₂₆N₂O. Вычислено, %: C 79.00; H 7.84; N 8.38.

**2-ՄԵՐԿԱԳՏՈՆ-3-ՄԵԹԻԼԱԼԻԼ-7,10-ԳԻՄԵԹԻԼ-3 H-ՍՊԻՐՈ-
[ԲԵՆՆԶՈ[h]ԽԻՆՆԱԶՈԼԻՆ-5,1'-ՑԻԿԼՈՆԵԶՍԱՆ]-4(6H)-ՈՆԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ**

**Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ,
Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ**

4'-Ամինո-5',8'-դիմեթիլ-1'H-սպիրո[ցիկլոհեքսան-1,2-նավթալին]-3'-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերի փոխազդեցությամբ մեթիլալիլիդոթիոցիանատի հետ սինթեզվել է 2-մերկատոն-3-մեթիլալիլ-7,10-դիմեթիլ-3H-սպիրո[բենզո[h]խինազոլին-5,1'-ցիկլոհեքսան]-4(6H)-ոն, որի փոխազդեցությամբ տարբեր ալիլի(բենզիլ)հալոիդների հետ ստացվել են սպիրո[բենզո[h]խինազոլին-5,1'-ցիկլոհեքսան]-4(6H)-ոնի նոր ածանցյալներ, իսկ հիդրազինհիդրատի հետ՝ 3-(2-մեթիլալիլ)-2-հիդրազինիլ-7,10-դիմեթիլ-3H-սպիրո[բենզո[h]խինազոլին-5,1'-ցիկլոհեքսան]-4(6H)-ոն, որի հիման վրա սինթեզվել են բենզոլի օդակուժ մեթիլ տեղակալիչներ պարունակող սպիրոբենզո[h]-խինազոլինի և տրիազոլի ածանցյալներ:

SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF 2-MERCAPTO-3-METHYLALLIL-7,10-DIMETHYL-3H-SPIRO[BENZO[h]QUINAZOLINE-5,1'-CYCLOHEXAN]-4(6H)-ONE

N. P. GRIGORYAN, A. I. MARCOSYAN, A. S. GRIGORYAN and R. G. PARONIKYAN

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
26, Azatutyun Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: nver-55@mail.ru

Literature data show that the derivatives of spirobenzo[h]quinazolines possess antitumor and psychotropic properties; therefore obtaining new functional and heterocyclic derivatives on their basis is of interest. It was expedient to synthesize similar spirobenzo[h]quinazoline compound 2-mercapto-3-methylallil-7,10-dimethyl-3H-spirobenzo[h]quinazoline-5,1'-cyclohexan]-4(6H)-one containing benzyl group at position 3 and cyclohexane moiety and to carry out series of transformations based thereon. On the basis of ethyl ester of 4'-amino-5',8'-dimethyl-1'H-spiro-[cyclohexane-1,2'-naphthalene]-3'-carboxylic acid a method for the synthesis of 2-mercapto-3-methylallil-7,10-dimethyl-3H-spirobenzo[h]quinazoline-5,1'-cyclohexan]-4(6H)-one was developed.

By reaction of the latter a variety of alkyl(benzyl)halides, a new series of benzo[h]quinazolines containing a 3-methylallil group at the third position and methyl substituents in the benzene ring were synthesized. In order to obtain new heterocyclic systems containing spirobenzo[h]quinazoline fragment, ethyl ester of 4'-amino-5',8'-dimethyl-1'H-spiro[cyclohexane-1,2'-naphthalene]-3'-carboxylic acid interacted with 3-methylallilisothiocyanate. It should be noted that the 3-methylallilisothiocyanate is formed using thioureido compounds, alkaline hydrolysis of which results in 2-mercapto-3-methylallil-7,10-dimethyl-3H-spirobenzo[h]quinazoline-5,1'-cyclohexan]-4(6H)-one, with 3-methylallilisothiocyanate under heating for 18 hours. Intramolecular cyclization takes place to give 2-mercapto-3-methylallil-7,10-dimethyl-3H-spirobenzo[h]quinazoline-5,1'-cyclohexan]-4(6H)-one. This is apparently due to the intramolecular proton transfer to a carbonyl group while splitting off ethanol under prolonged heating.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маркосян А.И., Диланян С.В., Сукасян Р.С., Арсенян Ф.Г., Гарибджанян Б.Т. // Хим.-фарм. ж., 2008, т. 42, № 3, с. 18. // A. I. Markosyan, S. V. Dilanyan, R. S. Sukasyan, F. G. Arsenyan, B. T. Garibdjanyan. Pharmaceutical Chemistry Journal. 2008, v. 42, №3, p. 118.
- [2] Duch D., Dev S., Banks I.K., Dicerson S., Ferone R., Heath L., Humphrees J., Knick V. // Cancer Res., 1993, v. 53, №4, p. 810.
- [3] Hanlon M., Ferone R. // Cancer Res., 1996, v. 56, № 14, p. 3301.
- [4] Gmeiner W.H. // Current Med. Chemistry, 2005, v. 12, p. 191.
- [5] Bruno O., Schenone S., Ranise A. // Pharmacology, 1999, v. 54, p. 95.
- [6] Takaji K., Hideki H., Hirota T., Ohmori Sh., Ramoto M. // Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 9, p. 23 (C.A. 1976, 84, 5232w).
- [7] Григорян Н.П., Тарзян Л.А., Маркосян А.И., Пароникян Р.Г., Сукасян Р.С. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, № 1-2, с. 160.
- [8] Григорян Н.П., Маркосян А.И., Пароникян Р.Г., Сукасян Р.С. // Хим.-фарм. ж., 2017, т.51, №8, с. 3 // N. P. Grigoryan, A. I. Markosyan, R. G. Paronikyan. Pharmaceutical Chemistry Journal. 2017, v. 51, № 8, p. 635.
- [9] Горкин В.З. Методы, основанные на измерении освобождаемого аммиака. 1981, с. 34.
- [10] Бельный М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. 1963, с. 81.
- [11] Vogel H.G., Vogel W.H. Drug Discovery and Evaluation. Pharmacological Assays, Springer, Berlin and New-York. 2008, p. 569.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

INVESTIGATION OF THE DYNAMIC-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYACRYLAMIDE HYDROGELS SYNTHESIZED BY FRONTAL POLYMERIZATION

A. H. MINASYAN

National Polytechnic University of Armenia
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
E-mail: aramminas@outlook.com

The work is devoted to the study of the dynamic-mechanical properties of polyacrylamide hydrogels synthesized by frontal polymerization method. Frontal polymerization is an autowave process of self-propagating polymerization heat waves. It is a non-traditional method for the synthesis of various polymers and polymeric composites.

Polyacrylamide hydrogels are three-dimensional polymers capable of absorbing and releasing large amounts of water and active substances multiple times without changing their original form. Due to their specific properties polyacrylamide hydrogels are necessary in agriculture, medicine, plastic surgery, cosmetology, oil industry, diaper production, etc.

Polyacrylamide hydrogels with different water absorption properties were synthesized by the method of frontal polymerization, the dynamic-mechanical properties of the obtained hydrogels at dry and water-absorbed states were studied for a broad range of frequency applied on the samples. The obtained samples of hydrogels were also examined with a microscope. The kinetic curves of the water absorption and release capacity, the dynamic-mechanical curves of the synthesized polyacrylamide hydrogels and the microscopic image of the polymer network of the hydrogels are presented in the work.

It is shown that the density and size of the polymer network of polyacrylamide hydrogels define the dynamic mechanical properties of the hydrogels. This, in turn, is dictated by the water absorption and release properties of polyacrylamide hydrogels.

Figs. 4, references 8.

Introduction

Comparing to the traditional methods of polymer synthesis (including hydrogels) frontal polymerization (FP) [1] has a number of advantages: FP is

energetically effective, environmentally friendly, demands minimal amount of resources, and yields better results [2-7]. As shown in Ref [8], FP is currently the best method for the synthesis of polyacrylamide hydrogels, since, in comparison to the traditional methods used nowadays, polyacrylamide hydrogels synthesized by FP have better absorption of water and active substances and physical-mechanical properties. FP allows obtaining pure polyacrylamide hydrogels completely free of initial toxic monomer – acrylamide. Furthermore, FP makes it possible to synthesize polyacrylamide hydrogels with controllable properties [8].

As it has been noted, polyacrylamide hydrogels synthesized by FP method have better absorption of water – from 0.1 to 5000 *gram* of water per 1 gram of dry hydrogel.

This paper is devoted to the investigation of dynamic-mechanical properties of polyacrylamide hydrogels obtained by FP method and their relation to the absorption and release of water.

Materials and methods

The reagents used for the synthesis of polyacrylamide hydrogels: acrylamide (the main monomer, >99.5%), sodium acrylate (as a comonomer 99.8%) and potassium persulfate (as an initiator, 99.5%) The reagents were obtained from Sigma-Aldrich. The synthesis of the hydrogels was carried out by FP method [1].

From the resulting hydrogels two samples with the same properties were chosen. One of them was completely dried, and the other one was preserved with 50 wt% of absorbed water. For the dynamic-mechanical analysis the samples were modified and 10 *mm* (width) × 20 *mm* (length) × 2 *mm* (thickness) sized samples were prepared.

The dynamic-mechanical analysis of the samples was carried out on Pyris Diamond DMA dynamic-mechanical analyzer. The experiments were made at 20-180°C temperature and 0.1-10 *Hz* frequency ranges.

In order to investigate the kinetics of the water absorption and release of the hydrogels, a dry sample of the obtained hydrogel was weighted in advance, immersed in distilled water, and then was periodically weighted.

The obtained hydrogels were also examined with a microscope.

Results and discussion

The kinetics of absorption and release of water of the synthesized hydrogels is illustrated in Figure 1. As it can be seen from the kinetic curves, FP method allows obtaining polyacrylamide hydrogels with an absorption of up to $SR=5000\text{ g/g}$ water, whereas traditional methods of polymer synthesis do not achieve such absorption degrees.

In traditional conditions polyacrylamide hydrogels are prepared in two steps. In the first stage the monomer (acrylamide) is polymerized to linear polyacrylamide and afterwards the linear polyacrylamide is cross-linked to form a three-dimensional polymeric network-hydrogel. At the same time, however, FP allows performing the specified two stages in a single stage, which describes the specifics of this method.

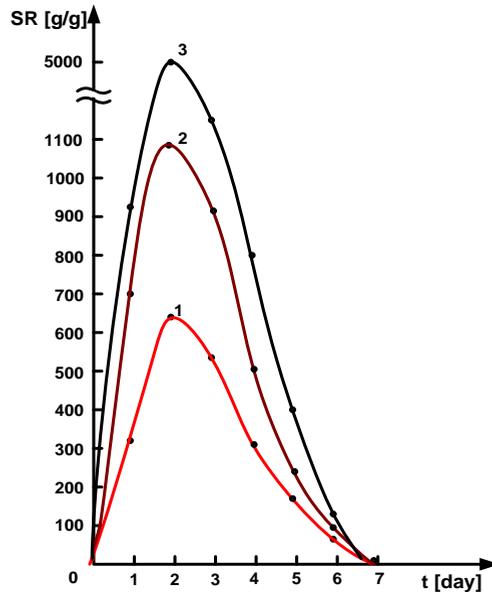


Fig.1. Kinetic curves of water absorption and release capacity of three different samples of polyacrylamide hydrogel synthesized by FP (curve 1-650 g/g, curve 2-1100 g/g, and curve 3-5000 g/g).

The curves obtained by dynamic-mechanical analysis of dry and 50 wt% water containing samples of polyacrylamide hydrogels are shown in figures 2 and 3. The curves demonstrate the changes in storage (or elasticity E') and loss (or viscosity) moduli of the samples depending on the temperature and frequency of the stress applied on the samples. For each sample the Figures give five curves (for stress frequency of 0.5; 1; 2; 5 and 10 Hz):

The curves of dynamic-mechanical analyses and the image of the polymer network of the 50 wt% water-absorbed sample of polyacrylamide hydrogel (Figure 4) indicate that the dynamic-mechanical properties of

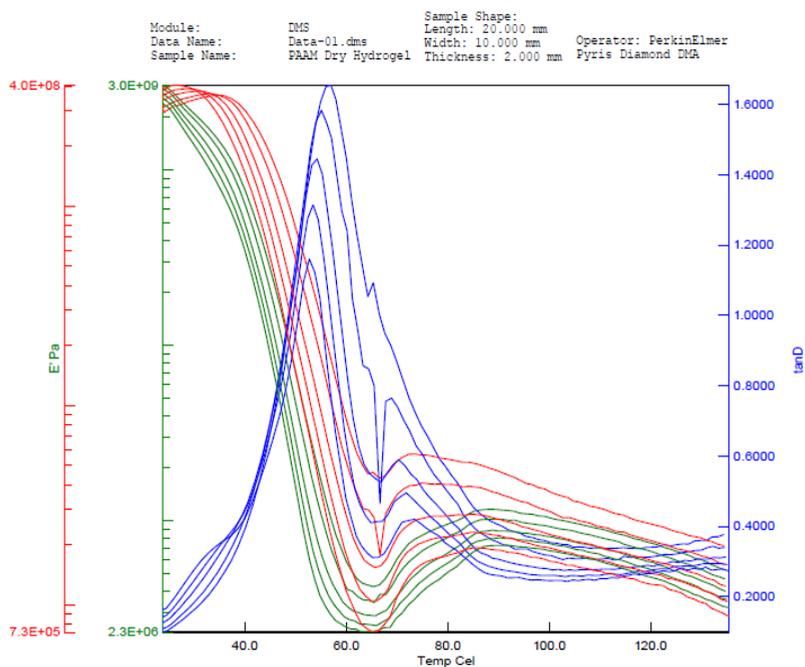


Fig. 2. Curves of dynamic-mechanical analysis of the dry sample of polyacrylamide hydrogel for stress frequency of 0.5, 1, 2, 5 and 10 Hz (E' -storage modulus, E'' - loss modulus, $\tan\delta$ -tangent of loss angle).

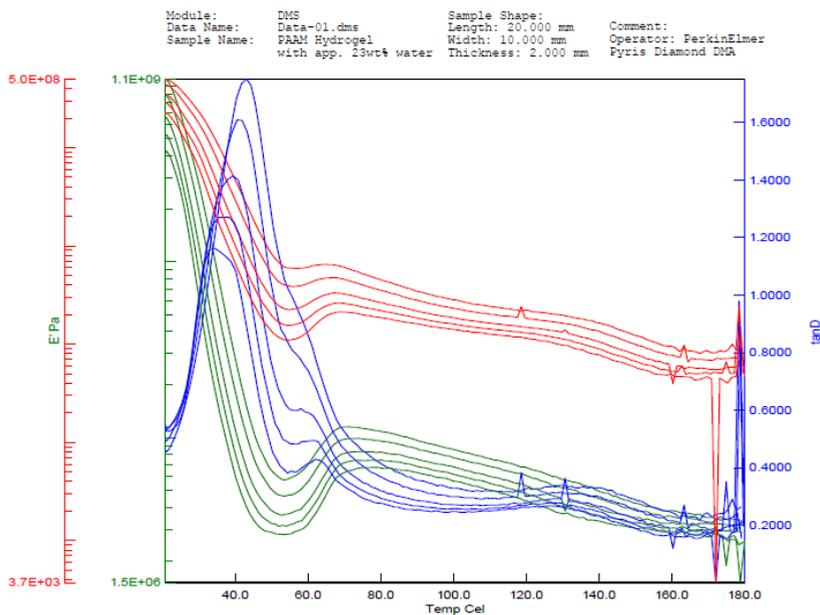


Fig. 3. Curves of dynamic-mechanical analysis of the 50 wt% water-absorbed sample of polyacrylamide hydrogel for stress frequency of 0.5, 1, 2, 5 and 10 Hz (E' -storage modulus, E'' - loss modulus, $\tan\delta$ -tangent of loss angle).

polyacrylamide hydrogels are dependent on the density of the polymer network of the gels.

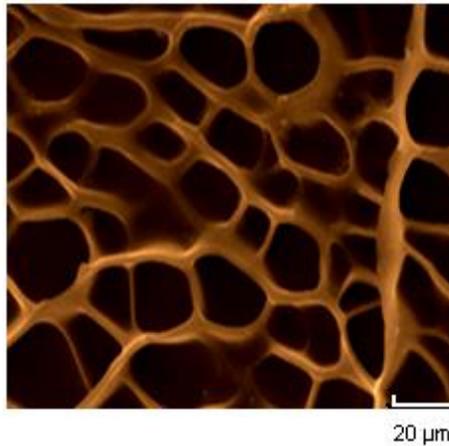


Fig. 4. Polymer network of the 50 wt% water-absorbed sample of polyacrylamide hydrogel under microscope.

The introduction of water into the polymer network of polyacrylamide hydrogels leads to essential changes in the viscoelastic properties of hydrogels: E' -storage modulus of the hydrogel drastically drops, while E'' -loss modulus insignificantly increases.

Conclusion

In the work polyacrylamide hydrogels with different absorption properties are synthesized by FP method, the kinetics of water absorption and release, as well as the dynamic-mechanical properties of the synthesized hydrogels are investigated.

It is shown that the dynamic-mechanical properties (E' – storage modulus, E'' – loss modulus) of polyacrylamide hydrogels obtained by FP method dramatically change with the water absorption of the hydrogels, which is due to the changes in the density and sizes of the polymer network of the hydrogels.

ՖԻԶԻԿԱԿԱՆ ԳՈՒՄԵՐԱՅՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ԳՈՒՄԿՐԻԱՄԻԴԱՅԻՆ ՆԻԴՐՈԳԵԼԵՐԻ ԴԻՆԱՄԻԿ-ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա.Ն. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Աշխատանքը նվիրված է ֆրոնտալ պոլիմերացման մեթոդով սինթեզված պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերի դինամիկ-մեխանիկական հատկությունների ուսումնասիրմանը: Ֆրոնտալ պոլիմերացումը պոլիմերացման ջերմային ալիքների ինքնատարածման

ավտոալիքային գործընթաց է, և Հանդիսանում է ոչ ավանդական մեթոդ տարբեր պոլիմերների և պոլիմերային կոմպոզիտների սինթեզի համար:

Պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերը եռաչափ կարված տարածական պոլիմերներ են ունակ բազմակի անգամներ կլանելու և արտանետելու մեծ քանակությամբ ջուր և ակտիվ նյութեր առանց սկզբնական կառուցվածքի էական փոփոխության: Շնորհիվ իրենց հատկությունների պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերը պահանջված են գյուղատնտեսությունում, բժշկությունում, պլաստիկ վիրաբուժության մեջ, կոսմետոլոգիայում, նավթարդյունաբերությունում, տակդիրների արտադրության մեջ և այլն:

Ֆրոնտալ պոլիմերացման եղանակով սինթեզվել են տարբեր կլանելիություն ունեցող պոլիակրիլամիդային հիդրոգելեր, ուսումնասիրվել են ստացված գելերի դինամիկ-մեխանիկական հատկությունները չոր և ջուր կլանած վիճակում՝ նմուշի գրգռման հաճախության լայն տիրույթում: Ստացված պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերը ուսումնասիրվել են նաև մանրադիտակի տակ: Բերված են ուսումնասիրվող հիդրոգելի ջրի կլանման և արտանետման կինետիկայի, դինամիկ-մեխանիկական անալիզի կորերը, ինչպես նաև հիդրոգելերի պոլիմերային ցանցի խոռոչների մանրադիտակային նկարները:

Ցույց է տրվել, որ պոլիակրիլամիդային հիդրոգելի խոռոչների խտությունը և չափը բնութագրում են տվյալ հիդրոգելի դինամիկ-մեխանիկական հատկությունները, որն էլ իր հերթին թելադրվում է տվյալ գելի ջրի կլանելու և արտանետելու հատկություններով:

Առանցքային բառեր: Ֆրոնտալ պոլիմերացում, պոլիակրիլամիդային հիդրոգել, դինամիկ-մեխանիկական հատկություններ, խոռոչ, կլանման և արտանետման կինետիկա:

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. А. МИНАСЯН

Работа посвящена изучению динамико-механических свойств полиакриламидных гидрогелей, синтезированных методом фронтальной полимеризации. Фронтальная полимеризация – автоволновой процесс распространения тепловой волны полимеризации и является нетрадиционным методом синтеза полимеров и полимерных композитов.

Полиакриламидные гидрогели представляют собой трехмерные полимеры, способные многократно поглощать и высвобождать большое количество воды и активных веществ без изменения первоначальной формы. Благодаря этим свойствам полиакриламидные гидрогели востребованы в сельском хозяйстве, медицине, косметологии, пластической хирургии, нефтедобывающей промышленности, производстве подгузников и др.

Методом фронтальной полимеризации синтезированы полиакриламидные гидрогели с разной поглощаемостью, исследованы динамико-механические свойства полученных гидрогелей в сухом и водопоглощенном состояниях в широком диапазоне частот возбуждения образца. В работе представлены кинетические кривые поглощения и выделения воды, динамико-механические кривые синтезированных полиакриламидных гидрогелей и микроскопическое изображение полимерной сети гидрогелей.

Показано, что плотность и размер полимерной сети полиакриламидных гидрогелей определяют динамические механические свойства гидрогелей. Это, в свою очередь, продиктовано водопоглощающими и высвобождающими свойствами полиакриламидных гидрогелей.

REFERENCES

- [1] *Davtyan S.P., Tonoyan A.O.* Theory and practice of adiabatic and frontal polymerization // Monograph. Palmarium Academic Publishing, 2014, 660 p.
- [2] *Guo Dong Lu, Qing Zhi Yan, Chang Chun Ge* // Polymer International SCI, v. 56, Issue 8, August 2007, p. 1016.
- [3] *Sergio Scognamillo, Valeria Alzari, Danielle Nuvoli, Alberto Mariani* // 10 March 2010, DOI: 10.1002/pola.24020, Published online in Willey Interscience.
- [4] *S. Davtyan, A. Tonoyan, L. Gevorgyan*, Method of polyacrylamide hydrogel synthesis // Patent № 2235A, 2008.
- [5] *Tonoyan A.O., Gevorkyan L.A., Alaverdyan G.Sh., Kurtikyan T.S., Davtyan S.P.*, Polyacrylamide hydrogels prepared by frontal polymerization // Semiconductor micro- and nanoelectronics, Proceedings of the 7th International Conference, Tsakhcadzor, Armenia, July 3-5, 2009, p. 90.
- [6] *Chilingaryan A.S., Gevorkyan L.A., Voskanyan H.S., Tonoyan A.O.* // i-PolyMat 2010, May 16-19, Kerkrade, NL.
- [7] *Davtyan S., Tonoyan A., Gevorgyan L., Varderesyan A.* Method for the preparation of polyacrylamide superabsorbent copolymer hydrogel. // Patent N 2697A, 2012.
- [8] *Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Davtyan D.S., Ketyan A.G., Minasyan A.H., Davtyan S.P.* // Chem. J. Arm., 2019, v. 72, p. 176.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.335. 82: 543. 544.43

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ (*HIPPORHAE*), РАСТОРОПШИ ПЯТНИСТОЙ [(*SILYBUM MARIANUM (L.) GAERTN*)] И МИНДАЛЯ ОБЫКНОВЕННОГО (*PRUNUS DULCIS*)

А. С. ДАДАЯН^{1,2}, Л. А. СТЕПАНЯН¹, А. Р. ПЕТРОСЯН²,
А. С. ПОГОСЯН¹, Г. Ц. ОВСЕПЯН, С. Г. КАЗАРЯН и С. А. ДАДАЯН^{1,2}

¹Научно-производственный центр «Армбиотехнология»
НАН Республики Армения

Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14

Факс: (374-10) 654183 E-mail: anidadayan@yahoo.com.

²Ереванский государственный университет
Институт фармации

Армения, Ереван, 0025, ул. А. Манукян, 1

Поступило 10 I 2020

Разработаны эффективные и безотходные технологии комплексной переработки облепихи крушиновидной (*Hipporhae*), расторопши пятнистой [(*Silybum marianum (l.) Gaertn*)] и миндаля обыкновенного (*Prunus dulcis*). Показано, что с применением модифицированного и недорогостоящего метода многоядерной реперколяции можно одной технологической схемой получить облепиховый сок, масла облепихи с содержанием каротиноидов от 23 до 180 мг% и фуража с содержанием микро- и макроэлементов и витаминов Е, F, K, P.

Подобной технологической схемой, методом холодного прессования из семян расторопши пятнистой получено высококачественное масло, а из шрота семечек с помощью четырехъядерной реперколяционной установки в качестве вторичного продукта выделен широко применяемый в фитотерапии болезней печени кристаллический силимарин.

Единой технологической схемой, методом холодного отжима получены широко применяемое в косметологии масло обыкновенного миндаля, а из шрота ядер – витамин В-17, который под торговым названием «Лаэтрил» пропагандируется представителями нетрадиционной медицины как противораковое средство и в качестве болеутоляющего средства от желудочной боли.

Анализ и мониторинг химического состава медицинских масел облепихи, расторопши пятнистой и миндаля обыкновенного исследованы методом титриметрии и неконтактной и неразрушающей рамановской спектроскопийной технологии.

Для установления химического состава, структуры и оптической чистоты витамина В-17 и кристаллического силимарина были использованы методы ЯМР ^1H спектроскопии и поляриметрии.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 24.

Основным направлением развития технологий комплексной переработки плодово-ягодного растительного сырья с повышенным содержанием пищевых продуктов и действующих веществ, позволяющие увеличить их выходы и качество, снизить себестоимость и рентабельность производства, является совершенствование уже известных технологий. Такой подход предусматривает применение новейших методов физико-химической технологии для разделения и очистки выделяемых веществ и использование шрота [1].

Важнейшими тенденциями в производстве экологически чистых пищевых продуктов и кормовых добавок с высоким содержанием белков, макро- и микроэлементов на базе переработки природного растительного сырья являются его рациональное и эффективное использование. В пищевой промышленности в решении этой проблемы принято считать, прежде всего, комплексную переработку плодово-ягодного сырья из-за его биологической активности и воздействия биокомплекса веществ [2,3].

С этой точки зрения особо отличаются облепиха, травянистое растение расторопша пятнистая, лён, миндаль, которые являются ценными источниками целого ряда биологически активных соединений [4-6]. В их плодах содержатся водно- и жирорастворимые витамины, липиды, полифенолы, углеводы, аминокислоты, минеральные вещества [4-6]. Благодаря наличию широкого спектра БАВ эти растения в настоящее время представляют огромный интерес в плане их использования в фармации, биотехнологии и в производстве кормов для мелко- и крупнорогатого скота, рыбного хозяйства и птицеводства в качестве экологически чистых добавок. При этом для переработки используются как культурные, так и дикорастущие сорта, фитохимический состав которых исследованы недостаточно [7,8]. С точки зрения комплексной переработки растительного сырья, в частности, облепихи, расторопши пятнистой и т.д., большой интерес вызывает технологическая схема переработки облепихи Бийского завода (г. Бийск, РФ), конечным продуктом которой является облепиховое масло [9]. Технологический процесс переработки облепихи осуществляется в пять стадий: дробление и отжим плодов облепихи, получение сепарированного сока, мезги и фуза, экстракции сухого жома подсолнечным маслом под давлением 0.7 атм противотоком. В заключительной стадии путем смешения (купаж) диффузионных масел получают облепиховое масло.

Такая технологическая схема, наряду с очевидными преимуществами, имеет и существенные недостатки.

1. Так, процесс высушивания облепихи для разрушения мощной ферментационной системы растений следует вести так, чтобы основные действующие БАВ сырья (смесь каротиноидов, витаминов E, C, K, P, микроэлементов, аминокислот, ненасыщенных жирных кислот) в нативном виде сохранились и в конечном продукте.

2. Предъявляемые требования к технологическим оборудованьям слишком повышают себестоимость конечного продукта, поскольку основные процессы многостадийны и протекают при повышенных давлениях.

3. На некоторых технологических этапах в качестве экстрагента используется хлористый метилен, который нежелательно употреблять в производстве пищевых продуктов, кормов для скота и добавок к ним.

В последние десятилетия проводятся интенсивные исследования по поиску эффективных гепатопротекторных препаратов на основе растительного сырья, в первую очередь, обусловленному отсутствием у них побочных патогенных воздействий, которые повышают защищенность печени от патогенного воздействия ксенобиотиков.

С этой точки зрения широко известны фитопрепараты на основе флаванолигнанов, выделенных из лекарственного растения расторопши пятнистой, которые улучшают детоксицирующее свойство печени ввиду повышения устойчивости мембран гепатоцитов и антиоксидантно активных ферментов [10-12].

Следовательно, исходя из вышеуказанного актуальной остается также разработка безотходной технологии комплексной переработки лекарственного растительного сырья расторопши пятнистой с целью получения масла холодного отжима, а из жома производства – силимарина (смесь флаванолигнанов силидианина, силбина и силикристина) в нативном виде.

Особо важен вторичный продукт переработки скорлупы косточек миндаля при получении лечебного масла холодного отжима – витамин В-17 (амигдалин) в нативном виде. Масло миндаля обладает противовоспалительным, болеутоляющим, успокаивающим и смягчающим свойствами, а также является хорошим средством от метеоризма с мягким слабительным действием, укрепляет память и нервную систему, помогает при бессоннице. Миндальное масло быстро и практически полностью проникает вглубь дермы, что обуславливает ускоренную регенерацию клеток кожи, нормализацию водного и липидного баланса, тонизирование кожи и устранение воспалительных очагов [13]. Под торговым названием «Лэатрил» амигдалин пропагандируется представителями нетрадиционной медицины как витаминоподобный препарат (т. н. витамин В17) и противораковое средство.

Что касается переработки растительного сырья, необходимо отметить, что существующие технологические схемы не позволяют по-

лучать одновременно весь возможный ассортимент продуктов (консервированные виды продуктов, масла, биодобавки, витамины и др.) с обеспечением высокой сохранности природных биологически активных веществ. Рациональное использование растительного сырья возможно с разработкой новых безотходных технологических приемов переработки. В связи с этим целью настоящего исследования являлось создание малоотходных технологических схем комплексной переработки растительного сырья, а также новых приемов, позволяющих максимально сохранить в продуктах целительные свойства.

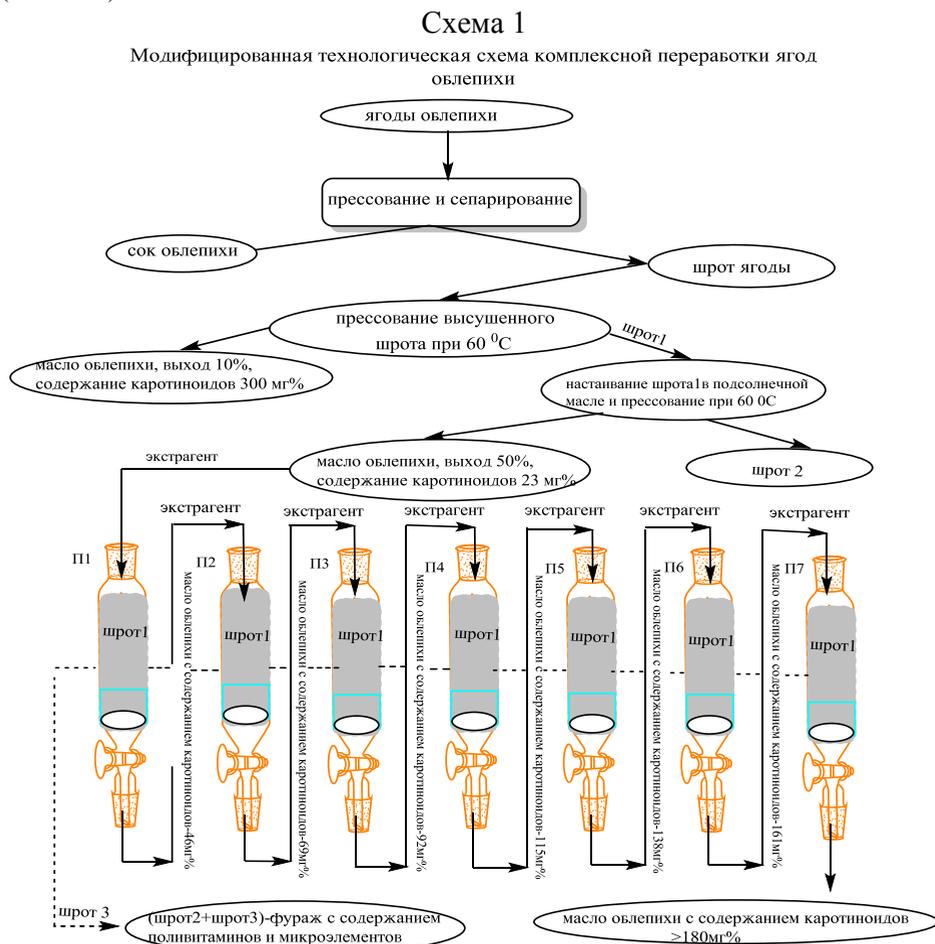
Материалы и методы

Сбор и предварительная обработка облепихи. После созревания ягоды облепихи приобретают оранжевую окраску. При этом они так плотно насажены на ветки, что напоминают початки кукурузы. Для приготовления сока ягоды облепихи желательно собирать в самом начале созревания (в Гегаркунинском марзе РА) приходится в конце октября, чтобы не повредить нежную кожуру. В это время наблюдается в ягоде наибольшая концентрация витамина С. Для приготовления облепихового масла лучше время – конец ноября. К этому времени ягода хорошо наливается соком, наибольшим количеством каротиноидов, и с дерева получится гораздо больше продукта. Нежелательно сбор урожая осуществлять обрезанием или обламыванием веток, что может привести к резкому сокращению урожая в следующие годы.

В промышленных масштабах сбор урожая облепихи переносят на зиму. Замороженные ягоды легко обрываются и не лопаются. Под деревьями расстилают полиэтилен и начинают обстукивать палкой ствол и крупные ветви. Замерзшие ягоды осыпаются на землю, оставаясь при этом целыми.

Хранение ягоды облепихи. Больше всего пользы приносят ягоды, которые не подвергались термической обработке. **Срезанные ветви облепихи можно сохранить до весны.** Для этого нужно развесить их в прохладном помещении, температура воздуха которого не поднимается выше 0 °С градусов. Важно, чтобы там было сухо, избыточная влажность сразу спровоцирует процессы гниения. Учитывая эти недостатки способа традиционного хранения урожая, желательно проводить умеренную термическую обработку ($t \leq 60^\circ\text{C}$) в сушильных комнатах с интенсивной вентиляцией. Такая обработка позволит не разрушить мощную ферментационную систему растения (ягоды), сохранив основные действующие БАВ сырья (смесь каротиноидов, витаминов, микроэлементов, аминокислот, ненасыщенных жирных кислот и т.д.) в нативном виде и выделить высококачественное масло облепихи с заданным содержанием каротиноидов.

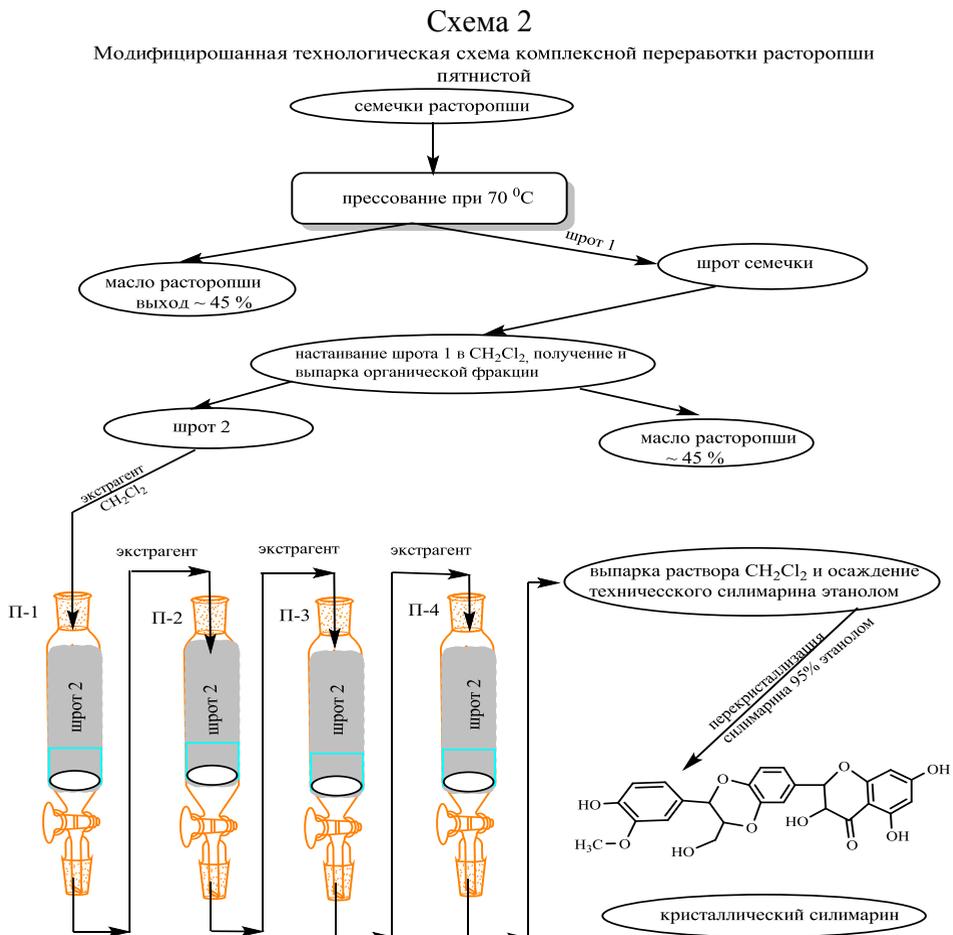
Установлено, что после такой предварительной переработки с применением модифицированного и недорогого метода 6-ядерной реперколяции одной технологической схемой можно получить облепиховый сок, масло облепихи с содержанием каротиноидов от 23 до 300 мг% и фуража с содержанием микро-, макроэлементов и витаминов Е, F, К, Р. (схема 1).



Сбор и предварительная обработка семян расторопши пятнистой. Для использования в лечебных целях заготавливают практически все части растения: семена, листья и корни. Семена растения в Республике Арцах собирают примерно в середине июня. Определить полную зрелость сырья можно по появлению на верхушках корзинок желтовато-белого пуха до того, как семенные коробочки раскроются, с помощью ножниц или секатора. В промышленных целях сборку ведут хлебоуборочными комбайнами. Корни заготавливают осенью, когда все семена полностью созреют и покинут материнское растение.

Хранение сырья. Собранные части растений необходимо грамотно высушить, чтобы они не утратили своих полезных свойств. Семенные коробочки следует сушить на частой сетке или решётке, под которой располагают противни, листы бумаги, картона или другого подобного материала. Корзиночки укладывают в один слой в помещении, имеющем хороший воздухообмен, но избегая при этом слишком сильных воздушных потоков, чтобы семена не разлетались на своих «парашютиках». Готовое сырьё можно хранить как в герметично закрытой таре из стекла, так и в воздухопроницаемых картонных коробках или плотных мешках.

С использованием 4-ядерной реперколяционной установки методом холодного прессования из семян расторопши пятнистой выделено высококачественное масло, а из шрота семечек в качестве вторичного продукта – широко применяемый в фитотерапии заболеваний печени кристаллический силимарин (схема 2).

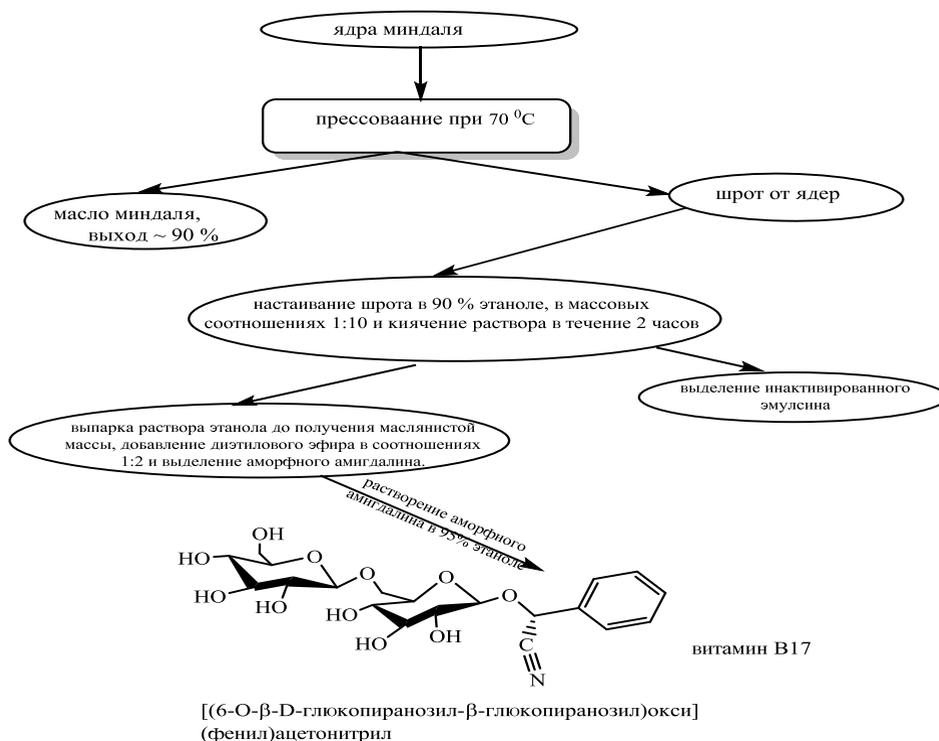


Сбор и предварительная обработка ягоды миндаля. Сбор урожая — с конца августа по сентябрь. О поспевании указывает открытие околоплодника плодов. Ядра миндаля следует сушить на частой сетке или решётке, под которой располагают листы бумаги или картона. Ядра укладывают в один слой в помещении, имеющем хороший воздухообмен. Влажность готовых ядер миндаля не должна превышать 10%. Хранят высушенную продукцию в прохладной кладовке так, чтобы на миндаль не попадали солнечные лучи. Тарой может служить стеклянная банка, которая плотно закрывается. Недопустимо смешивать несколько разновидностей миндаля. Хранить очищенные ядра в обычном пакете и при комнатной температуре нельзя. Орехи станут горькими и утратят полезные свойства.

Единой технологической схемой, методом холодного отжима получены широко применяемое в косметологии масло миндаля обыкновенного, а из шрота ядер – витамин В-17, который под торговым названием «Лаэтрил» пропагандируется представителями нетрадиционной медицины как противораковое средство и в качестве болеутоляющего препарата при болях в желудке (схема 3).

Схема 3

Модифицированная технологическая схема комплексной переработки миндаля



Перекисное число, число омыления, йодное число, содержание витаминов А и Е, плотности, массовой доли влаги и летучих веществ, кислотное число и показатели преломления, приведенные в таблице, определяли по известным методикам [14-22].

Таблица

Химический состав, органолептические и физико-химические показатели масел облепихи, расторопши пятнистой и миндаля

Наименования показателя	Масло, полученное из высушенной облепихи при $t \leq 60^{\circ}\text{C}$	Масло расторопши, полученное из семечек	Масло миндаля, полученное из ядра косточек
Внешний вид	Маслянистая жидкость оранжево-красного цвета с характерным запахом и вкусом	Маслянистая жидкость светло-желтого цвета с характерным вкусом	Маслянистая жидкость светло-желтого цвета с характерным запахом и вкусом
Число омыления	193.32	195.14	193.05
Перекисное число, ммоль $\text{O}_2/\text{кг}$	6.54	5.6	2.79
Йодное число, мг $\text{I}_2/100 \text{ г}$	142.85	95.29	80.48
Плотность при 20°C , $\text{г}/\text{см}^3$	0.915	0.919	0.913
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	≤ 0.12	≤ 0.056	0.075
Кислотное число, мг $\text{KOH}/\text{г}$	≤ 4.76	≤ 1.49	0.18
Показатель преломления при 20°C	1.478	1.472	1.468

Обсуждение результатов. Анализ и мониторинг химического состава медицинских масел облепихи, расторопши пятнистой и миндаля обыкновенного проведены методом неконтактной и неразрушающей рамановской спектроскопийной технологии, которая не требует никакой пробоподготовки и позволяет сохранять полученные данные для дальнейшего анализа одних и тех же образцов с целью подтверждения результатов (рис. 1,2).

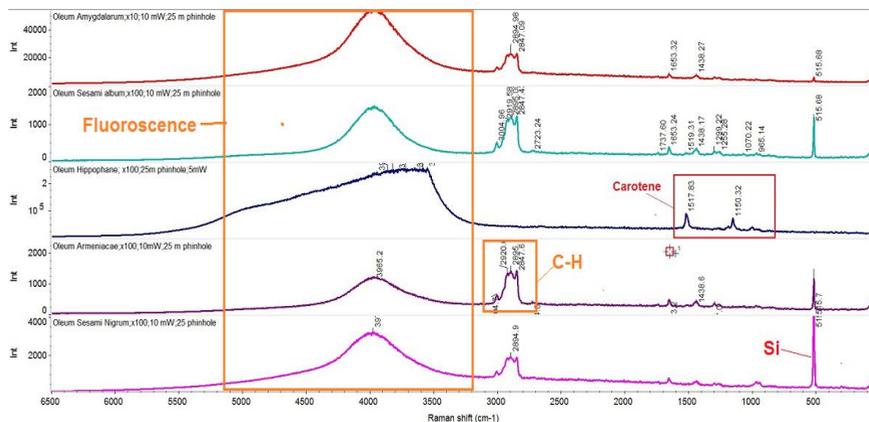


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния натуральных масел, нанесенных на кремниевую пластину.

Эта технология высокочувствительна к небольшим различиям химического состава исследуемых растворов (в том числе, масел). Метод успешно применяется в США для контроля процесса производства фармацевтических препаратов в соответствии с требованиями Агентства по контролю за продуктами питания и сильнодействующими лекарствами [23, 24]. Для установления структуры и абсолютной конфигурации витамина В-17 были использованы методы ЯМР-¹H (рис 3) и поляриметрии (α_D^{20}).

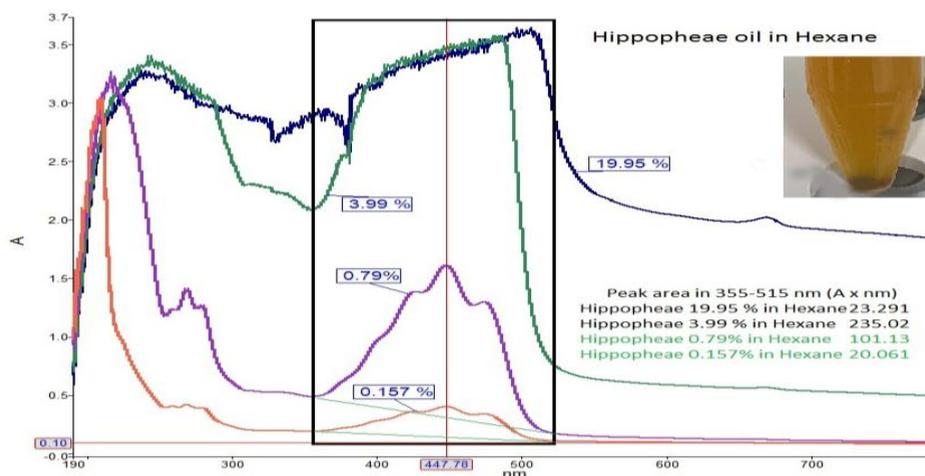


Рис. 2. Пики поглощения UV / VIS при различных концентрациях масла Hippophae.

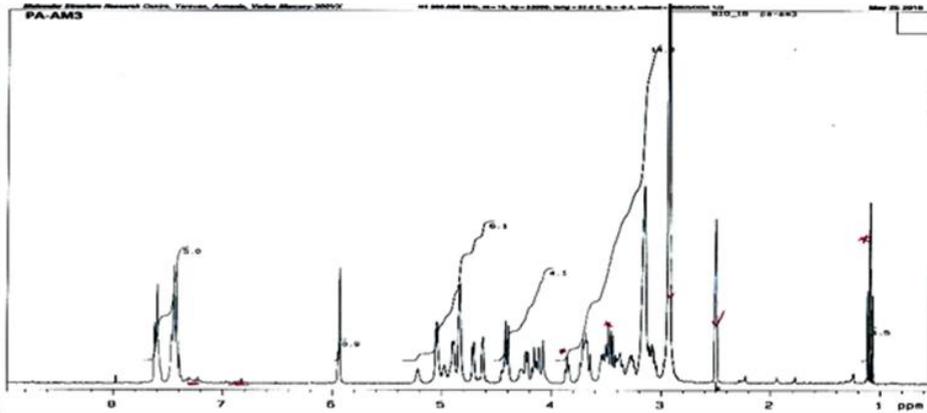


Рис. 3. ЯМР- ^1H спектрограмма витамина В-17. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ лит. = -35.51° ($c = 5.0$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$): $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ проб. = -35.63° ($c = 5.0$, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$):

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Показана принципиальная возможность разработки эффективных и безотходных методов комплексной переработки плодово-ягодного растительного сырья [(облепихи крушиновидной (*Hippophae*), расторопши пятнистой [(*Silybum marianum* (L.) Gaertn)] и миндаля обыкновенного (*Prunus dulcis*)] с применением модифицированного и недорогостоящего метода многоядерной реперколяции.
2. С применением модифицированного и недорогостоящего метода 6-ядерной реперколяционной установки можно одной технологической схемой получить облепиховый сок, масло облепихи с содержанием каротиноидов от 23 до 180 мг% и фураж с содержанием микро- и макроэлементов и витаминов Е, F, к, Р.
3. Аналогичной технологической схемой, методом холодного прессования из семян расторопши пятнистой получено высококачественное масло, а из шрота семечек с помощью четырехядерной реперколяционной установки в качестве вторичного продукта выделен широко применяемый в фитотерапии болезней печени кристаллический силимарин.
4. Единой технологической схемой методом холодного отжима получены широко применяемое в косметологии масло обыкновенного миндаля, а из шрота ядер – оптически чистый (в нативном виде) витамин В-17 который под торговым названием «Лазтрил» пропагандируется представителями нетрадиционной медицины как противораковое средство, а также в качестве болеутоляющего средства при боли в желудке.
5. Разработанные технологические схемы универсальны и с незначительными изменениями практически можно применять

для всех видов плодово-ягодного растительного сырья. Применяемые оборудования недорогостоящие, процессы ведутся при невысоких температурах, ядовитые вещества не применяются, а также отсутствуют нежелательные выбросы в окружающую среду.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №18Т-21168.

**ՉԻՉԽԱՆԻ (HIPPOPHAE), ՊՈՒՏԱՎՈՐ ԿԱԹՆԱՓՈՒՇԻ
[(SILYBUM MARIANUM (L.) GAERTN)] ԵՎ ՍՈՎՈՐԱԿԱՆ ՆՇԻ
(PRUNUS DULCIS) ԿԱՄԱԼԻՐ ՄՇԱԿՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ
ԱՌԱՋՆԱՆՏԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Ա. Ս. ԴԱԴԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ն. Ռ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ,
Գ. Յ. ՀՈՎՍԵՊՓԱՆ, Ս. Գ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ և Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ**

Մշակվել են չիչխանի (*Hippophae*), պուտավոր կաթնափուշի [(*Silybum marianum* (L.) Gaertn)] և նուշ սովորականի (*Prunus dulcis*) համալիր մշակման արդյունավետ և անթափոն տեխնոլոգիաներ: Ցույց է տրվել, որ մոդիֆիկացված ոչ թանկարժեք բազմամարտկոց ռեպերկոլյացիոն մեթոդի կիրառմամբ կարելի է նույն տեխնոլոգիական սխեմայով ստանալ չիչխանի հյուսիս, կարոտինոիդների 23-180 մգ, % պարունակությամբ չիչխանի յուղ, մակրո- և միկրոտարրերի և E, F, K, P վիտամինների պարունակությամբ ֆուրաժ:

Նուշանման տեխնոլոգիական սխեմայով, սառը մամլման եղանակով պուտավոր կաթնափուշի սերմերից ստացվել է բարձրորակ յուղ, իսկ սերմերի քուսպից չորամարտկոցանի ռեպերկոլյացիոն սարքավորման միջոցով որպես երկրորդային արգասիք անջատվել է լյարդի հիվանդությունների բուժման ֆիտոթերապիայում հաճախակի կիրառվող սիլիմարին:

Մինևույն տեխնոլոգիական սխեմայով սառը մամլման մեթոդով անջատվել է գեղարարուղիյան մեջ լայնորեն օգտագործվող սովորական նշի յուղ, իսկ միջուկների քուսպից՝ վիտամին B-17, որը «Лазорил» անվամբ գովազդվում է այլընտրանքային բժշկության կողմնակիցների կողմից որպես հակառուսացքային և ցավազրկող միջոց ստամոքսի հիվանդությունների դեպքում:

Չիչխանի, կաթնափուշի և նուշ սովորական յուղերի անալիզն ու մոնիտորինգը հետազոտվել են տիտրիմետրիկ և ոչ կոնտակտային և ոչ քայքայող “Raman” սպեկտրոսկոպիայի տեխնոլոգիայով:

Վիտամին B-17-ի քիմիական կառուցվածքն ու օպտիկական մաքրության աստիճանը որոշվել է ՄՄՌ 1H և պոլյարիմետրիկ մեթոդներով:

FEATURES OF INTEGRATED PROCESSING TECHNOLOGIES OF SEA BUCKTHORN (*HIPPOPHAE*), MILK THISTLE [*(SILYBUM MARIANUM (L.) GAERTN)*] AND ORDINARY ALMONDS (*PRUNUS DULCIS*)

A. S. DADAYAN^{1,2}, L. A. STEPANYAN¹, H. R. PETROSYAN², A. S. POGHOSYAN¹,
G. Ts. HOVSEPYAN, S. G. GHAZARYAN and S. A. DADAYAN^{1,2}

¹ The Scientific and Production Center "Armbiotechnology" NAS RA
14, Gyurjyan Str., Yerevan, 0056, Armenia

Fax: (374-10) 654183 E-mail: anidadayan@yahoo.com

² Yerevan State University

Institute of pharmacy

1, A. Manoukyan Str., 0025, Yerevan, Armenia

Efficient and non-waste technologies for the integrated processing of buckthorn (*Hippophae*), milk thistle [*(Silybum marianum (L.) Gaertn)*] and ordinary almond (*Prunus dulcis*) have been developed. It is shown that using a modified and inexpensive method of multicore repercolation one processing circuit can afford buckthorn juice, sea buckthorn oil with carotenoids from 23 mg% to 180 mg% and the forage containing micro- and macroelements together with vitamins E, F, K, P.

Using a similar technological scheme, high-quality oil was obtained from the seeds of milk thistle by cold pressing, and crystalline silymarin, widely used in phytotherapy of liver diseases, was obtained from the meal of seeds with the help of a quad-core recollection unit.

To produce ordinary almond oil, widely used in cosmetology, common almonds cold-pressed, were used; and vitamin B-17, which is marketed under the brand name "Laetrole" as an antitumor drug and as a stomach pain reliever, was obtained from kernel meal.

Analysis and monitoring of the chemical composition of medical oils of sea buckthorn, milk thistle and ordinary almonds were conducted by the method of titrimetry and non-contact and non-destructive Raman spectroscopy.

To establish the chemical composition, structure, and optical purity of vitamin B-17 and crystalline silymarin, ¹H NMR spectroscopy and polarimetry were used.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Минина С.А., Каухова И.Е. Химия и технология фитопрепаратов, 2004, Геотар-Мед., с. 560.
- [2] Петрова В.П. Дикорастущие плоды и ягоды. М., Лесная промышленность. 1987, с. 248.
- [3] Дубова Е.В., Бессонова В.П., Лыженко И.И. Вопросы экологии и охраны труда в лесостепной и степной зонах. Самара, 1995, с.128.
- [4] Ипатовая Л.Г., Кочеткова А.А., Нечаев А.П., Тутельян В.А. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд. М., ДеЛи принт, 2009, 396 с.
- [5] Vogel G. in: New Natural Products and Plant Drugs with Pharmacological, Biological or Therapeutical activity // Springer Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1977, p. 249.
- [6] Муравева Д.А. Фармакогнозия, 1991, М., с. 590.
- [7] Дадаян С.А., Петросян Г.Р., Дадаян А.С., Степанян Л.А., Сагян А.С. // Вопросы теоретической и клинической медицины. Научно-практический жур. Армении, 2017, т. 20, №6 (117), с. 55.

- [8] Коцеев А.К. Дикорастущие съдобные растения в нашем питании. Пищевая промышленность. М., 1981, с.286.
- [9] Петрова В.П. Дикорастущие плоды и ягоды. Лесная промышленность. М., 1987, с. 248.
- [10] Препараты облепихи.-Режим доступа: <http://techlekforf.ru/technologieya-Summarnyih-galenovih-preparatow/preparaty-iz-svezhih-rasteniy/preparaty-obl.html>.
- [11] Сокольская Т.А. Создание лекарственных средств из плодов расторопши пятнистой; дисс. на соискание уч. степ. фарм. наук: Мед. Академ. им. Сеченова, Москва, 2000.
- [12] Pepping J. // American Journal of health-System Pharmacy, 1999, v.56, №12, p. 1195.
- [13] Gazak R. // Med Chem., 2007, v. 14, №3, p. 315.
- [14] Fischer E., Bergmann M. // European Journal of Inorganic Chemistry, v.50, Issue 1, p. 1047.
- [15] ГОСТ 5478-2014. Сырье лекарственное растительное. Метод определения числа омыления.
- [16] ГОСТ 26593-85. Сырье лекарственное растительное. Метод определения перекисно-го числа.
- [17] ГОСТ 5475-69. Сырье лекарственное растительное. Метод определения йодного числа.
- [18] ГОСТ 30417-96. Сырье лекарственное растительное. Метод определения витаминов А, Е.
- [19] ГОСТ 18898-89. Сырье лекарственное растительное. Метод определения плотности.
- [20] ГОСТ 5478-2014. Сырье лекарственное растительное. Метод определения массовой доли влаги и летучих веществ.
- [21] ГОСТ 5476-80. Сырье лекарственное растительное. Метод определения кислотного числа.
- [22] ГОСТ 5482-90. Сырье лекарственное растительное. Метод определения коэффициента преломления.
- [23] Darvin M. E, Gersonde I., Albrecht H., Sterry W., Lademann J. Laser methods in biology and medicine. In vivo Raman Spetroscopic Analysis of the Influence of UV radiation on Carotenoid Antioxidant Substance Degradation of the Human Skin. ISSN1054-660X.Laser Physika, 2006, v.16, №5, p. 833.
- [24] Karnjanawipagul P., Nittayanuntaweck W., Rojsanga P., Santornsuk L. Analysis of β -Carotene in Carrot by Spectrophotometry. Mahidol University Journal of Pharmaceutical Science, 2010, v. 37 (1-2), p. 8.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ЭКСТРАКТОВ ГОРЦА ПЕРЕЧНОГО,
ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В АРМЕНИИ**

**А. Р. ПЕТРОСЯН^{1,2}, А. С. ДАДАЯН^{1,2}, Л. А. СТЕПАНЯН¹, А. С. ПОГОСЯН¹,
М. О. ИСРАЕЛЯН¹ и С. А. ДАДАЯН^{1,2}**

¹ Научно-производственный центр «Армбиотехнология» НАН Республики Армения

Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14

E-mail: slavik_dadayan@yahoo.com

² Ереванский государственный университет

Институт фармации

Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1

Поступило 20 XII 2019

Исследованы биологически активные вещества и антиоксидантная активность спиртовых экстрактов (30, 50 и 70%) листьев и соцветий горца перечного – представителя рода *Poligonaceae*, произрастающего на территории Армении в Гегаркуникской области. Спиртовые экстракты были получены под вакуумом в потоке углекислого газа и в нормальных условиях (не более 20 °С и атмосферном давлении). Исследования показали, что экстракция под вакуумом при комнатной температуре в среде газообразного СО₂ приводит к увеличению количества БАВ и антиоксидантной активности. Основываясь на полученных результатах, экстрагирование в потоке углекислого газа можно предложить как наиболее перспективный метод для экстракции растительного сырья.

Рис. 2, табл 1, библиографические ссылки 10.

Средства растительного происхождения широко применяются в лечебно-профилактических целях. Препараты на основе лекарственного растительного сырья горца перечного обладают диуретическим, кровоостанавливающим, обезболивающим и противовоспалительным действием [1-2]. Широко распространенные виды рода *Poligonaceae* имеют высокие показатели содержания биологически активных веществ, являются фармакопейными растениями и применяются в традиционной и народной медицине [2]. Количество биологически активных соединений в таких средствах может значительно варьировать как в за-

висимости от процессов заготовки, сушки сырья, так и от методов экстракции.

Доказано, что использование вакуумной экстракции по сравнению с другими методами активации (инфракрасная, микроволновая, надкритическая экстракция) позволяет получить разные экстракты с увеличением массовой концентрации биологически активных веществ (фенольные соединения, дубильные вещества, каротиноиды, витамины и т.д.) [3].

Цель работы – исследовать биологически активные вещества и антиоксидантную активность спиртовых экстрактов листьев и соцветий горца перечного – представителя рода *Poligonacea*, произрастающего на территории Армении в Гегаркуникской области.

С целью увеличения количества БАВ в спиртовых экстрактах горца перечного нами был использован также метод вакуумной экстракции в потоке углекислого газа при комнатной температуре (18-20°), что обеспечивает сохранность лабильных компонентов и предотвращает переход в растворитель сопутствующих неактивных веществ (восков) и других соединений. Этим достигается высокая чистота конечного продукта, обеспечивающего стабильность всех показателей полученных экстрактов [4].

Для получения экстрактов высушенное сырье измельчали в керамической ступке до порошкообразного состояния (размер частиц ≤ 1 мм) и пропускали через сито с диаметром отверстий 1 мм.

Для получения спиртовых экстрактов горца перечного (рис. 1. 30% – обр. 1, 50% – обр. 2, 70% – обр. 3) к 1 г (точная навеска) сырья приливают по 50 мл 30, 50 и 70% этилового спирта и с обратным холодильником экстрагируют в течение 30 мин при нагревании при 50-70°С. Затем содержимое колбы с помощью бумажного фильтра фильтруют, охлаждают и объем извлечения экстрагентом раствора доводят до 50 мл. С целью ускорения процесса проникновения экстрагента и увеличения суммарного выхода экстраактивных веществ примерно на 15% (30% – обр. 4, 50% – обр. 5, 70% – обр. 6), а также сравнения состава и содержания экстраактивных веществ (БАВ) процесс экстракции проводят при комнатной температуре в потоке углекислого газа (CO₂), который из «капилляров» сырья вытесняет не растворимый в воде воздух. Такая технологическая обработка сырья приводит к расширению спектра извлекаемых веществ, предотвращению процессов окисления БАВ, сокращению времени технологического цикла (рис. 1).

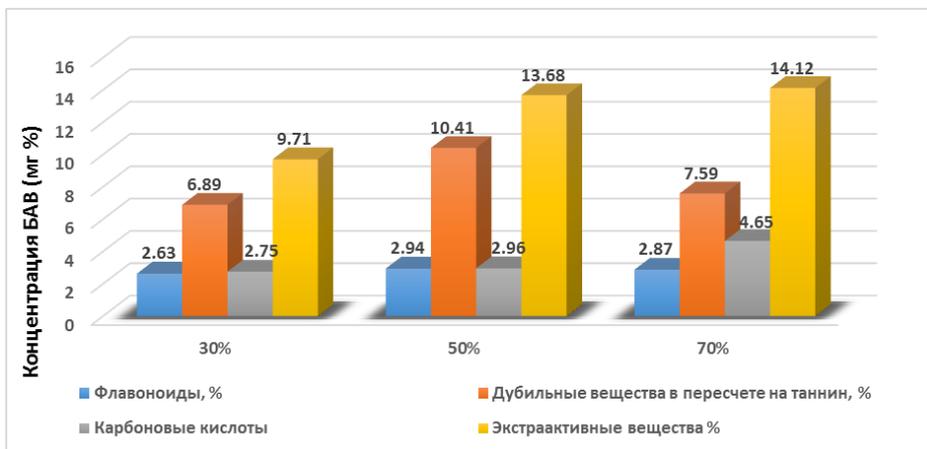


Рис. 1. Количественное содержание биологически активных веществ экстрактов горца перечного, полученных при нормальных условиях.

Определение количества БАВ (общая сумма экстрактивных веществ – флавоноидов, дубильных веществ, карбоновых кислот, проявляющих наибольшую физиологическую и терапевтическую активность в анализируемых образцах) проводилось по общепринятым методикам [5-7]. Результаты исследований приведены на рис. 1 и 2.

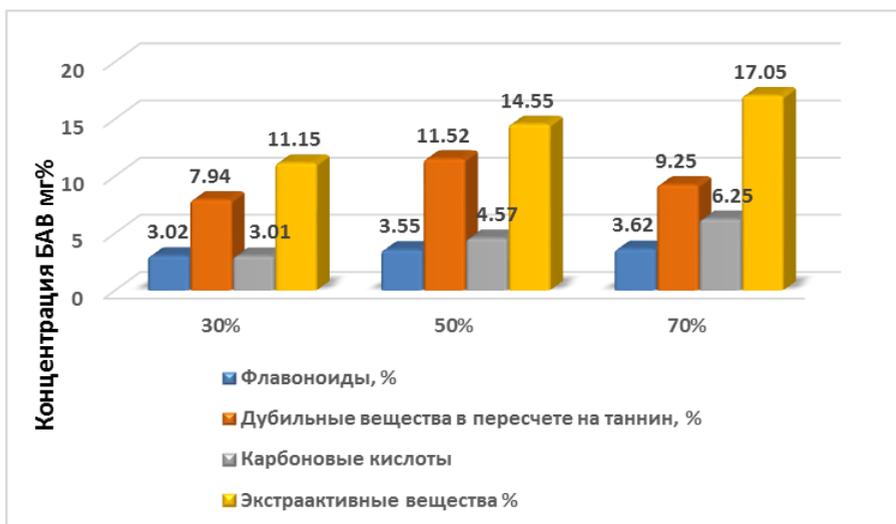


Рис. 2. Количественное содержание биологически активных веществ в экстрактах горца перечного, полученных в потоке CO₂.

Изучена также зависимость количественного выхода витаминов Р, С и каротиноидов от предварительной обработки сырья углекислым газом [8,9]. Результаты исследований приведены в таблице.

**Количественное содержание витаминов и каротиноидов
в надземной части горца перечного**

Биологически активное вещество	При нормальных условиях	Под вакуумом
Витамин Р, мг%	8	9.04
Витамин С, мг%	146	151
Каротиноиды, в пересчете на β-каротин, мг%	12.9	14.15

Исходя из результатов, приведенных на рис. 1, 2 и в таблице, наблюдается увеличение количества БАВ при предварительной обработке сырья углекислым газом.

С учетом полученных данных (рис. 1,2, табл.) для определения антиоксидантной активности горца перечного нами исследовались экстракты (обр. 4-6).

С этой целью в стакан вместимостью 50 мл наливают 8 мл свежеперегретой кипяченой воды комнатной температуры, 1 мл 20% раствора серной кислоты, 1 мл 0.05 N раствора перманганата калия, затем перемешивают и титруют экстрактами горца перечного (обр. 4-6) из микробюретки (объемом 1 мл с ценой деления 0.01 мл) до исчезновения розовой окраски.

Для контрольного опыта примерно 0.05 г (точная навеска) кверцетина (ФС 42-1290-79) растворяют в 40 мл этилового спирта, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки спиртом и перемешивают. В стакан для титрования вместимостью 50 мл наливают 8 мл свежеекипяченной и охлажденной дистиллированной воды, 1 мл 20% раствора серной кислоты, 1 мл 0.05 N раствора перманганата калия, перемешивают и титруют из микробюретки (объемом 1 мл с ценой деления 0.01 мл) раствором кверцетина до исчезновения розовой окраски. 1 мл 0.05 N раствора перманганата калия соответствует 0.25 мг кверцетина.

Расчет показателя антиоксидантной активности (АОА), которому соответствует концентрация БАВ восстанавливающего характера в пересчете на кверцетин (в мг/г), проводят по формуле: $V = C_k \times V_k \times V_o / V_x \times m$, где V – концентрация БАВ восстанавливающего характера исследуемого объекта, израсходованного на титрование 1 мл 0.05 N раствора перманганата калия, мг/г; C_k – концентрация кверцетина в растворе, израсходованная на титрование 1 мл 0.05 N раствора перманганата калия, мг/мл (0.5 мг/мл); V_k – объем раствора кверцетина, израсходованного на титрование 1 мл 0.05 N раствора перманганата калия, мл (1.4 мл); V_o – объем исследуемого раствора, мл (50 мл); V_x – объем раствора исследуе-

мого объекта, израсходованного на титрование 1 мл 0.05 N раствора перманганата калия, мл (0.4 мл); m – масса навески исследуемого объекта, г(1г).

$$B = 0.5 \times 1.4 \times 50 / 0.4 \times 1 = 87.5 \text{ мг/г.}$$

Определяли общее количество БАВ восстанавливающего характера в пересчете на кверцетин в 1 мл или 1 г препарата.

В соответствии с полученными результатами во время титрования в случае кверцетина расход был больше (1.45 мл), чем при использовании экстрактов горца перечного (0.65, 0.8 и 1.05 мл, соответственно), что указывает на то, что экстракт горца перечного, полученный под вакуумом и при комнатной температуре, можно рассматривать как эффективное профилактическое средство для антиоксидантного старения организма [10].

Таким образом, исследования показали, что экстракция под вакуумом при комнатной температуре в среде газообразного углекислого газа приводит к увеличению количества БАВ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта 18Т-2П168.

ՆԱՅԱՍԱԿՆՈՒՄ ԱՃՈՂ ՄԱՏԻՏԵՂ Թ-ՉՆԱՅԻՆԻ ԷՔՍՏՐԱԿՏՆԵՐՈՒՄ ԿԵՆՍԱԲԱԸՆՈՐԵՆ ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՆԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

**Ն. Ռ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԴԱԴԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ,
Մ. Ն. ԻՍՐԱԵԼՅԱՆ և Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ**

Հետազոտվել են Հայաստանի Հանրապետության Գեղարքունիքի մարզում աճող մատիտեղազգիների ընտանիքին պատկանող մատիտեղ թուչնայինի վերգետնյա մասերից ստացված սպիրտային լուծամզվածքների (30, 50 և 70%) կենսաբանորեն ակտիվ նյութերի որակական և քանակական բաղադրությունը և հակաօքսիդանտային ակտիվությունը: Սպիրտային էստրակտները ստացվել են վակուում պայմաններում, ածխաթթու գազի (CO₂) հոսքի տակ և առանց դրա: Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ վակուումի տակ գազային CO₂-ի միջավայրում լուծամզումը բերում է ԿԱՆ-երի քանակի ավելացման և հակաօքսիդանտային ակտիվության մեծացման: Ելնելով ստացված արդյունքներից գազային CO₂-ի միջավայրում վակուումային լուծամզման եղանակը կարելի է առաջարկել որպես բուսահումքի լուծամզման հեռանկարային եղանակ:

COMPARATIVE INVESTIGATION OF THE CONTENT OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES IN EXTRACTS OF POLYGONUM HYDROPIPER GROWING IN ARMENIA

H. R. PETROSYAN^{1,2}, A. S. DADAYAN^{1,2}, L. A. STEPANYAN¹,
A. S. POGHOSYAN¹, M. H. ISRAYELYAN¹ and S. A. DADAYAN^{1,2}

¹ Scientific and Production Center “Armbiotechnology” NAS RA

14, Gyurjyan Str., Yerevan, 0056, Armenia

E-mail: slavik_dadayan@yahoo.com

² Yerevan State University

Institute of Pharmacy

1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

The biologically active substances and antioxidant activity of alcoholic extracts (30, 50, 70%) from the leaves and flowers of the *Polygonum hydropiper* representative of the genus Poligonacea, growing on the territory of Armenia in the Gegharkunik region, were studied. Alcohol extracts were obtained under vacuum conditions in a stream of carbon dioxide (CO₂) and under normal conditions. Studies have shown that extraction under vacuum conditions at room temperature in a stream of carbon dioxide CO₂ leads to an increase in the amount of biologically active substances and antioxidant activity. Based on the results obtained, extraction in a stream of carbon dioxide can be proposed as the most promising method for the extraction of herbal raw materials.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ермакова В.А.* Лекарственные растения Государственной Фармакопеи. Фармакогнозия / под ред. И.А.Самылиной, В.А.Северцева, М., АНМИ, 2003, 534 с.
- [2] *Абдыкаликова К.А.* / Биологическое разнообразие азиатских степей: II международная конференция. Фитохимическая оценка различных видов Polygonum (Горца). Костанай, Июнь 5-6, 2012, с. 174.
- [3] *Леонова М.В., Климочкин Ю.Н.* Экстракционные методы изготовления лекарственных средств из растительного сырья (учебно-методическое пособие), Самара, Самар. гос. техн. ун-т., 2012, 118 с.
- [4] *Куркина А.В.* Флавоноиды фармакопейных растений (монография), Самара, ООО «Офорт», ГОУ ВПО «Сам ГМУ Росздздрава», 2012, 262 с.
- [5] ГОСТ 24027.2-80.
- [6] *Абдуллина С.Г.* // Фармация, 2011, №2, с. 17.
- [7] ГОСТ 4565-79.
- [8] ГОСТ 13496.17-95.
- [9] ГОСТ 7047-55.
- [10] Патент РФ № 2170930 / Способ определения антиокислительной активности.

ՄԱՆԱԽՈՍԱԿԱՆ

ԺՈՐԱ ԱՐՄԵՆԱԿԻ ՉՈՐԱՆՅԱՆ

2019 թ. դեկտեմբերի 3-ին երկարատև հիվանդությունից հետո 75 տարեկանում մահացել է հայ հայտնի քիմիկոս, քիմիական գիտությունների դոկտոր Ժորա Արմենակի Չորանյանը:

Ժ.Ա.Չորանյանը ծնվել է 1944 թ. փետրվարի 15-ին Արցախի Մարտակերտի շրջանի Չարդախաչ գյուղում: 1970 թ. գերազանցությամբ ավարտել է Երևանի Պետական համալսարանի քիմիական ֆակուլտետը, իսկ 1974 թ.՝ ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտի ասպիրանտուրան: 1979 թ. պաշտպանել է, Ենիմային հալոգենիդների վերականգնիչ ղեհալոդիմերման և օքսիդիչ ամինոլիզի ռեակցիաները թեմայով գիտական թեզ և ստացել քիմիական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճան: 2006 թ. պաշտպանել է, Դինմային և ացետիլենային համակարգերի փոխարկումները մանգան- և սնդիկօրգանական միացությունների կիրառմամբ թեմայով թեզ և ստացել քիմիական գիտությունների դոկտորի գիտական աստիճան:

Երկար տարիներ Ժորա Չորանյանը աշխատել է չհագեցած համակարգերի կատալիտիկ փոխարկումների պարզաբանման և բնական կենսակարգավորիչների, այդ թվում ֆերոմոնների սինթեզի ոլորտում:

Ժ.Ա.Չորանյանը 120-ից ավելի գիտական աշխատանքների և արտոնագրերի հեղինակ է, նրա ղեկավարությամբ պաշտպանվել է 5 թեկնածուական թեզ:

1970 թ. մինչ 2018 թ. Ժ.Ա.Չորանյանը աշխատել է ՀՀ ԳԱԱ ՕԴՔ ԳՏԿ ՕԶԻ-ում նախ որպես կրտսեր, ապա ավագ գիտաշխատող և լաբորատորիայի վարիչ, վայելել գործընկերների հարգանքը և համակրանքը:

Հայաստանի գիտական հանրությունը ծանր կորուստ է կրել: Ժ. Չորանյանի հիշատակը հավերժ կմնա գործընկերների և մտերիմների սրտերում:

Вниманию авторов!

Подробную информацию о «Химическом журнале Армении», содержание номеров журнала в графической форме и аннотации статей, годовые авторские указатели, а также развернутые правила для авторов можно получить в сети Интернет по адресу: <http://chemjournal.sci.am> и www.flib.sci.am

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Общие положения

К публикации в «Химическом журнале Армении» принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, оформленные в виде **полных статей, кратких сообщений и писем в редакцию.**

Журнал публикует работы **по всем направлениям химической науки**, в том числе по общей и неорганической 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, включающие 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 должны представлять собой обобщение и анализ результатов цикла работ одного или нескольких авторов по единой тематике.

Полные статьи принимаются объемом до 12 страниц, объем **краткого сообщения** — не более 5 страниц машинописного текста. **Письма в редакцию** 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) экспертное заключение (для граждан РА) (в 1 экз.);
- 3) подписанный всеми авторами текст статьи, включая аннотацию, таблицы, рисунки и подписи к ним (все в 2-х экз.);
- 4) графический реферат (в 2-х экз.);

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 переработке

танной рукописи необходимо приложить **письмо от авторов**, содержащее ответы на все замечания и комментарии и поясняющее все внесенные изменения. **Статья, задержанная на исправлении более двух месяцев 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 индекса УДК, затем следуют заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, развернутые названия научных учреждений, полные почтовые адреса с индексами почтовых отделений, номера факсов и адреса электронной почты. Далее приводится краткая аннотация (не более 20 строк) с указанием конкретных результатов работы и вытекающих из них выводов.

В статьях **теоретического и физико-химического характера** приводятся сжатое введение в проблему и постановка задачи исследования, экспериментальная или методическая часть, обсуждение полученных результатов с **заключением**, а в статьях, **посвященных синтезу**, — общая часть (введение и задача исследования), обсуждение полученных результатов с **заключением** и экспериментальная часть. Рисунки с подрисовочными подписями и таблицы могут быть введены в текст. В **письмах в редакцию** аннотация на русском языке не приводится и разбивка на разделы не требуется; даются индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, название научных учреждений и их адреса, резюме на армянском и английском языках.

Графический реферат прилагается на отдельной странице (120×55 мм) и представляет собой **информативную иллюстрацию** (ключевую схему, структуру соединения, уравнение реакции, график и т.п.), отражающую суть статьи в **графическом** виде. Текст в графическом реферате допускается только в случае крайней необходимости, при этом следует избегать дублирования названия статьи и текста аннотации.

При несоблюдении указанных выше правил статья не принимается к публикации.

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

УДК.....

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β -ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫХ L- α -АМИНОКИСЛОТ

А. С. Сагян,^a Ю. Н. Белоконь^b и К. Фишер^b

^a Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
Факс: (374-10)559355 E-mail: sagysu@netsys.am

^b Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28

Факс: (495) 135 6549. E-mail: yubel@ineos.ac.ru

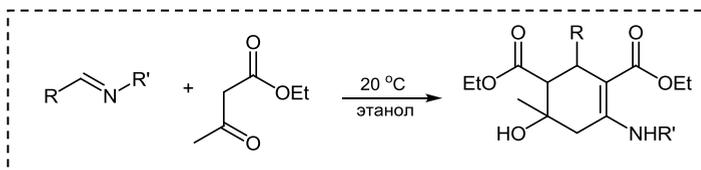
^b Институт органического катализа ИФОК Университета г. Росток
Германия, Росток, Д-180055, Бухбиндер штрассе, 5-6
Факс: E-mail:

Разработан новый эффективный метод асимметрического синтеза β -гетероциклически замещенных L- α -аминокислот посредством присоединения 3-амино-1,2,4-тиадиазола и 5-меркапто-1,2,4-триазолов, содержащих различные заместители в положениях 3 и 4, к C=C связи Ni(II) комплекса с основанием Шиффа дегидроаланина и (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона.

Примеры оформления графических рефератов

О взаимодействии N-алкилиминов с ацетоуксусным эфиром

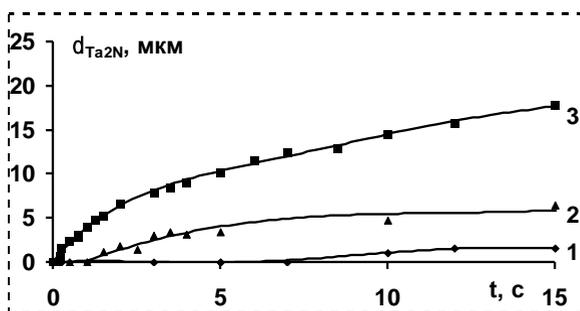
М. С. Саргсян
С. С. Айоцян
А. Х. Хачатрян
А. Э. Бадасян
С. Г. Конькова



Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 511

Кинетика высокотемпературного азотирования тантала в изотермических условиях

Ц. А. Адамян
Е. Н. Степанян
А. А. Чатилян
С. Л. Харатян



*Хим. ж. Армении,
2011, т. 64, №3, с. 316*

Оформление статей в «Химическом журнале Армении»

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 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 по теме статьи. В тексте статьи должны быть упомянуты **все ссылки**, приведенные в списке литературы. В тексте **ссылки** на литературу даются в квадратных скобках и нумеруются **строго в порядке их упоминания**. Список литературы печатается на отдельной странице с указанием инициалов и фамилий **всех авторов**.

Список литературы должен быть оформлен следующим образом:

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

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.].

Журналы: Gal'pern E.G., Stankevich I.V., Chistyakov A.L., Chernozatonskii L.A. // Chem. Phys. Lett., 1997, v.269, p.85.

При цитировании русскоязычного журнала, переводимого за рубежом, необходимо приводить ссылку и на англоязычную версию. Например: Лайков Д. Н., Устынюк Ю. А. // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2005, с.804 [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2005, 54, 820].

Патенты: А.с. 9854 СССР // *Б.И.*, 1978, 61. или: US Pat. 55973 // *Chem. Abstr.*, 1982, 97, 150732.

Диссертации: Ковалев Б.Г. Автореф. дисс. «...» доктора хим. наук. 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. При цитировании неопубликованных работ и частных сообщений необходимо представить разрешение от лица, на чьи данные приводится ссылка.

Памятка для авторов

Для максимального **сокращения сроков публикации** редакция просит авторов обратить особое внимание на **оформление статьи**.

Общие положения

Материалы, представляемые в редакцию:

фамилия, имя, отчество и координаты лица, с которым редакция должна вести переписку (почтовый адрес, номер телефона, номер факса, адрес электронной почты). Фамилия автора, ответственного за переписку, должна быть отмечена звездочкой.

направление от организации

экспертное заключение (для граждан РА)

текст статьи, аннотации на русском, английском и армянском языках на отдельных страницах (либо в тексте), рисунки и таблицы (все в 2 экз.)

графический реферат

последовательность расположения частей статьи (кроме писем в редакцию):

индекс УДК

название статьи

автор(ы)

развернутое название научной организации

почтовый адрес с индексом

факс

адрес электронной почты

аннотация

собственно текст статьи

введение

постановка задачи

для статей физико-химической тематики:

экспериментальная часть

обсуждение полученных результатов с заключением

для статей, посвященных синтезу:

обсуждение полученных результатов с заключением

экспериментальная часть

благодарности

список литературы

Требования к оформлению и подготовке рукописи

□ В экспериментальной части должны быть представлены доказательства строения и чистоты всех новых соединений, источники использованных нетривиальных реагентов или методики их получения, а также условия дополнительной подготовки реагентов и растворителей.

□ Для всех синтезированных соединений следует дать названия по номенклатуре IUPAC. Металлоорганические комплексы могут быть названы по системе *Chemical Abstracts*.

□ Все таблицы, схемы, рисунки, соединения и ссылки на литературу должны нумероваться строго в порядке упоминания в тексте.

□ На осях графиков должны быть указаны наименования и единицы измерения соответствующих величин.

□ Рисунки спектров не должны быть выполнены от руки.

□ Все используемые аббревиатуры и сокращения должны соответствовать приведенному в Правилах для авторов списку или расшифровываться при первом упоминании.

□ Данные рентгеноструктурного исследования следует представлять в виде рисунка(ков) молекулы (с пронумерованными атомами) или кристаллической упаковки и таблиц, содержащих необходимые геометрические характеристики молекул (основные длины связей, валентные и торсионные углы).

□ Для основного текста статьи обязательно использование шрифта Unicode, желательнее Times New Roman, для греческих букв — шрифт Symbol.

□ Символы переменных физических величин (например, температура — T), единицы их измерения (К), стереохимические дескрипторы (*cis*, Z , R), локанты (N -метил), буквенные (но не цифровые) символы при обозначении групп симметрии должны быть напечатаны курсивом (C_{2v} , но не $C2v$).

□ В списке литературы должны использоваться только стандартные сокращения названий журналов.

Բ Ո Վ Ա Ն Դ Ա Կ Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Գրիգորյան Զ.Լ., Մարգարյան Շ.Ա. Պոլիակրիտնիտրիլի և դիմեթիլսուլֆօքսիդի միջև փոխազդեցությունների ուսումնասիրությունը թերմոգրավիմետրիական և ԻԿ-սպեկտրոսկոպիական մեթոդներով..... 8

Գաբրիելյան Ա.Վ., Կոստանյան Ռ.Կ., Քարամյան Գ.Գ., Մարտոյան Գ.Ա. Մեմբրանային համակարգում իոնների տեղափոխման երեկոյթների մոդելավորման մասին..... 15

Մանթաշյան Ա.Հ., Մակարյան Է.Մ., Էվինյան Մ.Ա., Հակոբյան Հ.Գ. Ջերմաստիճանային լայն տիրույթում SO₂-ի հավերժացումը H₂-O₂ խառնուրդների այրման պրոցեսի կինետիկական վերլուծություն..... 25

Օրգանական և կենսաօրգանական քիմիա

Հասարայան Ա.Հ., Սուքոյան Ա.Հ., Բոլյան Լ.Ա., Հակոբյան Ռ.Մ., Թամազյան Ռ.Ա., Այվազյան Ա.Հ., Դանագույան Գ.Գ., Աթթարյան Հ.Ս. 1-Վինիլիմիդազոլով ոսկու (III) կոմպլեքսազոյացման ուսումնասիրությունը..... 37

Իսախանյան Ա.Հ., Հարությունյան Ա.Ա., Հարությունյան Ն.Ս. Քինոլին կարբոնաթթվի նոր ածանցյալները կենսաբանորեն ակտիվ միացությունների սինթեզներում..... 44

Սարգսյան Մ.Մ., Ավագյան Կ.Ա., Սարգսյան Ա.Ա., Բաղասյան Ա.Է., Խաչատրյան Ա.Խ., Մանուկյան Ա.Գ., Այվազյան Ա.Գ. Ալկիլ 1-արիլ-6-ամինո-2-օքսո-5-ցիանո-1,2-երկհիդրոպիրիդին-3-կարբօքսիլատների սինթեզ..... 61

Գյուլնազարյան Ա.Խ., Սարգսյան Գ.Տ., Ավետիսյան Մ.Ն. Երկու բուտ-2-ինիլ խմբեր պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվենայան վերախմբավորումը..... 69

Գրիգորյան Ն.Պ., Մարկոսյան Ա.Ի., Գրիգորյան Ա.Ս., Պարոնիկյան Ռ.Վ. Մերկապտո-3-մեթիլալիլ-7,10-դիմեթիլ-3H-սպիրո[բենզո[հ]խինազոլին-5,1'-ցիկլոհեքսան]-4(6H)-ոնի սինթեզը և նրա որոշ փոխարկումները..... 74

Պոլիմերների քիմիա

Մինասյան Ա.Հ. Ֆրոնտալ պոլիմերացման մեթոդով սինթեզված պոլիակրիլամիդային հիդրոգելերի դինամիկ-մեխանիկական հատկությունների ուսումնասիրությունը..... 83

Քիմիական փեխնություն

Դադայան Ա.Ս., Ստեփանյան Լ.Ա., Պետրոսյան Հ.Ռ., Պողոսյան Ա.Ս., Դազարյան Ս.Գ., Հովսեփյան Գ.Յ., Դադայան Ս.Ա. Ջիչխանի (Hippophae), պոտապոլոր կաթնափուշի [(Silybum Marianum (L.) Gaertn)] և սովորական նշի (Prunus Dulcis) համալիր մշակման տեխնոլոգիայի առանձնահատկությունները..... 89

Պետրոսյան Հ.Ռ., Դադայան Ա.Ս., Ստեփանյան Լ.Ա., Պողոսյան Ա.Ս., Իսրաելյան Մ.Ս., Դադայան Ս.Ա. Հայաստանում աճող մատիտեղ թոչնայինի էքստրակտներում կենսաբանորեն ակտիվ նյութերի համեմատական հետազոտությունը..... 102

Մահախոսական

Չորանյան Ժ. 108

Կանոններ հեղինակների համար..... 109

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

- Григорян З.Л., Маркарян Ш.А. Исследование взаимодействия полиакрилонитрила с диметилсульфоксидом методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии 8
- Габриелян А.В., Костянян Р.К., Карамян Г.Г., Мартоян Г.А. О моделировании явлений переноса ионов в системе ионообменных мембран... 15
- Манташян А.А., Макарян Э.М., Эвинян М.А., Акопян А.Г. Кинетический анализ процесса горения водород-кислородных смесей, содержащих добавки SO₂, в широком диапазоне температур..... 25

Органическая и биоорганическая химия

- Асратян А.Г., Сукоян А.А., Болян Л.А., Акобян Р.М., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Данагулян Г.Г., Аттарян О.С. Исследование комплексобразования золота (III) с 1-винилимидазолом 37
- Исаханян А.У., Арутюнян А.А., Арутюнян Н.С. Новые производные хинолинкарбоновых кислот в синтезе биологически активных веществ .. 44
- Саргсян М.С., Авагян К.А., Саргсян А.А., Бадасян А.Э., Хачатрян А.Х., Манукян А.Г., Айвазян А.Г. Синтез алкил 1-арил-6-амино-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиридин-3-карбоксилатов..... 61
- Гюльназарян А.Х., Саргсян Г.Т., Аветикян М.Н. Перегруппировка Стивенса аммониевых солей, содержащих две бут-2-инильные группы..... 69
- Григорян Н.П., Маркосян А.И., Григорян А.С., Пароникян Р.Г. Синтез 2-меркапто-3-метилаллил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклогексан]-4(6Н)-она и его некоторые превращения 74

Химия полимеров

- Минасян А.А. Исследование динамико-механических свойств полиакриламидных гидрогелей, синтезированных методом фронтальной полимеризации 83

Химическая технология

- Дадаян А.С., Степанян Л.А., Петросян А.Р., Погосян А.С., Овсепян Г.Ц., Казарян С.Г., Дадаян С.А. Особенности технологий комплексной переработки облепихи крушиновидной (*Hippophae*), расторопши пятнистой [*(Silybum Marianum (l.) Gaertn)*] и миндаля обыкновенного (*Prunus Dulcis*) 89
- Петросян А.Р., Дадаян А.С., Степанян Л.А., Погосян А.С., Израелян М.О., Дадаян С.А. Сравнительное изучение содержания биологически активных веществ экстрактов горца перечного, произрастающего в Армении..... 102

Некролог

- Чобанян Ж. 108

- Правила для авторов..... 109

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Grigoryan Z.L., Markarian S.A.* The study of intermolecular interaction between polyacrylonitrile and dimethylsulfoxide using DTA/TG and IR-spectroscopy methods..... 8
- Gabrielyan A.V., Kostanyan R.K., Karamyan G.G., Martoyan G.A.* On modeling of ion transfer phenomena in the system of ion exchange membranes..... 15
- Mantashyan A.A., Makaryan E.M., Evinyan M.A., Hakobyan H.G.* Kinetic analysis of the combustion process of hydrogen-oxygen mixtures containing SO₂ additives in a wide temperature range 25

Organic and Bioorganic Chemistry

- Hasratyan A.H., Sukoyan A.H., Bolyan L.A., Hakobyan R.M., Tamazyan R.A., Ayvazyan A.G., Danagulyan G.G., Attaryan O.S.* Study of the complexation of gold (III) with 1-vinylimidazole 37
- Isakhanyan A.U., Harutyunyan A.A., Harutyunyan N.S.* New quinoline carboxylic acid derivatives in the synthesis of biologically active substances (Review) 44
- Sargsyan M.S., Avagyan K.A., Sargsyan A.A., Badasyan A.E., Khachatryan A.Kh., Manukyan A.G., Ayvazyan A.G.* Synthesis of alkyl 1-aryl-6-amino-2-oxo-5-cyano-1,2-dihydropyridine-3-carboxylates 61
- Gyulnazaryan A.Kh., Sargsyan G.T., Avetikyan M.N.* The Stevens rearrangement of ammonium salts containing two but-2-ynyl groups 69
- Grigoryan N.P., Marcossyan A.I., Grigoryan A.S., Paronikyan R.G.* Synthesis and some transformations of 2-mercapto-3-metilallil-7,10-dimethyl-3H-spiro[benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclohexan]-4(6H)-one..... 74

Polymeric Chemistry

- Minasyan A.H.* Investigation of the dynamic-mechanical properties of polyacrylamide hydrogels synthesized by frontal polymerization..... 83

Chemical Technology

- Dadayan A.S., Stepanyan L.A., Petrosyan H.R., Poghosyan A.S., Hovsepian G.Ts., Ghazaryan S.G., Dadayan S.A.* Features of integrated processing technologies of sea buckthorn (*Hippophae*), milk thistle [*Silybum Marianum* (*l.*) *Gaertn*] and ordinary almonds (*Prunus Dulcis*) 89
- Petrosyan H.R., Dadayan A.S., Stepanyan L.A., Poghosyan A.S., Israyelyan M.H., Dadayan S.A.* Comparative investigation of the content of biologically active substances in extracts of polygonum hydropiper growing in Armenia 102

Obituary

- Chobanyan Zh.* 108
- Rules for Authors** 109