

ISSN 0545-9028



 ԱՅՈՒՏԱՆԻ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՅԻՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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.**

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՑԻԱ

Արսենտև Ս.Դ. (պատասխանատու խմբագիր), **Բաբայան Ա.Գ.**, Դանագուլյան Գ.Տ. (պատասխանատու խմբագիր), Խաչատրյան Ն.Գ., Դոշիկյան Տ.Վ., Տոնոյան Ա.Օ. (պատասխանատու խմբագիր), Փանոսյան Ն.Ա., Բելով Գ.Պ. (ՌԴ), Գևորգյան Վ.Ն. (ԱՄՆ), Դուրով Վ.Ա. (ՌԴ), Նարությունով Վ.Ս. (ՌԴ), Մալին Վ.Ի. (ՌԴ), Զեհեյան 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), **Бабаян С.Г.**, Данагулян Г.Г. (ответственный редактор), Кочилян 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), **Babayan S.G.**, 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).

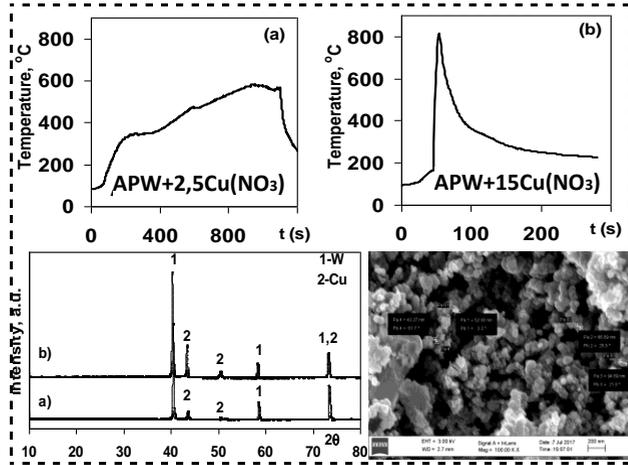
*“Химический журнал Армении” реферируется
в “Chemical Abstracts” (США) и РЖХим (Россия).*

<http://chemjournal.sci.am>

www.flib.sci.am

Magneso-carbothermal reduction of CuWo_4/MeO nanostructured precursors & synthesis of W/Cu composite materials

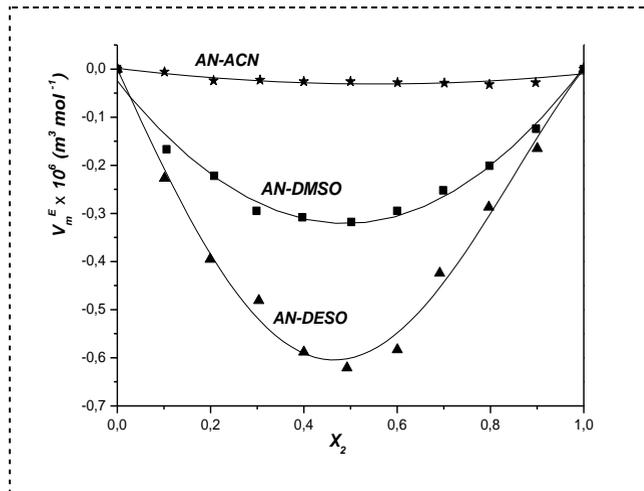
M. K. Zakaryan
H. V. Kirakosyan
L. S. Abovyan
S. V. Aydinyan
S. L. Kharatyan



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 450

Volumetric properties of binary mixtures of acrylonitrile with dimethylsulfoxide (or diethylsulfoxide) at temperatures from 298.15 to 323.15 K

H. H. Ghazoyan
Z. L. Grigoryan
S. A. Markarian



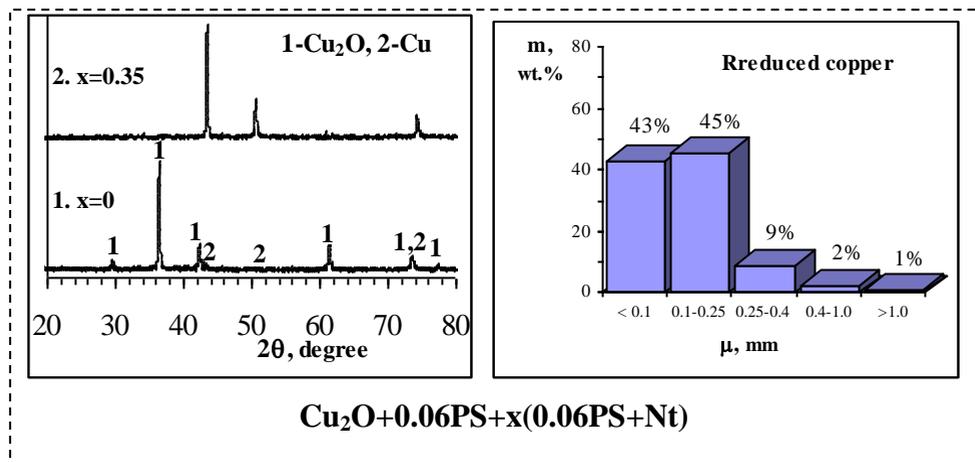
Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 462

SHS processing of copper waste into copper powder

H.A. Mahmoudi

L. S. Abovyan

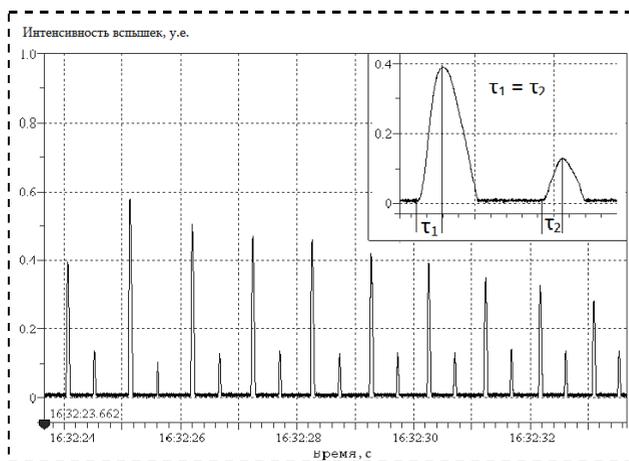
S. L. Kharatyan



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 477

Феноменологические характеристики прерывистых пламен водород-кислородных смесей с добавками SO_2

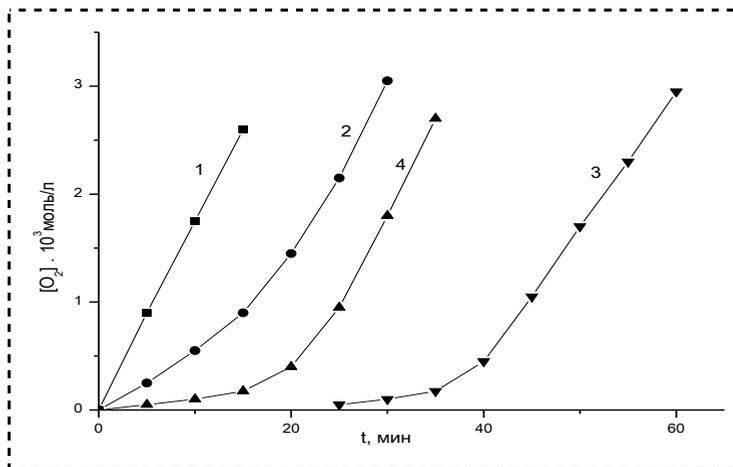
А. А. Арутюнян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 487

Исследование антиоксидантной активности рыльцев шафрана

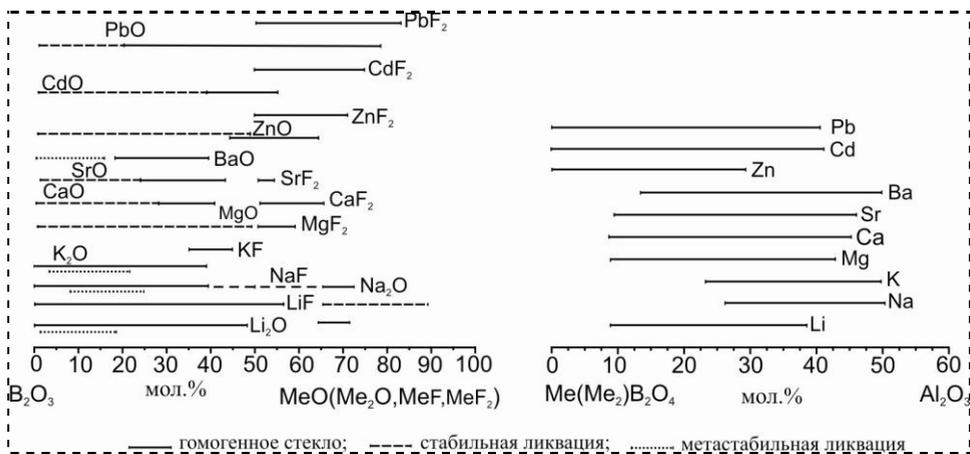
Л. Р. Варданян
А. Г. Галстян
Р. Л. Варданян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 493

Неорганические оксифторидные боратные стекла

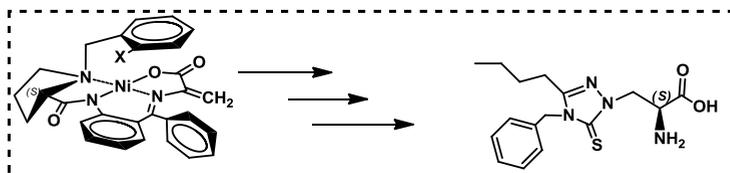
Н. Б. Князян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 499

**Асимметрический синтез
(S)-β-(4-(β-фенэтил)-3-бутил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина**

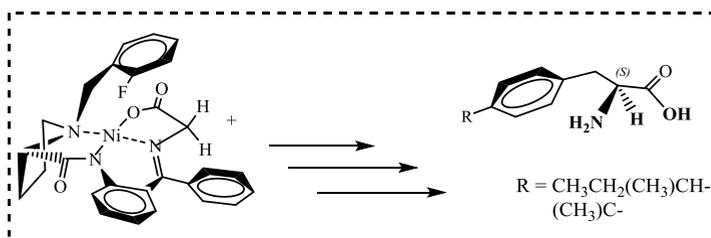
А. М. Симонян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 522

**Асимметрический синтез новых энантимерно обогащенных производных
(S)-β-фенил-α-аланина**

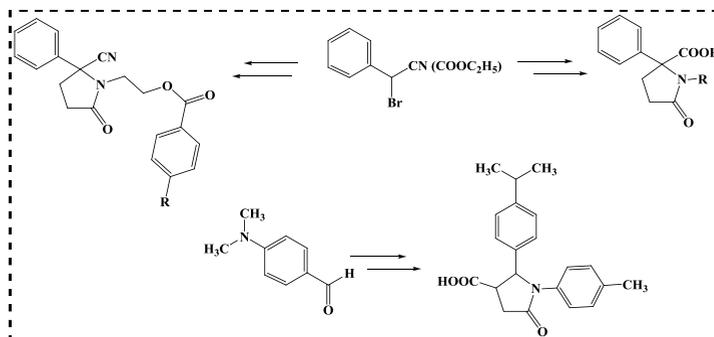
С. А. Дадаян
А. С. Дадаян
Л. А. Степанян
А. С. Погосян
А. О. Цатурян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 529

**Синтез и антибактериальная активность производных
2-арил-5-оксопирролидина**

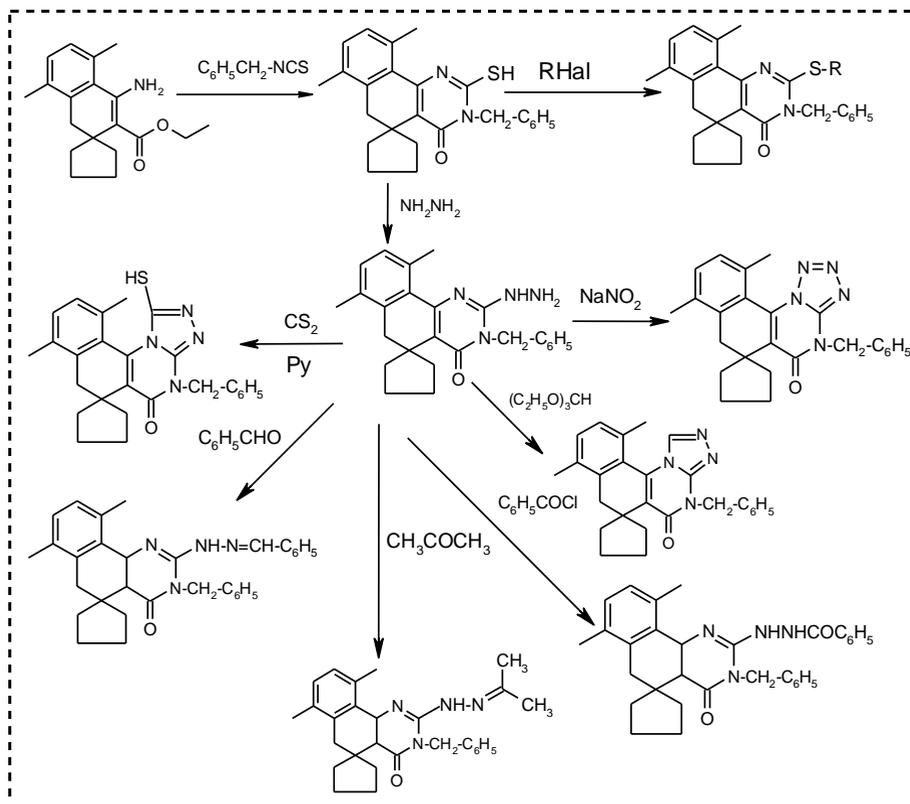
С. П. Гаспарян
М. В. Александян
Г. К. Арутюнян
Р. В. Пароникян
Г. М. Степанян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 537

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

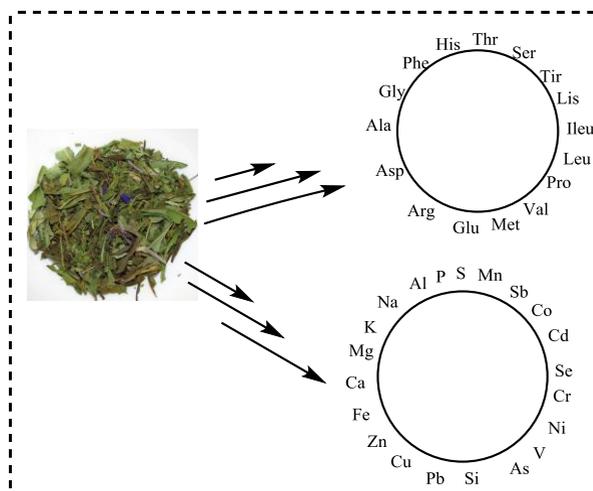
Н. П. Григорян
Р. В. Пароникян
Г. М. Степанян



Хим. жс. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 546

Аминокислотный и минеральный состав надземной части *Chamerion Angustifolium (l.) Holub*

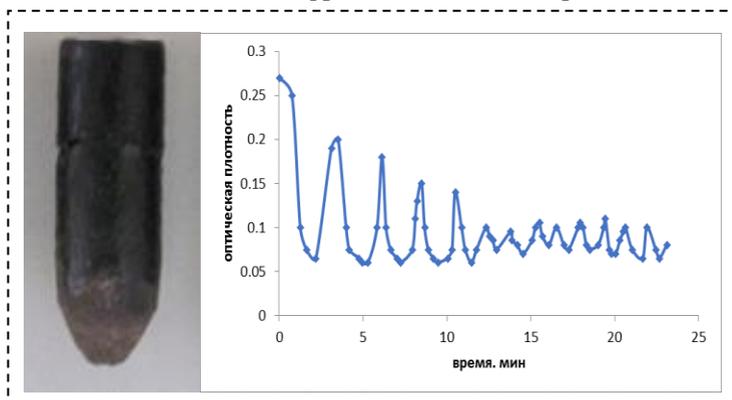
С. А. Дадаян
А. С. Дадаян
Л. А. Степанян
Г. Ц. Овсепян
А. Р. Петросян
М. Б. Гасоян
А. М. Оганнесян
Е. А. Калашникова



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 558

Исследование кинетики потери стационарности автоволн в реакции Белоусова-Жаботинского по аналогии с фронтальной полимеризацией

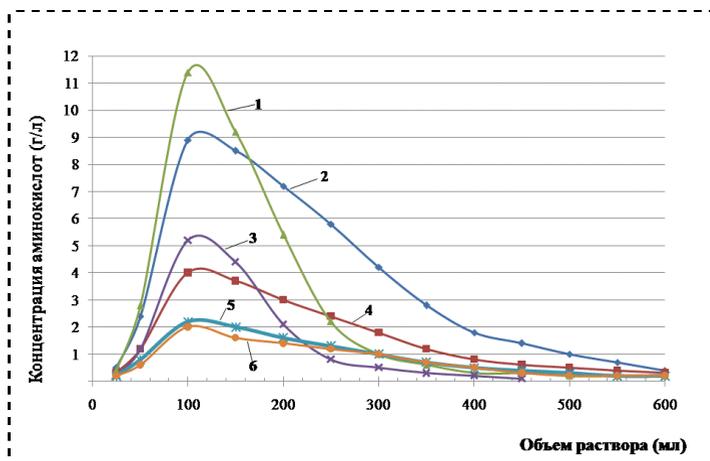
А. О. Тоноян
С. Ю. Котикян
А. А. Минасян
М. А. Сиракян
С. П. Давтян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 565

Динамика выделения аминокислот из нативного раствора культуральной жидкости микробиологического синтеза пролина при использовании метода образования оснований Шиффа в динамическом режиме

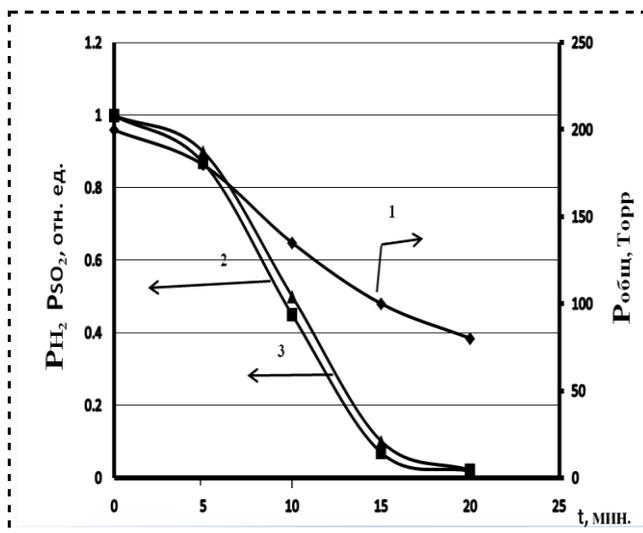
Ж. Н. Сарибекян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 576

Некаталитическое восстановление серы водородом из диоксида

А. А. Манташян
Э. М. Макарян
Л. С. Аракелян



Хим. ж. Армении, 2017, т. 70, №4, с. 584

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

UDK 536.46:546.56:546.78

MAGNESIO-CARBOTHERMAL REDUCTION OF CuWO_4/MeO NANOSTRUCTURED PRECURSORS & SYNTHESIS OF W/Cu COMPOSITE MATERIALS

M. K. ZAKARYAN^{1,2}, H. V. KIRAKOSYAN¹, L. S. ABOVYAN¹,
S. V. AYDINYAN¹ and S. L. KHARATYAN^{1,2}

¹A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

²Yerevan State University

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

E-mail: zakaryan526219@gmail.com

In the present work for the fabrication of W/Cu nanopowders (with 15 and 51 wt.% Cu) an energy-saving combustion synthesis method was used, with carefully selected precursors and Mg/C reducing mixture. Combustion synthesis was performed from fine $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ and CuWO_4/CuO precursors obtained via solution combustion synthesis (SCS) or sol-gel combustion synthesis method by using ammonium paratungstate and copper nitrate in the presence of citric acid as a reducer and complexing agent. The use of such type of precursors allows to synthesize more homogeneous composites. Combustion experiments were conducted within low temperature intervals of the thermodynamically selected optimal areas, which is important for preparing fine-grained materials. The results denote that at selected amount of Mg the increase in carbon amount leads to significant decrease in the values of combustion temperature and velocity, simultaneously creating softer and more favorable conditions for complete reduction of both the metals. The optimum conditions for obtaining target W-Cu composite powders with 15 and 51 wt.% Cu were determined. SEM examinations have shown that the combustion products are homogeneous, without molten areas, and in the both cases average particles' size is about 50 nm.

Figs. 10, references 23.

Introduction

Tungsten-copper (W/Cu) alloys are gaining increasing attention owing to exhibiting superior combination of properties, such as low coefficient of thermal expansion (CTE), spark erosion resistance, and high melting point of tungsten with a high thermal and electrical conductivity of copper [1-5]. W/(10-50wt.%)Cu alloys are promising materials for a number of functional and structural applications including electrical and aerospace industries, such as electrical contacts, high voltage switches, electrodes, refractory parts, self-cooling heat sinks [6]. As electrodes they exhibit low wear and maintain high contour sharpness [5]. Due to large differences in CTE, density, melting point, and mutual insolubility, the preparation of W/Cu pseudoalloys presents a key issue in obtaining specimens with desirable properties, such as uniform microstructure and high density. The latter are common difficulties when using traditional methods. Copper and tungsten are completely immiscible due to a very high positive heat of mixing: $+35.5 \text{ kJ/mol}$ [7]. This system is immiscible even in the liquid state. Thus, W/Cu composites really are not alloys, but are considered a type of composite material. Also, as there is a large disparity between the melting points of tungsten and copper, thus W/Cu composites cannot be prepared through traditional metal-casting processes [4] and are commonly produced by infiltration of a porous sintered tungsten piece by liquid copper. This way is confined because it produces defects in the structure and the properties are sensitive to these defects [8-9]. Different other ways were suggested, such as co-reduction of oxygen containing copper and tungsten substances by hydrogen [10-12], mechanical alloying of Cu and W powders [13], electroless plating [14], liquid phase plasma method [15], low-temperature densification using sintering additives [16], etc.

In the present work W/Cu nanopowders (Cu-15 wt. % (a) and Cu-51 wt. % (b)) were manufactured by energy-saving self-propagating high-temperature synthesis (SHS) or combustion synthesis (CS) method [17]. For this purpose co-reduction of fine CuWO_4/MeO (Me=Cu,W) precursors was performed using Mg/C reducing mixture (thermo-kinetic coupling approach) [18-20]. It was established earlier that the selection of the starting materials can highly contribute to enhancing the structure and properties of the final W/Cu products [21-22]. Regarding that, copper tungstate/metal oxide fine precursors were prepared by solution combustion synthesis (SCS) or sol-gel combustion synthesis method using ammonium paratungstate and copper nitrate in the presence of citric acid as a reducer and complexing agent [23-24]. SCS involves self-sustained reactions in a solution of metal containing oxidizers (typically metal nitrates) and a fuel (water-soluble organic amines, acids, amino-acids, etc). SCS begins from an aqueous solution, which guarantees a molecular-level mixing of reactants and high specific surface area of products as a consequence of the large amount of gases produced during the synthesis process [23-24]. In addition, W(VI) and Cu(II) form chelates (complexes) with citric acid increasing salt's solubility which is substantial for the preparation of

saturated solutions for SCS. Moreover, as a result of chelates formation, the oxidizer and reducer become chemically bonded, which will promote the formation of highly homogeneous nanostructure of final product. Thus, suggested manufacturing approach of W:Cu=2:1 and W:Cu=1:3 composite powders comprises the preparation of homogeneous and nanostructured salt precursors obtained by SCS method and subsequent co-reduction by applying reaction's coupling approach. The work addresses to the enhancement and development of energy and time saving, highly efficient, waste less production of homogeneous W-Cu composite materials with improved physicomechanical characteristics.

Experimental

Tungsten (VI) oxide (Pobedit Company, Russia, pure, high grade, $\mu < 40 \mu\text{m}$), copper (II) oxide (STANCHEM, Poland, pure, high grade, $\mu < 40 \mu\text{m}$), magnesium (MPF-3, Russia, pure, particle size $0.15 \text{ mm} < \mu < 0.3 \text{ mm}$), carbon (P-803, Russia, $\mu < 1 \mu\text{m}$), ammonium paratungstate (APT, chemically pure grade), copper (II) nitrate (99% pure ACS reagent grade), citric acid (CA, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, chemically pure grade) were used as precursors. For preparation of $\text{WO}_3 + \text{CuWO}_4$ and $2\text{CuO} + \text{CuWO}_4$ precursors the mixture of APT and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ was used as the initial reagents, and citric acid was used as the complexing and reducing agent. Stoichiometric quantities of these substances were initially dissolved in appropriate amount of deionized water to obtain saturated solutions and then the solutions were mixed. pH of solution was regulated by adding certain amount of ammonia. The obtained blue transparent solution was evaporated in a glassy beaker on the electric fryer up to the gel state. The gelation was immediately followed by the ignition-combustion process. The product was dried in the muffle furnace at 400°C for 2 hrs to remove organic substances. After drying process the SCS products ($\text{CuWO}_4 + \text{MeO}$) were homogenized in a ceramic mortar with Mg/C mixture for 15 minutes and cylindrical samples were prepared with relative density of 0.3-0.4, 30-50 mm height and 20 mm in diameter. The prepared samples were placed in a reaction chamber CPR-31. The reactor was sealed, evacuated, purged with nitrogen (purity 99.97 %, oxygen content less than 0.02%) and filled to the desired pressure (0.5 MPa). The combustion process was initiated with short heating of tungsten spiral (18 V, 2 s) from the upper surface of the sample. Combustion temperature (T_c) and combustion velocity (U_c) were measured by two C-type tungsten-rhenium thermocouples with $200 \mu\text{m}$ in diameter (W-5Re/W-20Re). The thermocouples were placed in the sample with depth of 10 mm, and 15 mm distance from each other. The standard error of measurement for T_c and U_c were $\pm 20^\circ\text{C}$ and 5%, respectively. The output signals of thermocouples were transformed by a multichannel acquisition system and recorded by a computer with a frequency up to 2 kHz. Maximum combustion temperature (T_c) for each sample was calculated as average of maxima for two temperature profiles. The average value of combustion velocity is calculated by the following formula: $U_c = L \cdot \Delta t^{-1}$, where L is the distance between the thermocouples, Δt is time distance

between the thermocouple's signals. After cooling the reacted samples were crushed into a powder, subjected to acid leaching by 10% hydrochloric acid at 60°C for removing the byproduct magnesia, washed with deionized water and dried in vacuum oven at 120°C. Intermediate and final products were examined by X-ray diffraction (XRD) with monochromatic CuK α radiation (diffractometer DRON-3.0, Burevestnik, Russia) operated at 25 kV and 10 mA. To identify the products from the XRD spectra, the data were processed using the JCPDS database. The microstructure of powders was examined by BS-300 and LEICA440i scanning electron microscopes (SEM). The gaseous products were analyzed by gas-chromatography (LKHM-72 apparatus).

Results and discussion

1. SCS and characterization of CuWO₄/MeO nanostructured precursors.

For the preparation of CuWO₄/WO₃ and CuWO₄/2CuO precursors by SCS method tungsten and copper salts with citric acid were selected as initial reagents to satisfy to the main conditions of SCS - sufficient exothermicity and self-sustaining manner of interaction. As aforementioned, the solutions prepared from the salts of tungsten and copper precursors together with citric acid heated on electrical heater, and after much of the water has been evaporated, a viscous liquid is formed (sol, then gel) which is autoignited at >200 °C accompanied by release of gas and smoke. To follow the reaction in different thermal modes the temperature-time measurements were made by chromel-alumel thermocouple. It should be mentioned that at high content of tungsten flameless brown fuming was observed, and at high content of copper formation of a combustion front and propagation takes place as well. This difference was also distinctly expressed in the registered thermograms (Fig. 1).

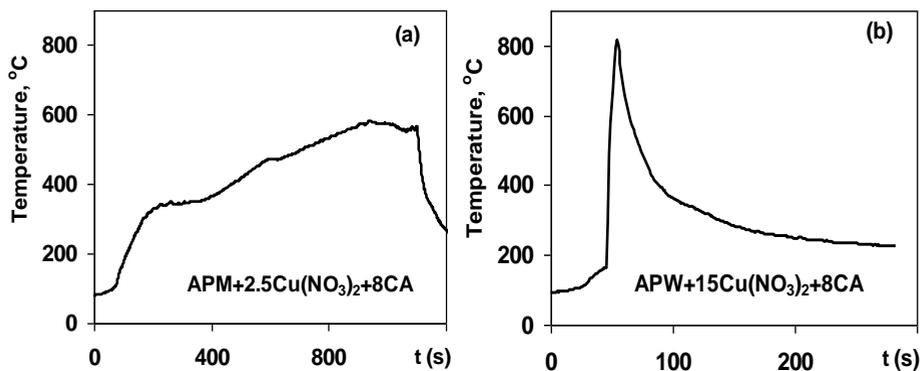


Fig. 1. Combustion temperature profiles of the SCS reactions for preparing CuWO₄/WO₃(a) & CuWO₄/CuO (b) precursors.

In the first case gradual temperature growth up to $T_{\max}=580^{\circ}\text{C}$ and in the second case sharp increase up to $T_{\max}=815^{\circ}\text{C}$ were observed. Note, that in the Cu(NO₃)₂-APW-CA system copper nitrate acts as an oxidizer, and consequently increasing the

amount of nitrate may lead to combustion temperature leap. The composition of the SCS products ($\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$, $\text{CuWO}_4/2\text{CuO}$) was ascertained by the XRD analysis (Fig. 2).

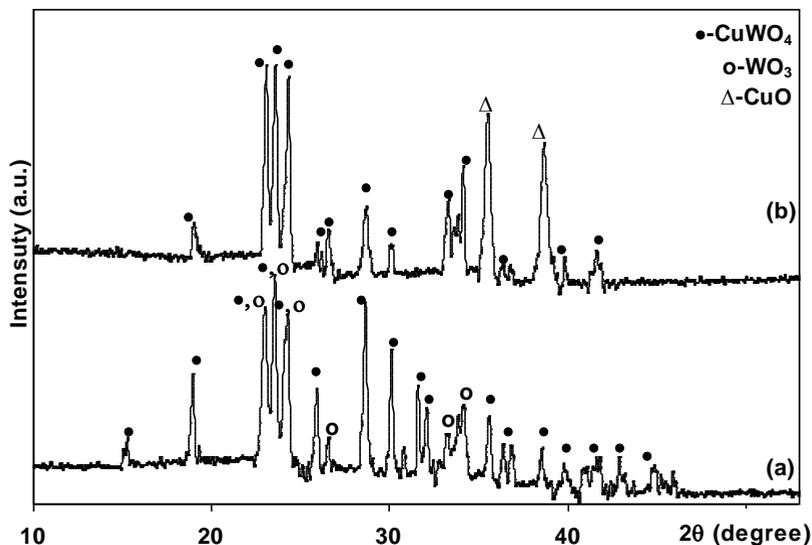


Fig. 2. XRD patterns of $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ (a) & CuWO_4/CuO (b) precursors obtained by SCS method.

According to the results of microstructure analysis fine-grained powder ($<1 \mu\text{m}$) was obtained (Fig. 3).

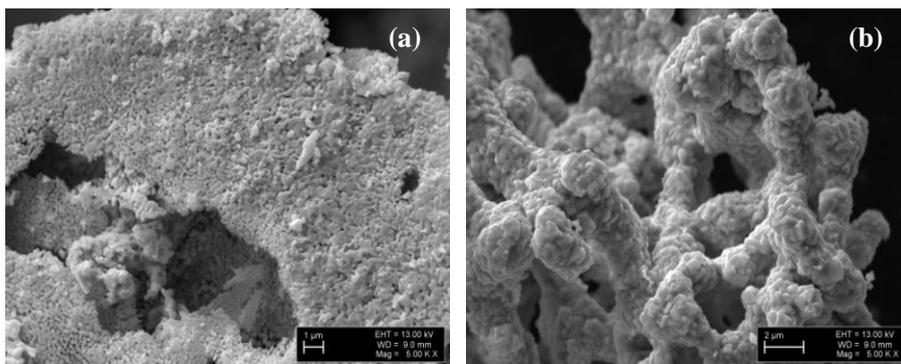


Fig. 3. SEM micrographs of $\text{CuWO}_4/\text{WO}_3$ (a) & CuWO_4/CuO (b) precursors obtained by SCS method.

As IR spectral analysis has shown the obtained salt-oxide systems are characterized by considerably different spectra (Fig. 4). Both the spectra exhibit a common broad band near 3440 cm^{-1} due to the OH-stretching vibrations of free and hydrogen-bonded hydroxyl groups. In Fig. 4a and 4b the absorption bands with the maxima at 890 cm^{-1} , might be assigned to the stretching mode of W–O bonds in junction with WO_4 tetrahedra. The broad absorption peaks in the range $500\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ are characteristic of the different O–W–O stretching vibrations in the WO_3

crystal lattice (Fig. 4a,b) The FTIR spectrum (Fig. 4a) shows bands at around 710, 540 and 470 cm^{-1} , which can be assigned to the vibrations of Cu-O bonds.

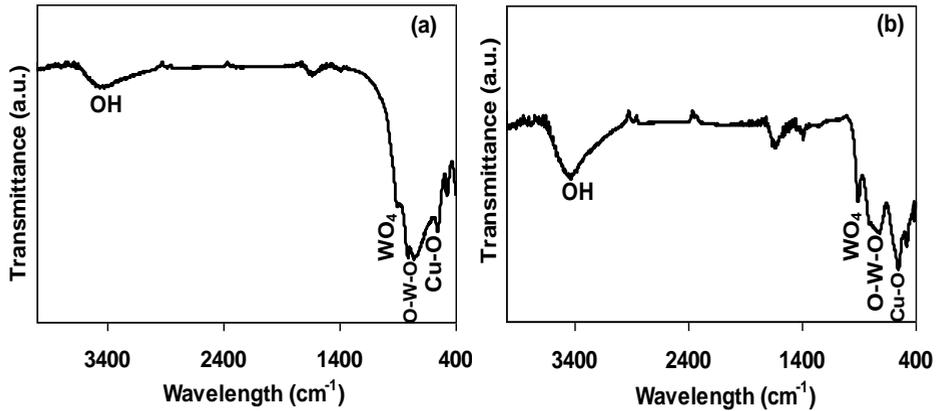


Fig. 4. IR spectras of $CuWO_4/WO_3$ (a) & $CuWO_4/CuO$ (b) precursors obtained by SCS method.

2. Combustion laws in the $CuWO_4-WO_3-yMg-xC$ & $CuWO_4-2CuO-yMg-xC$ systems.

For the fabrication of W-15wt.%Cu (a) and W-51wt.%Cu (b) composite powders with homogenous microstructure characteristics and enhanced properties the SHS co-reduction of as prepared salt-oxide systems was performed.

For selecting optimal composition of the $(CuWO_4+WO_3)+yMg+xC$ (a) initial charge and to reveal the influence of reducers' amount on the combustion parameters at obtaining the target 2W-Cu alloy a series of experiments were carried out at constant content of magnesium (2.7 moles) and varying the carbon amount within the interval from 0 to 5 moles, at nitrogen pressure of 0.5 MPa (Fig. 5). The mentioned amount of magnesium was selected on the basis of (i) thermodynamically selected optimal areas and (ii) previous experiments on the reduction of the mixture of oxides [21]. According to the results obtained, in parallel with carbon amount increase both the combustion temperature (T_c) and combustion velocity (U_c) decrease simultaneously creating moderate thermal conditions for the complete reduction of both metals (W, Cu) (Fig. 5). That phenomenon is conditioned by growth in portion of the reaction with low thermal effect (carbothermal reduction), similar to other cases studied earlier [21-22]. As may be seen from Fig. 5, small amount of carbon (0.5 mol) causes drastic fall in the combustion velocity (from 1.27 to 0.5 cm/s). At further increase in carbon amount continues fluent reducing of the combustion velocity was registered. The combustion temperature also decreases from 1950°C to 1250°C conditioned by increase in the carbon amount.

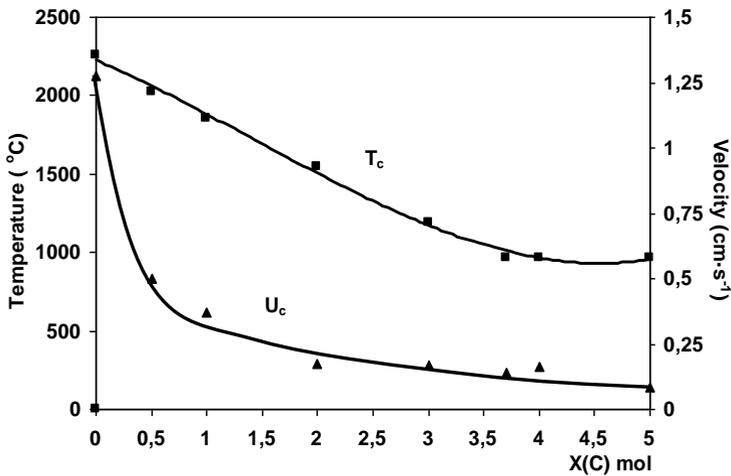


Fig. 5. Combustion temperature and velocity vs carbon amount for the $\text{CuWO}_4+\text{WO}_3+2.7\text{Mg}+\text{x}\text{C}$ system, $P=0.5\text{ MPa}$.

Combustion laws in the next $(2\text{CuO}+\text{CuWO}_4)+\text{yMg}+\text{x}\text{C}$ (b) system were studied to find out optimal amounts of reducers in the initial mixture. Based on the results of thermodynamic analysis and some preliminary experiments (conducted at changing the amount of Mg for choosing the optimum one) magnesium amount was chosen to be 2 moles and further experiments were done with that amount. The influence of carbon content on combustion laws of the initial mixture was studied again in an interval from 0 to 5 moles showing similar behaviour of the combustion parameters. Thus, variation of carbon amount leads to the inversely proportional changes of T_c (from 2100 to 1340°C) and U_c (from 1.14 to 0.11 cm/s). At that low amounts of carbon have dramatic influence on the combustion velocity, while at higher amounts of carbon U_c remains practically constant (Fig. 6).

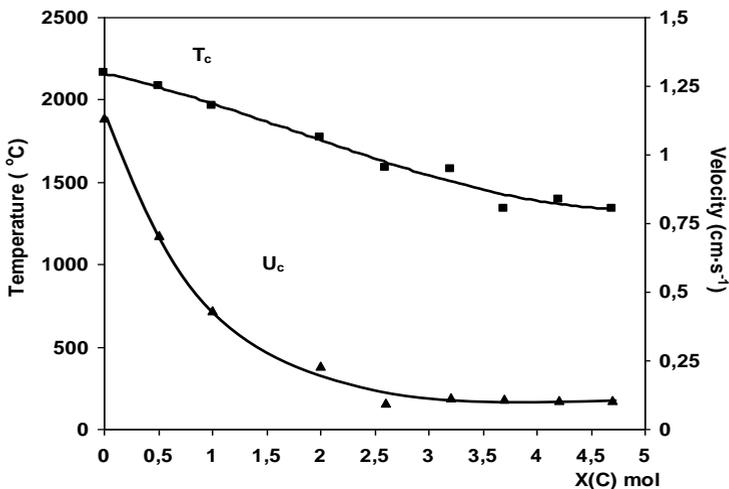


Fig. 6. Combustion temperature and velocity vs carbon amount for the $\text{CuWO}_4+2\text{CuO}+2\text{Mg}+\text{x}\text{C}$ system, $P=0.5\text{ MPa}$.

In the figure 7 the experimental and calculated mass losses for the $(\text{WO}_3+\text{CuWO}_4)+2.7\text{Mg}+\text{xC}$ system vs carbon amount are demonstrated. As it can be seen, in the whole interval of carbon content the registered mass loss for the sample is close to that of thermodynamically calculated one and differs only by 2% (Fig. 7).

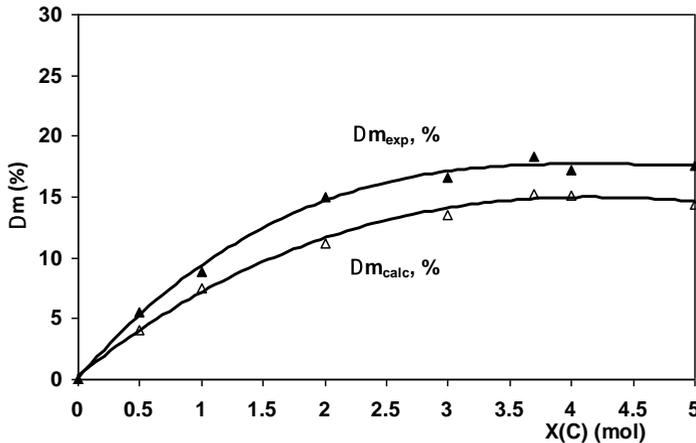


Fig. 7. Experimental and calculated mass loss at combustion of the $\text{CuWO}_4+\text{WO}_3+2.7\text{Mg}+\text{xC}$ system, $P=0.5\text{ MPa}$.

Similar behavior of mass change was observed for the second system: $\text{CuWO}_4+2\text{CuO}+2\text{Mg}+\text{xC}$.

Solid products of combustion were examined by XRD analysis method (Fig. 8). According to the results for the system (a) obtained at small amounts of carbon, magnesium tungstate constitutes the considerable part of the combustion product. It decreases gradually at growing carbon content and disappears from the combustion product beginning from $x=3\text{ moles}$ (Fig. 8).

Based on XRD analysis data compositions containing 2.7 moles Mg and carbon content from 3 to 3.7 moles were selected as optimal to obtain 2W-Cu composite powders. At Mg content more than 4 moles, apart from target products, XRD patterns have indicated to trace amounts of magnesium tungstate. Besides, according to reaction stoichiometry certain amount of free carbon is also expected. It is also noteworthy that characteristic peaks of the initial WO_3 and intermediate WO_2 were absent in XRD patterns for all x values (Fig. 8).

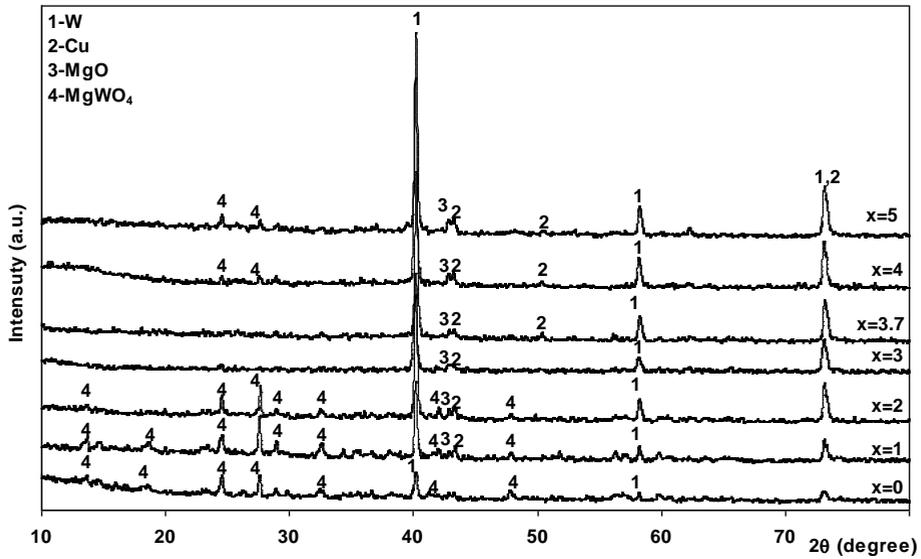


Fig. 8. XRD patterns of combustion products of the $\text{CuWO}_4+\text{WO}_3+2.7\text{Mg}+\text{x}\text{C}$ system, $P=0.5\text{ MPa}$.

According to XRD analysis data for the (b) system, combined and complete reduction of metals were registered at carbon amount changing within the interval from 3.7 to 4.7 moles.

For removing the byproduct magnesia the reaction products were subjected to acid leaching. According to XRD analysis results, after acid leaching the products contain only target metals (Fig. 9).

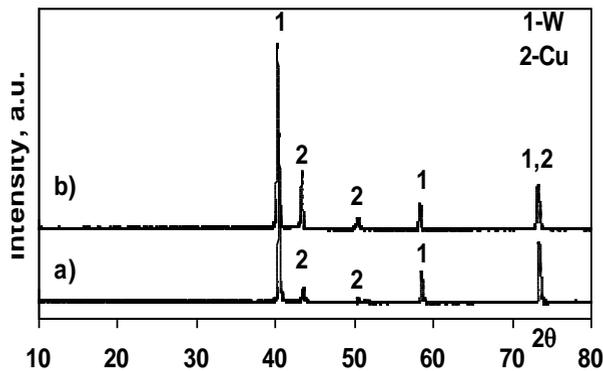


Fig. 9. XRD patterns of the combustion products 2W-Cu (a), W-3Cu (b) after acid leaching.

Microstructural examinations testify that after acid leaching the combustion products are homogeneous, without molten areas and contain fine-grained particles with average size about 50 nm (Fig. 10).

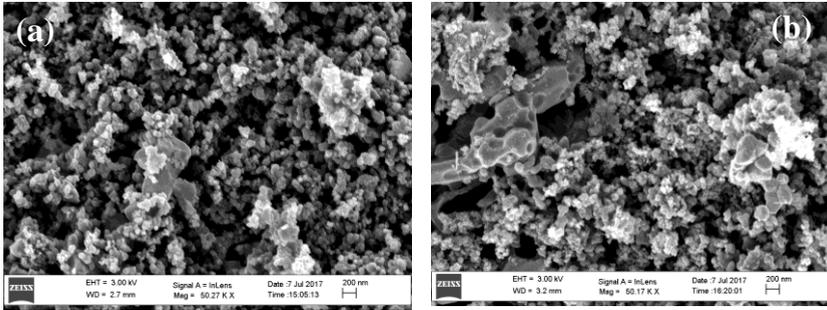


Fig. 10. SEM micrographs of the combustion products 2W-Cu (a), W-3Cu (b) after acid leaching.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support of the International Science and Technology Center (ISTC project #A-2123).

ՆԱԵՆՉԱՓՄԻ $CuWO_4/MeO$ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ Mg/C ՀԱՄԱԿԿՅՎԱԾ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԵԶՈՎ ԵՎ W/Cu ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Մ. Կ. ԶԱԲԱՐՅԱՆ, Ն. Վ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Լ. Ս. ԱԲՈՎՅԱՆ,
 Ս. Վ. ԱՅԳԻՆՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Սույն աշխատանքում տարբեր բաղադրություններով W/Cu նանոփոշիների ստացումն իրականացվել է բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածվող սինթեզի եղանակով՝ Mg/C համակցված վերականգնիչով քիմիական ռեակցիաների ջերմային զուգորդման մոտեցմամբ: Որպես ելանյութ օգտագործվել են գոլ-ժել այրմամբ սինթեզի եղանակով ստացված պղնձի վոլֆրամատ/օքսիդ խառնուրդը: Վերջինիս ստացման համար որպես ելանյութ օգտագործվել է ջրալուծ ամոնիումի պարավոլֆրամատ և պղնձի նիտրատ, իսկ որպես վերականգնիչ և կոմպլեքսազոյացնող ռեագենտ՝ կիրտրոնաթթու: Որպես ելանյութ $CuWO_4/MeO$ -ի օգտագործման առավելությունն այն է, որ մետաղները գտնվելով նույն բյուրեղացանցում նպաստում են համասեռ կոմպոզիտի ստացմանը: Այրման ռեժիմում փորձնական հետազոտություններն իրականացվել են թերմոդինամիկորեն ընտրված օպտիմալ տիրույթի ցածր ջերմաստիճանային մասում: Ցույց է տրվել, որ Mg -ի ընտրված քանակության դեպքում, ածխածնի քանակի մեծացումը բերում է այրման պարամետրերի (T_c և U_c) նվազման, ինչն էլ նպաստում է երկու մետաղների լրիվ վերականգնման համար առավել մեղմ պայմանների ստեղծմանը: Որոշվել են 15 և 51 կշ.Պ Cu պարունակող $W-Cu$ կոմպոզիտային փոշիների ստացման օպտիմալ պայմանները: Համաձայն միկրոկառուցվածքային անալիզի արդյունքների, օպտիմալ պայմաններում ստացված այրման արգասիքը համասեռ է, մասնիկների միջին չափսը կազմում է 50 նմ:

МАГНИЙ-КАРБОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ CuWO_4/MeO НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРЕКУРСОРОВ И СИНТЕЗ W/Cu КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. К. ЗАКАРЯН^{1,2}, А. В. КИРАКОСЯН¹, Л. С. АБОВЯН¹,
С. В. АЙДИНЯН¹ и С. Л. ХАРАТЯН^{1,2}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
²Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: zakaryan526219@gmail.com

В данной работе нанопорошки W/Cu с различным соотношением металлов синтезированы методом СВС путем магний-карботермического восстановления наноструктурированных CuWO_4/MeO прекурсоров. Последние получены методом синтеза горением растворов паравольфрамата аммония и нитрата меди в присутствии лимонной кислоты в качестве восстановителя и комплексообразователя. Использование смеси соль-окись CuWO_4/MeO имеет определенное преимущество, поскольку оба металла, находясь в одной и той же кристаллической решетке, способствуют образованию однородного композита. Основываясь на термодинамических расчетах, горение смеси CuWO_4/MeO —Mg-C проводили в низкотемпературной области, что представляет интерес для получения мелкозернистых W/Cu материалов. Результаты показали, что при определенном количестве Mg увеличение количества углерода приводит к значительному уменьшению параметров горения (T_T и U_T), одновременно обеспечивая более мягкие и благоприятные условия для полного восстановления обоих металлов. Определены оптимальные условия для получения целевых W-Cu композитных порошков с содержанием 15 и 51 масс.% Cu. Продукты горения, полученные в оптимальных условиях, однородны, размер частиц составляет около 50 нм.

REFERENCES

- [1] Abu-Oqail A., Ghanim M., El-Sheikh M., El-Nikhaily A. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2012, v. 35, p. 207.
- [2] Amirjan M., Parvin N., Zangeneh-Madar K. // Mater. Sci. Eng. A, 2010, v. 527, p. 6922.
- [3] Korthauer M., Ataya S., Salem A., El-Magd E. // Comp. Mater. Sci., 2007, v. 39, №1, p. 219.
- [4] Wang Ch.Ch., Lin Y.Ch. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2009, v. 27, №5, p. 872.
- [5] Li Y., Qu X., Zheng Zh., Lei Ch., Zou Zh., Yu Sh. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2003, v. 21, №5-6, p. 259.
- [6] Vettivel S.C., Selvakumar N., Leema N., Lenin A.H. // Mater. Des., 2014, v. 56, p. 791.
- [7] Miedema A.R. // Philips Tech. Rev., 1976, v. 36, №8, p. 217.
- [8] German R.M., Hens K.F., Johnson J.L. // Int. J. Powder Metall., 1994, v. 30, №2, p. 205.

- [9] *Duan L., Lin W., Wang J., Yang G.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2014, v. 46, p. 96.
- [10] *Kima D.G., Oh S.T., Jeona H., Lee Ch.H., Kima Y.D.* // J. Alloy. Compd., 2003, v. 354, №1-2, p. 239.
- [11] *Hamada E., Malekzadeh M., Sadrnezhaad S.K.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2010, v. 28, №3, p. 441.
- [12] *Fan J., Liu T., Zhu S., Han Y.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2012, v. 30, №1, p. 33.
- [13] *Maneshian M.H., Simchi A., Hesabi Z.R.* // Mater. Sci. Eng. A, 2007, v. 445-446, p. 86.
- [14] *Huang L.M., Luo L.M., Ding X.Y., Luo G.N., Zan X., Cheng J.G.* // Powder Technol., 2014, v. 258, p. 216.
- [15] *Lee H., Park S.H., Seo S.G., Kim S.J., Kim S.Ch., Park Y.K.* // Current Nanosci., 2014, v. 10, №1, p. 7-10.
- [16] *Zhang L., Chen W., Luo G., Chen P., Shen Q., Wang C.* // J. Alloys Compd., 2014, v. 588, p. 49.
- [17] *Merzhanov A.G., Mukasyan A.S.* // Torus Press, 2007, p. 336.
- [18] *Merzhanov A.G.* // Dokl. Phys. Chem., 2010, v. 434, №2, p. 159.
- [19] *Merzhanov A.G.* // Int. J. SHS, 2011, v. 20, №1, p. 61.
- [20] *Kharatyan S.L., Merzhanov A.G.* // Int. J. SHS, 2012, v. 21, №1, p. 59.
- [21] *Kirakosyan H.V., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L.* // Int. J. SHS, 2016, v. 25, №4, p. 215.
- [22] *Zakaryan M., Kirakosyan H., Aydinyan S., Kharatyan S.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mat., 2017, 64, p. 176.
- [23] *González-Cortés S.L., Imbert F.E.* // Appl. Catal. A: General, 2013, 452, p. 117.
- [24] *Mukasyan A.S., Dinka P.* // Int. J. SHS, 2007, v. 16, №1, p. 23.

**VOLUMETRIC PROPERTIES OF BINARY MIXTURES OF ACRYLONITRILE
WITH DIMETHYLSULFOXIDE (OR DIETHYLSULFOXIDE) AT
TEMPERATURES FROM 298.15 TO 323.15K**

H. H. GHAZOYAN, Z. L. GRIGORYAN and S. A. MARKARIAN*

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

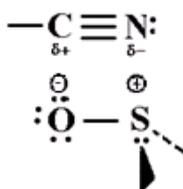
Densities, ρ , of binary solutions of acrylonitrile in polar aprotic solvents such as dimethylsulfoxide and diethylsulfoxide have been measured over the full range of compositions at temperatures from 298.15K to 323.15K. The excess molar volumes, V_m^E , apparent molar volumes, $V_{\phi,1}$, partial molar volumes, \bar{V}_i , excess partial molar volumes, \bar{V}_i^E partial molar volumes at infinite dilution, V_i^{∞} , and thermal expansion coefficients, α_p , for binary liquid mixtures were calculated. The excess molar volumes are negative over the whole range of composition for these mixtures and become more negative with increasing temperatures from (298.15 to 323.15) K. The excess molar volumes were correlated by the Redlich–Kister equation. The obtained results were interpreted on the basis of dipole-dipole interactions between nitrile group of acrylonitrile and S=O group of dimethylsulfoxide or diethylsulfoxide.

Figs. 4, tables 6, references 19.

Acrylonitrile (AN) as a polar solvent serves as a monomer to synthesize polyacrylonitrile (PAN). It should be noted that interaction of solvent molecules with both PAN and AN takes place due to dipole-dipole interaction between nitrile group and polar groups of solvents [1-4]. Particularly, it was shown that penetration of solvent molecules into the polymer molecules occurs by breaking up the polar-polar interactions of the nitrile groups of PAN [1].

Moreover, interaction between $C \equiv N$ and $S = O$ groups leads to the negative values of excess molar volumes as it was shown in [5, 6] for dimethylsulfoxide (DMSO) - acetonitrile (ACN) binary mixtures. In addition, earlier on the basis of FT IR and Raman spectroscopic measurements of DMSO-ACN mixtures [7, 8] it was shown that the formation of the intermolecular associate as the antiparallel dipolar conformation takes place (Scheme 1).

Scheme 1.



It should be noted that although thermodynamic studies of binary mixtures of AN with some alkyl acetates, aromatic ketones, aromatic hydrocarbons and alkyl alcohols have been done by several authors [9-15] but to our knowledge there are no literature data for density and volumetric properties of AN-DMSO (or diethylsulfoxide (DESO)) binary systems.

This work reports densities and volumetric properties of binary mixtures of AN with DMSO, DESO and ACN from 298.15 to 323.15K over the entire composition range. A Redlich-Kister type equation correlates excess molar volumes. The excess molar volumes, V_m^E , apparent molar volumes, $V_{\phi,1}$, partial molar volumes, \bar{V}_i , excess partial molar volumes, \bar{V}_i^E partial molar volumes at infinite dilution, V_i^∞ , and thermal expansion coefficients, α_p , have been calculated as a function of composition.

Materials and Methods

AN was purchased from Aldrich Chemical Co. with >99% purity and content of 35-45ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor.

DMSO (99.9% purity) and acetonitrile (>99% purity) were purchased from Aldrich Chemical Co. and were used without further purification.

DESO was prepared and purified according to procedure in ref. [16]. Its purity tested by gas chromatography (Carrier gas – *He*, Apiezon-Carbowax 20M, $l=1m$) was greater than 99.5 mass%; the water content, after drying on molecular sieves, was lower than 0.01 mass%.

The densities of solutions were measured on an Anton Paar DMA 4500 vibrating-tube densimeter in the temperature range of (298.15–323.15)K. The accuracy of the density and temperature measurements was $\pm 1 \times 10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ and $\pm 0.01\text{K}$, respectively. The densimeter was calibrated with dry air and double-distilled water.

All solutions were prepared gravimetrically using a Sartorius CPA6235 balance with uncertainty of $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ kg}$.

Results and Discussion

From the experimental values of the densities volumetric properties: excess molar volume, V_m^E , apparent molar volume, $V_{\phi,1}$, partial molar volume, \bar{V}_i , excess

partial molar volume, \bar{V}_i^E partial molar volume at infinite dilution, V_i^∞ , and thermal expansion coefficient, α_p , were estimated.

Densities and Excess Molar Volumes.

The experimental values of densities of binary solutions of AN in DMSO, DESO and ACN at temperatures from 298.15 to 323.15K are listed in Table 1.

Table 1

Densities of binary solutions of AN(1) in DMSO, DESO and ACN (2) at T = (298.15-323.15) K

X ₂	$\rho \times 10^{-3} \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$					
	298.15K	303.15K	308.15K	313.15K	318.15K	323.15K
X(DMSO)	AN-DMSO					
0.0000	0.80079	0.79516	0.78949	0.78379	0.77806	0.77228
0.1056	0.83612	0.83061	0.82507	0.81950	0.81390	0.80826
0.2079	0.86860	0.86328	0.85784	0.85237	0.84688	0.84136
0.2988	0.89740	0.89207	0.88672	0.88135	0.87597	0.87059
0.3968	0.92719	0.92201	0.91669	0.91128	0.90591	0.90062
0.5016	0.95852	0.95334	0.94815	0.94295	0.93774	0.93250
0.5999	0.98702	0.98190	0.97678	0.97164	0.96649	0.96133
0.6986	1.01492	1.00997	1.00499	1.00005	0.99505	0.98980
0.7976	1.04235	1.03752	1.03267	1.02754	1.02255	1.01735
0.8979	1.06932	1.06431	1.05930	1.05429	1.04927	1.04425
1.0000	1.09562	1.09056	1.08556	1.08061	1.07560	1.07059
X(DESO)	AN-DESO					
0.0000	0.80079	0.79516	0.78949	0.78379	0.77806	0.77228
0.1014	0.83580	0.83038	0.82494	0.81947	0.81397	0.80844
0.1992	0.86561	0.86045	0.85520	0.84994	0.84464	0.83932
0.3033	0.89322	0.88823	0.88316	0.87807	0.87296	0.86782
0.4002	0.91684	0.91190	0.90697	0.90204	0.89708	0.89210
0.4927	0.93672	0.93199	0.92719	0.92238	0.91755	0.91270
0.6003	0.95705	0.95236	0.94767	0.94296	0.93824	0.93351
0.6914	0.97148	0.96686	0.96226	0.95765	0.95302	0.94839
0.7963	0.98721	0.98268	0.97817	0.97365	0.96912	0.96458
0.9003	1.00166	0.99730	0.99287	0.98844	0.98399	0.97953
1.0000	1.01398	1.00964	1.00528	1.00092	0.99654	0.99216
X(ACN)	AN-ACN					
0.0000	0.80079	0.79516	0.78949	0.78379	0.77806	0.77228
0.1011	0.79887	0.79326	0.78761	0.78193	0.77620	0.77044
0.2065	0.79694	0.79134	0.78571	0.78004	0.77434	0.76860
0.3060	0.79479	0.78921	0.78360	0.77795	0.77226	0.76654
0.4002	0.79273	0.78716	0.78157	0.77593	0.77026	0.76455
0.5002	0.79041	0.78486	0.77928	0.77367	0.76802	0.76234
0.6010	0.78798	0.78245	0.77690	0.77131	0.76568	0.76001
0.7015	0.78543	0.77993	0.77439	0.76882	0.76322	0.75758
0.7980	0.78289	0.77713	0.77163	0.76612	0.76061	0.75486
0.8969	0.78006	0.77430	0.76905	0.76354	0.75803	0.75228
1.0000	0.77662	0.77118	0.76572	0.76023	0.75471	0.74915

Excess molar volumes, V^E , of the above mentioned mixtures were calculated from the experimentally measured densities at each temperature using the following equation

$$V_m^E = (x_1M_1 + x_2M_2) / \rho - (x_1M_1 / \rho_1 + x_2M_2 / \rho_2) \quad (1)$$

where M_1 and M_2 represent the molar masses of AN and solvent (DMSO, DESO and ACN), respectively. The x_1 and x_2 are molar fractions of AN and solvent having densities ρ_1 and ρ_2 respectively.

As it follows from these data (Table 2) the excess molar volumes are negative over the whole range of composition and temperature for AN+DMSO (or DESO) binary mixtures and become more negative with increasing temperature from 298.15 to 323.15K, implying that the intermolecular forces between different molecules in those systems becomes more stronger (Fig. 1).

Table 2

Excess molar volumes, $V_m^E \times 10^6$ ($m^3 \cdot mol^{-1}$), of binary solutions of AN (1) in (DMSO, DESO and ACN) (2) at T = (298.15-323.15) K

X_2	298.15K	303.15K	308.15K	313.15K	318.15K	323.15K
X(DMSO)	AN-DMSO					
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.1056	-0.167	-0.180	-0.193	-0.206	-0.219	-0.234
0.2079	-0.222	-0.249	-0.270	-0.289	-0.311	-0.335
0.2988	-0.295	-0.320	-0.345	-0.370	-0.398	-0.431
0.3968	-0.308	-0.341	-0.364	-0.382	-0.406	-0.441
0.5016	-0.318	-0.346	-0.373	-0.400	-0.431	-0.463
0.5999	-0.295	-0.321	-0.348	-0.372	-0.400	-0.430
0.6986	-0.252	-0.284	-0.313	-0.343	-0.374	-0.389
0.7976	-0.201	-0.234	-0.263	-0.272	-0.294	-0.304
0.8979	-0.124	-0.136	-0.146	-0.153	-0.163	-0.174
1.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
X(DESO)	AN-DESO					
0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.1014	-0.227	-0.238	-0.251	-0.263	-0.277	-0.292
0.1992	-0.395	-0.420	-0.440	-0.462	-0.485	-0.510
0.3033	-0.481	-0.509	-0.534	-0.560	-0.588	-0.617
0.4002	-0.588	-0.611	-0.638	-0.667	-0.697	-0.729
0.4927	-0.621	-0.651	-0.679	-0.707	-0.738	-0.770
0.6003	-0.583	-0.604	-0.628	-0.651	-0.678	-0.705
0.6914	-0.424	-0.439	-0.458	-0.477	-0.498	-0.521
0.7963	-0.287	-0.296	-0.309	-0.322	-0.337	-0.353
0.9003	-0.165	-0.177	-0.184	-0.191	-0.199	-0.207
1.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
X(ACN)	AN-ACN					
0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.1011	-0.006	-0.006	-0.006	-0.007	-0.005	-0.006
0.2065	-0.024	-0.024	-0.025	-0.025	-0.025	-0.025
0.3060	-0.023	-0.023	-0.024	-0.024	-0.023	-0.023
0.4002	-0.026	-0.026	-0.027	-0.026	-0.025	-0.025
0.5002	-0.026	-0.026	-0.027	-0.027	-0.026	-0.026
0.6010	-0.028	-0.028	-0.029	-0.029	-0.028	-0.028
0.7015	-0.029	-0.030	-0.030	-0.030	-0.030	-0.030
0.7980	-0.032	-0.012	-0.013	-0.016	-0.021	-0.010
0.8969	-0.028	-0.007	-0.024	-0.025	-0.028	-0.016
1.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

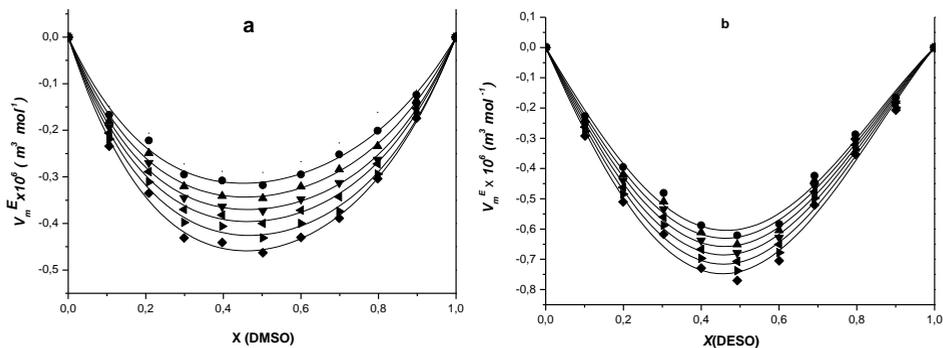


Fig. 1 Excess molar volumes, $V_m^E \times 10^6 \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$, of binary solutions of AN at $T=(298.15\text{-}323.15) \text{ K}$: (a) AN-DMSO; (b) AN-DESO, 298.15K (●); 303.15K (▲); 308.15K (▼); 313.15K (◄); 318.15K (►); 323.15K (◆).

As it was expected, deviations from the ideal behavior of AN-ACN mixture are negligible which is due to the fact that interactions between nitrile groups of identical and different molecules practically equivalent. As an illustration the dependences of V_m^E on molar fraction of three solvents (DESO, DMSO, ACN) at temperature 298.15K are presented in Fig. 2.

Excess molar volumes were described by the Redlich–Kister polynomial equation [17, 18].

$$Y^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=0}^m A_i(2x_1-1)^i \quad (2)$$

The Redlich–Kister coefficients, A_i and standard deviations, σ , are summarized in Table 3. σ is evaluated from the equation

$$\sigma = \left[\sum (Y_{\text{expt}}^E - Y_{\text{calc}}^E)^2 / (m-n) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

where m is the number of results and n is the number of parameters retained in equation (3).

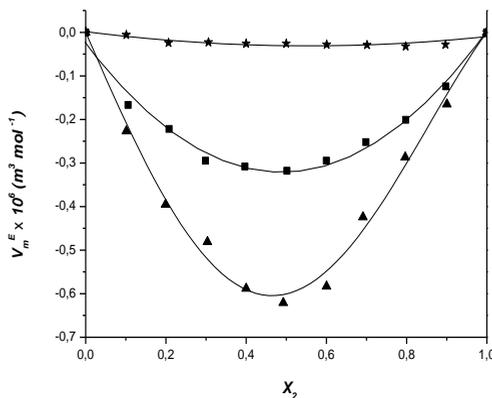


Fig. 2- Excess molar volumes, $V_m^E \times 10^6 \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$, of binary solutions of AN at $T=298.15\text{K}$: (■) AN-DMSO; (▲) AN-DESO; (★) AN-ACN.

Redlich-Kister fitting coefficients, A_i , and standard deviations, $\sigma(V_m^E \times 10^6 / m^3 mol^{-1})$, of the excess molar volumes for the AN solutions in DMSO, DESO and ACN at temperatures from (298.15 to 323.15) K

T/K	A_0	A_1	A_2	$\sigma(V_m^E)$
AN-DMSO				
298.15	-1.2459	0.1853	-0.3337	0.010
303.15	-1.3662	0.1686	-0.4337	0.008
308.15	-1.4749	0.1451	-0.5134	0.009
313.15	-1.5782	0.1585	-0.5152	0.010
318.15	-1.6977	0.1527	-0.5516	0.012
323.15	-1.8259	0.2223	-0.5206	0.011
AN-DESO				
298.15	-2.4026	0.4409	0.7254	0.026
303.15	-2.5023	0.4977	0.7006	0.027
308.15	-2.6093	0.5356	0.7071	0.028
313.15	-2.7183	0.5808	0.7130	0.028
318.15	-2.8375	0.6226	0.7163	0.028
323.15	-2.9613	0.6682	0.7114	0.029
AN-ACN				
298.15	-0.1052	-0.0622	-0.1524	0.004
303.15	-0.1164	0.0072	0.0302	0.004
308.15	-0.1128	-0.0166	-0.0543	0.006
313.15	-0.1106	-0.0235	-0.0787	0.005
318.15	-0.1058	-0.0426	-0.1119	0.005
323.15	-0.1113	-0.0013	-0.0144	0.005

As it follows from Fig. 3, V_m^E values for AN-DMSO binary mixtures are more negative than those for ACN-DMSO mixtures.

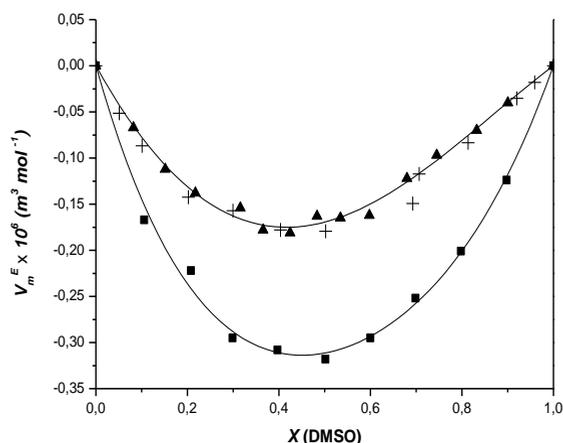


Fig. 3-Excess molar volumes, $V_m^E \times 10^6 (m^3 mol^{-1})$, of binary solutions at $T=298.15K$: (■) AN-DMSO; (▲) ACN-DMSO (this work); (+) ACN-DMSO (ref. 5).

To explain this observation it should be mentioned that when groups such as $C \equiv N$ are adjacent to a multiple bond, they withdraw π electrons from multiple

bond through resonance or mesomeric effect. Obviously, such a type interaction occurs between $C=C$ and $C \equiv N$ groups in AN molecules. As a result the polarity of $C \equiv N$ group in AN molecule is increasing and hence more strong interaction between $C \equiv N$ group of AN and $S=O$ group of DMSO takes place.

Apparent and Partial Molar Volumes.

In a binary liquid mixture, the apparent molar volumes $V_{\phi,1}$ and $V_{\phi,2}$ of components 1 (AN) and 2 (DMSO or DESO) are calculated by following equations [18, 19]:

$$V_{\phi,1} = V_1^* + V_m^E / x_1 \quad \text{and} \quad V_{\phi,2} = V_2^* + V_m^E / x_2, \quad (4)$$

where V_1^* and V_2^* are the molar volume of pure AN and solvents (DMSO or DESO), respectively. The data for the above mentioned binary solutions at temperature from 298.15K to 323.15K are presented in Table 4a, b.

Table 4a

Apparent molar volumes ($V_{\phi,i}$), partial molar volumes (\bar{V}_i), and excess partial molar volumes (\bar{V}_i^E) of AN(1)-DMSO(2) binary solutions at T=(298.15-323.15) K

X_2	$V_{\phi,1} \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$V_{\phi,2} \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$\bar{V}_1 \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$\bar{V}_2 \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$\bar{V}_1^E \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$\bar{V}_2^E \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)
T = 298.15K						
0.1056	66.073	69.730	66.140	70.028	0.120	1.283
0.2079	65.979	70.241	66.094	70.724	0.166	0.587
0.2988	65.838	70.323	65.998	70.911	0.261	0.400
0.3968	65.748	70.534	65.965	71.191	0.295	0.120
0.5016	65.622	70.677	65.907	71.369	0.353	-0.058
0.5999	65.522	70.819	65.869	71.507	0.391	-0.196
0.6986	65.423	70.950	65.807	71.591	0.453	-0.279
0.7976	65.266	71.059	65.635	71.591	0.625	-0.280
0.8979	65.045	71.173	65.304	71.506	0.955	-0.195
T = 303.15K						
0.1056	66.528	69.942	66.672	70.288	0.057	1.354
0.2079	66.414	70.442	66.643	71.003	0.086	0.639
0.2988	66.272	70.571	66.558	71.256	0.171	0.386
0.3968	66.164	70.783	66.505	71.553	0.223	0.090
0.5016	66.035	70.953	66.438	71.771	0.291	-0.129
0.5999	65.925	71.106	66.378	71.929	0.351	-0.287
0.6986	65.787	71.236	66.263	72.012	0.466	-0.370
0.7976	65.574	71.349	66.017	72.002	0.712	-0.360
0.8979	65.393	71.490	65.699	71.904	1.030	-0.262

T = 308.15K

0.1056	66.993	70.148	67.196	70.530	0.012	1.442
0.2079	66.868	70.675	67.184	71.296	0.024	0.676
0.2988	66.716	70.817	67.097	71.577	0.110	0.395
0.3968	66.604	71.054	67.042	71.912	0.166	0.060
0.5016	66.459	71.228	66.951	72.147	0.257	-0.175
0.5999	66.339	71.393	66.872	72.324	0.336	-0.352
0.6986	66.171	71.524	66.717	72.411	0.491	-0.439
0.7976	65.908	71.642	66.406	72.394	0.802	-0.422
0.8979	65.780	71.810	66.121	72.290	1.087	-0.318

T = 313.15K

0.1056	67.467	70.354	67.685	70.750	0.012	1.552
0.2079	67.331	70.910	67.673	71.554	0.024	0.748
0.2988	67.169	71.063	67.582	71.851	0.114	0.451
0.3968	67.064	71.339	67.537	72.229	0.159	0.073
0.5016	66.893	71.503	67.423	72.453	0.274	-0.152
0.5999	66.767	71.681	67.335	72.642	0.361	-0.340
0.6986	66.557	71.810	67.135	72.721	0.562	-0.419
0.7976	66.353	71.961	66.876	72.731	0.820	-0.429
0.8979	66.201	72.132	66.556	72.622	1.141	-0.320

T = 318.15K

0.1056	67.950	70.560	68.203	70.981	-0.008	1.657
0.2079	67.803	71.142	68.198	71.827	-0.003	0.812
0.2988	67.627	71.305	68.102	72.144	0.093	0.495
0.3968	67.521	71.614	68.059	72.563	0.136	0.076
0.5016	67.330	71.779	67.921	72.794	0.274	-0.155
0.5999	67.195	71.972	67.821	72.999	0.374	-0.361
0.6986	66.953	72.103	67.581	73.079	0.615	-0.440
0.7976	66.740	72.269	67.303	73.096	0.893	-0.457
0.8979	66.598	72.457	66.977	72.983	1.219	-0.345

T = 323.15K

0.1056	68.444	70.760	68.707	71.198	-0.002	1.781
0.2079	68.283	71.369	68.703	72.080	0.003	0.899
0.2988	68.091	71.537	68.603	72.405	0.103	0.574
0.3968	67.975	71.868	68.560	72.843	0.146	0.135
0.5016	67.777	72.056	68.422	73.089	0.284	-0.111
0.5999	67.631	72.262	68.310	73.297	0.396	-0.318
0.6986	67.413	72.421	68.088	73.392	0.618	-0.414
0.7976	67.205	72.598	67.802	73.411	0.903	-0.433
0.8979	67.000	72.785	67.397	73.297	1.309	-0.319

Table 4b

Apparent molar volumes ($V_{\phi,i}$), partial molar volumes (\bar{V}_i), and excess partial molar volumes (\bar{V}_i^E) of AN(1)-DESO(2) binary solutions at T=(298.15-323.15) K

X_2	$V_{\phi,1} \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$V_{\phi,2} \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$\bar{V}_1 \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$\bar{V}_2 \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$\bar{V}_1^E \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$\bar{V}_2^E \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)
T = 298.15K						
0.1014	66.003	102.473	65.702	102.511	0.554	2.205
0.1992	65.763	102.732	65.404	102.821	0.852	1.896
0.3033	65.566	103.131	65.289	103.241	0.967	1.475
0.4002	65.275	103.246	65.129	103.323	1.127	1.393
0.4927	65.033	103.456	65.010	103.450	1.247	1.266
0.6003	64.796	103.744	64.874	103.597	1.383	1.119
0.6914	64.881	104.102	64.991	103.831	1.265	0.885
0.7963	64.848	104.356	64.939	103.998	1.318	0.718
0.9003	64.602	104.533	64.640	104.235	1.617	0.481
T = 303.15K						
0.1014	66.460	102.817	66.182	102.888	0.543	2.279
0.1992	66.201	103.059	65.881	103.199	0.844	1.967
0.3033	65.995	103.488	65.768	103.660	0.957	1.506
0.4002	65.707	103.640	65.619	103.782	1.106	1.384
0.4927	65.442	103.845	65.482	103.902	1.243	1.264
0.6003	65.214	104.160	65.356	104.071	1.369	1.095
0.6914	65.304	104.532	65.476	104.312	1.249	0.854
0.7963	65.274	104.795	65.417	104.477	1.309	0.690
0.9003	64.954	104.970	65.023	104.694	1.702	0.472
T = 308.15K						
0.1014	66.925	103.148	66.651	103.235	0.554	2.387
0.1992	66.655	103.412	66.344	103.579	0.860	2.044
0.3033	66.438	103.861	66.229	104.065	0.976	1.557
0.4002	66.141	104.029	66.078	104.204	1.127	1.419
0.4927	65.866	104.245	65.936	104.333	1.268	1.290
0.6003	65.633	104.576	65.808	104.512	1.396	1.110
0.6914	65.721	104.960	65.925	104.758	1.280	0.864
0.7963	65.688	105.234	65.857	104.926	1.348	0.696
0.9003	65.362	105.418	65.447	105.146	1.757	0.476
T = 313.15K						
0.1014	67.400	103.489	67.129	103.594	0.564	2.489
0.1992	67.115	103.763	66.815	103.959	0.877	2.123
0.3033	66.889	104.237	66.699	104.477	0.994	1.605
0.4002	66.581	104.417	66.544	104.628	1.148	1.455
0.4927	66.298	104.647	66.400	104.768	1.292	1.315
0.6003	66.063	104.997	66.274	104.959	1.419	1.123

0.6914	66.145	105.392	66.385	105.209	1.307	0.873
0.7963	66.111	105.678	66.310	105.380	1.382	0.703
0.9003	65.775	105.870	65.878	105.601	1.814	0.481

T = 318.15K

0.1014	67.883	103.816	67.619	103.941	0.573	2.608
0.1992	67.586	104.114	67.300	104.342	0.892	2.207
0.3033	67.348	104.611	67.181	104.889	1.011	1.660
0.4002	67.029	104.807	67.023	105.057	1.168	1.491
0.4927	66.736	105.050	66.875	105.209	1.316	1.340
0.6003	66.496	105.420	66.747	105.413	1.445	1.136
0.6914	66.577	105.828	66.855	105.669	1.337	0.880
0.7963	66.536	106.125	66.767	105.842	1.425	0.707
0.9003	66.195	106.328	66.317	106.065	1.875	0.484

T = 323.15K

0.1014	68.377	104.138	68.124	104.286	0.578	2.733
0.1992	68.066	104.460	67.803	104.727	0.899	2.292
0.3033	67.817	104.986	67.683	105.311	1.019	1.708
0.4002	67.487	105.197	67.522	105.497	1.180	1.522
0.4927	67.184	105.456	67.370	105.662	1.332	1.357
0.6003	66.937	105.844	67.238	105.879	1.464	1.140
0.6914	67.013	106.265	67.339	106.140	1.363	0.879
0.7963	66.970	106.576	67.241	106.316	1.461	0.703
0.9003	66.629	106.790	66.775	106.539	1.927	0.480

As it follows from presented data for AN-DMSO and AN-DESO mixtures with the increase of mole fractions of both components, the apparent molar volumes increase, but the temperature increasing leads to the decreasing apparent molar volumes. The same behavior is observed for partial molar volumes as well.

The partial molar volumes, \bar{V}_i , can be determined from excess molar volumes data using following equation:

$$\bar{V}_i = V_i^* + V^E / x_i + x_i(1 - x_i)(\partial(V^E / x_i) / \partial x_i)_{T,P}, \quad (5)$$

where $(\partial(V_m^E / x) / \partial x_i)_{T,P}$ is calculated using Redlich–Kister polynomial equation (2) and V_i^* represent the molar volumes of the component 1 (AN) or 2 (DMSO; DESO).

Partial molar volumes at infinite dilution, V_i^∞ , are considered of particular interest because of their usefulness in examining solute-solvent interactions, as solute-solute interactions can be assumed to be eliminated at infinite dilution.

The limiting partial molar volumes, V_i^∞ , were estimated by extrapolating the apparent molar volumes to infinite dilution. The limiting partial molar volumes of AN and DMSO (or DESO) in binary mixtures at temperatures from 298.15K to 323.15K are given in Table 5.

Limiting partial molar volumes (V_i^∞) of component of AN-DMSO and AN-DESO binary mixtures at temperatures from 298.15 to 323.15K

T/K	AN-DMSO	
	$V_\phi^\infty(AN) \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$V_\phi^\infty(DMSO) \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)
298.15	64.999	69.789
303.15	65.315	69.945
308.15	65.662	70.192
313.15	66.067	70.398
318.15	66.438	70.601
323.15	66.857	70.787

T/K	AN-DESO	
	$V_\phi^\infty(AN) \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)	$V_\phi^\infty(DESO) \times 10^6$ ($m^3 mol^{-1}$)
298.15	64.297	102.255
303.15	64.675	102.578
308.15	65.068	102.906
313.15	65.468	103.237
318.15	65.872	103.560
323.15	66.285	103.879

As seen from data the infinite dilution values decrease with increasing temperature. Noteworthy is the item that at infinite dilution the partial molar volumes and apparent molar volumes of both AN and DMSO (or DESO) are equal and smaller than for the corresponding pure solvents. This also indicates the existence of interaction between these molecules.

The excess partial molar volumes, \bar{V}_i^E , of a component in a binary AN-DMSO and AN-DESO mixtures can be determined from the relation (6) and given in Table 4(a, b):

$$\bar{V}_i^E = V_i^* - \bar{V}_i. \quad (6)$$

For comparison, the corresponding data for AN-DMSO and AN-DESO binary mixtures at (298.15 and 318.15)K temperatures calculated by us are presented in Fig. 4.

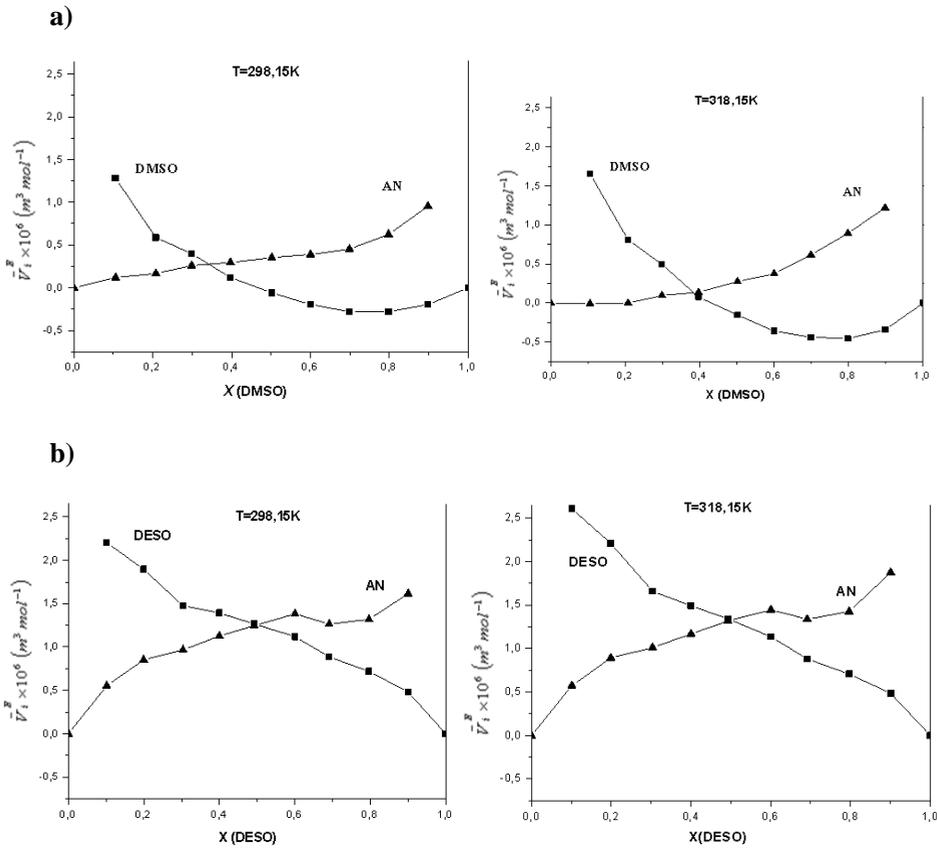


Fig. 4 Excess partial molar volumes, $\bar{V}_i^E \times 10^6 \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$, of components in binary solutions of AN at T = (298.15 and 318.15) K: (a) AN-DMSO; (b) AN-DESO.

Thermal Expansion Coefficients.

A commonly encountered derived value for mixtures is the temperature dependence of density that is expressed by thermal expansion coefficient. The thermal expansion coefficient, α_p , is given by the relation (7) and are presented in Table 6.

$$\alpha_p = (1/V)(\delta V / \delta T)_p = -(1/\rho)(\delta \rho / \delta T)_p, \quad (7)$$

As follows from these data, the expansion coefficients against mole fraction of DMSO or DESO are monotone decrease.

Table 6

Cubic expansion coefficients (α) of mixtures of AN with DMSO and DESO at temperatures from (298.15 to 323.15) K

T/K	$\alpha \times 10^3 (K^{-1})$					
	298.15K	303.15K	308.15K	313.15K	318.15K	323.15K
X(DMSO)	AN-DMSO					
0.0000	1.424	1.434	1.444	1.454	1.465	1.476
0.1056	1.328	1.336	1.345	1.354	1.364	1.373
0.2079	1.255	1.263	1.271	1.279	1.287	1.296
0.2988	1.192	1.199	1.207	1.214	1.222	1.229
0.3968	1.143	1.150	1.156	1.163	1.170	1.177
0.5016	1.085	1.091	1.097	1.103	1.109	1.115
0.5999	1.044	1.049	1.054	1.060	1.066	1.071
0.6986	0.975	0.980	0.985	0.990	0.995	1.000
0.7976	0.940	0.945	0.949	0.954	0.958	0.963
0.8979	0.935	0.940	0.944	0.949	0.953	0.958
1.0000	0.913	0.917	0.921	0.925	0.930	0.934
X(DES0)	AN-DES0					
0.0000	1.424	1.434	1.444	1.454	1.465	1.476
0.1014	1.304	1.313	1.321	1.330	1.339	1.348
0.1992	1.213	1.220	1.228	1.235	1.243	1.251
0.3033	1.142	1.148	1.155	1.162	1.168	1.175
0.4002	1.080	1.086	1.092	1.098	1.104	1.110
0.4927	1.025	1.030	1.035	1.041	1.046	1.052
0.6003	0.982	0.987	0.992	0.997	1.002	1.007
0.6914	0.947	0.952	0.956	0.961	0.965	0.970
0.7963	0.912	0.916	0.920	0.924	0.929	0.933
0.9003	0.889	0.892	0.896	0.900	0.904	0.909
1.0000	0.858	0.862	0.865	0.869	0.873	0.877

Conclusions

The excess molar volumes exhibit negative deviations from the ideal behavior over the whole range of composition and temperature for AN-DMSO and AN-DES0 mixtures and become more negative with increasing temperature from 298.15 to 323.15K. The results are interpreted on the basis of dipole-dipole interaction between polar $C \equiv N$ and $S = O$ groups.

More negative values of V_m^E in AN-DMSO mixture compare to ACN-DMSO, one can explain on the basis of conjugation between $C = C$ and $C \equiv N$ groups of AN which results in the increasing of polarity of $C \equiv N$ group due to electron withdrawing resonance effect.

Acknowledgment

This work was supported by the State Committee of Science of Republic of Armenia.

**ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԴԻԷԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ՆԵՏ
ԱԿՐԻԼՈՆՆԻՏՐԻԼԻ ԲԻՆԱՐ ԽԱՌՆՈՒՐԴՆԵՐԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ
ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ 298.15-323.15 Կ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ
ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ**

Ն. Ն. ՂԱԶՈՅԱՆ, Զ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Չափվել են ակրիլոնիտրիլի բինար լուծույթների խտությունները ապրոտիկ բևեռային լուծիչներ հանդիսացող դիմեթիլ- և դիէթիլսուլֆօքսիդներում ամբողջ կոնցենտրացիոն տիրույթում 298.15-ից 323.15 Կ ջերմաստիճաններում: Հաշվարկվել են այդ հեղուկ խառնուրդների հավելյալ, թվացյալ, պարջիալ, հավելյալ պարջիալ և անսահման նոսրացման պարջիալ մոլային ծավալները, ինչպես նաև ջերմային ընդարձակման գործակիցները: Հավելյալ մոլային ծավալները ամբողջ կոնցենտրացիոն տիրույթում ստացվել են բացասական և ջերմաստիճանի մեծացման հետ դրանց բացասական արժեքները ավելի են մեծանում: Հավելյալ մոլային ծավալների արժեքները համապատասխանեցվել են Ռեդլի-Կրաստերի հավասարմամբ: Ստացված արդյունքները մեկնաբանվում են հիմնվելով ակրիլոնիտրիլի նիտրիլ և սուլֆօքսիդների S=O խմբերի միջև դիպոլ-դիպոլային փոխազդեցությունների վրա:

**ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ АКРИЛОНИТРИЛА
В ДИМЕТИЛ- И ДИЭТИЛСУЛЬФОКСИДАХ В ТЕМПЕРАТУРНОМ
ИНТЕРВАЛЕ 298.15 - 323.15K**

Е. А. КАЗОЯН, З. Л. ГРИГОРЯН и Ш. А. МАРКАРЯН

Измерены плотности бинарных растворов акрилонитрила в таких апротонных полярных растворителях, как диметил- и диэтилсульфоксиды во всем концентрационном диапазоне и в температурном интервале 298.15-323.15K. Рассчитаны избыточные мольные объемы, кажущиеся мольные объемы, парциальные мольные объемы, парциальные избыточные мольные объемы и коэффициенты термического расширения бинарных растворов. Величины избыточных мольных объемов отрицательны во всем концентрационном диапазоне и с ростом температуры отрицательные отклонения увеличиваются. Избыточные мольные объемы описаны уравнением Редлиха-Кистера. Полученные результаты обсуждаются на основе диполь-дипольного взаимодействия между нитрильной группой акрилонитрила и S=O группами сульфоксидов.

REFERENCES

- [1] Eom Y., Kim B.C. // Polymer, 2014, v. 55, p. 2570.
- [2] Hattori M., Yamazaki H., Saito M., Hisatani K., Okajima K. // Polymer J., 1996, v. 28, p. 594.
- [3] Wu Q.-Y., Chen X.-N., Wan L.-S., Xu Z.-K. // J. Phys. Chem. B, 2012, v. 116, p. 8321.
- [4] Vettegren V.I., Kulik V.B., Savitskii A.V., Shcherbakov I.P., Fetisov O.I., Usov V.V. // Technical Physics, 2010, v. 55, p. 195.
- [5] Grolier J.-P.E., Roux-Desgranges G., Berkane M. // J. Chem. Thermodynamics, 1991, v. 23, p. 421.
- [6] Zarei H.A., Lavasani M.Z., Iloukhani H. // J. Chem. Eng. Data, 2008, v. 53, p. 78.
- [7] Fawcett W.R., Kloss A.A. // J. Phys. Chem., 1996, v. 100, p. 2019.

- [8] *Markarian S.A., Gabrielian L.S., Bonora S., Fagnano C. // Spectrochim. Acta A, 2003, v. 59, p. 575.*
- [9] *Kumar H., Chahal S. // J. Sol. Chem., 2011, v. 40, p. 165.*
- [10] *Haijun W., Guokang Z., Mingzhi C. // J. Chem. Thermodynamics, 1994, v. 26, p. 457.*
- [11] *Bhandakkar V.D., Shweta R., Sangita J. // Arch. Appl. Sci. Res., 2013, v. 5, p. 12.*
- [12] *Aminabhavi T.M., Banerjee K. // J. Chem. Eng. Data., 1998, v. 43, p. 514.*
- [13] *Sandhu J.S., Singh A. // J. Chem. Thermodynamics, 1992, v. 24, p. 81.*
- [14] *Aralaguppi M.I., Jadar C.V., Aminabhavi T.M. // J. Chem. Eng. Data, 1999, v. 44, p. 216.*
- [15] *Singh D.K., Srivastava S.K., Asthana B.P. // Chem. Physics, 2011, v. 380, p. 24.*
- [16] *Markarian S.A. / Patent of Republic of Armenia. №20010041, 2002.*
- [17] *Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem., 1948, v. 40, p. 345.*
- [18] *Ciocirlan O., Iulian O. // J. Chem. Eng. Data, 2012, v. 57, p. 3142.*
- [19] *Markarian S.A., Asatryan A.M., Zatikyan A.L. // J. Chem. Thermodynamics, 2005, v. 37, p. 768.*

SHS PROCESSING OF COPPER WASTE INTO COPPER POWDER

H. A. MAHMOUDI^{1,3}, L. S. ABOVYAN² and S. L. KHARATYAN^{1,2}

¹ Yerevan State University

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

² A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

³ National Iranian Copper Industries Company (NICICO), Kerman, Iran

E-mail: mahmoody.h@gmail.com

E-mail: larisa@ichph.sci.am

The possibility of processing of copper waste of wiring industry, representing mainly copper (I) oxide, under the combustion mode and preparation of copper powder was studied by using carbon black and polystyrene as reducers. The main factors influencing on the combustion and phase formation laws are revealed. It was established that complete reduction of copper from copper waste in the combustion wave is possible only if carbon black is partially or completely replaced by polystyrene and at using a high-caloric mixture polystyrene-ammonium nitrate. Otherwise, the final product contains Cu₂O and free carbon. It was shown that the yield and purity of the copper powder can be controlled by varying the ratio of the components (the amount of carbon introduced in the form of polystyrene) and amount of high-caloric additive in the initial mixture. Optimum conditions for obtaining copper powder from copper waste were determined.

Figs. 11, references 19.

Copper sulfide and oxide ores, as well as various industrial wastes, usually copper oxides, are the main raw materials for the production of metallic copper. There are a large number of researches on manufacturing of copper powders and cast copper. Various conventional methods for preparing copper powders have been proposed, such as mechanical pulverization, atomization, electrolysis, evaporation and chemical wet reduction of copper salts [1-3], copper oxides reduction using various gases (hydrogen, carbon monoxide) or solid reducers (carbon, aluminum, silicon) [1, 4-6]. The main drawbacks of traditional technologies are the duration, multi-stage and energy intensity of the processes.

At present various inorganic materials are obtained by the self-propagating high temperature synthesis (SHS) or combustion synthesis (CS) method [7,8]. SHS has

also been successfully applied to the production of metallic powders and alloys [9-16]. In all cases the process was carried out using appropriate oxides/or salts and different reducers. Advantages of the combustion synthesis approach in comparison with conventional methods are low energy consumption for achieving high temperatures, high rates of conversion, the simplicity of equipment used and high quality of final products.

The possibility of copper (II) oxide reduction under the combustion mode has been shown for the first time in [10] by using polystyrene (PS) or another organic compound as a reducer. The same approach was used in [16] for preparation of copper powder from the mixtures of CuO/Cu₂O and CuO/Cu. It should be emphasized that because of low exothermicity of the Cu₂O+PS reaction, the reduction of copper (I) oxide by polystyrene in the combustion mode is impossible. By this reason combustion limit was registered for the CuO-Cu₂O-PS system at 40 wt.% content of Cu₂O [16].

In the case of Cu₂O, NiO, CoO and Co₃O₄, for which the reduction by polystyrene is a weak exothermic reaction, it becomes necessary to use a high-caloric additive, containing polystyrene (PS) and a strong oxidizer – NH₄NO₃ (Nt). In particular, nickel and cobalt oxides have been reduced by this way [17]. It is worthy to note that in the described processes the question of replacing polystyrene with carbon black was not investigated, meanwhile it is important for understanding the mechanism of oxides reduction in the combustion wave.

In the present work for processing of copper waste of wiring industry, representing mainly copper (I) oxide, into copper powder the SHS method was applied. For this purpose reduction of copper from copper waste in combustion mode was performed using polystyrene and carbon black as reducing agents. However, because of low exothermicity of both the Cu₂O+PS and Cu₂O+C reactions, the reduction of pure copper (I) oxide by polystyrene and carbon black via combustion reaction is impossible (maximum value of T_{ad}=370°C at C/Cu₂O=0.5 and T_{ad}=460°C at PS/Cu₂O=0.05-0.06). For increasing the exothermic effect of Cu₂O+PS and Cu₂O+C reactions and reduction of copper waste (hereinafter Cu₂O) to metallic Cu in combustion mode the reactions' thermal coupling approach was applied [18]. Namely, the weakly exothermic Cu₂O+PS and Cu₂O+C reactions were coupled with high exothermic Nt+PS and Nt+C ones. Determination of optimal conditions of the process was based on the results of preliminary thermodynamic calculations for the above-mentioned systems. Particularly, it was calculated and shown that adiabatic temperature for the ratios of reaction components PS/Nt =0.06 and C/Nt =0.5 reaches the maximum value of T_{ad} =2000°C.

Experimental

The copper waste of wiring industry of Iran used in this work represents mainly copper (I) oxide with small amount of metallic copper and having plate-like form of particles with linear size up to 2.5 mm (<0.4 mm – 74 wt.%) and thickness up to

0.25 mm. The composition of the initial copper waste was examined by the XRD analysis (fig. 1), particle size distribution was determined by sieve analysis (fig. 2). Ball milling of this waste for 7 hrs yields the particles with sizes less than 1 mm (<0.25 mm – 91 wt.%). Content of oil (a mixture of various unsaturated and saturated aliphatic and aromatic hydrocarbons) in the copper waste determined by mass loss during ether treatment was about 5 wt.%. Crushing of the initial copper waste was performed in the stainless steel ball mill at 1:3 ratio of the waste and stainless steel milling balls.

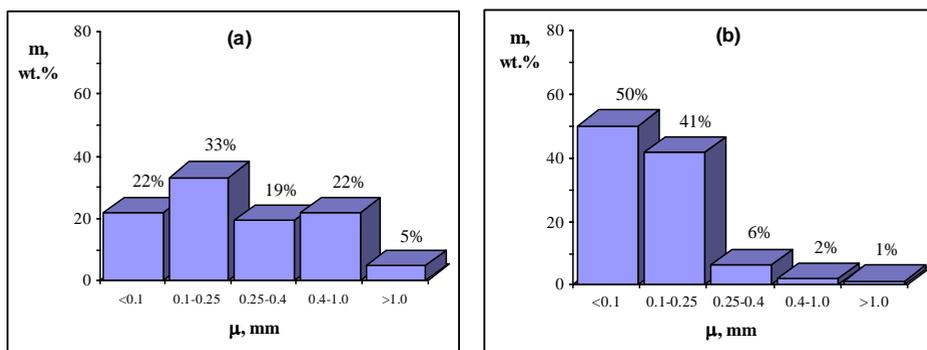


Fig. 2. Histograms of the copper waste before (a) and after (b) ball milling.

Main studies were performed with milled and sieved copper waste with particle size less than 0.4 mm. Granulated carbon black P-803 with particle size less than 0.001 mm, polystyrene PS-1 with particle size less than 0.01 mm and granulated ammonium nitrate were used as the initial reagents. A series of experiments were performed also using milled copper waste without sieving with particle size less than 2.5 and 1 mm. Initial copper waste without milling and sieving with particle size less than 2.5 mm was also tested.

In experiments cylindrical pellets 20 mm in diameter and 45-50 mm height with $2.0 \div 2.5 \text{ g cm}^{-3}$ density (relative density: $\Delta = 0.3 \div 0.5$) were prepared from different initial mixtures: $(\text{Cu}_2\text{O} + 0.06\text{PS}) + x(\text{Nt} + 0.06\text{PS})$, $(\text{Cu}_2\text{O} + 0.5\text{C}) + x(\text{Nt} + 0.5\text{C})$ and $(\text{Cu}_2\text{O} + (0.5 - y)\text{C} + y\text{C}(\text{PS})) + 0.25(\text{Nt} + 0.06\text{PS})$. Main variables in experiments were x and y values and particle size of the waste. The optimal values of x and y were determined by thermodynamic analysis (see below). The prepared samples were placed in a reaction chamber CPR-2.51. The reactor was sealed, evacuated, purged with nitrogen (purity 99.97%, oxygen content less than 0.02%) and filled to the desired pressure (0.5 MPa). The combustion process was initiated with short heating of tungsten spiral (18 V, 2 s) from the upper surface of the sample. Combustion temperature (T_c) and combustion velocity (U_c) were measured by two C-type chromel-alumel thermocouples with 200 μm in diameter. The thermocouples were placed in the sample with depth of 10 mm, and 15-20 mm distance from each other. The standard errors of measurement for T_c and U_c were $\pm 10^\circ\text{C}$ and 5%, respectively. The output signals of thermocouples were transformed by a multichannel acquisition

system and recorded by a computer with up to 1 KHz frequency. Maximum combustion temperature (T_c) for each sample was calculated as average of maxima for two temperature profiles. The average value of combustion velocity is calculated by the formula: $U_c = L \cdot \Delta t^{-1}$, where L is the distance between the thermocouples, Δt is the time interval between the thermocouple's signals. After cooling the reacted samples were crushed into a powder. Final products were examined by X-ray diffraction (XRD) with monochromatic CuK_α radiation, wavelength 1.54056 Å (diffractometer DRON-3.0, Burevestnik, Russia) operated at 25 kV and 10 mA. To identify the products from the XRD spectra, the data were processed using the JCPDS database. The microstructure of powders was examined by scanning electron microscope BS-300. Carbon content in the final product was determined using Leco SC-444 carbon/sulfur analyzer.

Results and discussion

1. Thermodynamic consideration

Preliminary, before the combustion experiments, thermodynamic calculations were performed for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.06\text{PS})-x(\text{Nt}+0.06\text{PS})$, $(\text{Cu}_2\text{O}-0.5\text{C})-x(\text{Nt}+0.5\text{C})$ and $(\text{Cu}_2\text{O}-(0.5-y)\text{C}-y\text{C}(\text{PS}))-0.25(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ systems in a wide range of variation of the x/y ratio at 0.5 MPa pressure by using "ISMAN-THERMO" software. The latter was specially designed to calculate adiabatic temperature (T_{ad}) and products' equilibrium composition in the heterogeneous combustion processes [19]. Calculation of equilibrium characteristics is based on the minimization of the Gibbs free energy of the system. Optimum intervals for the complete reduction of copper were found out in relation to amounts of the high caloric mixture and the reducers.

The results of calculations for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.06\text{PS})-x(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system (fig. 3a) demonstrate that within the interval $0 < x < 0.5$ the adiabatic combustion temperature increases from 460 up to 1085°C and remained constant in the range $0.5 < x < 0.6$ resulted by melting of the reduced copper and rise up to 1325°C at $x > 0.6$. The growth of T_{ad} is conditioned by increase of the share of the high exothermic reaction in the overall process. The amount of high caloric mixture affects also on the equilibrium composition of the products. Equilibrium concentrations of gaseous compounds (presented via total amount) and condensed compounds were also calculated (fig. 3a). It can be seen, that the main condensed product is copper in solid ($\text{Cu}_{(s)}$) or liquid ($\text{Cu}_{(l)}$) states. Main gaseous compounds are hydrogen, methane, CO_2 , CO , H_2O and N_2 (not shown).

Similar thermodynamic calculations were performed for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.5\text{C})-x(\text{Nt}+0.5\text{C})$ system too (fig. 3b). The adiabatic combustion temperature and equilibrium compositions of products were found to be analogous with the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.06\text{PS})-x(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system. For this system the adiabatic combustion temperature was determined to be increasing within the intervals $0 < x < 0.35$ and $0.5 < x < 0.8$ and staying invariable at $0.35 < x < 0.5$. The main condensed product is

copper in solid ($\text{Cu}_{(s)}$) or liquid ($\text{Cu}_{(l)}$) states. The main gaseous products are CO_2 , CO , H_2O , N_2 & H_2 (not shown).

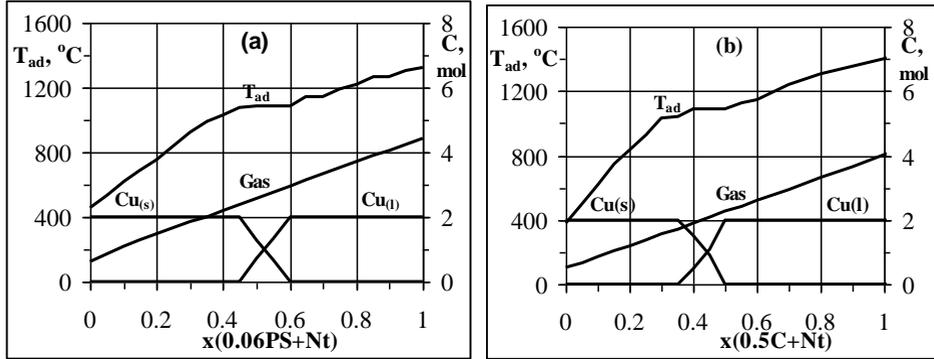


Fig. 3. The results of thermodynamic calculations for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.06\text{PS})-x(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ (a) and $(\text{Cu}_2\text{O}-0.5\text{C})-x(\text{Nt}+0.5\text{C})$ (b) systems.

Thermodynamic calculations for the $(\text{Cu}_2\text{O}-(0.5-y)\text{C}-y\text{C}(\text{PS}))\text{-}0.25(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system were performed within the interval $0 \leq y \leq 0.5$ (where y is the amount of carbon replaced by polystyrene in initial mixture by using $(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ high caloric additive (at $x=0.25$). It was shown that in this case also there is real possibility to reduce copper and obtain copper powder as the only condensed product of the process.

Based on the calculation results optimum areas from thermodynamic point of view for the complete reduction of copper from Cu_2O were obtained in the range of variation of x value from 0.2 to 0.4 and from 0.1 to 0.3 at using polystyrene and carbon black as a reducer, respectively (see fig. 3). At that T_{ad} value is lower than melting point of copper. For the amount of carbon replaced by polystyrene (parameter y) optimal interval was determined: $0.3 \leq y \leq 0.5$.

2. Combustion laws at reduction of copper waste by polystyrene & carbon black

The main studies on combustion were performed with milled copper waste having particle size less than 0.4 mm. In some cases experiments were performed also with nonmilled and nonsieved copper waste.

2.1. $(\text{Cu}_2\text{O}-0.06\text{PS})-x(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system

Fig. 4a shows the dependencies of combustion parameters for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.06\text{PS})-x(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system vs. high caloric additive content (x) in the initial mixture. As can be seen, combustion limit is observed at small values of the high caloric additive content, namely at $x=0.15$. The combustion temperature grows from 830 to 1100°C with increasing the value of parameter x within the interval $0.15 < x \leq 0.6$. At that the combustion velocity increases from 0.08 to 0.15 cm/s. In fig.4a I is the area of Cu powder formation ($T_{ad} < 1083^\circ\text{C}$), and II is the area of liquid Cu formation ($T_{ad} > 1083^\circ\text{C}$).

According to XRD analysis results complete reduction of copper takes place at $x > 0.2$ (fig.4b). At $x=0.2$ the final product contains also traces of Cu_2O . A complete reduction of the metal is also indicated by a good coincidence of the experimentally determined and calculated values of the mass loss (fig. 4a).

Increasing the particle size of copper waste (Cu_2O) influences only on the magnitudes of T_c , U_c and Δm in case of lower amount of high caloric 0.06PS+Nt additive ($x \leq 0.35$) (see Table 1).

According to carbon analysis results, at $x=0.35$ the reduced copper contains 0.49 wt.% carbon, and at $x=0.45$ the content of carbon in the final product was 0.35 wt.%.

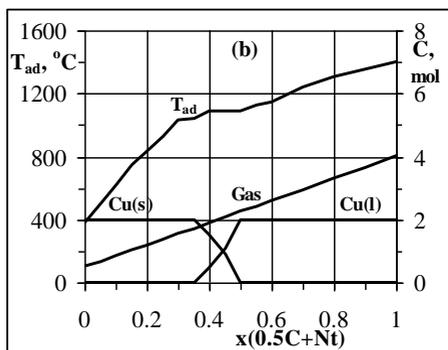


Fig. 4a. Combustion temperature (T_c), velocity (U_c) and mass loss (Δm) vs. x for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.06\text{PS})-x(0.06\text{PS}+\text{Nt})$ system.

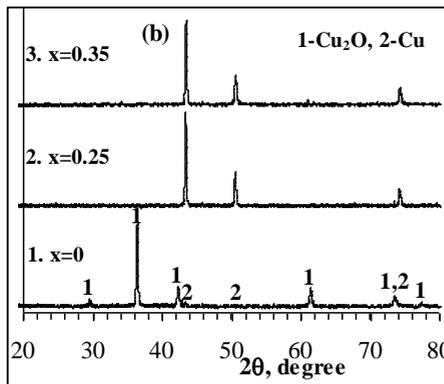


Fig. 4b. XRD patterns of the initial copper waste (1) and combustion product (2, 3) of the $\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS}+x(0.06\text{PS}+\text{Nt})$ mixture for different values of the parameter x .

Table 1

Combustion parameters and mass loss for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.06\text{PS})-x(0.06\text{PS}+\text{Nt})$ system at different value of the x parameter and particle size of the copper waste

№	Initial mixture composition	Particle size, mm	T_c , °C	U_c , Cm/s	Δm ($\Delta m_{\text{calc.}}$), wt.%
1	$(\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS})+0.25(\text{Nt}+0.06\text{PS})$	<0.4 (milled)	880	0.08	23.4 (25.6)
2	$(\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS})+0.25(\text{Nt}+0.06\text{PS})$	<2.5 (milled)	850	0.07	28.3
3	$(\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS})+0.35(\text{Nt}+0.06\text{PS})$	<0.4 (milled)	1000	0.13	31.8 (29.2)
4	$(\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS})+0.35(\text{Nt}+0.06\text{PS})$	<2.5 (milled)	940	0.10	31.7
5	$(\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS})+0.35(\text{Nt}+0.06\text{PS})$	<2.5 (not milled)	970	0.08	31.4
6	$(\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS})+0.45(\text{Nt}+0.06\text{PS})$	<0.4 (milled)	1050	0.13	34.6 (32.5)
7	$(\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS})+0.45(\text{Nt}+0.06\text{PS})$	<2.5 (not milled)	1040	0.13	32.0

The results obtained indicate to the possibility of copper waste reduction under the combustion mode by using polystyrene as reducer and high caloric 0.06PS+Nt

mixture. Optimum interval by the x parameter for obtaining powdered copper was determined: $0.25 \leq x \leq 0.45$.

2.2. $(\text{Cu}_2\text{O}-0.5\text{C})-x(\text{Nt}+0.5\text{C})$ system

Similar experimental results for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.5\text{C})-x(\text{Nt}+0.5\text{C})$ system are presented in figs. 5,6.

In this case also combustion limit is observed with a significant decrease in the high caloric $(0.5\text{C}+\text{Nt})$ additive content, namely at $x=0.2$. At $x \leq 0.5$ combustion temperature does not exceed the melting point of copper and the latter is formed in the solid state. The results (figs. 5,6) showed that despite the proceeding the reaction in combustion mode and even at high values of the combustion temperature ($T_c=790-1030^\circ\text{C}$), only partially reduced copper is obtained with high content of free carbon: at $x=0.25$ the content of free carbon is 4.19 wt.%.

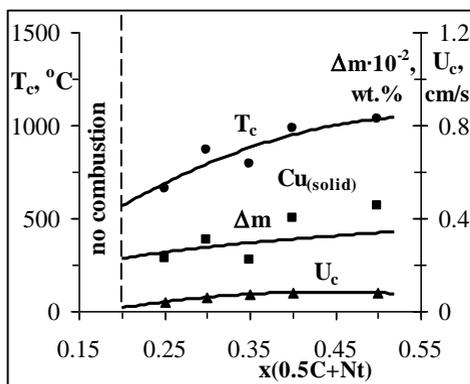


Fig. 5. Combustion temperature (T_c), velocity (U_c) and mass loss (Δm) vs. x for the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.5\text{C})-x(\text{Nt}+0.5\text{C})$ system.

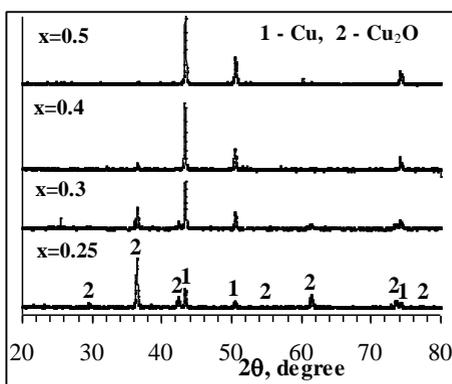


Fig. 6. XRD patterns of combustion products in the $(\text{Cu}_2\text{O}-0.5\text{C})-x(\text{Nt}+0.5\text{C})$ system for different values of the parameter x .

2.3. $(\text{Cu}_2\text{O}-(0.5-y)\text{C}-y\text{C}(\text{PS}))\text{-}0.25(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system

Fig. 7 shows the dependencies of combustion parameters for the $(\text{Cu}_2\text{O}-(0.5-y)\text{C}-y\text{C}(\text{PS}))\text{-}0.25(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system vs amount of carbon replaced by polystyrene (or reducer's ratio) in the initial mixture.

It was established that complete reduction of copper waste in this mixture in the combustion wave is possible only if the main part of carbon is replaced by polystyrene and at using a high-caloric additive $\text{Nt}+0.06\text{PS}$. Otherwise, the final product contains Cu_2O and free carbon (fig. 8).

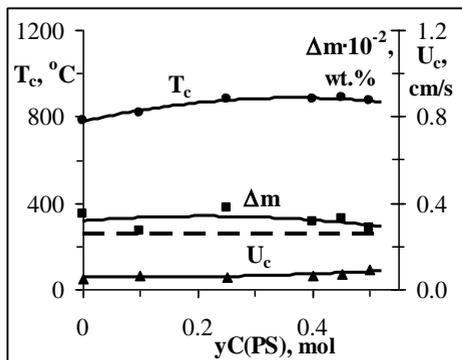


Fig. 7. Combustion temperature (T_c), velocity (U_c) and mass loss (Δm) vs. x for the $(\text{Cu}_2\text{O}-(0.5-y)-y\text{C}(\text{PS}))-0.25(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system.

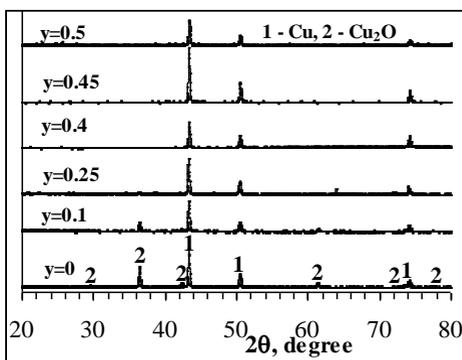


Fig. 8. XRD patterns of combustion products in the $(\text{Cu}_2\text{O}-(0.5-y)-y\text{C}(\text{PS}))-0.25(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ system for different values of the y parameter.

According to carbon analysis results at $y=0.45$ carbon content in the final product is 1.0 wt.%. The results presented show, how important is to use a gasifying organic reducing agent instead of solid carbon. Optimum interval by the parameter y for obtaining powdered copper was also determined: $0.4 \leq y \leq 0.5$.

In fig. 9 the photos of milled copper waste ($<0.4 \text{ mm}$) and samples after combustion in the studied systems are shown.

According to the selected optimum conditions, copper powder by mass of 0.25 kg was synthesized using milled copper waste with particle size $<2.5 \text{ mm}$. The synthesis was carried out in the universal tubular reactor SHS-3L with the charge composition $\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS}+0.35(\text{Nt}+0.06\text{PS})$ to obtain experimental batches of copper powder and the results are presented in figs. 10,11.

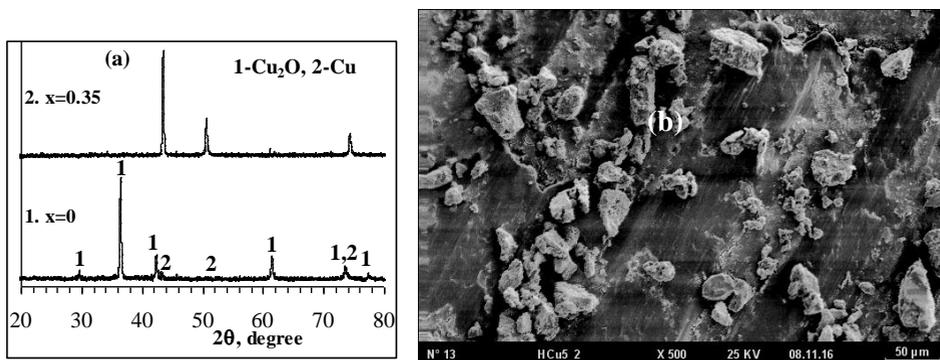


Fig. 10. XRD patterns (a) of the initial copper waste (1), and combustion product (2) of the $\text{Cu}_2\text{O}+0.06\text{PS}+0.35(0.06\text{PS}+\text{Nt})$ mixture and micrograph (b) of the reduced copper at using milled, but not sieved copper waste with particle size less than 2.5 mm.

Characterization of the reduced copper powder was performed by XRD analysis (fig. 10a) and chemical analysis of free carbon. Particle size distribution was determined by sieve analysis (fig. 11a). It should be noted, that complete reduction

of copper (I) oxide takes place and combustion product represents copper powder with 0.49 wt.% content of free carbon.

Thus, complete reduction of copper by carbon from the copper waste (Cu_2O) in the combustion wave is possible only if carbon is partially or completely replaced by polystyrene and at using a high-caloric additive $\text{Nt}+0.06\text{PS}$. The systems studied are characterized by the presence of concentration limit of combustion by the amount of the high-caloric mixture. It was shown that the yield and purity of the copper powder can be controlled by varying the ratio of the components in the initial mixture and the amount of polystyrene introduced instead of carbon. Optimum intervals for the main controlling parameters x and y were determined ($0.25 \leq x \leq 0.45$ and $0.4 \leq y \leq 0.5$) for obtaining copper powder from copper waste.

ՊՂՆՁԻ ԹԱՓՈՆԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄԸ ՊՂՆՁԻ ՓՈՇՈՒ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵԺԻՄՈՒՄ

Ն. Ա. ՄԱՆՄՈՒԴԻ, Լ. Ս. ԱԲՈՎՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պղնձի լարերի արտադրության արդյունքում առաջացող և հիմնականում պղնձի (I) օքսիդ հանդիսացող պղնձի թափոնի վերամշակման և զրանից պղնձի փոշի ստանալու հնարավորությունն այրման ռեժիմում, որպես վերականգնիչ օգտագործելով պոլիստիրոլ և ածխածին (մուր)։ Բացահայտվել են այրման ու ֆազադրոյացման օրինաչափությունների վրա ազդող հիմնական գործոնները։ Պարզվել է, որ այրման այլքում պղնձի լրիվ վերականգնում հնարավոր է միայն ածխածինը (մուրը) մասնակի կամ լրիվ պոլիստիրոլով փոխարինելու և որպես բարձրկալորիական հավելանյութ՝ պոլիստիրոլամոնիումի նիտրատ, օգտագործելու դեպքում; Հակառակ դեպքում, այրման արգասիքը պարունակում է Cu_2O և ազատ ածխածին։ Ցույց է տրվել, որ պղնձի փոշու ելքն ու մաքրությունը կարելի է կարգավորել փոփոխելով վերականգնիչների (ածխածնի և պոլիստիրոլի) հարաբերակցությունը և բարձրկալորիական հավելանյութի պարունակությունը ելային բովանառությունը։ Որոշվել են պղնձի թափոնից պղնձի փոշու ստացման օպտիմալ պայմանները։

СВС ПЕРЕРАБОТКА МЕДНЫХ ОТХОДОВ В ПОРОШОК МЕДИ

Ա. Ա. ՄԱԳՄՈՒԴԻ^{1,3}, Լ. Ս. ԱԲՈՎՅԱՆ² և Ս. Լ. ԽԱՐԱԿՅԱՆ^{1,2}

¹ Երևանի պետական համալսարանի ֆիզիկո-քիմիական ֆակուլտետի քիմիա և քիմիական ֆիզիկա թանկարան, 0025, Երևան, Կ. Ա. Մանուկյան, 1

² Ինստիտուտի քիմիական ֆիզիկա թանկարանի անվան Ա. Բ. Նալբանդյանի ՀՀ ԳԱ Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտ, 0014, Երևան, Կ. Ս. Սևակ, 5/2

³ Նացիոնալ Իրանի մեդիական արդյունաբերական կոմպանիա, Կերման, Իրան

Исследована возможность переработки медных отходов, образующихся при производстве медной проволоки и представляющие собой в основном оксид меди (I), в режиме горения и получения медного порошка с использованием углерода (сажи) и полистирола в качестве восстановителей. Выявлены основные факторы, влияющие на закономерности горения и фазообразования. Установлено, что полное восстановление меди в волне горения возможно только в том случае, если угле-

род (сажа) частично или полностью заменить полистиролом и при использовании высококалорийной смеси полистирол-нитрат аммония. В противном случае конечный продукт содержит Cu_2O и свободный углерод. Показано, что выход и чистоту медного порошка можно контролировать изменением соотношения восстановителей (углерода и полистирола) и количества высококалорийной добавки в исходной смеси. Определены оптимальные условия получения медного порошка из медных отходов.

REFERENCES

- [1] *Davenport W., King M., Schlesinger M., Biswas A.* Extractive Metallurgy of Copper, fourth ed., Pergamon, New York, 2002, p. 452.
- [2] *Sinha A., Sharma B.P.* // Mater. Res. Bull. 37 (2002) 407.
- [3] *Rosenband V., Gany A.* // Mater. Sci. Eng. A386 (2004) 442.
- [4] *Rodriguez J.A., Kima J.Y., Hanson J.C., Perez M., Frenkel A.I.* // Catalysis Letters, 2003, v. 85, №3-4, p.247.
- [5] *Wang X., Hanson J.C., Frenkel A.I., Kim J.Y., Rodriguez J.A.* // J. Phys. Chem., B, 2004, v.108, p. 13667.
- [6] *Kim J.Y., Rodriguez J.A., Hanson J.C., Frenkel A.I., Lee P.L.* // J. Am. Chem. Soc., 2003, v.125, p. 10684.
- [7] *Merzhanov A.G.* // Ceramics International, 1995, v. 21, p. 371.
- [8] *Merzhanov A.G.* // J. Mater. Chem., 2004, v. 14, p. 1779.
- [9] *Kharatyan S.L., Manukyan Kh.V., Yamukyan M.H.* // VII Intern. Symposium on SHS, Crakow, Poland, 2003, Book of Abstracts, p.60.
- [10] *Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // Chem. Eng. J., 2008, v. 137, №3, p. 636.
- [11] *Nersisyan H.H., Lee J.H., Won C.W.* // Mater. Chem. Phys., 2005, v. 89, p. 283.
- [12] *Yamukyan M.H., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // Journal of Alloys and Compounds, 461 (2008) L14–L16.
- [13] *Матинян С.Э., Абовян Л.С., Харатян С.Л.* // Ученые записки ЕГУ, 2006, №2, с. 84.
- [14] *Kharatyan S.L.* "Metal Powders". in «Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis». Ed. by *Inna P. Borovinskaya, Alexander A. Gromov, Evgeny A. Levashov, Yuri M. Maksimov, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev*, p. 196.
- [15] *Zivanovich P., Curcich R., Djurkovich G., Jokanovich V., Uskokovich D.* // Intern. Journal of SHS, 2001, v.10, №1, p.91.
- [16] *Абовян Л.С., Харатян С.Л.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №4, с. 431.
- [17] *Kharatyan S.L.* / X Intern. Symposium on Self-propagating High-temperature Synthesis, 6-11 July, 2009, Tsakhkadzor, Armenia, Book of Abstracts, 62 (2009).
- [18] *Kharatyan S.L., Merzhanov A.G.* // Int. J SHS, 21, №1, 2012, p. 59.
- [19] *Shiryayev A.* // Int. J SHS, 1995, v. 4, №4, p. 351.

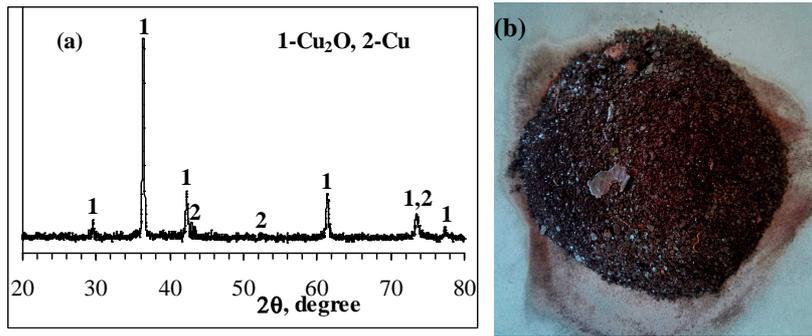


Fig. 1. XRD pattern (a) and photo (b) of the initial copper waste.

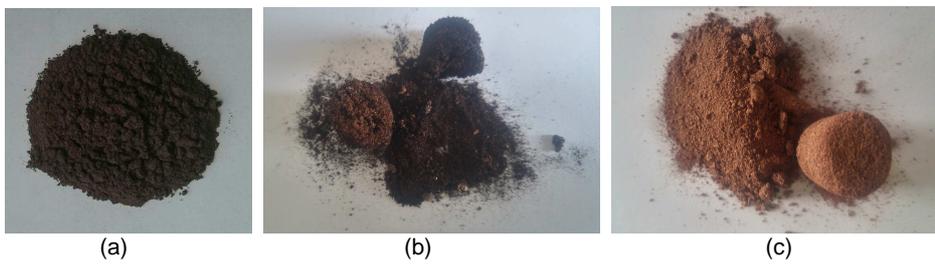


Fig. 9. Photos of the initial copper waste (a), combustion products of the (Cu₂O+0.5C)+0.5(Nt+0.05C) (b) and (Cu₂O+0.06PS)+0.25(Nt+0.06PS) (c) mixtures.

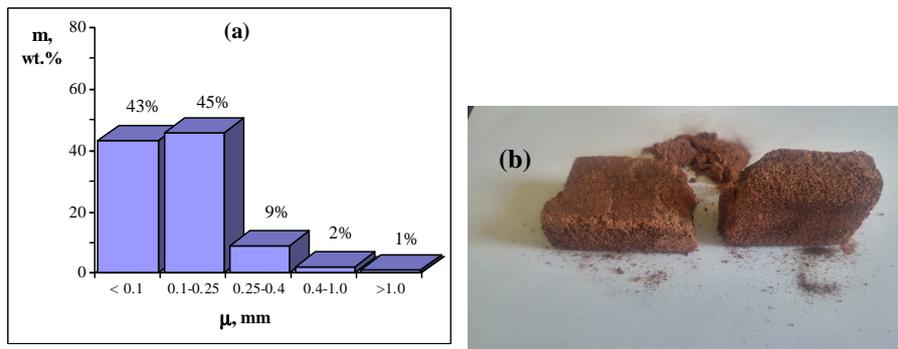


Fig. 11. Histogram (a) and photo (b) of combustion product of the Cu₂O+0.06PS+0.35(0.06PS+Nt) mixture for the ball milled and not sieved copper waste with particle size less than 2.5 mm.

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕРЫВИСТЫХ
ПЛАМЕН ВОДОРОД-КИСЛОРОДНЫХ СМЕСЕЙ С ДОБАВКАМИ SO₂**

А. А. АРУТЮНЯН

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

Поступило 15 V 2017

В работе изучены характеристические особенности "прерывистых пламен" водород-кислородных смесей, содержащих добавки SO₂. Установлено, что частота и интенсивность вспышек, характеризующие прерывистые пламена, зависят не только от таких параметров, как давление реагирующей смеси и температура, но и от скорости прохождения реагирующей смеси через реактор. Установлено также, что при определенных скоростях газового потока прерывистые пламена характеризуются последовательным чередованием вспышек с большей и меньшей интенсивностью.

Сделано заключение, что наблюдаемые феноменологические характеристики прерывистых пламен являются следствием влияния химического превращения SO₂ на цепную реакцию окисления водорода.

Рис. 5, библиографические ссылки 6.

Явление прерывистых пламен, которое впервые наблюдалось в исследованиях [1,2] по влиянию SO₂ на цепную реакцию окисления водорода при температурах 450-500°C и давлениях P<200 Torr (область самовоспламенения водород-кислородных смесей) в режиме разреженных пламен, стало предметом дальнейших подробных исследований [3-5]. В отличие от исследований [6] по влиянию диоксида серы на процессы высокотемпературного горения, в которых наблюдалось ингибирующее воздействие этого оксида, в случае низкотемпературных разреженных пламен водород-кислородных смесей такое влияние не наблюдалось. При этих условиях был установлен факт интенсивного химического превращения диоксида серы в элементарную серу [3-5]. Подробный кинетический анализ механизма сопряженного процесса превра-

щения SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода с учетом всех возможных элементарных реакций с участием атомов и свободных радикалов показал, что в результате химического превращения добавки SO_2 в условиях низкотемпературного разреженного пламени оказывают ускоряющее воздействие на развитие цепной реакции окисления водорода и развитие сопряженного процесса в целом[3].

В настоящей работе изучены феноменологические характеристики прерывистых пламен, которые, очевидно, являются следствием химического превращения SO_2 под воздействием цепной реакции окисления водорода.

Методика эксперимента

Процесс изучался на вакуумной установке. Реагирующая смесь водорода, кислорода и SO_2 готовилась в стеклянных баллонах (колбах), присоединенных к общему коллектору. Газовая смесь из этих баллонов в проточном режиме при определенном давлении с определенной скоростью подавалась в цилиндрический кварцевый реактор ($d = 68$ мм, $l = 224$ мм), снабженный регулируемым электронагревом, и откачивалась вакуумным насосом. Образующаяся в процессе сера оседала в стеклянной ловушке, установленной на выходе из реактора. Скорость и давление газового потока регулировались стеклянными вентилями, установленными на входе и выходе реактора. Для регистрации световых вспышек была разработана методика, позволяющая регистрировать световое излучение с помощью светочувствительного устройства, затем трансформировать его в электросигнал с последующей регистрацией на компьютере. Непрерывная запись позволяла иметь картину чередующихся последовательных световых вспышек с определенной частотой. Единичные вспышки на экране компьютера можно было развернуть по координатам и определить время развития процесса воспламенения.

Результаты и их обсуждение

Разреженные пламена водород-кислородных смесей, содержащих диоксид серы, переходят в режим «прерывистых пламен» при малых временах контакта. Параметрические характеристики прерывистых пламен подробно изучались при разных температурах. Опыты проводились для смесей, богатых водородом, в основном со смесью состава $\text{H}_2:\text{O}_2:\text{SO}_2:\text{N}_2 = 10:1:1:0.5$. При необходимости соотношение компонентов при постоянном давлении можно было изменить за счет изменения доли N_2 в реагирующей смеси.

На рис. 1 приводится типичная картина «прерывистых пламен». В правом углу представлены единичные сигналы вспышек в развернутом виде.

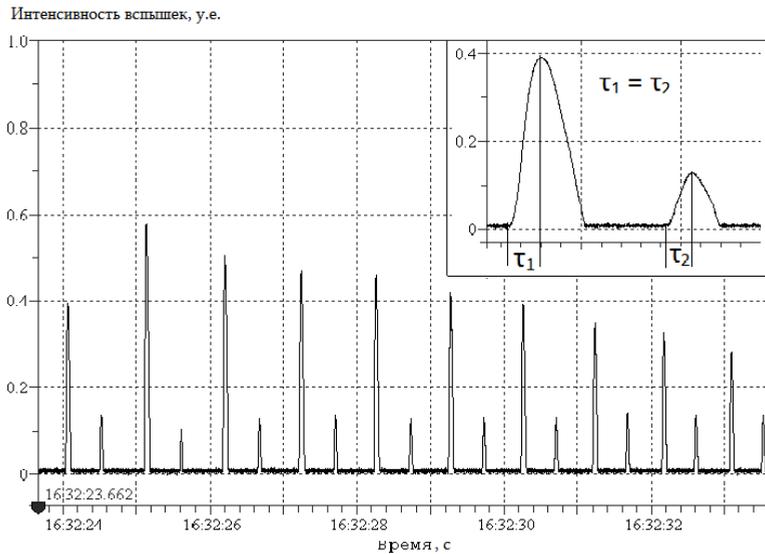


Рис. 1. «Прерывистые пламена» при $T=470^{\circ}\text{C}$, $P = 65 \text{ Torr}$, $\tau_k = 1 \text{ с}$.

На рис. 2 приводятся данные по влиянию температуры на параметры «прерывистых пламен», полученные при 470 и 490°C и постоянном давлении 40 Torr. С повышением температуры уменьшается частота вспышек — время между двумя вспышками. Однако их интенсивности остаются практически неизменными. Это означает, что при этих двух температурах наблюдается воспламенение одинаковых количеств реагирующей смеси.

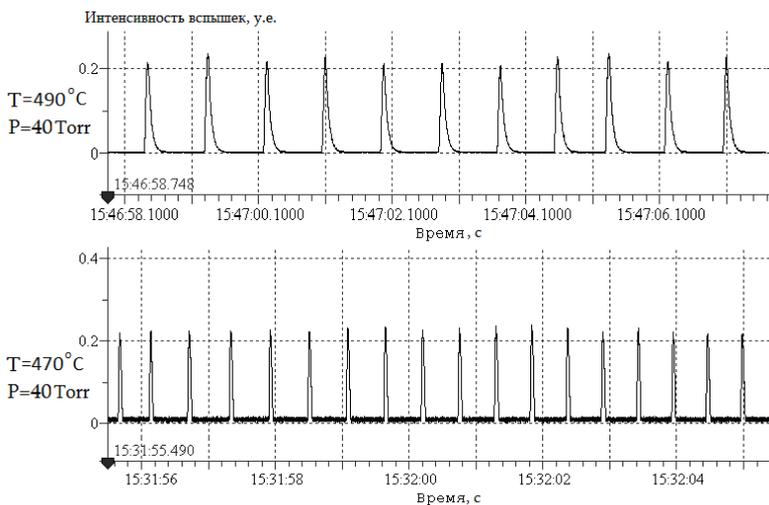


Рис. 2. Влияние температуры на параметры «прерывистых пламен», полученные при 470 и 490°C и постоянном давлении 40 Torr, $\tau_k = 1 \text{ с}$.

На рис. 3 приводятся результаты, полученные при 470°C и разных давлениях реагирующей смеси в реакторе. С повышением давления от 20 до 40 *Torr* наблюдается возрастание интенсивности вспышек и сокращается частота их возникновения.

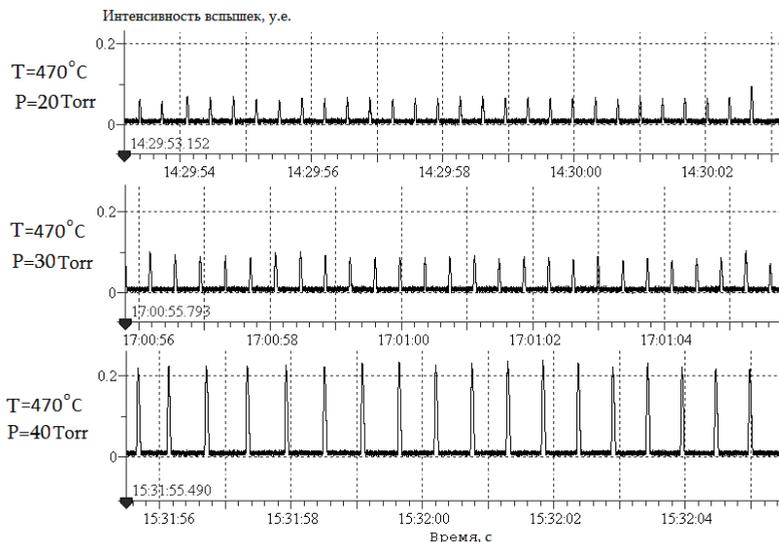


Рис. 3. Изменения интенсивности вспышек при разных давлениях реагирующей смеси в реакторе, $\tau_k = 1$ с.

Данные, представленные на рис. 3, были получены при постоянном времени контакта. Как было установлено, с изменением времени контакта характеристики меняются. Уменьшение времени контакта, т.е. повышение скорости прохождения газового потока через реактор, приводит к возрастанию частоты вспышек. Данные, полученные при 490°C и постоянном давлении 40 *Torr*, приводятся на рис. 4. Уменьшение времени контакта от $\tau_k = 1$ до $\tau_k = 0.6$ с приводит к увеличению числа вспышек за единицу времени.

Интересная особенность «прерывистых пламен» наблюдается при пониженных температурах и давлениях (25-30 *Torr*). При определенных скоростях газового потока появляется последовательное чередование вспышек двух разных интенсивностей пиков разных величин (рис. 5). Небольшие изменения давления приводят к изменению соотношения интенсивностей вспышек и частоты их появления. Однако при этом не меняется общая картина последовательного чередования вспышек двух интенсивностей.

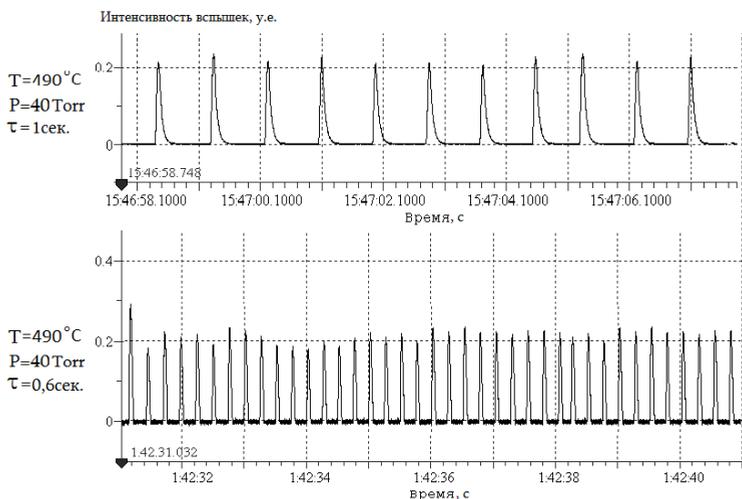


Рис. 4. Изменение частоты вспышек при разных временах контакта.

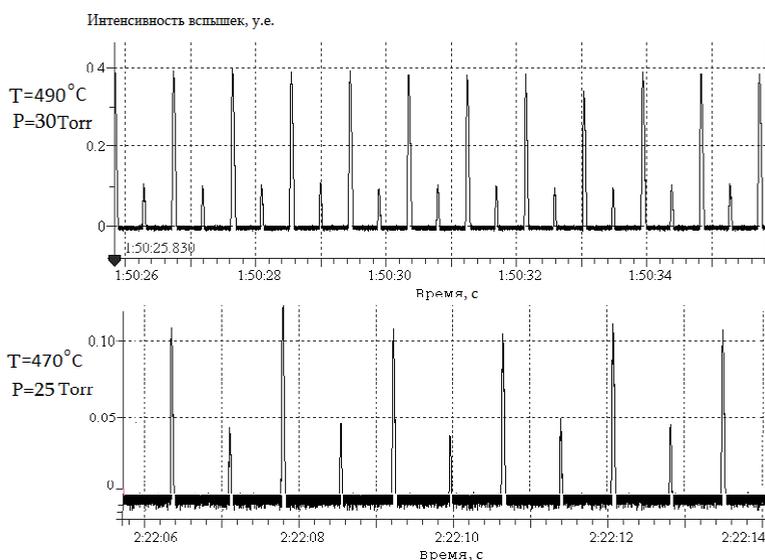


Рис. 5. Прерывистые пламена с чередующимися вспышками различной интенсивности, $\tau_k = 1$ с.

Наблюдаемое многообразие параметрических характеристик прерывистых пламен, очевидно, является следствием сложного механизма сопряженного процесса химического превращения диоксида серы под воздействием цепной реакции окисления водорода. Установлению кинетической природы этого явления, очевидно, должны способствовать достоверные данные о химическом механизме сопряженного процесса превращения диоксида серы в цепном процессе низкотемпературного горения водород-кислородных смесей, содержащих добавки SO_2 .

**SO₂-Ի ՆԱԿԵԼՈՒՄՆԵՐՈՎ ՋՐԱԾՆԱԹ-ԹՎԱԾՆԱՅԻՆ ԽԱՌ-ՆՈՒՐԴՆԵՐԻ
ԸՆԴՀԱՏՎՈՂ ԲՈՅԵՐԻ ՖԵՆՈՄԵՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ
ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ**

Ն. Ա. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրվել են SO₂-ի հավելում պարունակող ջրածնաթթված-նային խառնուրդների ընդհատվող բոցերի բնութագրիչ առանձնահատկությունները: Հաստատվել է, որ ընդհատվող բոցերի լուսարձակումների հաճախականությունն ու ին-տենսիվությունը կախված են ոչ միայն այնպիսի պարամետրերից, ինչպիսիք են ռեակտի-րող խառնուրդի ճնշումն ու ջերմաստիճանը, այլև վերջինիս ռեակտորով անցման արա-զույթունից՝ կոնտակտի ժամանակից: Հաստատվել է նաև, որ ընդհատվող բոցերը դա-զային հոսքի որոշակի արագությունների դեպքում բնութագրվում են մեծ և փոքր ին-տենսիվություն ունեցող լուսարձակումների հաջորդական հերթականությամբ:

Արվել է եզրակացություն, որ ընդհատվող բոցերի դիտարկվող ֆենոմենոլոգիական կախվածությունները հանդիսանում են ջրածնի օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի վրա SO₂-ի քիմիական փոխակերպման ազդեցության հետևանք:

**THE PHENOMENOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE
"INTERMITTENT FLAMES" OF OXYHYDROGEN MIXTURES
WITH SO₂ ADDITIVES**

H. A. HARUTYUNYAN

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: harhasmik@mail.ru

The paper deals with the characteristic features of "intermittent flames" of oxyhydrogen mixtures containing additives of SO₂. It is defined that the frequency and intensity of light flashes characterizing the intermittent flames depend not only on the parameters like the pressure and temperature of the reagent mixture, but the velocity of its flow through the reactor – contact time. It is also stated that at certain velocities of the gas flow, the intermittent flames are characterized by the successive light flashes of greater and lesser intensity.

Thus, it is concluded that the observed phenomenological dependencies are considered to be the result of SO₂ chemical conversion effect on the chain reaction of the hydrogen oxidation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А., Микаелян А.Ж. // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с. 8.
- [2] Манташян А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М. // Физика горения и взрыва, 2014, т. 50, №1, с. 3.
- [3] Манташян А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М. // Физика горения и взрыва, 2016, т. 52, №6, с. 35.
- [4] Манташян А.А. // Физика горения и взрыва, 2016, т.52, №2, с. 3.
- [5] Манташян А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М. // Физика горения и взрыва, 2016, №6, с. 26.
- [6] Alzueta M.U., Bilbao R., Glarborg P. // Combustion and Flame, 2001, v. 127, №4, p. 2234.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ
РЫЛЬЦЕВ ШАФРАНА**

Л. Р. ВАРДАНЯН, А. Г. ГАЛСТЯН и Р. Л. ВАРДАНЯН

Горисский государственный университет
Армения, 3204, Горис, ул. Авангарда, 4
Факс: (374 284) 23603; E-mail: vrazmik@rambler.ru

Поступило 21 III 2017

Исследовано антиоксидантное свойство этилацетатного экстракта рыльцев шафрана. Установлено, что экстракт шафрана, произрастающего в Горисском регионе Армении, содержит в 5 раз больше антиоксидантных веществ, чем приобретенного в Иране. Для исследованных экстрактов измерены также константы скорости реакции $(k_7) RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$, характеризующие их антиоксидантные активности (АОА). Показано, что по АОА экстракт рыльцев шафрана из Горисского региона в 25 раз превышает иранский аналог.

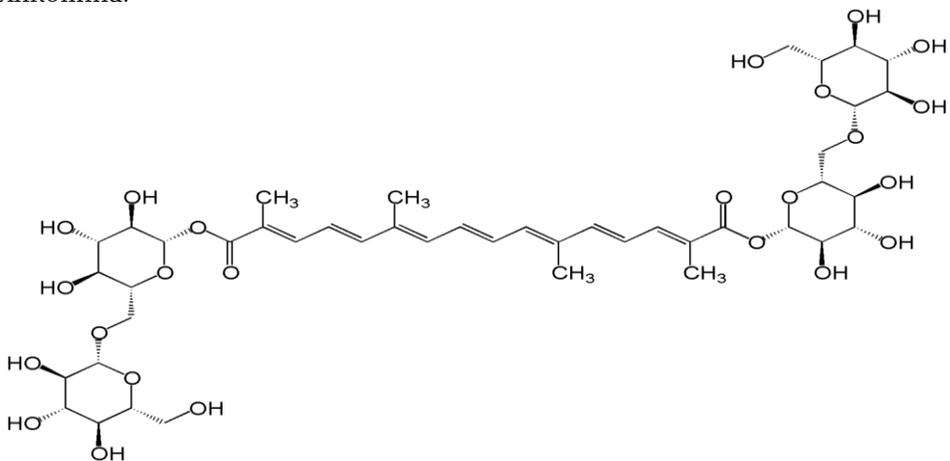
Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 9

Применение лечебных трав в традиционной и народной медицине из года в год становится все более актуальным, что обусловлено существенным преимуществом лекарственных растений по сравнению с синтетическими лекарственными препаратами. Это обусловлено практическим отсутствием побочных эффектов и комплексным взаимодействием на организм человека [1]. Лечебные свойства экстрактов и эфирных масел растительного сырья, в основном, обусловлены содержанием в них веществ, обладающих антиоксидантными-антирадикальными свойствами. В связи с этим поиск растений, обладающих высоким потенциалом по содержанию биологически активных веществ, в том числе и высокой антиоксидантной активностью, представляет большой прикладной и научный интерес.

Содержание антиоксидантов в экстрактах растений и их антиоксидантные активности в значительной степени зависят как от вида растений, так и от климатических условий их произрастания [2-4]. Следовательно, исследование антиоксидантного свойства экстракта лекар-

ственного растения, произрастающего в данной географической местности, также является востребованным. В настоящей работе приведены результаты исследования антиоксидантного свойства экстракта высушенных рыльцев шафрана (*Crocus Sativus L.*).

Шафран является уникальным растительным лекарственным средством и самой дорогой специей в мире [5]. Высокая цена шафрана обусловлена, во-первых, трудоемкостью производства. Один цветок дает три рыльца, а для получения 1 кг пряности требуется 150 × 200 тысяч цветков [6]. Во-вторых, используется в народной медицине для лечения самых различных заболеваний (замедляет развитие опухолей рака, обновляет клетки крови, укрепляет сосуды и сердце, улучшает активность мозга, лечит неврозы, бессонницу и головную боль, восстанавливает зрение и т.д.). Столь уникальное действие рыльцев шафрана обусловлено его химическим составом. Они содержат 0.34% эфирного масла, витамины А, С и группы В, минералы К, Mg, P, Na, Ca, Fe, Zn, Cu, Mn и Se, красящие вещества, флавоноиды. Красящие свойства шафрана обусловлены наличием каротиноидов, кроцина, а также α- и β-каротина, ликопина.



Кроцин

Из приведенного химического состава следует, что экстракт шафрана должен обладать антиоксидантным свойством, чему и посвящена настоящая работа. Сбор шафрана осуществляли в первой половине октября 2016 г. в окрестностях г. Гориса (Армения), а также приобрели готовые высушенные рыльца шафрана из Ирана.

Экспериментальная часть

Этилацетатные экстракты получали методом мацерации при комнатной температуре. Высушенные рыльца растирали в керамической ступке (размер частиц ≤ 1 мм). К полученному порошку добавляли экстрагент (этилацетат) соотношением 1:20 (на 1 г порошка 20 мл экстра-

гента), выдерживали при комнатной температуре $[(393 \pm 5) \text{ K}]$ в течение суток и затем отфильтровывали через бумажный фильтр. После испарения экстрагента при комнатной температуре экстракт высушивали до постоянного веса в вакуумном шкафу.

Ингибирующую способность экстракта исследовали на примере модельной реакции инициированного окисления кумола. В качестве инициатора использовали азодиизобутиронитрил (АИБН). За кинетикой окисления кумола следили по поглощению кислорода на манометрической установке с автоматическим регулированием давления в интервале температур 328-348 К. Кумол, АИБН и хлорбензол очищали согласно методикам, приведенным в работе [7].

Результаты и их обсуждение

Опыты показали, что в присутствии исследованных экстрактов на кинетических кривых поглощения кислорода обнаруживаются четко выраженные периоды индукции (рис. 1), что свидетельствует о наличии антиоксидантов в исследованных экстрактах. Обнаруженные периоды индукции (τ) описываются уравнением 1 (рис. 2):

$$\tau = f \cdot [InH]_0 / V_i, \quad (1)$$

где $[InH]_0$ — исходная концентрация антиоксидантов в данной навеске экстракта; f — число радикалов, обрывающихся на одной молекуле ингибитора; V_i — скорость инициирования, соответственно, что позволило определить эффективное содержание антиоксидантов, $(f[InH]_0)$ в исследованных экстрактах. Результаты приведены в таблице.

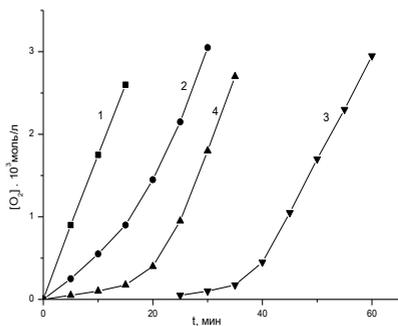


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода при окислении кумола в отсутствие (1) и в присутствии 3.3 мг экстракта рыльцев шафрана (2-из Ирана, 4-из Гориса) и 8.67 мг экстракта лепестков из Гориса (3). $V_i = 1.25 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, $T = 348$ К.

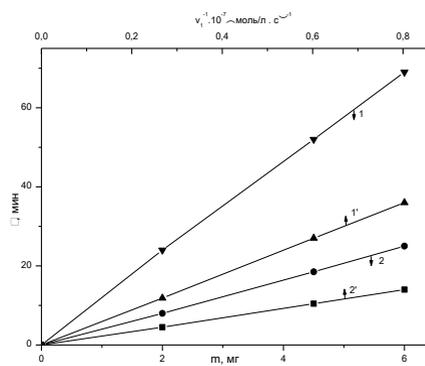


Рис. 2. Зависимость периодов индукции поглощения кислорода при окислении кумола от содержания экстракта рыльцев шафрана из Гориса (1) и Ирана (2). $V_i = 1.25 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, и от скорости инициирования (1'; 2'), $T = 348$ К.

Эффективное содержание антиоксидантов ($f \cdot [InH]_0$) в экстрактах шафрана, произрастающего в окрестностях Гориса и в Иране, и их антиоксидантные активности (k_7)

Место произрастания шафрана	Содержание экстракта в реакционной смеси, мг	$V_i \cdot 10^7$, моль/л·с	T, K	τ , мин	$f \cdot [InH]_0^*$ · 10^4 , моль/л	$k_7 \cdot 10^{-5}$, л/моль·с 384 К
Горис	1.65	1.25	348	19	0.85	2.41
Горис	3.3	1.25	348	36	0.82	
Горис	5.0	1.25	348	56	0.84	
Горис	3.3	2.50	348	18	0.83	
Горис	3.3	5.00	348	9	0.82	
Иран	5.0	1.25	348	22	0.33	0.095
Иран	3.3	1.25	348	15	0.34	
Иран	1.65	1.25	348	7	0.32	
Иран	3.3	0.625	348	29	0.33	
Иран	3.3	2.50	348	7	0.32	
Горис	1.65	0.78	339	35	0.98	1.79
Горис	3.3	0.78	339	34	0.96	
Иран	1.65	0.78	339	13.5	0.38	0.075
Иран	3.3	0.78	339	26	0.38	
Иран	0.6	0.34	328	13.5	0.46	0.055
Иран	1.2	0.34	328	26	0.44	
Горис	0.8	0.34	328	41	1.05	1.22
Горис	0.4	0.34	328	22	1.12	
Горис**	4.9	1.25	348	10	0.15	0.43
Горис**	9.8	1.25	348	20	0.15	
Горис**	19.6	1.25	348	36	0.14	
Горис**	9.8	0.78	339	36	0.17	0.30
Горис**	4.9	0.34	328	43	0.18	0.19

* — в пересчете на 1 мг; ** — экстракт лепестков шафрана

Исследовано также антиоксидантное свойство лепестков шафрана, произрастающего в окрестностях Гориса. Выяснилось, что экстракт лепестков содержит примерно в 5.5 раз меньше антиоксидантных веществ, чем экстракт из рыльцев шафрана.

Помимо эффективного содержания антиоксидантов в экстрактах, важно также знание их антиоксидантных активностей. С этой целью из кинетических кривых поглощения кислорода, определив τ и концентрацию поглощенного кислорода за время $t < \tau$, с помощью уравнения (2) и данных рис. 3 были определены отношения констант скоростей

реакции k_2/k_7 , где k_2 и k_7 - константы скорости реакции продолжения ($RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$) и обрыва ($RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In\cdot$) цепи.

$$[O_2]/[RH] = -\frac{k_2}{k_7} \ln(1-t/\tau). \quad (2)$$

Учитывая то, что для кумола $k_2 = 4.677 \cdot 10^6 \exp(-9800/RT)$ [8], из отношения k_2/k_7 вычислили эффективное значение k_7 , характеризующее антиоксидантные активности исследованных экстрактов. Результаты этих расчетов приведены в таблице, из которой следует, что по антиоксидантной активности экстракт из рыльцев шафрана, приобретенных из Ирана, примерно 25 раз уступает экстракту шафрана, произрастающего в Горисском регионе. Например, при 348K $(k_7)_{\text{Горис}} / (k_7)_{\text{Иран}} = 2.41 \cdot 10^5 / 9.5 \cdot 10^3 = 25.37$.

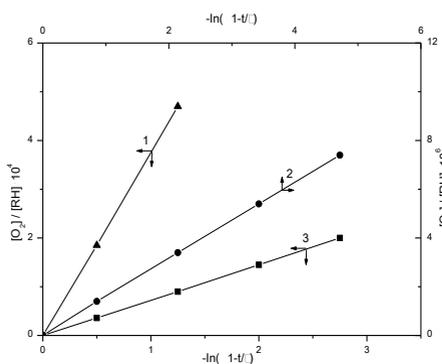


Рис. 3. Зависимость концентрации поглощенного кислорода от параметра $-\ln(1-t/\tau)$ при окислении кумола в присутствии 3.3мг экстракта рыльцев шафрана из Гориса (1) и Ирана (3) и 9.8мг экстракта лепестков шафрана (2). $T=348K$.

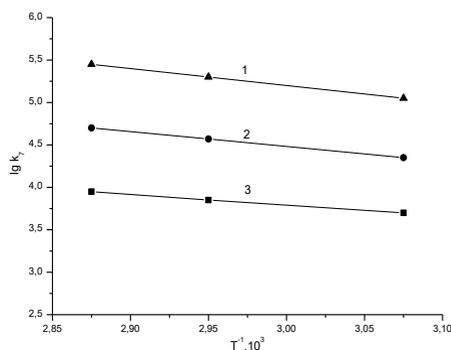


Рис. 4. Температурная зависимость константы скорости реакции k_7 для экстрактов шафрана из Гориса (1) и Ирана (3) и для лепестков шафрана из Горисского региона (2).

Спрямляя расчетные данные k_7 в координатах $(\lg k_7 - T^{-1})$ (рис. 4), получены температурные зависимости антиоксидантной активности в аррениусовых координатах, которые выражаются уравнениями (3-5). В частности, для экстракта рыльцев шафрана

$$\text{из Горисского региона } k_7 = 1.77 \cdot 10^{10} \exp[-(7739 \pm 55)/RT] \text{ л/моль}\cdot\text{с}, \quad (3)$$

$$\text{из Ирана } k_7 = 6.41 \cdot 10^7 \exp[-(6090 \pm 50)/RT] \text{ л/моль}\cdot\text{с}, \quad (4)$$

$$\text{для лепестков } k_7 = 2.34 \cdot 10^{10} \exp[-(9130 \pm 60)/RT] \text{ л/моль}\cdot\text{с}. \quad (5)$$

Таким образом, шафран обладает высокой антиоксидантной активностью. Полученные результаты подтверждают тот факт, что антиоксидантные свойства экстрактов растений, как показано в работах [4,9], зависят от климатических условий их произрастания.

**ՔՐՔՈՒՄԻ ԱՌԷՋՆԵՐԻ ՆԱԿԱՕՔՄԻԴԻՉ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Լ. Ռ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Գ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Ռ. Լ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Հետազոտված է քրքուժի առեջների էթիլացետատային էքստրակտի հակաօքսիդիչ հատկությունը: Հաստատված է, որ Հայաստանի Հանրապետության Գորիսի տարածաշրջանում աճող քրքուժի էքստրակտը պարունակում է 5 անգամ ավելի շատ հակաօքսիդիչ նյութեր, քան Իրանից ձեռքբերված բույսի էքստրակտը: Հետազոտվող էքստրակտների համար որոշվել են նաև հակաօքսիդիչ ակտիվությունը բնութագրող (k_7) $RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$ սի տարածաշրջանի քրքուժի առեջների էքստրակտը հակաօքսիդիչ ակտիվությամբ 25 անգամ գերազանցում է Իրանից բերված անալոգին:

STUDY OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF SAFFRON STIGMAS

L. R. VARDANYAN, A. G. GALSTYAN and R. L. VARDANYAN

Goris State University
4, Avantgarde Str., Goris, 3205, Armenia
Fax: (374 284) 23603, E-mail: vrazmik@rambler.ru

The antioxidant property of the ethyl acetate extract of saffron stigmas has been studied. It was established that the saffron extract growing in the Goris region of Armenia contained five times more antioxidant substances than those purchased from Iran.

For the studied extracts the reaction rate constant (k_7) $RO_2 + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$, characterizing their antioxidant activity (AOA), was also measured. It was shown that the AOA of the saffron stigmas extract from the Goris region was 25 times greater than that of the Iranian analogue.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Грек О.Р. Растительные биофлавоноиды и их биологические и фармакологические свойства. Новосибирск, Медицина, 1999, 239 с.
- [2] Дмитриева Г.Ю. Автореф. дисс. «Влияние экологических факторов на содержание в растениях некоторых антиоксидантов» канд. биол. наук, Калининград, 2009, 25 с.
- [3] Варданян Л.Р., Шутова А.Г., Айрапетян С.А. // Докл. НАН Беларуси, 2013, т.57, №5, с.72.
- [4] Adinee J., Pizi K., Karami O. // American Journal of Biochemistry and Biotechnology, 2008, v.4, p.277.
- [5] <http://stanislav-milevich.ru/shafran>.
- [6] Jose-Antonio Fernandez. // Recent Res. Devel Plant Sci., 2004, v.2, p.127.
- [7] Варданян Л.Р. Автореф. дисс. «Антиокислительные свойства биоантиоксидантов лекарственных растений. Кинетика и механизм» доктора хим. наук, Ереван, 2017.
- [8] Денисов Е.Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М., Наука, 1971, с.711.
- [9] Sharapov F.S., Mink M., Khalifaev D.R., Zhang H., Dosoky N.S., Setzer W.N. // International journal of Traditional and Natural Medicines, 2013, v.2, p. 86.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 660.01 + 543.42

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСИФТОРИДНЫЕ БОРАТНЫЕ СТЕКЛА

Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10
Факс: (374 10) 231275, E-mail: ionx@sci.am

Поступило 15 V 2017

В обзоре представлены исследования, относящиеся к строению и свойствам оксифторидных боратных и боралюминатных стекол, к механизму вхождения иона фтора в координационное окружение катиона оксида стеклообразователя, к образованию оксифторидных групп катионов модификаторов. Рассмотрены особенности встраивания координационных полиэдров в пространственной структуре стекла и их влияние на свойства стекол нового класса. Показано, что дифференциация структурных групп в пространственном каркасе стекла обусловлена действием в них различных по характеру химических связей, достаточно прочных и обеспечивающих стабильность аморфной структуры при охлаждении расплава. Выявлены некоторые закономерности изменения свойств стекол от координационного состояния элементов в структуре стекол.

Разработаны новые оксифторидные боратные и боралюминатные стекла и стеклокристаллические материалы, обладающие высокими оптическими, электрическими и теплофизическими параметрами.

Рис. 10, библиографических ссылок 82.

Оптическая и электронная промышленность, разные отрасли науки и техники требуют создания новых стекол с особыми оптическими и физико-химическими характеристиками, отличающихся оптической однородностью, высокой прозрачностью, кристаллизационной устойчивостью, возможностью формирования элементов сложной конструкции. Уникальные спектральные и электрические характеристики, широкая область изменения теплофизических параметров и легкоплавкость вы-

двинули стекла и стеклокристаллические материалы боратных систем в число наиболее перспективных для создания функциональных и конструкционных материалов. Создание принципиально новых по составу и свойствам стекол возможно только при изыскании новых, ранее не исследованных систем [1-4]. В оксидных стеклах частичная замена кислорода на фтор, отличающийся высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью, позволяет синтезировать легкоплавкие стекла с особым ходом изменения оптических и других физико-химических свойств. К настоящему времени оксифторидные стекла на основе типичных стеклообразующих оксидов и фторидов широко используются в технике. Ценность этих стекол определяется широким интервалом спектральной прозрачности ($160 \div 5000$ нм), минимальной дисперсией ($v = 70 \div 100$), высокой анионной проводимостью, повышенной химической устойчивостью к действию фторсодержащих реагентов, возможностью синтеза стеклокристаллических материалов с широким интервалом изменения свойств и др. Оксифторидные стекла ведут себя подобно оксидным, т.е. имеют непрерывную пространственную структуру, сравнительно высокую вязкость расплава и интервал стеклования. С другой стороны, присутствие в составах стекол до $70 \div 80$ мол.% фторидов, считающихся чисто ионными соединениями, предопределяет образование нового класса стекол с новой структурой, требующей иной трактовки особенностей химических связей, которые отличаются от таковых в чисто оксидных, фторидных и халькогенидных стеклах [5,6]. Предполагается, что в присутствии оксида или фторида в большинстве случаев стеклообразование связано с наличием связей смешанного ионно-ковалентного характера. Наименьшей склонностью к кристаллизации обладают расплавы, содержащие разнородные структурные группировки [7].

Особый интерес, несомненно, представляет также обратное явление, а именно, введение кислорода во фторидное стекло, способствующее процессу стеклообразования [8].

Оксифторидные стекла. Растворимость фтора в оксидных стеклах ограничена: в обычных силикатных стеклах количество растворимого фтора не превышает $3 \div 5$ масс.%. Избыток фтора, введенного в стеклообразующий расплав, выделяется в виде кристаллических фторидов, придавая стеклу опаловость или непрозрачность. На основе систематического изучения свойств стекол и расплавов систем $\text{SiO}_2\text{-MeO-MeF}$ было показано образование оксифторидных группировок $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_6]$, $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_8]$, структурно не совместимых с кремнекислородными тетраэдрами [9]. Выявлено, что характер наблюдаемых явлений не изменяется при введении Al_2O_3 в системы $\text{Me}_2\text{O-MeF-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, и причиной ликвации стекол также является несовместимость оксифторидных и кремнекислородных группировок, несмотря на то обстоятельство, что избыточ-

ный фтор частично удерживается ионом алюминия и его количество в стекле может достигать до 16 масс.%. В большинстве работ преимущественная локализация фтора в расплаве и стекле объясняется с точки зрения правила "максимальной полярности", однако вопрос о существовании в стекле Si-F связи остается еще дискуссионным [10-12]. Рентгенографическими исследованиями обнаружено выделение из фторсодержащих силикатных стекол при их повторном нагревании кристаллических фаз фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также двойных солей и твердых растворов фторидов. Считается, что образование в структуре стекла микрообластей, обогащенных фторидными группами, является причиной развития и интенсивного протекания процесса кристаллизации, ионы фтора при этом защищают также растущие кристаллы от повторного растворения (резорбции) [13,14]. В качестве "глушителей" для молочных и опаловых стекол и эмалей используются криолит (Na_3AlF_6), кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6), плавиковый шпат (CaF_2) в пределах $4 \div 15\%$, а введение в шихту до 1% фторидов способствует ускорению варки и осветлению стекла, не вызывая его глушение [15-17].

Свойство фтора и бора уменьшать показатель преломления плавящего кварца широко применяется при производстве оптических волокон [18,19]. Введение фтора в пространственную структуру чистого кремнезема заметно понижает значение диэлектрической проницаемости (от 4.2 до 3.2), и такие модифицированные материалы используют при изготовлении микропроцессоров, а допированный фтором стеклообразный кварц – в производстве полупроводниковых электронных устройств методами литографии [20,21].

Большие возможности для создания новых оптических стекол открываются при совместном введении в состав стекла соединений фтора и фосфора. На основе алюмофторфосфатных систем впервые оптические стекла (флинты, крон-флинты, легкие флинты) с оптическими константами $n_D = 1.48 \div 1.60$ и $V_D = 40.1 \div 74.0$ были синтезированы сотрудниками фирмы Истмен-Кодак. Обширные исследования стеклообразующих систем на основе фторфосфатов проводились в Санкт-Петербургском технологическом университете, в ГОИ им. С.И. Вавилова, фирмой Шотт и др. Существование связи P-F и возможность вхождения фтора в анионную составляющую структуры фторфосфатных стекол исследовались методами ЯМР ^{19}F , ЭПР и ИК спектроскопии [22,23]. Исследователи пришли к выводу, что при замещении в составе стекла кислорода на фтор происходят разрыв цепей $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ и формирование различных фосфатных, оксидных и фторсодержащих фрагментов структуры, строение которых зависит от индивидуальных особенностей вводимых катионов. Выявлены, по крайней мере, две структурные позиции атомов фтора, которые связываются в структурные группы типа

$[\text{PO}_{3/2}\text{F}]^-\text{Me}^+(\text{Me}^{2+}_{1/2})$ и металлоксифторидные группы $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_n]$. Количество вводимого в стекло фторида в значительной степени определяется силой поля катиона. По мере увеличения содержания фтора в стекле повышается возможность образования кольцевых фосфорнокислородных группировок. При низком содержании фторидов (<40 мол.%) фтор локализуется в координационной сфере катионов модификаторов, а при высоком ($50 \div 70$ мол.%) — фтор частично входит в состав анионной составляющей структуры стекла в виде $[\text{PO}_{3/2}\text{F}]$ групп вместе с фосфорнокислородными группировками разной протяженности. В пространственной структуре стекол, содержащих $70 \div 90$ мол.% фторидов, присутствует собственная фторидная анионная сетка из вышеназванных фторидных, оксифторидных и оксидных групп, т.е. происходит постепенный переход по схеме: $[\text{MeO}_{4-6}] \rightarrow [\text{MeO}_x\text{F}_y] \rightarrow [\text{MeF}_4] \rightarrow [\text{MeF}_6]$ и $[\text{PO}_{4/2}] \rightarrow [\text{OPOO}_{2/2}]^-\text{Me}^+ \rightarrow [\text{PO}_{3/2}\text{F}]^{2-}\text{Me}_2^+$. В таких структурах фосфатные и фторфосфатные группы оказываются как бы вкрапленными в общую структурную сетку стекол, обеспечивая стеклообразование и стабилизируя асимметрию мотива в целом [24,25]. В настоящее время не уменьшилось значение разработок новых видов оптических стекол на основе фторфосфатных систем, среди которых особое место занимают стекла, активированные редкоземельными элементами как наиболее перспективные для создания оптических квантовых генераторов (ОКГ), лазерных стекол с низкими значениями нелинейного показателя преломления. В каталог оптических стекол РФ введены фторфосфатные кроны ОК1, ОК2 ($n_D = 1.522 \div 1.55$, $\nu_D = 76.4 \div 72.9$ и $\gamma_{F,D} = 0.704$); в каталог фирмы Шотт (Германия) — кроны FK50 и FK51 ($n_D = 1.486$, $\nu_D = 81.54 \div 84.5$ и $\gamma_{F,D} = 0.704$), $\nu_D = 81.54 \div 84.5$ и $\gamma_{F,D} = 0.704$), в каталог фирмы Соверель (Франция) — В-42 и PFC А-86 ($n_D = 1.542$, $\nu_D = 73.34$ ($n_d = 1.486 \div 1.542$, $\nu_d = 81.7$) и др. [26-28].

Несмотря на то, что германатные системы являются основой для получения ИК прозрачных стекол, а метод галогенирования расплавов наиболее распространен для получения "сухих" стекол, круг работ, посвященных фторсодержащим германатным стеклам, ограничен. Исследования фторгерманатных стекол велись в двух направлениях. Первое направление заключалось в расширении каталога оптических стекол с высоким показателем преломления ($n_D = 1.80 \div 2.10$; $\nu_D = 36.5 \div 43.1$) и особых флинтгов с уменьшенной относительной частной дисперсией в синей части спектра; второе — в разработке стекол, прозрачных в ИК-области спектра до 6.0 мкм. Исследованиями стеклообразования и свойств стекол систем $\text{GeO}_2\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$, $\text{GeO}_2\text{-Me}_2\text{O}_3\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$, $\text{MeGeO}_3\text{-MeO-Me}_m\text{F}_n$ было показано, что замена оксида на фторид приводит к снижению тугоплавкости системы и показателя преломления стекол, однако при этом расширяется область ликвации [29,30]. Из

данных ИК и КР спектров, а также спектрально-люминесцентных характеристик и ЯГР спектров стекол систем $\text{MeGeO}_3\text{-M}^{\text{I}}\text{e}_2\text{O}_3\text{-Me}^{\text{II}}\text{O-Me}_m\text{F}_n$ сделано заключение, что введение фторидов не приводит к существенной структурной перестройке в каркасе стекла, а способствует лишь некоторой деполимеризации метагерманатных цепей. Предполагается, что германий образует искаженный германийкислородный тетраэдр, а появление фтора не изменяет окружение атомов германия. Обнаружено, что фторидные или оксифторидные группы типа $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_4]$ и $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_6]$ встраиваются в сетку фторгерманатного стекла и изменяют физико-химические свойства стекол в соответствии с парциальным вкладом вводимого фторида [31-33]. Особый интерес к использованию высокосвинцовых германатных систем для синтеза ИК прозрачных стекол объясняется пониженными значениями температур ликвидуса и стеклования, отсутствием склонности к самопроизвольной кристаллизации и способностью $[\text{Pb}(\text{O},\text{F})_4]$ групп принимать на себя функцию стеклообразователя. Происходящие структурные перестройки, а именно, появление сеткообразующих тяжелых анионных групп, позволяет синтезировать не только стекла с высоким пропусканием в ИК области спектра, но и материалы, поглощающие медленные нейтроны, рентгеновские и γ -лучи. При замене PbO на PbF_2 (до $50 \div 70$ мол.%) были получены устойчивые к кристаллизации стекла, прозрачные до 6.0 мкм; пропускание составляет 60-70% [34,35]. Спектры ЯМР ^{19}F выявили наличие во фторсодержащих свинцовогерманатных стеклах двух типов неэквивалентных фторных позиций, отличающихся химическими сдвигами. Слабополевая линия характерна для фтора, находящегося в координационном окружении модификатора $\text{F}(\text{Pb})$, а более сильная вторая линия – для иона фтора, вошедшего в состав монофторгерманатных $[\text{GeO}_{3/2}\text{F}]$ групп. В подсистеме ионов фтора в позициях $\text{F}(\text{Pb})$ наблюдается наиболее высокая диффузионная подвижность фтора, количество которого увеличивается при возрастании концентрации фторида. Сделано предположение, что повышение содержания фторида в стекле сопровождается уменьшением изолированных положений $\text{F}(\text{Pb})$ относительно других ядер фтора, а при высоких концентрациях PbF_2 (≥ 50 мол.%) ионы фтора могут образовывать непрерывный структурный мотив [36].

Оксифторидные боратные стекла. Синтез фторсодержащих боратных стекол связан со значительными трудностями из-за высокой летучести соединений бора и фтора, что препятствует получению стекол синтетического состава. В связи с этим при составлении шихт практических составов стекол вводится поправка на летучесть компонентов. В литературе отсутствует единство мнений относительно количеств и форм улетающих фторсодержащих компонентов из расплавов, что в значительной степени связано с различными условиями варки и способами

введения компонентов в стекломассу. При синтезе стекол в открытых тиглях потери максимальны, а при использовании предварительно синтезированных боратов и изолированных варочных объемов потери можно свести к минимуму. На рис. 1 приведены обобщенные данные по улетучиванию фтора при синтезе боратных оксифторидных стекол двойных и многокомпонентных систем. В изотермических условиях процесс улетучивания подчиняется закону давления пара расплава, при этом компоненты расплава, вследствие их различий, улетучиваются избирательно. Среди летучих компонентов фторсодержащих боратных расплавов, по разным данным, встречаются HF, BF₃ фториды металлов. Обедненная некоторыми компонентами поверхность расплава конвекционными потоками втягивается в стекломассу, образуя свиля и пузыри, что затрудняет получение однородных стекол с воспроизводимыми оптическими постоянными. Поэтому исследование потерь стекломассы в процессе варки важно не только с точки зрения корректировки состава стекла, но и для получения стекол оптического качества. Как видно из рисунка, летучесть фтора из расплава при температурах T_L+ (100-150⁰C) зависит от химического состава стекла, ионного радиуса катиона вводимого фторида, а также от концентрации оксида алюминия в составе стеклообразующего расплава. Это связывается как с повышением вязкости расплава, так и с образованием в расплаве относительно устойчивых металлоксифторидных групп. Таким образом, при увеличении концентрации фтора и образовании устойчивых оксифторидных групп в расплаве стекла потери фтора от улетучивания значительно уменьшаются.

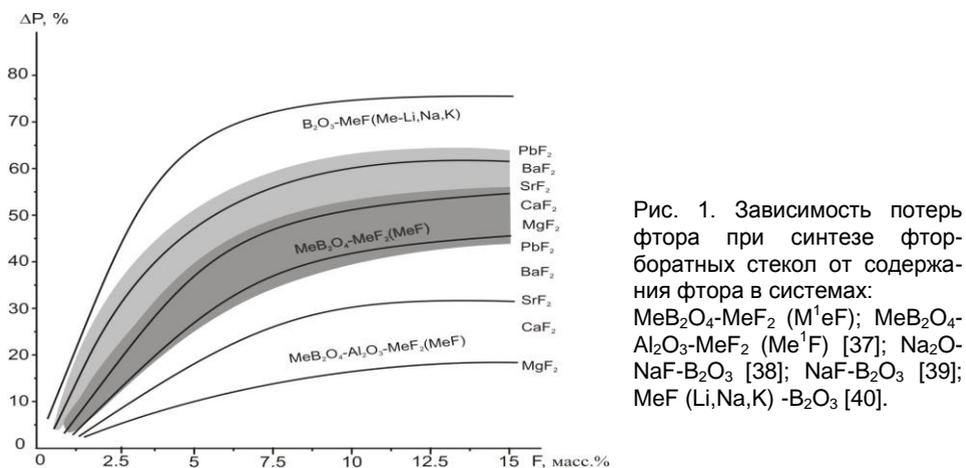


Рис. 1. Зависимость потерь фтора при синтезе фторборатных стекол от содержания фтора в системах: MeB₂O₄-MeF₂ (M¹eF); MeB₂O₄-Al₂O₃-MeF₂ (Me¹F) [37]; Na₂O-NaF-B₂O₃ [38]; NaF-B₂O₃ [39]; MeF (Li, Na, K) -B₂O₃ [40].

На рис. 2 представлена протяженность областей стеклообразования и расслаивания систем, содержащих B₂O₃, Al₂O₃, оксиды и фториды элементов I-IV групп. Равновесные расплавы оксидных систем с высоким содержанием B₂O₃ расслаиваются при охлаждении и образуют двухфазные стекла (область стабильного расслаивания показана пунк-

тирной линией). В подавляющем большинстве случаев обнаруживается одна и та же закономерность: для систем, содержащих оксиды крупных катионов модификаторов со слабым полем, характерны узкие области ликвации и большие области стеклообразования. Данное явление связано с относительно легкой отдачей вносимого кислорода или фтора многозарядным ионам (B^{3+} , Al^{3+}) для образования донорно-акцепторной связи. Как видно из протяженности границ образования стекол, во фторсодержащих системах области образования стекол значительно шире областей стеклообразования для чисто оксидных систем. Весьма вероятно, что одновременное присутствие оксидных и фторидных структурных групп одноименных катионов и образование концевых связей фтора приводят к увеличению межионных расстояний. Деполимеризация структуры стекла, сопровождающегося увеличением свободного объема, способствует оптимальному и энергетически выгодному распределению оксидных и оксифторидных групп катионов-модификаторов.

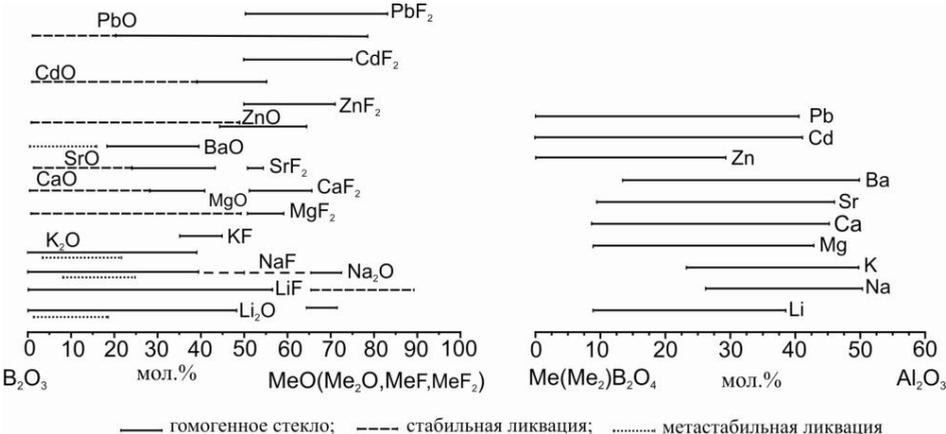
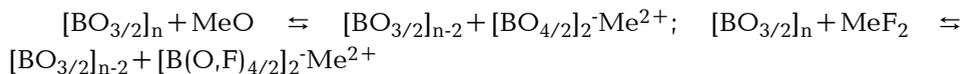


Рис. 2. Протяженность областей стеклообразования и ликвации для систем: а) B_2O_3 - MeO (MeF_2) [40-45] и б) $Me(Me_2O)-B_2O_4-Al_2O_3$ [42,46,47].

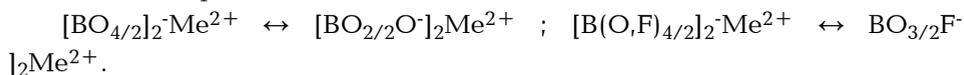
Важнейшими факторами, обуславливающими стеклообразование, кристаллизацию или расслоение расплавов, являются происходящие в них процессы комплексообразования. Известно, что бораты (большинство силикатов, фосфатов) диссоциируют при плавлении, и этот процесс проявляется на диаграмме плавкости соответствующих систем плавным изменением температурных максимумов, отвечающих плавлению соединений. При введении до 20-25 мол.% оксидов или фторидов в расплав B_2O_3 часть бора меняет координацию с тройной на четверную, а при бóльшей концентрации Me_2O , $Me^I O$ (MeF , $Me^I F_2$) происходит распад ранее образовавшихся тетраэдров. Наиболее значи-

мы для оксифторидных расплавов реакции, образующие оксифторидные группы [48,49].

Реакция основного стеклообразователя и модификатора:



Специфично также равновесие в расплаве между V^{111} и $\text{V}^{1\text{V}}$ состояниями иона бора:



Таким образом, особенностью фторсодержащих боратных стекол является возможность изменения в них координационного состояния бора и способность ионов фтора входить в координационное окружение бора. Расширение областей стеклообразования при одновременном введении в систему оксидов и фторидов одноименных катионов позволяет предположить, что роль и положение фтора в структуре оксифторидных боратных стекол отличаются от обычного деполимеризирующего действия аниона при образовании в структуре концевых связей. Известно, что усложнение системы, т.е. увеличение количества компонентов, способствует стеклообразованию из-за расширения возможностей для возникновения различных структурных конфигураций с различной энергией единичных связей. Образование в структуре расплава дополнительно фторидных и оксифторидных групп способствует стеклообразованию и расширяет область стекол, однако эти связи должны быть достаточно прочными, чтобы обеспечить стабильность стеклообразного состояния.

Отсутствие трансляционной структуры стеклообразных веществ затрудняет однозначное высказывание о способах распределения ионов и структурных групп, выводах о ближайшем окружении атомов, способах сочленения областей ближнего порядка с использованием прямых методов исследования. Это приводит к необходимости привлекать комплекс методов исследования: спектроскопия ИК, КР, ЯМР и ЯГР, дифракционные методы. Соотношение количеств V^{111} и $\text{V}^{1\text{V}}$ в структуре стекла, а также образование В-Ф связи зависят от соотношения $(\text{Me}_2\text{O} + \text{MeF})/\text{V}_2\text{O}_3$, и обнаружить изменения соотношения боратных групп возможно при закреплении (равновесии) данного соотношения.

Анализ ИК-спектров поглощения оксифторидных боратных стекол и продуктов их кристаллизации показывает, что проявляются полосы поглощения, характерные для состояния бора в тройной VO_3 и в четверной координации $\text{V}(\text{O},\text{F})_4$. Полосы поглощения с максимумами в диапазоне $1360 \div 1150 \text{ см}^{-1}$ вместе с полосой в области 700 см^{-1} относятся к проявлению колебаний связей В-О в треугольниках VO_3 , а с максимумами в диапазоне $1100 \div 800 \text{ см}^{-1}$ — к колебаниям связей В-О в тетраэдрах $\text{V}(\text{O},\text{F})_4$. Область $700 \div 400 \text{ см}^{-1}$ связана с проявлением деформационных

колебаний В-О и В-Ф в боратных группировках. Валентные колебания связей Ме-О, Ме-Ф в оксифторидных группах модификаторов проявляются в области $650 \div 400 \text{ см}^{-1}$ [50-52].

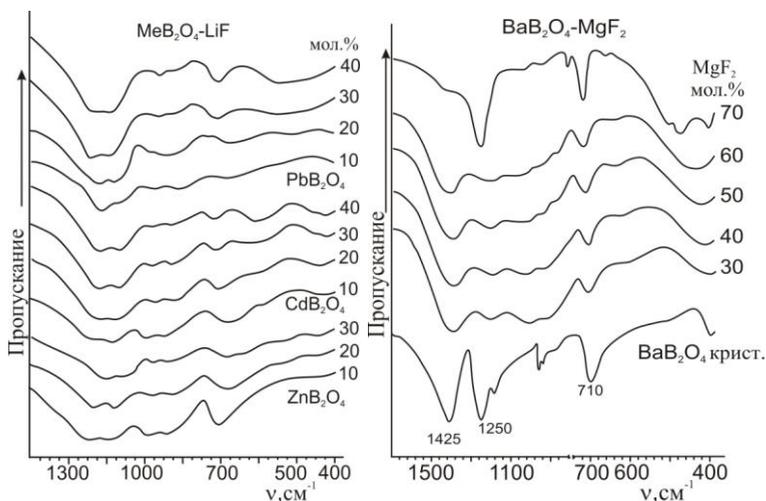


Рис. 3. ИК-спектры поглощения стекол систем $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{MeF}_2$ [53,54].

Исходя из вида спектров поглощения стекол псевдобинарных систем $\text{MeB}_2\text{O}_4 - \text{MeF}_2$ (рис.3) можно сделать заключение о последовательном уменьшении соотношения $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]/[(\text{BO}_3 + \text{B}(\text{O},\text{F})_4)]$ при увеличении концентрации фторида. Наблюдающееся общее уменьшение интенсивности поглощения в области $1100 \div 800 \text{ см}^{-1}$ связано с уменьшением количества тетраэдров $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$. Одновременно растет поглощение в области $650 \div 400 \text{ см}^{-1}$, которое с учетом результатов исследования продуктов принудительной кристаллизации стекол (помимо боратов, обнаружены фторобораты и фториды) связано с колебаниями связей в оксифторидных группах $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_4]$, $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_6]$.

Наиболее значительным изменением спектра КР стекол, вследствие введения в стеклообразный V_2O_5 оксида или фторида модификаторов, является постепенное исчезновение узкой линии 808 см^{-1} и появление, сопровождающееся увеличением ширины и интенсивности, линии $760 \div 780 \text{ см}^{-1}$. Как указывается во многих работах, в спектрах стекол, содержащих $\sim 30 \div 40 \text{ мол.}\%$ Me_2O и $\text{Me}^{\text{I}}\text{O}$ (MeF , $\text{Me}^{\text{I}}\text{F}_2$), проявляется только линия $760 \div 780 \text{ см}^{-1}$. Высказано предположение, что, помимо BO_3 треугольников, борокольные кольца содержат один или два тетраэдра $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$ [55,56]. Как видно из приведенных спектров КР (рис. 4) стекло составов метаборатов, не содержащих оксид алюминия или фторид, изменение катиона приводит лишь к некоторым изменениям в области $700 \div 600 \text{ см}^{-1}$, а в области $900 \div 1100 \text{ см}^{-1}$ конфигурация полос практически сохраняется неизменной. В спектрах КР стекол на основе щелочно-земельных боратов интенсивными являются полосы для стекол системы

с CaV_2O_4 $510 \div 560$, $780 \div 760$, $940 \div 980 \text{ см}^{-1}$. Наиболее интенсивной является полоса $780 \div 760 \text{ см}^{-1}$, которая с увеличением Al_2O_3 уменьшается по интенсивности и смещается в низкочастотную область спектра. Наряду с этим заметно уменьшается интенсивность полос, расположенных у 560 и 980 см^{-1} .

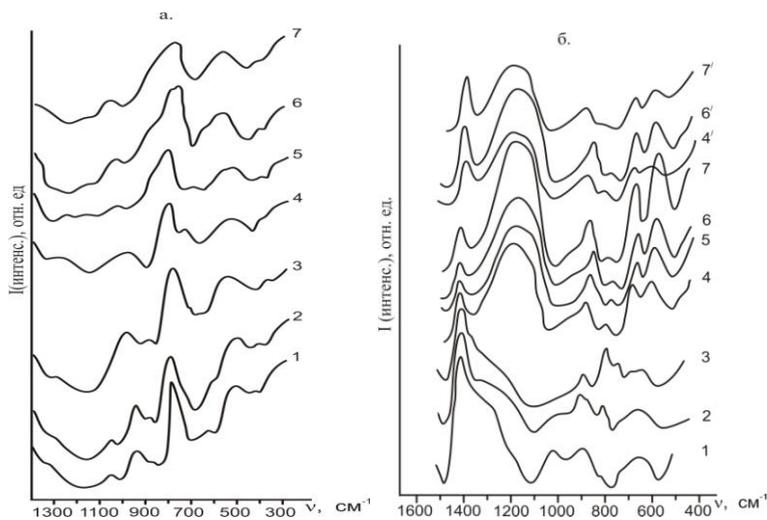


Рис. 4. КР-спектры стекол систем а. - $\text{MeV}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Ca}, \text{Ba}$) [56], Система $\text{CaV}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1.-10; 2.-15; 3.-20 мол.% Al_2O_3 . Система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4.-10; 5.-20; 6.-30; 7.-40 мол.% Al_2O_3 б. - $\text{MeV}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2(\text{PbO})$ [57], 1.- CdV_2O_4 ; 2.- $\text{CdV}_2\text{O}_4\text{-ZnV}_2\text{O}_4$; 3.- ZnV_2O_4 .; 4.- $50\text{ZnV}_2\text{O}_4\cdot 50\text{PbO}$; 5.- $40\text{ZnV}_2\text{O}_4\cdot 60\text{PbO}$; 6.- $50(\text{CdV}_2\text{O}_4\cdot \text{ZnV}_2\text{O}_4)\cdot 50\text{PbO}$; 7.- $40(\text{CdV}_2\text{O}_4\cdot \text{ZnV}_2\text{O}_4)\cdot 60\text{PbF}_2$. 4¹. - $50\text{ZnV}_2\text{O}_4\cdot 50\text{PbF}_2$; 6¹. - $50(\text{CdV}_2\text{O}_4\cdot \text{ZnV}_2\text{O}_4)\cdot 50\text{PbF}_2$; 7¹. - $50(\text{CdV}_2\text{O}_4\cdot \text{ZnV}_2\text{O}_4)\cdot 60\text{PbF}_2$

Для стекол системы с BaV_2O_4 сохраняются полосы $510 \div 560$, $780 \div 760 \text{ см}^{-1}$, а смещение третьей интенсивной полосы в высокочастотную область ($1000 \div 1080 \text{ см}^{-1}$) связано более слабым взаимодействием Ba^{2+} с кислородом по сравнению с Ca^{2+} . В спектре стекла, содержащего 40 мол.% Al_2O_3 , узкой полосы при $760 \div 780 \text{ см}^{-1}$ уже не наблюдается, что подтверждает преимущественное присутствие в структуре стекол $[\text{VO}_3]$ и $[\text{AlO}_4]$ групп. Вследствие предпочтительного образования тетраэдрических групп $[\text{AlO}_4]$, по сравнению с $[\text{VO}_4]$, катионы Me^{2+} преимущественно локализуются у алюминатных групп, компенсируя их избыточный отрицательный заряд. Есть основание считать, что интенсивную и уширяющуюся полосу в области $510 \div 560 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям атомов в алюмоборатных группировках, учитывая способность $[\text{AlO}_4]$ групп выполнять сеткообразующую функцию в боратной матрице стекла с образованием $\text{V}-\text{O}-\text{Al}$ связей [46, 56, 44]. Усиление в спектрах антисимметричного валентного колебания связей $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ ($1200 \div 1230 \text{ см}^{-1}$) и антисимметричного деформационного колебания связей $\text{O}-\text{V}-\text{O}$ ($650 \div 680 \text{ см}^{-1}$) вместе с сужением всех линий указывает на увеличение степени упорядоченности структурной сетки стекол по сравнению с исходной сеткой стеклообразных метаборатов при вве-

дении Al_2O_3 . Для свинецсодержащих стекол введение более 40 мол.% соединения свинца (PbF_2, PbO) полностью меняет характер спектра, вызывая существенное перераспределение интенсивности полос. Значительно уменьшается общая интенсивность полосы в области $1350 \div 1400 \text{ см}^{-1}$ и одновременно наблюдается низкочастотное смещение этой полосы. Резко возрастает интенсивность группы полос, расположенных в областях $600 \div 700$ и $1100 \div 1350 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о повышении соотношения $[\text{VO}_3]/[(\text{VO}_3 + \text{V}(\text{O},\text{F})_4)]$. Смещение полосы $1000 \div 1350 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область свидетельствует об изменении положения в матрице стекла тригонально координированных атомов бора и вхождении групп $\text{Pb}(\text{O},\text{F})_4$ в анионный каркас стекла [29,58].

Методами ЯМР ^{11}B , ^{10}B и ^{19}F исследованы как структурные особенности оксифторных боратных и боралюминатных стекол, так и подвижность ионов фтора, анионный обмен между оксидными и фторидными составляющими стекла [59-61]. Используя данные исследований методом ЯМР, Брей с сотр. показали, что при введении и увеличении концентрации оксида модификатора в V_2O_5 доля четырехкоординированных атомов бора (N_{BO_4}) возрастает, проходит через максимум, после которого уменьшается, и не зависит от того, оксид какого щелочного или щелочноземельного металла вводится. Относительная доля ядер бора в тетраэдрических позициях к общему числу определена из соотношения площадей под соответствующими линиями спектра ЯМР $^{11}\text{B}-N_4 = [\text{VO}_4] / [\text{VO}_3 + \text{VO}_4]$ [62,63].

Концентрационное поведение спектров стекол ЯМР ^{11}B во всех исследованных системах указывает на то, что с введением и увеличением концентрации оксидов или фторидов координационные изменения бора подчиняются единому закону. Для близких стеклообразующих систем механизмы реакций стеклообразователя и модификаторов идентичны, и введенные оксиды и фториды используются для модифицирования боратной сетки. На рис. 5 представлены зависимости изменения $N(\text{VO}_4)$ от концентрации модификаторов (оксидов, фторидов) и "условного" стеклообразователя Al_2O_3 в структуре стекол бинарных и тройных систем. Видно, что доля атомов бора, перешедших в четверную координацию на границе области стеклообразования системы, значительно меньше трехкоординированных, и прекращение стеклообразования следует рассматривать как проявление несовместимости VO_3 групп с оксифторидными полиэдрами модифицирующих катионов при низком содержании $[\text{V}(\text{O},\text{F})_4]$ ($N_{\text{BO}_4} \leq 0,1$).

Плавное снижение соотношения $[\text{V}(\text{O},\text{F})_4]/[\text{VO}_3 + \text{V}(\text{O},\text{F})_4]$ после определенной концентрации модификаторов связано с переводом мостикового аниона в немостиковый по схеме $[\text{VO}_{4/2}]\text{Me} \rightarrow [\text{VO}_{3/2}\text{O}^-]\text{Me}^+$ (или $[\text{VO}_{3/2}\text{F}^-]\text{Me}^+$). Деполимеризация трехмерной структуры стекла протекает до прекращения стеклообразования. Если для составов мета-

боратов в зависимости от ионного радиуса катиона параметр $N_4 \approx 0.25 \div 0.30$, то для стекол, содержащих высокие концентрации фторидов, этот параметр соответственно уменьшается до $0.08 \div 0.10$ [6, 46, 61, 64].

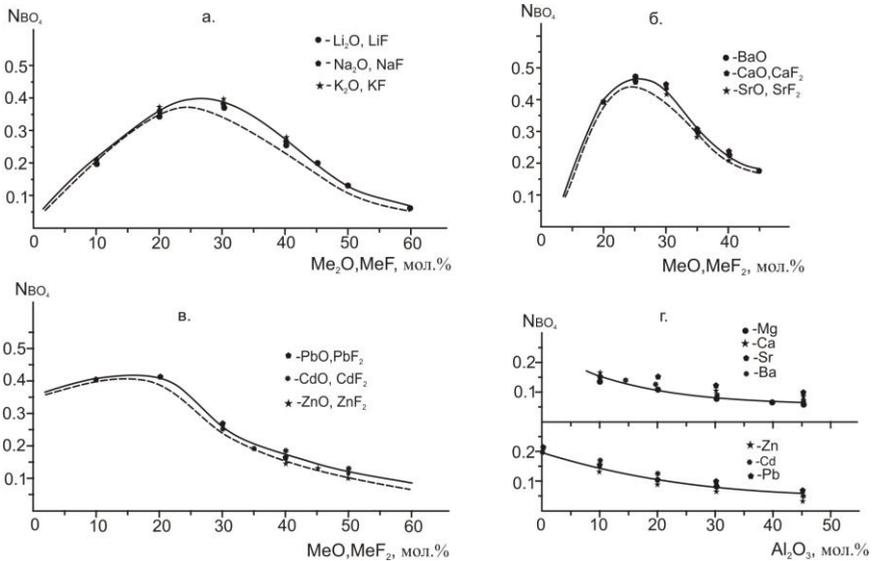


Рис. 5. Доля четырёхкоординированных атомов бора $N(BO_4)$ в зависимости от концентрации модификатора в стеклах систем $B_2O_3-Me^I_2O(Me^I F)$, $B_2O_3-MeO(MeF_2)$, $MeB_2O_4-Al_2O_3$, $MeB_2O_4-MeF_2$, $MeB_2O_4-Al_2O_3-MeF_2$ (где Me^I – Li, Na, K; Me – Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb).

Фторборатные стекла обладают высокой катион-анионной проводимостью и перспективны для создания аккумуляторных батарей с высокой плотностью энергии. Анализ концентрационной зависимости спектров ЯМР ^{19}F показал, что ионы фтора занимают две структурно неэквивалентные позиции. Первая позиция соотносится со спектральной компонентой, имеющей ширину, характерную для структур с высоким содержанием оксифторных групп модифицирующих катионов, вторая позиция отнесена к ионам фтора, входящим в состав групп $[BO_{3/2}F]$. При определенной концентрации вводимого фторида в структуре стекол образуется фторсодержащая анионная непрерывная подсистема. Повышение концентрации фторида и образование фторсодержащей анионной непрерывной подсистемы приводит к резкому снижению энергии активации диффузии и существенно меняет форму спектров ЯМР ^{19}F (рис. 6).

В спектре стекол с низким содержанием фторидов (<10 мол.%) наблюдается одна линия, которую, судя по ХС (480 ± 10 м.д.), можно отнести к ионам фтора в позициях F(Pb). При более высокой концентрации фторидов в спектре стекол появляется вторая компонента, сдвинутая в сильное поле (ХС $\approx 600 \pm 10$ м.д.), характерная для кристаллического фто-

рида алюминия, и соответствующая ионам фтора в положении F(Al). Таким образом, сильнополевая компонента спектра связана с сигналом от анионов фтора, принимающих участие в формировании каркасных оксифторных групп $[Al(O,F)_4]$.

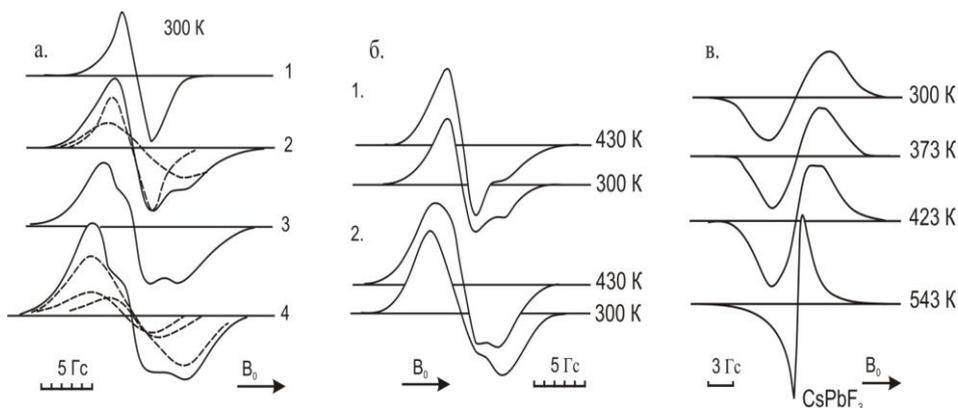


Рис. 6. Зависимость формы спектров ЯМР ^{19}F стекол: (а) – системы $PbB_2O_4-PbF_2/AlF_3$ (1-5; 2-20; 3-30; 4-40 мол.% PbF_2/AlF_3) [30, 59, 60]. (б) – $CaB_2O_4-AlF_3$ (1- 20; 2- 40 мол.% AlF_3 [65]. и (в) – температурная зависимость формы спектров ЯМР ^{19}F стекла 60 PbB_2O_4 40LiF[53].

Ослабление упругих сил решетки стекла в связи с увеличением количества концевых связей кислорода и фтора, препятствие катионов изменению углов связей сетки снижают температуру стеклования и увеличивают тепловое расширение стекла. Тепловое расширение стекол рассматривается как результат двух процессов: изменение средних межатомных расстояний и изменение конфигурации структурных групп [67,68]. Аномально высокий ТКЛР стеклообразного B_2O_3 по сравнению с SiO_2 , учитывая близость энергии связей В-О и Si-О, объясняется присутствием в решетке относительно слабо связанных цепочечно-структурных мотивов. Однако введение и увеличение содержания Al_2O_3 в боратных стеклах приводит к монотонному снижению их температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и повышению температуры стеклования (T_g) стекол. При высоком соотношении $MeO/(Al_2O_3 + B_2O_3)$ ионы Al^{3+} встраиваются в сетку стекла в виде $[AlO_{4/2}]_2Me^{2+}$ групп, повышая степень ее связности и прочности, что и приводит к повышению T_g и снижению ТКЛР стекол. По эффективности воздействия на ТКЛР в сторону его увеличения щелочноземельные катионы располагаются в ряду $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Mg$, а металлы побочных групп – $Pb \rightarrow Cd \rightarrow Zn$. Причем, чем больше содержание алюминатных группировок с компенсирующими ионами, тем меньше влияние ионного радиуса катиона на значения ТКЛР стекол. Симбатность изменения хода кривых ТКЛР в зависимости от состава указывает на то, что

координационное состояние Al^{3+} во всех исследованных стеклах одинаково. Наличие во фторсодержащих боросиликатных и боралюминатных системах явления метастабильной ликвации облегчает возникновение зародышей и способствует более интенсивному протеканию процесса направленной кристаллизации стекла при его термической обработке [54]. Из рис. 7 видно, что по мере увеличения содержания Al_2O_3 в стекле ТКЛР закристаллизованных стекол в интервале 20-300°C уменьшаются практически линейно и ход их изменений одинаков.

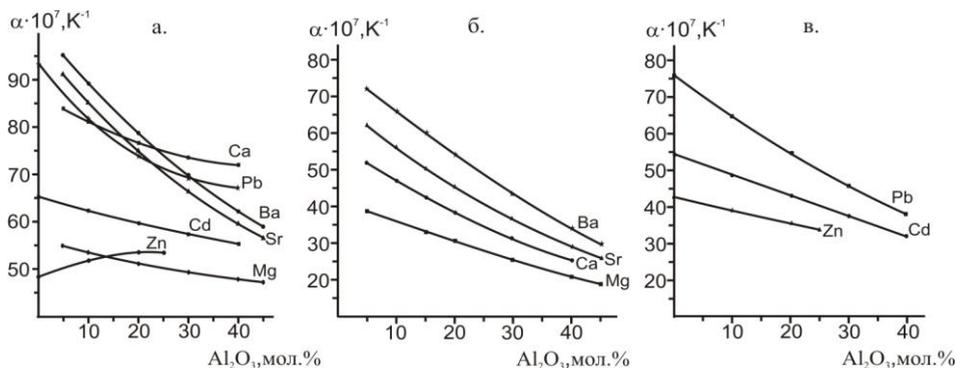


Рис. 7. Зависимости ТКЛР исходных (а) и закристаллизованных стекол (б, в) систем $MeV_2O_4-Al_2O_3-MgF_2(LiF)$ (Me-Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb) от состава.

Стеклокристаллические материалы (ситаллы) являются гетерогенными материалами и их ТКЛР складывается из термического расширения составляющих фаз (кристаллы, остаточная стеклофаза). Выявлено, что продуктами кристаллизации стекол являются бораты: $Mg_2B_2O_5$, MgB_4O_7 , $\alpha-CaB_2O_4$, $Ca_2B_2O_5$, SrB_4O_7 , BaB_4O_7 , BaB_4O_7 , $\alpha-Zn_5B_4O_{11}$, $Cd_2B_2O_5$, CdB_4O_7 , $\alpha-Pb_2B_2O_5$, $\alpha-Pb(BO_2)_2$ и алюмобораты: соединение $MgAlBO_4$ выделяется одновременно с бинарными боратами при содержании Al_2O_3 более 25 мол.%, $\beta-CaAl_2B_2O_7$ наряду с $\alpha-CaB_2O_4$ и $Ca_2B_2O_5$ образуется при введении Al_2O_3 более 30 мол.%. Выделение $SrAl_2B_2O_7$ и $BaAl_2B_2O_7$ фиксируется при содержании Al_2O_3 более 35 и 40 мол.%, соответственно, в цинковоалюмоборатной системе при высоком содержании LiF, помимо $ZnAl_2B_2O_7$, выделяется фторалюмоборат состава $Li_2Zn[Al_2B_6O_{13}F]_2$. Пространственная структура алюмоборатов строится из цепочек, в которых $[AlO_4]$ группы соединены между собой вершинами и каждый — с изолированным $[BO_3]$ -треугольником. В структуре ситалла цепочки образуют колонны, соединяемые между собой атомами щелочноземельных элементов. Значительная асимметрия строения кристаллической решетки $MeAl_2B_2O_7$ обуславливает низкие значения термического расширения ситаллов в широком интервале температур. Управляя процессами кристаллизации щелочноземельных алюмоборатных стекол (стехиометрического и нестехиометрического составов) на стадии образования определенных кристаллических фаз и температур-

но-временными параметрами термообработки, были получены стеклокристаллические материалы с ТКЛР $(7,0 \div 48,0) \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Синтезированные ситаллы обладают наиболее низкими значениями диэлектрических характеристик ($\varepsilon = 5 \div 7$ и $\text{tg } \delta = 9 \div 15 \cdot 10^{-4}$), а исходные стекла имеют более низкую температуру варки ($1400 \div 1450^\circ\text{C}$) из всех известных ситаллов с низкими значениями ТКЛР [4,69].

К настоящему времени установлено, что введение в стекла оксидов и фторидов щелочных металлов снижает их электросопротивление, а при введении одновременно нескольких оксидов щелочных металлов наблюдается полищелочной эффект, заключающийся в повышении сопротивления стекла. Катионная проводимость при длительном действии постоянного электрического поля вызывает опасность протекания электролиза, особенно при повышенных температурах. Сведения о природе носителей заряда в бесщелочных стеклах не столь определены — в одних стеклах носителями считают электроны, в других — ионы двухвалентных металлов. Из-за сильного кулоновского взаимодействия двух и более зарядных катионов с отрицательным зарядом сетки стекла их подвижность оказывается на несколько порядков ниже подвижности однозарядных катионов [70]. Эта особенность определяет существование высокоомных оксидных стекол, обладающих запрещенной зоной, достаточно широкой для того, чтобы термическая активация носителей была практически исключена.

Существование анионной проводимости в стеклах установлено сравнительно недавно [13], и в оксидных стеклах, содержащих анионы (фтор, хлор и т.д.), часто тип проводимости рассматривается как смешанный. Альтернативой предположению о возможности участия ионов Me^{2+} в электропереносе в бесщелочных стеклах является заключение о примесном характере проводимости в них, осуществляемой ионами H^+ и OH^- , образующимися при диссоциации структурно-связанной воды [71,72]. В литературе приводятся также результаты исследований, в которых имел место переход от протонной проводимости к проводимости, обусловленной как протонами, так и ионами фтора, причем доля последних в электропереносе возрастает с возрастанием концентрации фтора в стекле [73]. В последние десятилетия интенсивно изучаются транспортные процессы и высокопроводящие материалы, особенно анионопроводящие, среди которых особое место занимают стекла, нашли применение в качестве твердых электролитов в химических источниках тока, ионоселективных электродов, электрохимических индикаторных устройствах и т.п. [74].

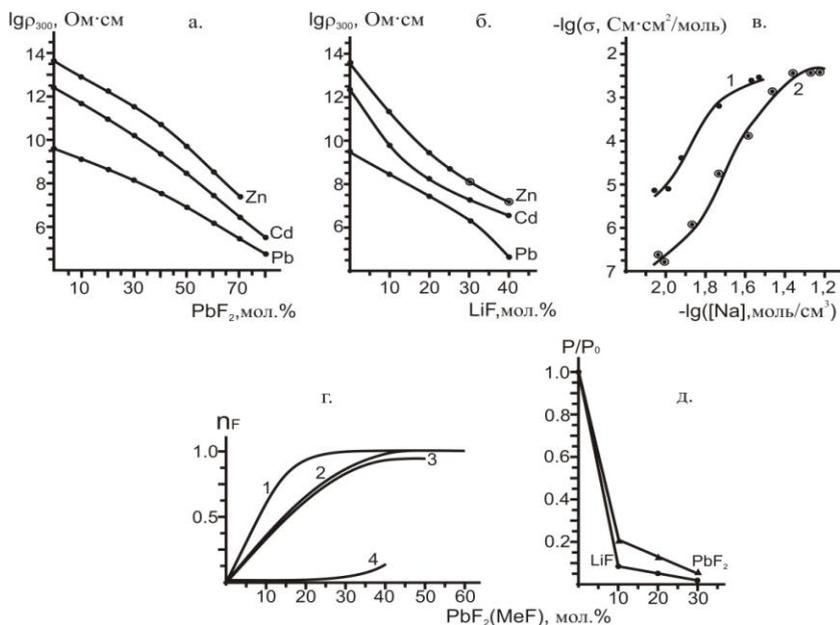


Рис. 8. Зависимости $\lg\rho_{300}$ от состава стекол систем: а – $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-PbF}_2(\text{Me-Zn,Cd,Pb})$; б – $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-LiF}(\text{Me-Zn,Cd,Pb})$; в – $\text{V}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ (1), $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (2); в – изменение относительного содержания воды в стеклах: P_0, P – интегральные интенсивности полос поглощения с максимумом 2900 см^{-1} , г – число переноса ионов фтора в стеклах систем: 1) $2\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ [75], 2) $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$, 3) $\text{V}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ [76], 4) $\text{PbO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3\text{-LiF}$; д – изменение относительного содержания воды в стеклах: P_0, P – интегральные интенсивности полос поглощения с максимумом 2900 см^{-1} .

Характер концентрационной зависимости электрического сопротивления (рис. 8,а,б,в) и числа переноса ионов фтора свидетельствуют о том, что уже первые добавки фторида приводят к деполимеризации структуры стекла, и при содержании $35 \div 40\text{ мол.}\%$ PbF_2 достигается униполярная проводимость по фтору (рис. 8г). В работе [77] установлено, что проводимость в галоидсодержащих щелочноборатных стеклах обусловлена миграцией ионов лития и натрия. Степень закрепления носителя заряда зависит от природы галогена, но проводимость остается униполярной. В аналогичных боратных и силикатных стеклах при содержании $\sim 20\text{ мол.}\%$ PbF_2 обнаружена униполярная проводимость по фтору [78]. Во второй области составов стекол при высоком содержании фторида ($40\text{ мол.}\%$ и более) ионы фтора более активно принимают участие в построении структурных единиц типа $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_{4-6}]\text{Me}^{2+}$, где ионы фтора являются "мостиковыми". Степень диссоциации этих единиц ниже, чем в $[\text{VO}_{3/2}\text{O}]\text{Me}^{2+}\text{F}^-$, однако высокие концентрации оксифторных группировок двухвалентных катионов и высокая диффузионная подвижность анионов фтора по позициям $\text{Me}(\text{F})$ приводят к заметному росту проводимости стекол. Разница электросопротивления стекол с $40\text{ мол.}\%$ вводимого компонента для фторсодержащего и оксидного стекол составляет примерно 0.7-1.2 порядка, а для стекол, содержащих

80 мол.% PbO и PbF₂, эта разница достигает до 2.2 порядка [74,79]. ИК-спектроскопические исследования показали незначительное содержание OH- групп в структуре многофторидных стекол (рис. 8д), следовательно, участие H⁺ и OH⁻ в электропереносе исследованных стекол незначительное, по крайней мере, при высоких концентрациях фтора.

Одной из важнейших задач в области создания новых оптических систем, лишенных хроматических aberrаций и вторичного спектра, является разработка стекол с высоким показателем преломления, особым ходом дисперсии, а также малым и большим коэффициентом относительных частных дисперсий в синей части спектра. Стеклообразный V₂O₅ отличается уменьшенной относительной дисперсией в указанной области, которую он сохраняет и в стеклах сложного состава, а введение в оксидное стекло фторидов, обладающих большим коэффициентом дисперсии, открывает большие возможности для создания стекол с новыми оптическими параметрами [80].

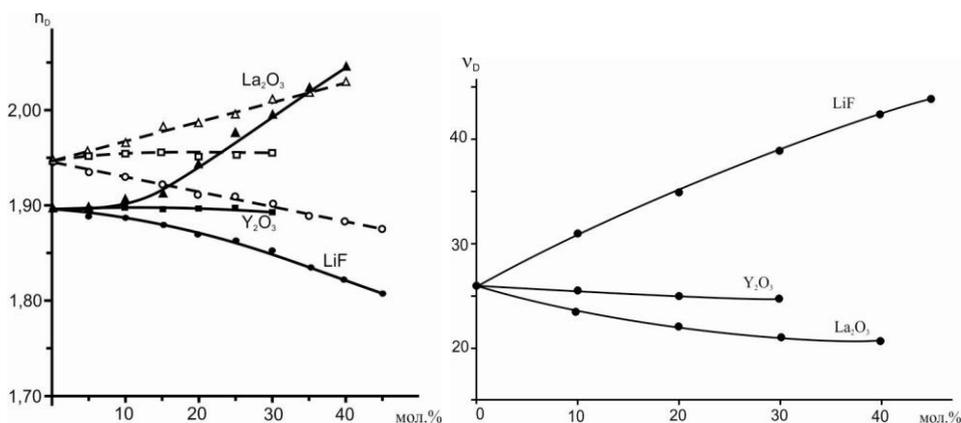


Рис. 9. Зависимость показателя преломления (n_D) и коэффициента дисперсии (v_D) стекол систем PbV₂O₄-Y₂O₃ (La₂O₃) и PbV₂O₄-LiF от состава.

Исследования стекол систем PbV₂O₄-Y₂O₃-LiF и PbV₂O₄-La₂O₃-LiF показали, что показатель преломления изменяется в широких пределах (n_D - 1.78-2.05), при этом они обладают относительно низкими значениями коэффициента дисперсии (v_D - 20-43). По значениям n_D и v_D они относятся к флинтам и тяжелым флинтам, и Y₂O₃-содержащие стекла с тем же показателем преломления отличаются от стекол с La₂O₃ большими значениями коэффициента дисперсии, т.е. они расположены ближе к легким флинтам. При замене PbV₂O₄ на La₂O₃ и Y₂O₃ наблюдается уменьшение v_D , что связано с увеличением средней дисперсии (n_F - n_C). В системе PbV₂O₄-LiF увеличение значений v_D от 26 до 45 связано не только с введением в структуру стекла слабополяризуемого фтора, но и с координационными переходами [B(O,F)₄]→[BO₃], увеличивающих количество [BO₃] групп, имеющих более низкие значения n_D по сравнению с [B(O,F)₄] группами (рис. 9). На зависимостях пред-

ставлены также расчетные величины n_D (пунктирные линии), используя парциальные свойства отдельных компонентов [80]. Значительное различие экспериментальных и расчетных величин свойств стекол еще раз указывает на существование единого стеклообразного пространственного каркаса. В присутствии крупных катионов Pb^{2+} вполне реально вхождение $[Li(O,F)_4]$ групп в пространственную структуру стекла, что, по-видимому, является результатом односторонней деформации относительно сильного катиона лития, образующей направленную связь, способную в целом сохранять непрерывность трехмерного каркаса стекла. Сказанное подтверждается увеличением областей стеклообразования трехкомпонентных систем, примыкающих к бинарной системе PbV_2O_4-LiF в области высоких концентраций фторида [81,82].

В оптической системе для исключения вторичного спектра необходимо выбирать стекла с близкими значениями относительных частных дисперсий (γ) при большой разнице коэффициентов дисперсии. Как видно из приведенных кривых, значения n_D и v_D в зависимости от состава стекла имеют разные функциональные зависимости, что способствует выбору компонентов для получения стекол с требуемыми значениями n_D , v_D и относительной частной дисперсией $-\gamma_{g-F}$ (область от g - 435.8 до F - 486.13 нм). На рис.10а приведены зависимости γ_{g-F} стекол от состава, из которых видно, что замена PbV_2O_4 на Y_2O_3 , La_2O_3 и LiF приводит к снижению значений γ_{g-F} , и наиболее низкими значениями дисперсий отличаются фторсодержащие стекла. Однако повышение содержания LiF в составе стекол для разработки флинтосов с низкими значениями γ_{g-F} увеличивает их склонность к кристаллизации и опалесценции.

Для получения флинтосов с устойчивыми оптическими постоянными и высокими значениями γ_{g-F} следует V_2O_5 частично заменить на PbO (1% \sim оксида увеличивает $n_D \sim 0.002$) при относительно высоком содержании La_2O_3 и Y_2O_3 . На рис. 10б приведена диаграмма, связывающая значения γ_{g-F} и v_D исследованных (затемненная область) и известных стекол и соединений, показано расположение разработанных стекол на диаграмме. В области исследованных оксифторидных стекол расположены стекла марок ЛФ, ОФ и ТФ, отличающиеся высокими значениями n_D и относительно низкими значениями v_D . Следует особо отметить положение V_2O_5 и боратных групп на диаграмме $\gamma_{g-F} - v_D$: при практически одинаковом значении γ_{g-F} разница значений v_D $[VO_3]$ и $[VO_4]$ групп значительная. Следовательно, образование оксифторидных боратных групп, характер их пространственного расположения и способ связывания координационных полиэдров играют существенную роль в формировании оптических характеристик стекол.

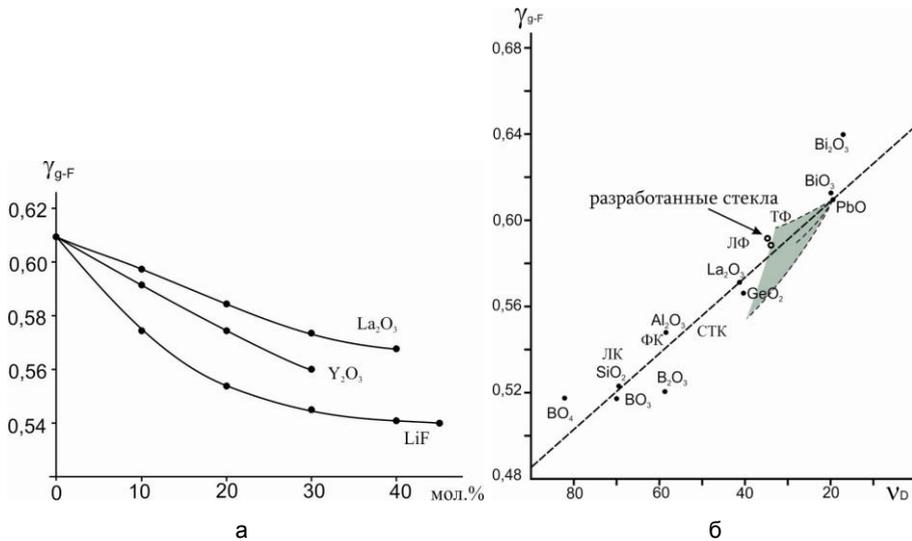


Рис. 10. а. – Зависимость относительной частной дисперсии (γ_{g-F}) стекол систем $\text{PbV}_2\text{O}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (La_2O_3) и $\text{PbV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ от состава; б. – диаграмма “относительная частная дисперсия (γ_{g-F}) – коэффициент дисперсии (ν_D)”: ЛК – легкий крон; ФК – флинткрон; СТК – сверхтяжелый крон; ЛФ - легкий флинт; ТФ – тяжелый флинт.

Из диаграммы также можно сделать вывод, что при разных значениях коэффициентов дисперсий стекол значения их относительных частных дисперсий не могут быть одинаковыми. Таким образом, для исправления вторичного спектра оптической системы необходимо разработать стекла с различными оптическими постоянными, высокими значениями ν_D и близкими значениями относительной частной дисперсии.

В заключение следует отметить следующее. Введение фтора в оксидные стеклообразующие боратные и алюмоборатные системы позволяет синтезировать оксифторидные стекла с новой структурой и особенностями ионно-ковалентных связей, отличающихся от таковых в чисто оксидных стеклах. Расширение возможностей образования различных оксифторидных групп способствует образованию полимерно-сетчатых расплавов с высокой вязкостью и возрастанию их стеклообразующей способности. Роль $[\text{Me}(\text{O},\text{F})_{4-6}]$ групп заключается в образовании мостиков между отдельными ковалентными фрагментами $[\text{BO}_3]$, $[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]$ и $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$, обеспечивая связность стеклообразного каркаса. Вхождение иона фтора, отличающегося низкой поляризуемостью и образующего в структуре стекла концевые и мостиковые связи, разные структурные состояния сеткообразующих боратных и алюминатных групп способствуют получению легкоплавких стекол с широким интервалом изменения физико-химических свойств стекол и ситаллов на их основе. Все вышесказанное необходимо учитывать при выборе стеклообразующей системы для синтеза стекол с определенной структурой и

физико-химическими параметрами, а также дополнительных компонентов, введение которых в исходную систему будет способствовать улучшению технических параметров стекол.

ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՕՔՍԻՖՏՈՐԻԴԱՅԻՆ ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐ

Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Աշխատանքում ներկայացված են հետազոտություններ, որոնք վերաբերվում են բորատային և ալյումաբորատային ապակիների կառուցվածքին և հատկություններին, ֆտոր-իոնի ներմուծման մեխանիզմին՝ ապակեպոլացնող օքսիդի կատիոնի կոորդինացիոն տիրույթ և կատիոն մոդիֆիկատորների օքսիֆտորիդային խմբերի առաջացմանը: Դիտարկված է ապակու տարածական կառուցվածքում կոորդինացիոն պոլիէդրերի տեղաբաշխումը և դրանց ազդեցությունը նոր դասի ապակիների հատկությունների վրա: Ցույց է տրված, որ ապակու տարածական կառուցվածքում կառուցվածքային խմբերի տարբերակումը պայմանավորված է դրանցում տարբեր բնույթի քիմիական կապերի ազդեցությամբ, որոնք ամուր են և ապահովում են ամորֆ կառուցվածքի կայունությունը հալույթի սառեցման դեպքում: Բացահայտված են ապակիների հատկությունների փոփոխության որոշ օրինաչափություններ կախված տարրերի կոորդինացիոն վիճակից:

Մշակվել են նոր օքսիֆտորիդային բորատային և ալյումաբորատային ապակիներ և ապակեբյուրեղային նյութեր, որոնք օժտված են բարձր օպտիկական, էլեկտրական և ջերմաֆիզիկական հատկություններով:

INORGANIC OXYFLUORIDE BORATE GLASSES

N. B. KNYAZYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA

10, Argutyun Str., Lane 2, Yerevan, 0051, Armenia

Fax: (37410)231275, E-mail: knigo51@mail.ru

E-mail: ionx@sci.am

The researches presented refer to the structure and properties of oxyfluoride borate and alumina-borate glasses, the mechanism of inclusion of the fluoride ion into the coordination range of glass formation oxide cation and the formation of oxyfluorine groups of cations modifiers. The distribution of coordination polyhedra in the spatial structure of glass and its influence on the properties of glasses of a new class has been considered. The differentiation of structural groups in the spatial structure of glass was shown to be due to the action of the various chemical bonds in it, which are strong enough and provide the stability of amorphous structure when the melt is cool. Some patterns of changes of properties of glasses depending on the coordination state of elements have been revealed.

New oxyfluoride borate and alumina-borate glasses and glass-crystals, which possess high optical, electrical and thermophysical properties have been developed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970, 312 с.
- [2] Итаока М., Yamazaki T. // Repor Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 1972, v. 24, №3, p. 267.
- [3] Райт А., Сиклер Р., Гримли Д. // Физика и химия стекла, 1996, т. 22, №4, с. 364.
- [4] Князян Н.Б., Оганесян Р.М., Костанян К.А. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №4, с. 648.
- [5] Uhlmann D.R. // J. Amer. Ceram. Soc., 1983, v. 66, №2, p. 95.
- [6] Брей Ф.Дж., Харрис И.А., Бухольц Ф., Гайсбергер А.Е. Исследование структуры стекла методом ядерного магнитного резонанса / В кн. Стеклообразное состояние, 1983, с. 55.
- [7] Дембовский С.А., Четкина Е.А. Стеклообразование. М., Наука, 1990, 279 с.
- [8] Полищук С.А., Игнатьева Л.Н., Марченко Ю.В., Бузник В.М. // Физика и химия стекла, 2011, т.37, №1, с. 3.
- [9] Kiczenski T.J., Du Lin-Shu, Stebbins J.F. // J. Non-Crystalline Solids, 2004, v.337, p.142.
- [10] Stebbins J.F., Zeng Q. //J. Non-Crystal. Solids, 2000, v. 262, p. 1.
- [11] Киприанов А.А., Панкратова Н.М. // Физика и химия стекла, 2014, т. 40, №2, с. 169.
- [12] Anselm I., Frischat G.H. // J. Non-Crystalline Solids, 2001, v. 213-214, p. 375.
- [13] Cheng K., Wan J., Liang K. // Mater. Lett., 2001, v. 47, p. 1.
- [14] Rabinovich E.M. // Phys. Chem. Glasses, 1983, v. 24, №2, p. 52.
- [15] McMillan P.W. Glass-ceramic. London: Academic Press, 1979, 285 p.
- [16] Juma Q.A., Parker J.M. Nucleation and crystallization in glass // Amer.Ceram. Soc., 1982, p. 218.
- [17] Спиридонов А.С., Иельмина В.В. // Стекло и керамика, 1957, №9, с. 4.
- [18] Fleming J.W., Wood D.L. // Appl. Opt., 1983, v.22, p. 3102.
- [19] Lucas J., Smektala F., Adam J.L. // J. Fluor. Chem., 2002, v. 114, №2, p. 113.
- [20] Kim J.-H., Seo S.-H., Yun S.-H., Chang H.-Y. // Appl. Phys. Lett., 1996, v. 68, p. 1507.
- [21] Smith Ch. M., Moore L.A. // J. Fluor. Chem., 2003, v.122, №1, p. 81.
- [22] Халилев В.Д. Фторфосфатные стекла / В кн. Свойства и разработка новых оптических стекол, Л., 1977, с. 62.
- [23] Урусовская Л.Н., Смирнова Е.В. // Физика и химия стекла, 1995, т.21, №2, с. 162.
- [24] Гурова Н.Н., Вопилов В.А., Бузник В.Н., Урусовская Л.Н. // Физика и химия стекла, 1993, т.19, №6, с. 871.
- [25] Юмашев Н.Н., Пронкин А.А. // Физика и химия стекла, 1995, т. 21, №3, с. 279.
- [26] А.С. 268619 СССР, Б.И., 1970, 14.
- [27] Патент 2423459 Франция
- [28] Патент 2717916 ФРГ
- [29] Арутюнян Н.М., Оганесян Р.М., Халилев В.Д. // Физика и химия стекла, 1986, т. 12, №5, с. 579.
- [30] Margaryan A., Pilavin M. Germanat glasses: Structure, spektroskopy and properties. London, 1993, 84 p.
- [31] Григорьян С.А., Князян Н.Б., Халилев В.А. // Арм. хим. ж., 1988, № 6, с. 326.
- [32] Ковешникова И.Д., Петровская М.Л., Еремина Г.П. // Химия и технология стекла и ситаллов / Сб. науч. трудов ГНИИС, М., 1983, с. 97.
- [33] Вопилов В.А., Изосимова М.Г., Бузник В.М., Богданов В.Л. // Физика и химия стекла, 1986, т.12, № 2, с.238.

- [34] *Dumbaygh Wellian H.* // Emerg. opt. mater. San Diego. Calif., 1981, p. 80.
- [35] А.С. №1150895 СССР, Б.И., 1984, 12.
- [36] *Вопилов В.А., Вопилов Е.А., Бузник В.М., Богданов В.Л., Халилев В.Д.* Исследование кислородных фторсодержащих стекол методом ЯМР. Красноярск, 1984, 38 с.
- [37] *Князян Н.Б.* // Вестник ГИУА, 2012, вып.15, №4, с. 23.
- [38] *Jager Chr., Haubereiser V.* // Phys. chem. glasses, 1985, v. 26, №5, p. 152.
- [39] *Жуковец Ж.Т.* // Физика и химия стекла, 1975, т.1, №3, с. 285.
- [40] *Vanerjee B.K.* // Indian Assosi for the cultivation of science. Proc. Inst. Sci. India, 1959, A2, №3, p.155.
- [41] *Levin E.M., Block S.J.* // J. Amer. Ceram. Soc., 1957, v. 40, №3, p. 95.
- [42] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л., Наука, Спр. 1979, т. II, ч. 2, 486 с.
- [43] *Осинов А.А., Еремяцев В.Е., Мазур А.С., Толстой П.М., Осипова Л.М.* // Физика и химия стекла, 2016, т. 42, №3, с. 323.
- [44] *Poch W.* //Glastechn. Ber., 1967, v.40, p. 261.
- [45] *Матевосян А.Б.* // Хим. ж. Армении, 2016, т.69, №4, с. 446.
- [46] *Muller-Warmath W., Poch W., Sieleff G.* // Glastechn. Ber., 1970, v. 43, p. 5.
- [47] *Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2001, т.54, №1-2, с.36.
- [48] *Итаока М., Yamazaki T.* // Repor Inst. Industr. Sci., Univ. Tokyo, 1972, v. 24, №3, p.267.
- [49] *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современное представление о строении стекол и их свойства. Л., Наука, 1988, 198 с.
- [50] *Griscom D.L.* Borate glasses structure, Washington, 1986, 149 p.
- [51] *Чеховский В.Г.* // Физика и химия стекла, 1985, т. 11, №1, с. 24.
- [52] *Kostanyan K.A., Khalilev V.D., Oganesyanyan R.M., Knyazyan N.B., Toroyan V.P., Tarlakov H.P.* // J. Non-Crystal. Solids., 1980, v. 38, №39, p.153.
- [53] *Князян Н.Б., Костанян К.А., Мурадян С.Г., Гаспарян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 2004, №1-2, с.76.
- [54] *Столяр С.В., Анфимова И.Н.* // Физика и химия стекла, 2011, т. 37, №3, с. 393.
- [55] *Konijnendijk W.L., Stevels J.M.* // J. Non-Crystal. Solids, 1975, v. 18, №3, p.153.
- [56] *Чеховский В.Г., Колобкова Е.И., Кейш Ю.Я., Фокин Ф.И.* // Физика и химия стекла, 1992, т. 8, №2, с.146.
- [57] *Жмырева И.А., Карпов С.В., Князян Н.Б., Колобков В.П., Халилев В.Д.* // Физика и химия стекла, 1980, т. 6, №5, с.593.
- [58] *Pisarska J., Lisiecki R., Ryba-Romanowski W.* // J. Non-Cryst. Solids, 2011, v. 356, p.1228.
- [59] *Вопилов В.А., Бузник В.М., Мацулев* // Физика и химия стекла, 1985, т. 11-12, с.162.
- [60] *Гурова Н.Н.* Автореф. дисс. "Экспериментальные исследования и разработка методики анализа ионопроводящих стекол методом ЯМР", канд. физ.-мат. наук, Красноярск, 1990, 23с.
- [61] *Bray P.J., Feller S.A., Jellison G.E., Yun Y.H* // J. Non. Cryst. Solids, 1980, v.38-39, №4, p.93.
- [62] *Bray P.J.* // J. Non-Cryst. Solids, 1987, v.95-96, p. 46.
- [63] *Jellison G.E., Panec L.W., Bray P.J., Rouse G.B.* //Chem. Phys., 1974, v.66, №2, p.802.
- [64] *Clarida W.J., Berryman J.R., Affatigato M., Feller S.A.* // Phys. Chem. Glasses, 2003, v. 44, №3, p.215.

- [65] *Вопилов В.А., Вопилов Е.А., Гурова Н.Н.* / Мат. Всесоюзн. конф. «Применение ЯМР в народном хозяйстве». Казань, 1988, ч. 2, с.153.
- [66] *Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Тепловое расширение стекла. Л., Наука, 1989, 216 с.
- [67] *Джавукян С.Г.* // ЖПХ, 1986, т.59, №6, с.1333.
- [68] *Лисиненков А.А.* // Физика и химия стекла, 1986, т.12, №2, с.579.
- [69] *Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2011, т.64, №2, с.211.
- [70] *Судзуки К., Худзимори Х., Хасимото К.* Аморфные металлы, М., 1987, 328 с.
- [71] *Теке М., Chadwick A.V.* // Materials Science Forum, 1997, v. 239-241, p. 421.
- [72] *Соколов И.А., Мурин И.В., Мельникова Н.А., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 2002, т. 28, №5, с. 424.
- [73] *Schubert D.M., Smith R.A., Visi M.Z.* // Glass Technol., 2004, v. 45, №2, p. 63.
- [74] *Пронкин А.А., Нараев В.Н., Мурин И.В., Соколов И.А.* // Физика и химия стекла, 2009, т. 26, №3, с. 385.
- [75] *Mustarelli P., Infante Garcia M.P.* // Phys.Chem. Glasses, 2003, v.44, №2, p. 159.
- [76] *Dyre J.C.* // Phys. Rev. B., 1993, v.48, №17, p.1211.
- [77] *Соколов И.А., Нараев В.Н., Носакин А.Н., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 2000, т.26, №6, с. 848.
- [78] *Пронкин А.А., Нараев В.Н., Цой Тонг Бин, Елисеев С.Ю.* // Физика и химия стекла, 1992, т. 18, №4, с. 52.
- [79] *Соколов И.А., Мурин И.В., Мельникова Н.А., Пронкин А.А.* // Физика и химия стекла, 2002, т. 28, №5, с. 433.
- [80] *Князян Н.Б.* // Физика и химия стекла, 1985, т.11, №1, с.64.
- [81] *Кочарян Г.Л., Арутюнян Н.М., Тороян В.П., Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №1, с.41.
- [82] *Кочарян Г.Л., Арутюнян Н.М., Тороян В.П., Князян Н.Б.* // Вестник ГИУА, 2014, вып.17, №1, с.16.

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.294.314.07

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ (S)-β-(4-(β-ФЕНЭТИЛ)-3-БУТИЛ-5- ТИОКСО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)-α-АЛАНИНА

А. М. СИМОНЯН

Ереванский государственный университет
Институт фармации
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
Факс: (374-60)710410 E-mail: hayagr1.simonyan@ysu.am
Научно-производственный центр "Армбиотехнология"
НАН Республики Армения
Армения, Ереван, 0056, ул. Гюрджяна, 14

Поступило 5 X 2017

Осуществлен эффективный асимметрический синтез (S)-β-(4-(β-фенэтил)-3-бутил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина путем нуклеофильного присоединения 4-фенэтил-3-тио-5-бутил-1,2,4-триазола к электрофильной С=С связи дегидроаланина в Ni^{II}-комплексе его основания Шиффа с хиральным вспомогательным реагентом (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (BPB) или его модифицированным аналогом (S)-2-N-[N'-(2-хлорбензил)пролил]аминобензофеноном (2-CBPB). После разложения смеси диастереомерных комплексов продуктов нуклеофильного присоединения была выделена целевая гетероциклически замещенная оптически активная небелковая аминокислота с высокой энантиомерной чистотой (ee>98%).

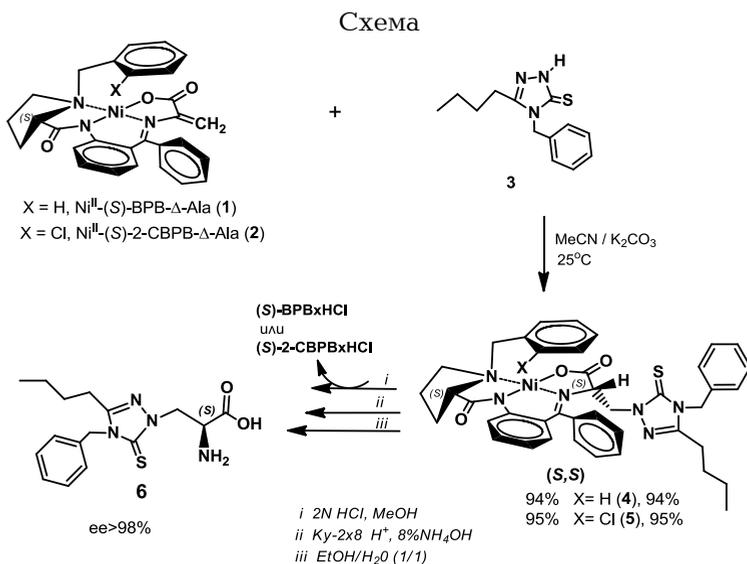
Табл. 1, библиографических ссылок 13.

Оптически активные α-аминокислоты, содержащие неприродные заместители в боковом радикале, являются важными компонентами многих фармакологически активных препаратов и успешно применяются в медицине и фармацевтической промышленности [1-3]. Среди таких соединений особый интерес представляют гетероциклически замещенные аналоги α-аминокислот [4,5]. Ранее нами сообщалось об асимметрическом синтезе ряда β-гетероциклически замещенных производных α-

аминокислот (аланина, цистеина) путем присоединения соответствующих нуклеофилов к хиральному Ni^{II}-комплексу основания Шиффа дегидроаланина и хирального вспомогательного реагента (*S*)-*N*-(бензилпролил)аминобензофенона (ВРВ) [6-9].

Недавно были получены модифицированные аналоги хирального вспомогательного реагента ВРВ путем внедрения в фенильную группу *N*-бензилпролинового остатка различных электронодонорных и электроноакцепторных заместителей (Cl, Br, F, CH₃, NO₂ и др). Испытание комплексов на основе этих модифицированных хиральных вспомогательных реагентов в реакциях асимметрического синтеза α-аминокислот показало относительно высокую степень асимметрической индукции как в реакциях C-алкилирования аминокислотных, так и присоединения нуклеофилов к C=C связи дегидроаминокислотных остатков комплексов [10-12]. Следует отметить, что наилучшие результаты были зафиксированы в случае использования комплексов на основе модифицированного вспомогательного реагента, содержащего атом хлора в положении 2 фенильной группы *N*-бензилпролинового остатка (2-СВРВ).

В настоящей работе сообщается об асимметрическом синтезе новой гетероциклически замещенной α-аминокислоты — (*S*)-β-(4-(β-фенэтил)-3-бутил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина. В качестве исходного аминокислотного синтона с активной электрофильной C=C связью были использованы комплексы иона Ni^{II} основания Шиффа дегидроаланина с хиральными вспомогательными реагентами (*S*)-ВРВ и (*S*)-2-СВРВ [Ni^{II}-(*S*)-ВРВ-Δ-Ala (**1**) и Ni^{II}-(*S*)-2-СВРВ-Δ-Ala (**2**)]. В качестве гетероциклического нуклеофила был использован 4-фенэтил-3-тио-5-бутил-1,2,4-триазол (**3**), синтезированный на кафедре органической химии ЕГУ (схема).



Реакция нуклеофильного присоединения исследовалась в различных условиях (основание, среда, температура), однако, как и в случае присоединения к комплексу **1** других нуклеофилов, наилучшие результаты как по выходу, так и по стереоселективности были зафиксированы в среде CH_3CN в присутствии K_2CO_3 при комнатной температуре.

За ходом реакции нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ. Основные диастереоизомеры продуктов присоединения (**4,5**) с меньшим значением R_f на SiO_2 были выделены с помощью пластиночной хроматографии [SiO_2 , 30×40 см, CHCl_3 - CH_3COCH_3 (3:1)] и охарактеризованы физико-химическими методами анализа (см. эксп. часть).

Абсолютная конфигурация α -углеродного атома аминокислотного остатка комплексов **4** и **5** определялась по знаку оптического вращения при длине волны 589 нм, как это было сделано ранее для комплексов аналогичной структуры [9-12]. Положительное значение угла оптического вращения основных диастереоизомеров комплексов **4** и **5** свидетельствовало об (*S*)-абсолютной конфигурации α -углеродного атома их аминокислотного остатка [(*S,S*)-диастереомеры].

Соотношение (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереоизомеров комплексов **4** и **5** было определено методом хирального ГЖХ. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты присоединения замещенного триазола **3 к хиральным комплексам дегидроаланина в среде $\text{CH}_3\text{CN}/\text{K}_2\text{CO}_3$ при 25°C .**

№ п/п	Исходный комплекс дегидроаланина	Продолжительность реакции, мин	Продукт присоединения		
			комплекс	(<i>S,S</i>)/(<i>S,R</i>), %*	Выход, %**
1	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{-}(S)\text{-BPPV-}\Delta\text{-Ala}$ (1)	120	4	93.76 / 6.24	67
2	$\text{Ni}^{\text{II}}\text{-}(S)\text{-2-CBPPV-}\Delta\text{-Ala}$ (2)	150	5	95.64/4.36	65

* – соотношение (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереомеров комплексов **4** и **5** определено на основании данных хирального ВЭЖХ анализа аминокислоты, выделенной из кислотного гидролизата диастереомерной смеси комплексов **4** и **5** (до хроматографирования); ** – общий химический выход диастереомерных комплексов на стадии нуклеофильного присоединения.

Как видно из данных таблицы, присоединение гетероциклического нуклеофила **3** к $\text{C}=\text{C}$ связи фрагмента дегидроаланина сравнительно замедляется в случае использования модифицированного комплекса **2**, однако при этом наблюдается увеличение стереоселективности асимметрической реакции. Подобное наблюдалось также в случае присоеди-

нения других нуклеофилов 1,2,4-триазольного ряда к модифицированному комплексу **2**, что, по-видимому, является следствием стерических факторов [13].

Кислотный гидролиз аминокислоты **6** из диастереомерных смесей комплексов **4** и **5** и ее ионообменная очистка проводились по стандартной методике [10-12]. Получен новый оптически активный гетероциклически замещенный производный (*S*)-аланина с общим химическим выходом 40% и энантиомерной чистотой (*ee*) >98%. При этом исходные хиральные вспомогательные реагенты (*S*)-BPB и (*S*)-2-СВРВ количественно регенерируются в виде гидрохлорида (90-95%) с полным сохранением исходной оптической активности, что позволяет их использовать многократно в реакциях асимметрического синтеза аминокислот.

Таким образом, в настоящей работе с использованием ранее разработанной методологии осуществлен асимметрический синтез новой энантиомерно обогащенной гетероциклически замещенной небелковой аминокислоты – (*S*)-β-(4-(β-фенэтил)-3-бутил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина (**6**) (*ee* > 98%).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на приборе Varian "Mercury – 300". Оптическое вращение определяли на поляриметре "Perkin Elmer-341", температуру плавления измеряли на приборе "Melting point Stuart SMP30".

Энантиомерную чистоту аминокислот определяли методом ВЭЖХ анализа на приборе "Waters separations module 2690" с применением хиральной фазы типа "Diaspher-110-Chirasel-E-PA 6.0 мкм 4.0×250 мм".

Исходные комплексы дегидроаланина **1,2** были синтезированы согласно ранее разработанной методике [6,12].

Общая методика присоединения нуклеофила 3 к комплексам 1,2. В 15 мл CH₃CN растворяли 5.1 г (0.01 моля) комплекса **1** (или 5.4 г комплекса **2**), добавляли 2.8 г (0.02 моля) K₂CO₃ и 3.7 г (0.015 моля) нуклеофила **3**. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре до исчезновения следов исходного комплекса **1** (или **2**) согласно ТСХ.

За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO₂, CHCl₃-CH₃COCH₃ (3:1)]. После завершения реакции смесь фильтровали, осадок промывали ацетонитрилом, фильтрат упаривали досуха (под вакуумом). Небольшую часть реакционной смеси (~1 мл) подвергали хроматографированию [SiO₂, 20×30 см, CHCl₃-CH₃COCH₃ (3:1)], основные (*S,S*)-диастереоизомеры комплексов **4** и **5** были выделены и исследованы физико-химическими методами.

Комплекс (*S,S*)-4. Выход 67%. Т.пл. 126-128°C. Найдено, %: С 65.48; Н 5.61; N 11.00. C₄₂H₄₄N₆NiO₃S. Вычислено, %: С 65.36; Н 5.70; N 10.89.

$[\alpha]_D^{20} = +1130.0^0$ ($c = 0.05$, MeOH). Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., Гц) 0.79 (3H, т, $J=7.2$, CH_3); 1.17 (2H, м, CH_2CH_3); 1.33 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.93 (2H, м, $\alpha\text{-CH}_2$, Bu); 2.7 (1H, м, $\delta\text{-H}_a$ Pro); 2.7 (1H, м, $\gamma\text{-H}_a$ Pro); 2.52 (1H, м, $\beta\text{-H}_a$ Pro); 2.81 (1H, м, $\beta\text{-H}_b$ Pro); 3.04 (2H, м, NCH_2CH_2 Ph); 3.46 (1H, дд, $^3J=10.7$, $^3J=6.0$, $\alpha\text{-H}$ Pro); 3.55 (1H, д, $^2J=12.7$, NCH_2 Ph); 3.60 (1H, д, $\delta\text{-H}_b$ Pro); 3.75 (1H, м, $\gamma\text{-H}_b$ Pro); 3.99 (1H, дт, $^2J=13.6$, $^3J=7.1$, NCH_2CH_2); 4.12 (1H, дт, $^2J=13.6$, $^3J=7.1$, NCH_2CH_2); 4.39 (1H, д, $^2J=12.7$, NCH_2CH_2); 4.42 (1H, дд, $^3J=7.7$, $^3J=6.2$, NCH_2CH); 4.59 (1H, дд, $^2J=13.4$, $^3J=6.2$, NCH_2CH); 5.06 (1H, дд, $^2J=13.4$, $^3J=7.7$, NCH_2CH); 6.60 (1H, м, H-3, C_6H_4); 6.63 (1H, м, H-4, C_6H_4); 6.99 (1H, д, $^3J=7.6$, H-2, C_6H_5); 7.09-7.15 (3H, м, H-arom.); 7.16-7.41 (8H, м, H-arom.); 7.45-7.56 (2H, м, H-arom.); 8.05 (2H, м, H-2.6, Ph); 8.15 (1H, дд, $^3J=8.7$, $^4J=1.0$, H-6, C_6H_4):

Комплекс (S,S)-5. Выход 65%. Т.пл. 215-217°C. Найдено, %: С 62.52; Н 5.39; N 10.39. $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{NiO}_3\text{SCl}$. Вычислено, %: С 62.59; Н 5.34; N 10.43. $[\alpha]_D^{20} = +1848.0^0$ ($c=0.25$, MeOH). Спектры ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., Гц): 0.81 (3H, т, $^3J=7.2$, CH_3); 1.13-1.25 (2H, м, CH_2CH_3); 1.30-1.40 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.92 и 1.98 (1H и 1H, дт, $^2J=16.3$, $^3J=7.2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.02-2.13 (1H, м, $\delta\text{-H}_a$ Pro); 2.16-2.27 (1H, м, $\gamma\text{-H}_a$ Pro); 2.56-2.71 (1H, м, $\beta\text{-H}_a$ Pro); 2.97-3.09 (1H, м, $\beta\text{-H}_b$ Pro); 3.05 (2H, br. т, $^3J=7.1$, CH_2 Ph); 3.52 (1H, дд, $^3J=10.6$, $^3J=6.6$, $\alpha\text{-H}$ Pro); 3.51-3.57 (1H, м, $\delta\text{-H}_b$ Pro); 3.68-3.85 (1H, м, $\gamma\text{-H}_b$ Pro); 3.85 (1H, д, $^2J=12.9$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 4.02 и 4.13 (1H и 1H, дт, $^2J=13.7$, $^3J=7.1$, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$); 4.43 (1H, дд, $^3J=7.5$, $^3J=6.1$, NCHCH_2N); 4.45 (1H, д, $^2J=12.9$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}$); 4.61 (1H, дд, $^2J=13.5$, $^3J=6.1$, NCH_2CHN); 4.99 (1H, дд, $^2J=13.5$, $^3J=7.5$, NCH_2CHN); 6.62-6.69 (2H, м, H-3,4, C_6H_4); 7.01 (1H, br. д, $^3J=7.7$, H-2, C_6H_5); 7.11-7.43 (1H, м, Ar); 7.47-7.58 (2H, м, Ar); 8.10 (1H, br. д, $^3J=8.6$, H-6, C_6H_4); 8.25 (1H, дд, $^3J=7.9$, $^4J=1.6$, H-3, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$): Спектры ЯМР ^{13}C (CDCl_3) 13.8 (CH_3); 22.2 (CH_2CH_3); 24.0 ($\gamma\text{-C}$, Pro); 24.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 27.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 30.9 ($\beta\text{-C}$, Pro); 34.0 (CH_2 Ph); 46.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$); 51.3 (NCH_2CHN); 57.6 ($\delta\text{-C}$, Pro); 59.8 ($\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 68.0 (NCHCH_2N); 71.1 ($\alpha\text{-C}$, Pro); 120.6 (C-4, C_6H_4); 123.9 (C-6, C_6H_4); 126.8, 127.0 (CH); 127.2 (CH); 128.9 (2 CH); 129.2 (CH); 129.2, 129.2 (2CH); 129.9 (CH); 130.4 (CH); 130.5 (CH); 131.4, 132.5 (C-5, C_6H_4); 133.7 (C-3, C_6H_4); 134.3 (C-3, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$); 135.9, 137.9, 143.0, 151.2, 168.0, 172.0, 176.0, 179.4:

Разложение комплексов 4 и 5 и выделение целевой аминокислоты 6. Сухой остаток смеси диастереоизомерных комплексов (после фильтрации и упаривания реакционной смеси) растворяли в 50 мл CH_3OH и медленно добавляли к 50 мл 2N раствору HCl , нагретому до 50°C. После исчезновения характерной для этих комплексов красной окраски (примерно через 15 мин) гидролизат концентрировали под вакуумом, добавляли 50 мл воды и отфильтровывали исходный (S)-BPB (или (S)-2-SBPB) в виде гидрохлоридов. Затем фильтрат пропускали через колонку со

смолой Ку-2×8 в H⁺-форме, аминокислоту элюировали 8% водным раствором NH₄OH. Аммиачный элюат концентрировали под вакуумом, целевую аминокислоту **6** кристаллизовывали из водно-спиртового раствора (1:1).

Аминокислота 6. Т.пл. 222-224°C. Найдено, %: С 52.39; Н 6.38; N 15.31. C₁₆H₂₄N₄O₂S₂. Вычислено, %: 52.17; Н 6.52; N 15.21. $[\alpha]_D^{20} = -14.0^0$ (c=0.5, 6N HCl), ee>98%.

Спектр ЯМР ¹H (DMSO/CF₃COOD, δ, м.д., Гц): 0.85 (3H, т, ³J = 7.3, CH₃); 1.28 (2H, м, CH₂-CH₃); 1.50 (2H, м, CH₂-CH₂CH₃); 2.31(2H, м, CH₂); 3.00 (2H, т, J=7.4, CH₂CH₂CH₂CH₃); 3.74 (1H, ΔΔ, N-CH); 3.74 (ΔΔ, 1H, J₁=10.4, J₂=3.6, NCH); 4.12 (2H, м, CH₂); 4.21 (1H, ΔΔ, J₁=14.4, J₂=10.4, CH₂CH); 4.61 (ΔΔ, 1H, J₁=14.4, J₂=3.6, CH₂CH); 7.20-7.35 (м, 5H, Ph).

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта №16 АА-07.

(S)-β-[4-(β-ՖԵՆԷԹԻԼ)-3-ԲՈՒՏԻԼ-5-ԹԻՕԿՍՈՒ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈՒԼ-1-ԻԼ]-α-ԱԼԱՆԻՆԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶ

Ն. Մ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Իրականացվել է (S)-2-N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինաբենզոֆենոն քիրալային օժանդակ ռեագենտի և նրա մոդիֆիկացված նմանակի (S)-2-N-[N'-(2-բլորբենզիլ)-պրոլիլ]ամինաբենզոֆենոնի հետ դեհիդրոալանինի առաջացրած Շիֆի հիմքերի նիկելային կոմպլեքսների C=C կապին 4-ֆենէթիլ-3-թիո-5-բուտիլ-1,2,4-տրիազոլի սսիմետրիկ միացման ռեակցիան: Արդյունքում սինթեզվել է (S)-α-ալանինի գրականության մեջ չնկարագրված նոր հետերոցիկլիկ տեղակալված նմանակ (S)-β-[4-(β-ֆենէթիլ)-3-բուտիլ-5-թիոկսո-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ]-α-ալանին 98%-ից բարձր էնանթիոմերային մաքրությամբ: Ցույց է տրվել, որ դեհիդրոալանինի մոդիֆիկացված կոմպլեքսի կիրառման դեպքում նկատվում է սինթեզի ստերեոսելեկտիվության համեմատական աճ:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF (S)-β-[4-(β-PHENETHYL)-3-BUTYL-5-THIOXO-1,2,4-TRIAZOL-1-YL]-α-ALANINE

H. M. SIMONYAN

Yerevan State University
Institute of Pharmacy

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

Fax: (374-60)710410; E-mail: hayarpisimonyan@ysu.am

The efficient asymmetric synthesis of (S)-β-[4-(β-phenethyl)-3-butyl-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-α-alanine through the nucleophilic addition of 4-phenethyl-3-thio-5-butyl-1,2,4-triazole to the electrophilic C=C bond of dehydroalanine in Ni^{II} complex of Schiff's base with chiral auxiliary (S)-2-N-(N'-benzylprolyl)aminobenzophenone or its chiral analog (S)-2-N-(N'-2-chlorobenzylprolyl)aminobenzophenone was carried out. As a result the target heterocyclic substituted analog of alanine not described in literature

has been synthesised with high optical purity ($ee > 98\%$). The comparative growth of the synthesis stereoselectivity in case of using modified complex of dehydroalanine was observed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чипенс Г.И., Славинская В.А., Силе Д.Е., Крейле Д.Л., Корчагова Э.Х., Страутиня А.К. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1985, т. 3, с. 259.
- [2] Reinhold D.F., Sletzinger M. / Pat. USA № 3344023; С.А. 1968, v. 68, 96127z.
- [3] Abellan T., Chinchilla R., Galindo N., Guillena G., Najera-Sansano J.M. // Eur. J. Org. Chem., 2000, p. 2689.
- [4] Paronikyan E.G., Sirakanyan S.N., Noravyan A.S., Paronikyan R.G. Dzhangatspanyan I.A. // Pharm. Chem. J., 2001, v. 35, p. 8.
- [5] Aroki K., Nakayama K. // Agr. Biol. Chem., 1971, v.35, №13, p. 2081.
- [6] Belokon' Yu.N., Saghyan A.S., Djangaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M. // Tetrahedron, 1988, v. 44, №17, p. 5507.
- [7] Saghyan A.S., Geolchanyan A.V., Djangaryan S.M., Vardapetyan S.M., Tararov V.I., Kuz'mina N.A., Ikonnikov N.S., Belokon' Yu.N., Nort M. // Rss. Chem. Buii. Intern. Edition, 2000, v. 49, №8, p. 1460.
- [8] Saghyan A.S., Geolchanyan A.V., Petrosyan S.G., Chochikyan T.V., Haroutyunyan V.S, Avetisyan A.A., Belokon' Yu.N., Fisher K. //Tetrahedron: Asymmetry, 2004, v.15, p.705.
- [9] Saghyan A.S., Geolchanyan A.V., Manasyan L.L., Mkrtychyan G.M., Martirosyan N.R., Dadayan S.A., Khochikyan T.V., Harutyunyan V.S., Avetisyan A.A., Tararov V.I., Maleev V.I., Belokon Yu.N. // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2004, v.3, №4, p.932.
- [10] Saghyan A.S., Manasyan L.L., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Petrosyan A.A., Maleev V.I., Khrustalev V.N. // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2006, v. 55, №3, p. 442.
- [11] Saghyan A.S., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Hovhannisyan A.M., Ghochikyan T.V., Haroutyunyan V.S., Avetisyan A.A., Mirzoyan K.S., Maleev V.I., Khrustalev V.N. // Tetrahedron: Asymmetry, 2006, v. 17, p. 2743.
- [12] Saghyan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Djangaryan S.M., Andreasyan S.A., Maleev V.I., Khrustalev V.N. // Tetrahedron: Asymmetry, 2006, v. 17, p. 455.
- [13] Saghyan A.S., Simonyan H.M., Petrosyan S.G., Mkrtychyan A.F., Khachatryan L.V., Geolchanyan A.V., Samvelyan M.A., Ghochikyan T.V., Kelzhanova N., Saginayev A.T., Langer P. // Z. Naturforsch, 2014, v. 69b, p. 451.

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НОВЫХ ЭНАНТИОМЕРНО
ОБОГАЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ (S)- β -ФЕНИЛ- α -АЛАНИНА

С. А. ДАДАЯН, А. С. ДАДАЯН, Л. А. СТЕПАНЯН,
А. С. ПОГОСЯН и А. О. ЦАТУРЯН

Научно-производственный центр «Армбиотехнология»
НАН Республики Армения
Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14
Факс: (374-10) 654183 E-mail: slavik_dadayan@yahoo.com

Поступило 4 VIII 2017

С-алкилированием Ni^{II} -комплекса основания Шиффа глицина и хирального вспомогательного реагента (S)-2-N-[N'-(2-фторбензил)пропил]аминобензофенона *p*-изобутил- и *p*-*t*-бутилбензилбромидами осуществлён асимметрический синтез новых производных (S)- β -фенил- α -аланина, содержащих *изо*-бутильный и *трет*-бутильный заместители в *p*-положении бензильного остатка – (S)-2-амино-3-(*p*-изобутилфенил)пропионовой ($ee > 97\%$, $t = 55-60$ мин) и (S)-2-амино-3-(*p*-*t*-бутилфенил)пропионовой кислот ($ee > 97\%$, $t = 63-65$ мин)

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 13.

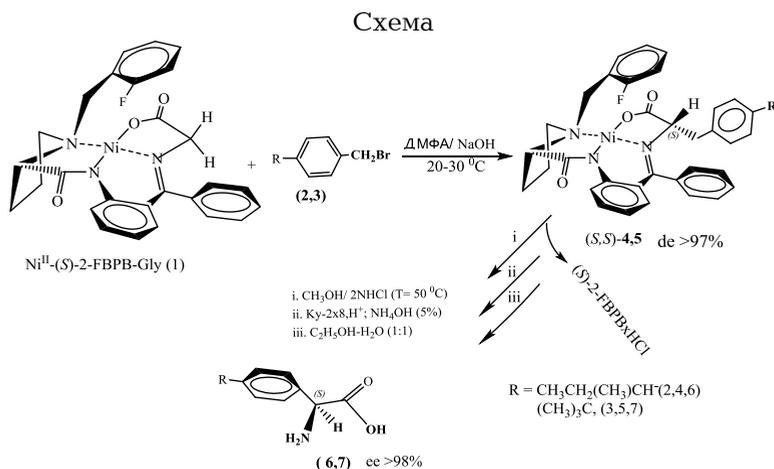
За последние десятилетия в мировой фармацевтической промышленности все чаще внедряются энантиомерно чистые небелковые аминокислоты. Исследования в этой области в основном направлены на установление достоверных лечебных эффектов отдельных энантиомеров аминокислот и разработки новых, с наименьшими побочными свойствами, лекарственных препаратов [1-3]. По данным Всемирной организации здравоохранения, последние могут стать важным ресурсом для продвижения хироселективных препаратов в медицинской терапии [2]. Установлено, что β -замещенные производные пропионовой кислоты проявляют сильное жаропонижающее, обезболивающее и противовоспалительное свойства [3]. В частности, широко применяемые в лечебной практике обезболивающие и жаропонижающие препараты дексальгин и ибупрофен в качестве фармакологически активного агликона содержат энантиомерно чистые производные α -метилзамещенных пропионовых кислот. Эти препараты более интенсивно и сравнительно быст-

рее снижают жар и боль, позволяют избежать нежелательных метаболических процессов, менее токсичны, чем препараты на основе их рацемических агликонов (например, кетонал) [3,4].

Недавно нами сообщалось о синтезе ряда новых энантимерно обогащенных ($ee > 95\%$) производных α -аминопропионовой кислоты, содержащих в β -положении различные замещенные фенильные радикалы [5,6].

Настоящее исследование посвящено асимметрическому синтезу энантимерно обогащенных производных ($ee > 97\%$) α -аминопропионовой кислоты, содержащих *изо*-бутильный и *трет*-бутильный заместители в *p*-положении бензильного остатка. В качестве исходного предшественника для *S*-алкилирования выбран Ni^{II} -комплекс основания Шиффа глицина с хиральным вспомогательным реагентом (*S*)-2-*N*-[*N'*-(2-фторбензил)пролил]аминобензофеноном (2-FBPB) (**1**), синтезированный по ранее разработанной методике [7].

Алкилирование комплекса **1** проводили в среде ДМФА в присутствии свежемельченного NaOH в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве алкилирующего агента использованы *p*-изобутилфенилбромметан и *p*-*трет*-бутилфенилбромметан (**2,3**), синтезированные согласно методике [8]. Контроль за ходом реакции проводили методом ТСХ [SiO_2 , $CHCl_3:CH_3COCH_3$ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1** (через 55-60 мин) и установлению термодинамического равновесия между (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереомерами продуктов алкилирования (**4,5**) с подавляющим преимуществом (*S,S*)-диастереомеров. В результате реакции получены энантимерно обогащенные производные α -аминопропионовой кислоты (**6,7**), содержащие *изо*-бутильный и *трет*-бутильный заместители в *p*-положении бензильного остатка (схема).



Основные (*S,S*)-диастереомеры продуктов алкилирования **4,5** выделены методом препаративной ТСХ [SiO_2 , 20×30 см, $CHCl_3:CH_3COCH_3$ (3:1)] и охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Аб-

солютная конфигурация α -углеродного атома аминокислотного остатка комплексов основных диастереомеров **4,5** с меньшим значением Rf определена по знаку оптического вращения при длине волны 589 нм, как это было сделано для аналогично построенных комплексов других аминокислот [9-12]. Положительное значение оптического вращения мажорных диастереоизомеров комплексов **4,5** свидетельствует об их (*S,S*)-абсолютной конфигурации. Диастереомерный избыток (*de*) основной фракции продуктов алкилирования был определен методом ЯМР ^1H по соотношению интегралов сигналов метиленовых протонов *N*-бензильной группы остатка 2-FBPB (*de*~97%) в области 3.96-4.50 p.p.m и 3.57-4.39 p.p.m. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты алкилирования Ni^{II} -(*S*)-2-FBPB-Gly комплекса в ДМФА в присутствии NaOH при комнатной температуре *p*-изобутил- и *p*-*t*-бутилбензилбромидами

Алкилирующий агент, <i>R</i>	Время, мин	Алкилированный комплекс			Аминокислота		
		—	(<i>S,S</i>)/(<i>S,R</i>), %	Выход, % ^{***}	—	<i>ee</i> , % ^{**}	Выход, %
$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-(2)$	55-60	4	98.7/1.3	72	6	>98	67.3
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-(3)$	63-65	5	98.8/1.2	75	7	>98	71.6

* *de*-определен методом ЯМР ^1H алкилированных комплексов **4** и **5** (до кристаллизации); ** (*ee*) — определен методом хирального ВЭЖХ аминокислот, полученных после разложения смеси диастереомерных комплексов **4** и **5** и ионообменной деминерализации аминокислоты; *** Химический выход на стадии алкилирования.

Целевые (*S*)-2-амино-3-(*p*-изобутилфенил)- и (*S*)-2-амино-3-(*p*-*t*-бутилфенил)пропионовые кислоты (**6,7**) выделены из диастереомерных смесей продуктов алкилирования **4,5** по стандартной методике [9] и закристаллизованы из смеси $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/1). Структура и абсолютная конфигурация синтезированных аминокислот **6,7** установлены спектральными методами анализа, энантиомерная чистота определена данными хирального ВЭЖХ анализа (>98%) (рис. 1 и 2).

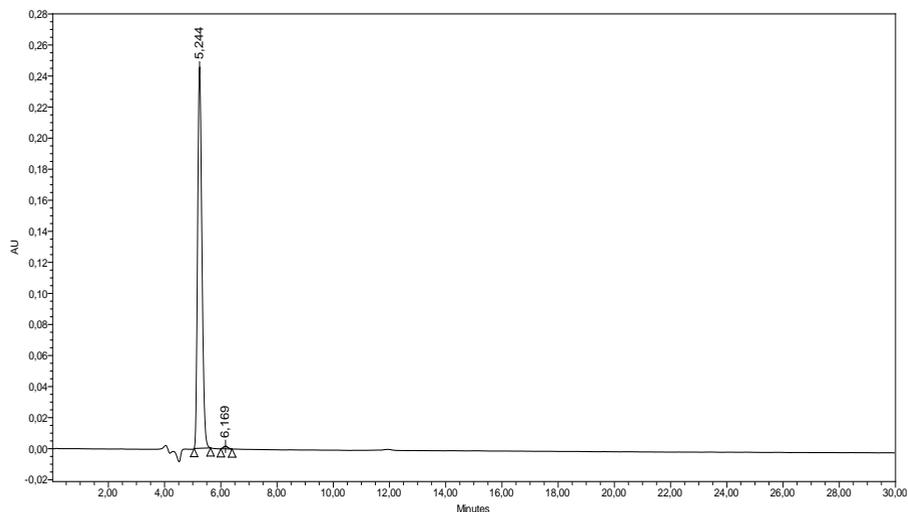


Рис. 1. Аминокислота 6.

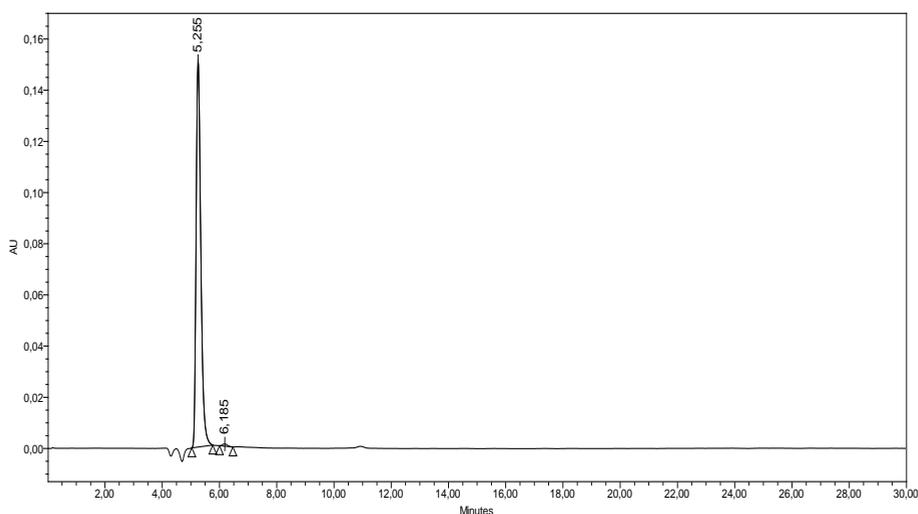


Рис. 2. Аминокислота 7.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировались на приборе фирмы Varian "Mercury 300 VX". Оптическое вращение измеряли на поляриметре "Perkin-Elmer 341". В работе использовались аминокислоты и другие реагенты фирмы "Aldrich" и "Реахим". Энантиомерную чистоту аминокислот определяли методом ВЭЖХ анализа с применением хиральной фазы типа "Diaspher-110-Chirasel-E-PA 6.0 мкм, 4.0×250 мм" [13]. Элементный анализ проводили на элементном CNS-O анализаторе "Euro EA3000".

Исходный комплекс $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-FBPB-Gly}$ (**1**) синтезирован по методике [7].

Общая методика алкилирования комплекса 1. К 14.94 г (0.03 моля) комплекса **1** в 30 мл ДМФА при комнатной температуре и перемешивании добавляли 1.8 г (0.045 моля) NaOH и 10.22 г (0.045 моля) *p*-изобутилбензилбромида или 10.22 г (0.045 моля) *p*-*t*-бутилбензилбромида. За ходом реакций следили методом ТСХ [SiO₂, CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1** и установлению термодинамического равновесия между диастереоизомерами комплексов **4** и **5**. После завершения реакций смеси нейтрализовывали AcOH, разбавляли водой (60 мл) и продукты алкилирования **4,5** экстрагировали хлороформом (3×50 мл). Хлороформные экстракты концентрировали под вакуумом. Небольшая часть основных (*S,S*)-диастереомерных комплексов **4,5** выделена из смесей методом препаративной хроматографии [SiO₂, 3×30 см, CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1)], а их структуры установлены спектральными методами анализа.

Комплекс 4. Выход 72%, т. пл. 118-120°C. $[\alpha]_{20}^D = + 1613, 33^0$ (с = 0.15, CH₃OH). Найдено, %: С 69.05; Н 5.81; N 6.37. C₃₈H₃₈N₃O₃NiF. Вычислено, %: С 68.90; Н 5.78; N 6.34. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., Гц): 0.82 (3H, т, J = 7.4, CH₃); 1.15 (3H, д, J = 6.9, CH₃); 1.52 (2H, кв, J = 7.4, CH₂CH₃); 2.05-2.21 (2H, м, γ, δ-CH₂ Prol.); 2.48 (1H, м, β-CH₂ Prol.); 2.40-2.53 (1H, м, CHCH₃); 2.67 (1H, м, β-CH₂ Prol.); 2.74 (1H, дд, J = 14.3, J = 8.4, CH(a)); 3.11 (1H, дд, J = 14.3, J = 8.3, CH(b)); 3.36 (1H, м, γ-CH₂ Prol.); 3.45 (1H, дд, α-CH Prol, ³J = 10.4, ³J = 5.4); 3.67 (1H, д, CH₂CO, ²J = 20.2); 3.70 (1H, м, δ-CH₂ Prol.); 3.75 (1H, д, CH₂CO, ²J = 20.2); 3.91 (1H, дд, J = 8.4, J = 4.3, CH); 3.96 (1H, д, CH₂-Aryl, ²J = 13.0); 4.50 (1H, д, CH₂-Aryl, ²J = 13.0); 6.72 (1H, ддд, 4-CH, C₆H₄, ³J = 8.3, ³J = 7.2, ⁴J = 1.1); 6.81 (1H, дд, 3-CH, C₆H₄, ³J = 8.3, ⁴J = 1.4); 7.01 (1H, м, Ar), 7.09-7.37 (9H, м, Ar); 7.49-7.57 (3H, м, Ar); 8.34 (1H, д, 6-CH, C₆H₄, ³J = 8.6); 8.37 (1H, ддд, 6-CH, C₆H₄-F, ³J = ⁴J_{H,F} = 7.4 Hz, ⁴J = 1.5):

Комплекс 5. Выход 75%, т. пл. 123-125°C. $[\alpha]_{20}^D = + 2046,00^0$ (с = 0.15, CH₃OH). Найдено, %: С 69.08; Н 5.83; N 6.39. C₃₈H₃₈N₃O₃NiF. Вычислено, %: С 68.90; Н 5.78; N 6.34. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., Гц): 1.28 (9H, с, 3.CH₃); 2.06 (1H, м, γ-CH₂ Prol.); 2.13 (1H, ддд, δ-CH₂ Prol, ²J = 10.8, ³J = 10.8, ³J = 6.0); 2.42 (1H, д, β-CH₂ Prol.); 2.55 (1H, м, β-CH₂ Prol.); 3.07 (1H, д д, J = 14.4, J = 6.2, CH₂); 3.13 (1H, д д, J = 14.4, J = 6.2, CH₂); 3.32 (1H, м, δ-CH₂ Prol.); 3.40 (1H, дд, α-CH Prol, ³J = 10.7, ³J = 5.5); 3.57 (1H, д, CH₂-Aryl, ²J = 12.6); 3.65 (1H, д, CH₂CO, ²J = 20.1); 3.72 (1H, м, γ-CH₂ Prol.); 3.72 (1H, д, CH₂CO, ²J = 20.1); 4.06 (1H, т, J = 6.2, CH); 4.39 (1H, д, CH₂-Aryl, ²J = 12.6); 6.67 (1H, ддд, 4-CH, C₆H₄, ³J = 8.2, ³J = 6.9, ⁴J = 1.2); 6.76 (1H, дд, 3-CH, C₆H₄, ³J = 8.2, ⁴J = 1.9); 6.96 (2H, м, Ar), 7.10 (1H, шир.д, Ar, J = 7.1); 7.18 (1H, ддд, Ar, J₁ = 8.8, J₂ = 6.8, J₃ = 1.9); 7.11-7.117 (2H, м, C₆H₄); 7.25-7.30 (2H, м, C₆H₄); 7.37 (1H, ддд, Ar, J₁ = 8.4, J₂ = 7.4, J₃ = 5.8); 7.45-7.56 (3H, м, Ar); 8.00 (1H, ддд,

Ar, $J_1 = 9.4$, $J_2 = 2.5$, $J_3 = 1.5$); 8.33 (1H, d, 6-CH, C₆H₄, $^3J = 8.7$, $^4J = 1.1$):

Разложение комплексов и выделение целевых аминокислот 6 и 7. Разложение диастереомерных смесей комплексов 4 и 5 и выделение целевых (S)-2-амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовой кислоты (6) и (S)-2-амино-3-(p-t-бутилфенил)пропионовой кислоты (7) проводили по стандартной методике [9]. Энантиомерная чистота полученных аминокислот 6 и 7, по данным хирального ВЭЖХ анализа, превышает 98%.

(S)-2-Амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовая кислота (6). Выход 67.3% (3.21 г, 0.0145 моль), т.пл. 245-247°C. $[\alpha]_{20}^D = -8.89^\circ$ (c = 0.45, C₂H₅OH/H₂O = 1:1). Найдено, %: C 70.50; H 8.63; N 6.28. C₁₃H₁₉NO₂. Вычислено, %: C 70.56; H 8.65; N 6.33. Спектр ЯМР ¹H (DMSO/CCl₄, + TFAA, δ, м.д., Гц): 0.80 (3H, т, J = 7.4, CH₃); 1.19 (3H, д, J = 6.9, CH₃); 1.56 (2H, кв, J = 7.4, CH₂CH₃); 2.50-2.59 (1H, м, CHCH₃); 2.78 (1H, dd, J = 14.3, J = 8.4, CH(a)); 3.11 (1H, dd, J = 14.3, J = 8.3, CH(b)); 3.95 (1H, dd, J = 8.4, J = 4.3, CH); 7.05-7.10 (2H, м, C₆H₄) и 7.15-7.20 (2H, м, C₆H₄).

(S)-2-Амино-3-(p-t-бутилфенил)пропионовая кислота (7). Выход 71.6% (3.54 г, 0.016 моль), т.пл. 250-252°C. $[\alpha]_{20}^D = -13.30^\circ$ (c = 0.45, C₂H₅OH/H₂O = 1:1). Найдено, %: C 70.52; H 8.68; N 6.35. C₁₃H₁₉NO₂. Вычислено, %: C 70.56; H 8.65; N 6.33. Спектр ЯМР ¹H (DMSO/CCl₄, + TFAA, δ, м.д., Гц): 1.29 (9H, с, 3.CH₃); 3.07 (1H, д, J = 14.4, J = 6.2, CH₂); 3.11 (1H, д, J = 14.4, J = 6.2, CH₂); 4.04 (1H, т, J = 6.2, CH); 7.14-7.19 (2H, м, C₆H₄) и 7.27-7.32 (2H, м, C₆H₄); 8.38 (2H, шир, NH₂).

(S)-β-ФЕНИЛ-α-АМИНО-β-ИСОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ

У. А. ГЕГЕЗЯН, А. С. ГЕГЕЗЯН, Л. А. СТЕФАНЯН,
А. С. ГЕГЕЗЯН И А. О. ДУРАНИАН

Исследованы комплексы (S)-2-N-[N'-(2-фторфенил)пропионил]аминных диастереомерных комплексов с ионами Ni²⁺ и их разложение с выделением (S)-2-амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовой кислоты (6) и (S)-2-амино-3-(p-t-бутилфенил)пропионовой кислоты (7). Установлено, что комплексы образуются в результате взаимодействия (S)-2-амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовой кислоты с ионами Ni²⁺ в присутствии 2-фторфенилпропионил-амина. Комплексы разлагаются в присутствии NaOH с выделением (S)-2-амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовой кислоты (6) и (S)-2-амино-3-(p-t-бутилфенил)пропионовой кислоты (7) с высокой энантиомерной чистотой. Установлено, что комплексы образуются в результате взаимодействия (S)-2-амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовой кислоты с ионами Ni²⁺ в присутствии 2-фторфенилпропионил-амина. Комплексы разлагаются в присутствии NaOH с выделением (S)-2-амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовой кислоты (6) и (S)-2-амино-3-(p-t-бутилфенил)пропионовой кислоты (7) с высокой энантиомерной чистотой.

Установлено, что комплексы образуются в результате взаимодействия (S)-2-амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовой кислоты с ионами Ni²⁺ в присутствии 2-фторфенилпропионил-амина. Комплексы разлагаются в присутствии NaOH с выделением (S)-2-амино-3-(p-изобутилфенил)пропионовой кислоты (6) и (S)-2-амино-3-(p-t-бутилфенил)пропионовой кислоты (7) с высокой энантиомерной чистотой.

Ֆտորբենզիլպրոլիլ]ամինաբենզոֆենոն քիրալային օժանդակ ունեցնալի և գլիցինի Շիֆի հիմքի հետ Ni^{2+} -իոնի առաջացրած հարթ-քառակուսային Ni^{II} -(S)-2-FBPBGly կոմպլեքսի (1) կիրառմամբ մշակվել է (S)-2-ամինո-3-(պ-իզոբուտիլֆենիլ)պրոպիոնաթթվի (6) և (S)-2-ամինո-3-(պ-տերտբուտիլֆենիլ)պրոպիոնաթթվի (7) (*ee* > 98%), առողւթյունը՝ 60-65 ր) ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդ:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF NEW ENANTIOMERICALLY ENRICHED DERIVATIVES OF (S)- β -PHENYL- α -ALANINE

S. A. DADAYAN, A. S. DADAYAN, L. A. STEPANYAN,
A. S. POGHOSYAN and A. O. TSATURYAN

Scientific and Production Center "Armbiotechnology" NAS RA
14, Gyurjyan Str., Yerevan, 0056, Armenia
E-mail: slavik_dadayan@yahoo.com

The asymmetric reaction of C-alkylation of square-planar Ni^{II} complexes of Schiff base of amino acid moiety of glycine with (S)-2-N-[N'-(2-fluorobenzylpropyl)]aminobenzophenone chiral auxiliary by *p*-isobutylphenylbromomethane and *p*-tertbutylphenylbromomethane has been studied. The alkylation reactions were carried out at room temperature, in DMF, in the presence of fine-grained dry NaOH. The alkylation resulted in a mixture of (S,S)- and (S,R)-diastereomeric complexes with high excess of (S,S)-diastereomers containing (S)-amino acid. The ratio of (S,S)- and (S,R)-diastereomers was determined by 1H NMR spectroscopy of the obtained diastereomeric complexes and by HPLC analysis of amino acids isolated from the mixtures of hydrolysates decomposition (*de* > 97%).

Diastereomeric complexes were dissolved in methanol and after decomposition of hydrolysates by 2NHCl, were subjected to ion-exchange absorption-desorption. The target (S)-2-amino-3-(*p*-isobutylphenyl)propionic acid and (S)-2-amino-3-(*p*-tertbutylphenyl)propionic acid were crystallized from aqueous-alcoholic solution and obtained with enantiomeric purity (*ee* > 98%).

As a result, using square-planar Ni^{II} -(S)-2-FBPBGly (1) complexes of Schiff base of glycine with (S)-2-N-[N'-(2-fluorobenzylpropyl)]aminobenzophenone chiral auxiliary, the method for the asymmetric synthesis of (S)-2-amino-3-(*p*-isobutylphenyl)propionic acid (6) and (S)-2-amino-3-(*p*-tertbutylphenyl)propionic acid (7) (*ee* > 98%, duration: 60-65 *min*) has been developed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сагиян А.С. Энантиомерно чистые небелковые аминокислоты. Способы получения. М., Наука, 2010.
- [2] Hutt A.J, Valentova J. // Acta Facult Pharm Univ Comenianae, 2003, v. 50, p. 7.
- [3] SESA study group, India. Safety and efficacy of (S)-amlodipine. // JAMA-India, 2003, v. 2(8), p. 87.
- [4] MICRO-SESA-I. // Indian Med Gazette, 2005, v. 139 (6), p. 243.
- [5] Дадаян С.А. // Хим. ж. Армении, 2013, т. 67, №2, с. 282.
- [6] Dadayan S.A., Grigoryan N.Yu., Dadayan A.S., Poghosyan A.S., Saghyan A.S., Hambardzumyan A.A. // Chem. J. of Armenia, 2015, v. 68, №1, p. 71.

- [7] *Saghiyan A.S., Dadayan S.A., Dadayan A.S., Geolchanyan A.V., Mkrtychyan A.F., Manasyan L.L., Ajvazyan H.R., Khrustalev V.N., Hambardzumyan H.H., Maleev V.I.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2010, v. 21, №24, p. 2956.
- [8] *Bource P.* // *Bull. Soc. Chem. Fr.*, 1896, v.15, p. 945.
- [9] *Belokon' Yu.N., Sagyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // *Tetrahedron*, 1988, v. 44, p. 5507.
- [10] *Soloshonok V.A., Cai C., Hruby V.* // *Tetrahedron Lett.*, 2000, v. 41, p. 9645.
- [11] *Saghiyan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Andreyan S.A., Maleev V.I., Khrustalev V.N.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, v. 17, p. 455.
- [12] *Belokon' Y.N.* // *Janssen Chim. Acta*, 1992, v. 2, p. 4.
- [13] *Nicholson G.J., Frank H., Bayer E.J.* // *High Resolut. Chromat. Commun.*, 1979, v. 28, p. 411.

**СИНТЕЗ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ
2-АРИЛ-5-ОКСОПИРРОЛИДИНА**

**С. П. ГАСПАРЯН, М. В. АЛЕКСАНИЯН, Г. К. АРУТЮНЯН,
Р. В. ПАРОНИКЯН и Г. М. СТЕПАНЯН**

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

Поступило 31 X 2017

Осуществлен синтез N-замещенных 5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбоновых кислот и 5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбонитрилов внутримолекулярной циклизацией в условиях межфазного катализа специально полученных производных фенилглицина. Конденсацией N,N-диметил-4-((4-толилимину)метил)анилина с янтарным ангидридом синтезирована 2-(4-(диметиламино)фенил)-5-оксо-1-(4-толил)пирролидин-3-карбоновая кислота. Согласно результатам биологических исследований, некоторые из синтезированных нами соединений обладают умеренными антибактериальными свойствами.

Библ. ссылок 20.

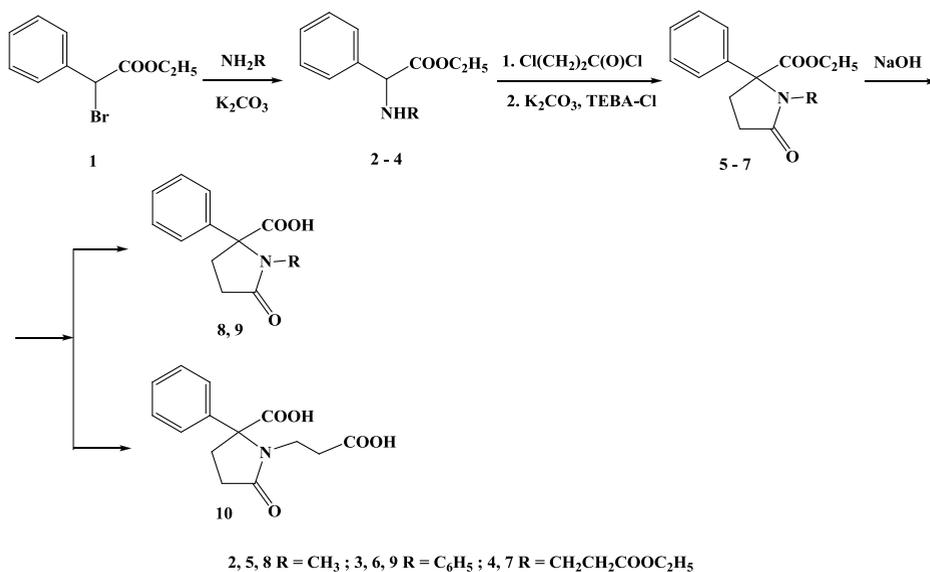
Природные и синтетические моноциклические γ -лактамы обладают широким спектром биологического действия. Согласно литературным данным, в зависимости от характера заместителей пирролидинового кольца они проявляют различную биологическую, в частности, анальгетическую [1,2], аденолитическую [3], противоопухолевую [4,5] и противотуберкулезную активность [6]. Имеются также сообщения, посвященные исследованию *in vitro* ингибирующей активности замещенных пирролидинов по отношению к дипептидилпептидазе IV (DPP-IV) [7,8] и пролилолигопептидазе (POP) [9]. Ряд аналогов последних является анти-ВИЧ-1 агентами [10], а некоторые проявляют ингибирующие свойства по отношению к вирусу гепатита С [11].

В настоящей работе осуществлен синтез производных 5-оксо-2-фенилпирролидина по ранее предложенному нами методу [12], согласно которому, соответствующие производные фенилглицина подвергаются

внутримолекулярной циклизации в условиях межфазного катализа (МФК). Представлены также результаты исследований антибактериальной активности синтезированных нами 5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбоновых кислот и 5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбонитрилов. В литературе опубликовано лишь несколько работ, в которых реакции внутримолекулярной циклизации проводились в присутствии различных оснований, в частности, 10% спиртового раствора едкого кали [13], триэтиламина [14], алкоголята или гидрида натрия [15,16].

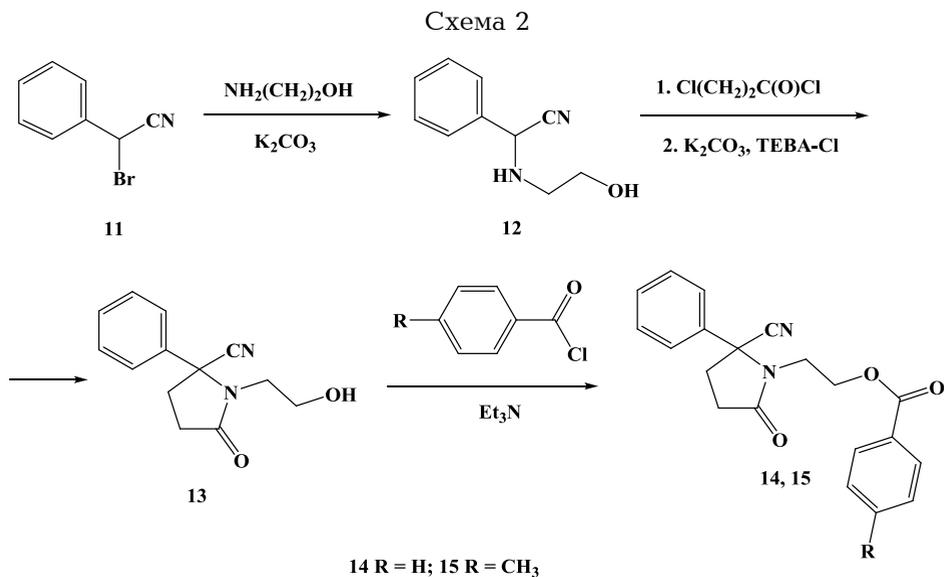
В первую очередь нами было осуществлено взаимодействие этилового эфира α -бромфенилуксусной кислоты с метиламином, анилином и этиловым эфиром β -аланина. Далее полученные соединения **2-4** после ацилирования хлорангидридом 3-хлорпропионовой кислоты подвергнуты внутримолекулярной циклизации в условиях МФК в ацетонитриле в присутствии карбоната калия и межфазного катализатора – хлорида триэтилбензиламмония (ТЕВА-Cl). Полученные с высокими выходами этиловые эфиры N-замещенных 5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбоновых кислот **5-7** подвергнуты далее гидролизу гидроксидом натрия в метаноле, приводящему к соответствующим карбоновым кислотам **8-10** (схема 1).

Схема 1

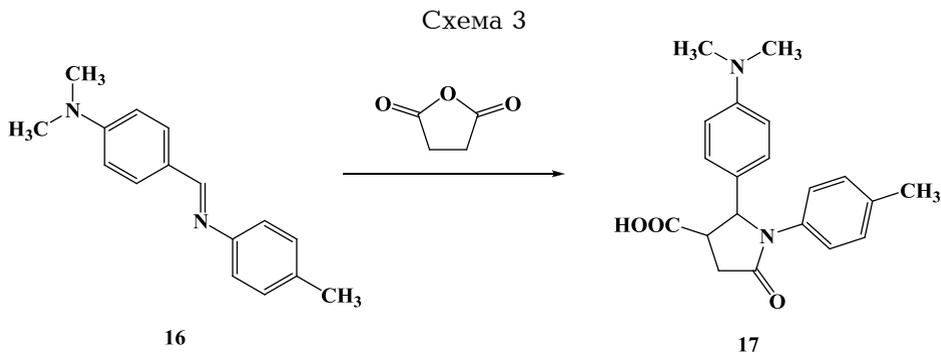


Соединение **6** ранее было синтезировано Катерджи взаимодействием этилового эфира 2-фенил-2-(фениламино)уксусной (**3**) и бромпропионовой кислот в присутствии PCl_3 и последующей внутримолекулярной циклизацией полученного продукта в присутствии 10% спиртового раствора KOH [13].

Аналогичным образом взаимодействием α -бромфенилацетонитрила с 2-аминоэтанолом был синтезирован продукт нуклеофильного замещения **12**. Далее действием хлорангидрида 3-хлорпропионовой кислоты и последующей внутримолекулярной циклизацией межфазным катализатором ТЕВА-С1 был выделен 1-(2-гидроксиэтил)-5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбонитрил (**13**). Ацилирование полученного соединения **13** как бензоил-, так и толуилхлоридами в присутствии триэтиламина привело к 2-(5-оксо-2-фенил-2-цианпирролидин-1-ил)этилбензоату (**14**) и 2-(5-оксо-2-фенил-2-цианпирролидин-1-ил)этил-4-метилбензоату (**15**) по схеме 2.



Другое же производное 2-фенилпролина (2-(4-(диметиламино)фенил)-5-оксо-1-(4-толил)пирролидин-3-карбоновая кислота (**17**)), было получено по методу Костанолы [17], согласно которому, заранее синтезированное из 4-диметиламинобензальдегида и 4-толуидина соединение **16** вовлечено в реакцию с янтарным ангидридом (схема 3).



Антибактериальная активность синтезированных производных 5-оксо-2-фенилпирролидина **8-10,13-15,17** исследована по методу "диффузии

в агаре" [18] при бактериальной нагрузке 20 млн микробных тел на 1 мл среды. В экспериментах использованы музейные штаммы – грамположительные стафилококки (*Staphylococcus aureus* 209p, 1) и грамотрицательные палочки (*Shigella Flexneri* 6858, *Echerichia Coli* 055). Растворы испытуемых соединений и контрольного препарата готовили в ДМСО в разведении 1:20. На чашках Петри с посевами вышеуказанных штаммов наносили растворы соединений в объеме 0.1 мл. Учет результатов проводили по диаметру (d, мм) зоны отсутствия роста микробов на месте нанесения соединений после суточного выращивания тест-культур в термостате при 37°C. В качестве положительного контроля использован лекарственный препарат фуразолидон [19].

Согласно проведенным исследованиям, все изученные вещества обладают антибактериальной активностью. 2-Фенилпирролидин-2-карбоновые кислоты **9** и **10** проявляют умеренную активность, подавляя рост всех использованных штаммов в зоне диаметром 17-18 мм, а 1-(2-гидроксиэтил)-5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбонитрил (**13**) и его ацилированные производные **14,15** обладают слабым антибактериальным действием (d = 10-13 мм), по активности значительно уступая контрольному препарату фуразолидону (d = 24-25 мм).

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты в вазелиновом масле на спектрофотометре "Nicolet Avatar 330 FT-IR", спектры ЯМР ^1H , ^{13}C растворов веществ в ацетон- d_6 , ДМСО- d_6 и ДМСО- d_6/CCl_4 , 1:3 – на приборе Varian "Mercury-300VX" при 303К с частотой 300.078 и 75.46 МГц, соответственно. Химические сдвиги приведены в м.д. относительно внутреннего ТМС для растворов ДМСО- d_6/CCl_4 1/3. Ход реакций и чистоту веществ контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках "Silufol UV-254" в системах элюентов ацетон – гексан, 1:2 (А), ацетон – гексан, 1:1 (Б), ацетон – гексан, 2:1 (В), ацетон – нонан, 2:1 (Г), ацетон – петролейный эфир, 1:1 (Д), ацетон – нонан, 1:1 (Е), проявление – парами йода.

Общая методика получения этиловых эфиров 2-4. К смеси 2.4 г (0.01 моля) этилового эфира 2-бром-2-фенилуксусной кислоты, 2.8 г (0.02 моля) сухого K_2CO_3 в 20 мл хлороформа при 40-45°C добавляют 0.01 моля метиламина, анилина или этилового эфира β -аланина и при той же температуре перемешивание продолжают 2 ч. Реакционную массу фильтруют, фильтрат промывают водой, сушат хлоридом кальция, отгоняют хлороформ.

Этиловый эфир 2-(метиламино)-2-фенилуксусной кислоты (2). Вязкая, некристаллизующаяся жидкость, выход 52%, R_f 0.50 (А). Спектр ЯМР ^1H ,

δ , м.д., Γ ц: 1.20 к (3H, $J = 7.0$, CH_2CH_3); 2.30 с (3H, NCH_3); 2.50 с (1H, NH); 4.10 к (2H, $J = 7.0$, CH_2CH_3); 4.25 с (1H, CH); 7.20-7.40 м (5H, C_6H_5).

Этиловый эфир 2-фенил-2-(фениламино)уксусной кислоты (3), выход 98%, т.пл. 81-82°C, что соответствует литературным данным [20].

Этиловый эфир 3-(2-этокси-2-оксо-1-фенилэтиламино)пропановой кислоты (4). Вязкая жидкость, которая переведена в гидрохлорид, выход 69%, т.пл. 199-200°C (гидрохлорид), R_f 0.42 (A). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Γ ц: 1.23 т (3H, $J = 7.1$, CH_3); 1.24 т (3H, $J = 7.1$, CH_3); 2.80-3.10 м (4H, 2CH_2); 4.08 к (2H, $J = 7.1$, OCH_2); 4.13-4.33 м (2H, OCH_2); 5.17 с (1H, CH); 7.36-7.48 м (3H) и 7.56-7.63 м (2H, C_6H_5); 10.02 ш.с (1H) и 11.21 ш.с (1H, NH и HCl). Найдено, %: C 57.21; H 7.33; N 4.14. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{NO}_4\cdot\text{HCl}$. Вычислено, %: C 57.05; H 7.02; N 4.44.

Общая методика получения этиловых эфиров 2-фенил-5-оксо-пирролидин-2-карбоновых кислот 5-7. К смеси 0.01 моля соответствующего соединения **2-4**, 1.05 г (0.01 моля) триэтиламина в 30 мл ацетона при 0-5°C прикапывают 1.3 г (0.01 моля) хлорангидрида 3-хлорпропионовой кислоты и перемешивают при комнатной температуре 2 ч. Ацетон отгоняют, к остатку прибавляют 100 мл эфира, промывают разбавленным раствором HCl, водой, сушат над Na_2SO_4 . Растворитель удаляют, к остатку добавляют 4.0 г (0.03 моля) сухого K_2CO_3 , 0.12 г (5 ммоль) ТЕВА-Cl в 20 мл ацетонитрила, перемешивают при 40-45°C 4 ч. Реакционную массу фильтруют, фильтрат упаривают, остаток растворяют в хлороформе, промывают водой, сушат хлоридом кальция и отгоняют.

Этиловый эфир 1-метил-5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбоновой кислоты (5). Вязкая, некристаллизующаяся жидкость, выход 85%, R_f 0.47 (B). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Γ ц: 1.35 т (3H, $J = 7.0$, CH_2CH_3); 2.80 с (3H, NCH_3); 2.20-3.00 м (4H, CH_2CH_2); 4.30 к (2H, $J = 7.0$, CH_2CH_3); 7.10-7.50 м (5H, C_6H_5).

Этиловый эфир 1,2-дифенил-5-оксопирролидин-2-карбоновой кислоты (6) получен с выходом 95%, вязкая, некристаллизующаяся жидкость [13].

Этиловый эфир 5-оксо-1-(3-оксопропил-3-этокси)-2-фенилпирролидин-2-карбоновой кислоты (7). Вязкая и некристаллизующаяся жидкость, выход 68%, R_f 0.37 (B). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Γ ц: 1.20 и 1.35 тт (6H, $J = 7.0$, 2CH_3); 2.30-2.90 м (6H, 3- CH_2 , 4- CH_2 и CH_2COO); 3.40-3.60 м (2H, CH_2N); 4.05 и 4.25 кк (4H, $J = 7.0$, $2\times\text{COOCH}_2$); 7.10-7.50 м (5H, C_6H_5).

Общая методика получения 5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбоновых кислот 8-10. Смесь 0.01 моля соответствующего соединения **5** или **6**, 0.4 г (0.01 моля) NaOH в 30 мл метанола кипятят 4 ч (в случае соединения **7** используют 0.8 г (0.02 моля) NaOH в 50 мл метанола). Метанол отгоняют, остаток растворяют в 20 мл воды, раствор промывают эфиром, подкисляют 0.1 N HCl, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из бензола.

1-Метил 5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбоновая кислота (8). Выход 72%, т.пл. 127-128°C, R_f 0.41 (В). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.90 с (3H, CH_3); 2.10-3.20 м (4H, 3- CH_2 , 4- CH_2); 7.40 с (5H, C_6H_5); 11.50 с (1H, COOH). Найдено, %: С 65.90; Н 6.20; N 6.05. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 65.74; Н 5.98; N 6.39.

1,2-Дифенилпирролидин-5-оксо-2-карбоновая кислота (9). Выход 55%, т.пл. 248-250°C, что соответствует литературным данным [15].

1-(2-Карбоксиэтил)-5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбоновая кислота (10). Выход 55%, т.пл. 215-217°C, R_f 0.34 (В). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.19-2.38 м (4H), 2.41-2.52 м (1H), 2.74-2.83 м (1H) и 3.18-3.34 м (2H, $4\times\text{CH}_2$); 7.27-7.42 м (5H, C_6H_5); 12.20 ш.с (2H, $2\times\text{COOH}$). Найдено, %: С 60.39; Н 5.80; N 5.23. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_5$. Вычислено, %: С 60.64; Н 5.45; N 5.05.

2-(2-Гидроксиэтиламино)-2-фенилацетонитрил (12). Получают аналогично общей методике синтеза соединений **2-4** из смеси 1.95 г (0.01 моля) 2-бром-2-фенилацетонитрила, 0.6 г (0.01 моля) 2-аминоэтанола и 2.8 г (0.02 моля) сухого K_2CO_3 в 20 мл хлороформа. Вязкая жидкость, выход 85%, т.пл. 115-117°C (оксалат), R_f 0.56 (Г). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.66-2.78 м (2H, NCH_2); 3.54 т (2H, $J = 5.3$, CH_2O); 4.97 с (1H, CH); 7.29-7.41 м (3H) и 7.49-7.55 м (2H, C_6H_5); 8.03 ш.с (4H, OH , NH , $(\text{COOH})_2$). Найдено, %: С 54.39; Н 5.15; N 10.65. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}\cdot(\text{COOH})_2$. Вычислено, %: С 54.13; Н 5.30; N 10.52.

1-(2-Гидроксиэтил)-5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбонитрил (13). К раствору 3.17 г (0.018 моля) соединения **12** в 30 мл 1,2-дихлорэтана при 20-22°C параллельно из двух капельных воронок прикапывают 2.6 г (0.02 моля) хлорангидрида 3-хлорпропионовой кислоты и 0.72 г (0.018 моля) NaOH в 5 мл воды, и при той же температуре перемешивание продолжают 4 ч. Органический слой отделяют, промывают разб. HCl , водой, сушат хлоридом кальция. Растворитель удаляют, остаток растворяют в 20 мл ацетонитрила, добавляют 4.0 г (0.03 моля) сухого K_2CO_3 , 0.12 г (5 ммоль) ТЕВА-Cl и перемешивают при 40-45°C 4 ч. Реакционную массу фильтруют, фильтрат упаривают, остаток растворяют в хлороформе, промывают водой, сушат хлоридом кальция. Растворитель удаляют, остаток перекристаллизовывают из CCl_4 . Выход 69%, т.пл. 108-110°C, R_f 0.36 (А). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1688 ($\text{C}=\text{O}$); 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 3442 (OH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.36-2.46 м (1H), 2.53-2.67 м (2H) и 2.81 ддд (1H, $J = 13.1$, $J = 8.1$, $J = 5.2$, $2\times\text{CH}_2$); 2.90-3.00 м (1H) и 3.26-3.47 м (3H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 4.33 уш.т (1H, OH); 7.40-7.55 м (5H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.3 (CH_2); 35.9 (CH_2); 43.7 (NCH_2); 57.3 (OCH_2); 64.8 ($\underline{\text{C}}\text{CN}$); 118.6 (CN); 125.3 ($2\times\text{CH Ph}$); 128.7 ($2\times\text{CH Ph}$); 128.9 (CH Ph); 136.5 (C Ph); 173.5 (CO). Найдено, %: С 68.09; Н 5.87; N 12.23. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 67.81; Н 6.13; N 12.17.

Общая методика получения N-замещенных 5-оксо-2-фенилпирролидин-2-карбонитрилов (14,15). К смеси 2.30 г (0.01 моля) соединения **13** и 1.05 г

(0.01 моля) триэтиламина в 30 мл 1,2-дихлорэтана при комнатной температуре прикапывают 0.01 моля бензоил- или толуилхлорида и перемешивают 2 ч. Органический слой отделяют, промывают разб. раствором Na_2CO_3 , водой и сушат хлоридом кальция. Растворитель удаляют, остаток перекристаллизовывают из этанола.

2-(2-Циано-5-оксо-2-фенилпирролидин-1-ил)этилбензоат (14). Выход 80%, т.пл. 84-85°C, R_f 0.40 (Д). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (аром.); 1712 (C=O); 2237 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.41-2.51 м (1H), 2.55-2.73 м (2H) и 2.81-2.89 м (1H, 2CH₂); 3.30 дт (1H, $J = 14.6$, $J = 5.7$) и 3.71 ддд (1H, $J = 14.6$, $J = 6.6$, $J = 5.7$, NCH₂); 4.21-4.33 м (2H, OCH₂); 7.38-7.47 м (5H), 7.52-7.59 м (3H) и 7.91-7.95 м (2H, 2×C₆H₅). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 28.2 (CH₂); 36.0 (CH₂); 39.9 (NCH₂); 60.5 (OCH₂); 64.6 (C≡N); 118.4 (CN); 125.3 (2×CH Ph); 127.7 (2×CH Ph); 128.9 (2×CH Ph); 129.0 (CH Ph); 129.1 (2×CH Ph); 129.4; 132.3 (CH Ph); 135.9; 164.7 (CO); 173.6 (CO). Найдено, %: C 71.54; H 5.80; N 8.17. C₂₀H₁₈N₂O₃. Вычислено, %: C 71.84; H 5.43; N 8.38.

2-(5-Оксо-2-фенил-2-цианпирролидин-1-ил)этил 4-метилбензоат (15). Выход 76%, т.пл. 130-134°C, R_f 0.56 (Г). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1609 (аром.); 1708 (C=O); 2240 (C≡N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.38-2.48 м (1H), 2.54-2.71 м (2H) и 2.80-2.88 м (1H, 2CH₂); 2.42 с (3H, CH₃); 3.27 дт (1H, $J = 14.6$, $J = 5.8$) и 3.69 дт (1H, $J = 14.6$, $J = 6.2$, NCH₂); 4.24 дд (2H, $J = 6.2$, $J = 5.8$, OCH₂); 7.20-7.25 м (2H) и 7.78-7.83 м (2H, C₆H₄); 7.38-7.48 м (3H) и 7.50-7.55 м (2H, C₆H₅). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.0 (CH₃); 28.3 (CH₂); 36.0 (CH₂); 39.9 (NCH₂); 60.3 (OCH₂); 64.6 (C≡N); 118.4 (CN); 125.3 (2×CH Ph); 126.7; 128.4 (2×CH Ph); 128.9 (2×CH Ph); 129.0 (CH Ph); 129.2 (2×CH Ph); 135.9; 142.6; 164.7; 173.6. Найдено, %: C 72.32; H 5.51; N 8.23. C₂₁H₂₀N₂O₃. Вычислено, %: C 72.40; H 5.79; N 8.04.

N,N-Диметил-4-((4-толилимину)метил)анилин (16). Смесь 1.49 г (0.01 моля) 4-(диметиламино)бензальдегида и 1.07 г (0.01 моля) 4-толуидина в 20 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником 4 ч. По охлаждении образовавшийся осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этанола. Выход 66%, т.пл. 118-120°C, R_f 0.65 (Е). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2.35 с (3H, CH₃); 3.07 с (6H, N(CH₃)₂); 6.68-6.73 м (2H), 6.98-7.03 м (2H), 7.08-7.13 м (2H) и 7.65-7.70 м (2H, Ar); 8.27 с (1H, N=CH). Найдено, %: C 80.45; H 7.73; N 11.54. C₁₆H₁₈N₂. Вычислено, %: C 80.63; H 7.61; N 11.75.

2-(4-(Диметиламино)фенил)-5-оксо-1-(4-толил)пирролидин-3-карбоновая кислота (17). Смесь 2.38 г (0.01 моля) соединения **16** и 1.0 г (0.01 моля) янтарного ангидрида в 20 мл сухого бензола кипятят с обратным холодильником 36 ч. По охлаждении образовавшийся осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из бензола. Выход 26%, т.пл. 193°C, R_f 0.47 (Е). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1601 (аром.); 1634 (аром.); 1718 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.25 с (3H, CH₃); 2.71 дд (1H, $J = 16.5$, $J = 5.6$, CH₂ (а)) и 2.80 дд (1H, $J = 16.5$, $J = 9.1$, CH₂ (б)); 2.90 с (6H, N(CH₃)₂); 2.93 ддд (1H, $J = 9.1$, $J = 5.6$, $J = 4.4$, NCH₂); 5.34 д (1H,

$J = 4.4$, NCH); 6.56-6.61 м (2H), 6.97-7.01 м (2H), 7.02-7.07 м (2H) и 7.22-7.27 м (2H, Ar); 12.49 ш. (1H, COOH). Найдено, %: С 71.15; Н 6.33; N 8.41. $C_{20}H_{22}N_2O_3$. Вычислено, %: С 70.99; Н 6.55; N 8.28.

2-ԱՐԻԼ-5-ՕՔՍՈՊԻՐՐՈԼԻՂԻՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆՏԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱԲԱԿՏԵՐԻԱԿԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Պ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Մ. Վ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ, Գ. Կ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Իրականացվել է *N*-ստեղակալված 2-ֆենիլ-5-օքսոպիրրոլիդին-2-կարբոնաթթուների և 2-ֆենիլ-5-օքսոպիրրոլիդին-2-կարբոնիտրիլների սինթեզ, որը կայանում է ֆենիլգլիցինի համապատասխան ածանցյալների ստացման և միջֆազային կատալիզի պայմաններում ներմոլեկուլային ցիկլիզացիայի մեջ: *N,N*-Դիմեթիլ-4-((4-տոլիլիմինո)մեթիլ)անիլինի և սաթթվաթթվի անհիդրիդի կոնդենսացիայի արդյունքում սինթեզվել է 2-(4-(դիմեթիլամինո)ֆենիլ)-5-օքսո-1-(4-տոլիլ)պիրրոլիդին-3-կարբոնաթթու: Կենսաբանական հետազոտությունների արդյունքում բացահայտվել են զգալի հակաբակտերիալ հատկությունները օժտված միացություններ:

SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF 2-ARYL-5-OXO-PYRROLIDINE DERIVATIVES

S. P. GASPARYAN, M. V. ALEKSANYAN, G. K. HARUTYUNYAN,
R. V. PARONIKYAN and H. M. STEPANYAN

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

Synthesis of *N*-substituted 2-phenyl-5-oxo-pyrrolidine-2-carboxylic acids and 2-phenyl-5-oxopyrrolidine-2-carbonitriles was carried out. The synthesis consisted of the preparation of corresponding phenylglycine derivatives and intramolecular cyclization under phase-transfer catalytic conditions. 2-(4-(Dimethylamino)phenyl)-5-oxo-1-(4-tolyl)pyrrolidine-3-carboxylic acid was synthesized by the condensation of *N,N*-dimethyl-4-((4-tolylimino)methyl)aniline with succinic anhydride. As a result of biological studies, compounds with moderate antibacterial properties have been identified.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wu Y.-H., Lobeck W.G., Feldkamp R.F. // J. Med. Chem., 1962, v.5, №4, p.762.
- [2] Bowman R.E., Collier H.O.J., Lockhart I. M., Schneider C., Webb N.E., Wright M. // J. Med. Chem., 1973, v.16, №10, p.1181.
- [3] Schipper E., Boehme W.R., Graeme M.L., Siegmund E., Chinery E. // J. Med. Pharm. Chem., 1961, v.4, №1, p.79.
- [4] Xun Li, Yalin Li, Wenfang Xu. // Bioorg. Med. Chem., 2006, v.14, №50, p.1287.
- [5] Oh S., Moon H.-I., Son I.-H., Jung J.-Ch. // Molecules, 2007, v.12, №5, p.1125.
- [6] Xin He, Alian A., Stroud R., Ortiz de Montellano P.R. // J. Med. Chem., 2006, v.49, №21, p.6308.

- [7] *Fukushima H., Hiratate A., Takahashi M., Mikami A., Saito-Hori M., Munetomo E., Kitano K., Chonan S., Saito H., Suzuki A., Takaoka Y., Yamamoto K.* // *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, v.16, №7, p.4093.
- [8] *Miyamoto Y., Banno Y., Yamashita T., Fujimoto T., Oi S., Moritoh Y., Asakawa T., Kataoka O., Takeuchi K., Suzuki N., Ikedo K., Kosaka T., Tsubotani Sh., Tani A., Funami M., Amano M., Yamamoto Y., Aertgeerts K., Yano J., Maezaki H.* // *Bioorg. Med. Chem.*, 2011, v.19, №1, p.172.
- [9] *Kanai K., Aranyi P., Bocskei Z., Ferenczy G., Harmat V., Simon K., Batori S., Naray-Szabo G., Hermecz I.* // *J. Med. Chem.*, 2008, v.51, №23, p.7514.
- [10] *Imamura Sh., Ishihara Y., Hattori T., Kurasawa O., Matsushita Y., Sugihara Y., Kanzaki N., Iizawa Y., Baba M., Hashiguchi Sh.* // *Chem. Pharm. Bull.*, 2004, v.52, №1, p.63.
- [11] *Gopalsamy A., Chopra R., Lim K., Ciszewski G., Shi M., Curran K.J., Sukits S.F., Svenson K., Bard J., Ellingboe J.W., Agarwal A., Krishnamurthy G., Howe A.Y.M., Orłowski M., Feld B., O'Connell J., Mansour T.S.* // *J. Med. Chem.*, 2006, v.49, №11, p.3052.
- [12] *Мартиросян А.О., Гаспарян С.П., Оганесян В.Е., Мнджоян Ш.Л., Алексанян М.В., Никущенко М.Н., Бабаян Г.Ш.* // *ХГС*, 2000, №36, т.4, с. 488.
- [13] *Chatterjee B.G., Venkateswara R.V., Roy S.K., Chawla H.P.S.* // *Tetrahedron*, 1967, v.23, №1, p. 493.
- [14] *Chatterjee B.G., Nyss N.L.* // *Z. Naturforsch.*, 1970, 25b, p.665.
- [15] *Martin T.A., Comer W.T., Combs C.M., Corrigan J.R.* // *J. Org. Chem.*, 1970, v.35, №11, p. 3814.
- [16] *Anderson D.W., Campbell M.M., Malik M.* // *Tetrahedron Lett.*, 1990, v.31, №12, p. 1755.
- [17] *Castagnoli N.J.* // *J. Org. Chem.*, 1969, v.34, №10, p.3187.
- [18] *Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств / под ред. А.Н.Миронова и др. М., Медицина, 2012, с. 509.*
- [19] *Маишковский М.Д. Лекарственные средства. М., Новая волна, 2010, с. 851.*
- [20] *Chatterjee B.G., Rao V.V., Mazumdar B.N.G.* // *J. Org. Chem.*, 1965, v.30, №12, p. 4101.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-МЕРКАПТО-3-БЕНЗИЛ-7,10-ДИМЕТИЛ-3Н-СПИРО[БЕНЗО[h]ХИНАЗОЛИН-5,1'-ЦИКЛОПЕНТАН]-4(6Н)-ОНА

Н. П. ГРИГОРЯН, Р. В. ПАРОНИКЯН и Г. М. СТЕПАНЯН

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

Поступило 24 X 2016

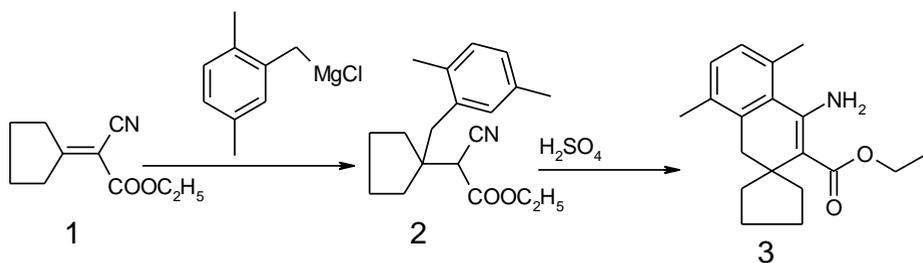
На базе этилового эфира 4'-амино-5',8'-диметил-1'Н-спиро[циклопентан-1,2'-нафталин]-3'-карбоновой кислоты разработан метод синтеза 2-меркапто-3-бензил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-она. Взаимодействием последнего с различными алкил(бензил)галогенидами синтезирован новый ряд бензо[h]хиназолинов, содержащих в третьем положении бензильную группу, а в бензольном кольце – метильные заместители.

Библ. ссылок 11.

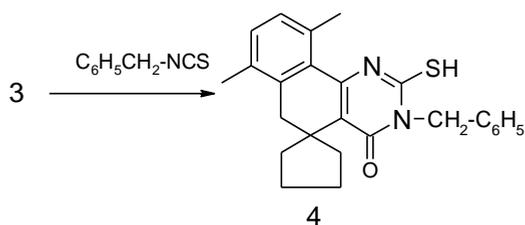
Согласно литературным данным, производные спиробензо[h]хиназолинов, обладают противоопухолевыми [1-5] и психотропными [6,7] свойствами, поэтому представляет интерес получение новых функциональных и гетероциклических производных на их основе.

Было целесообразно синтезировать аналогичное спиробензо[h]хиназолиновое соединение — 2-меркапто-3-бензил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он, содержащее бензильную группу в положении 3, и циклопентановый фрагмент и на его основе осуществить ряд превращений. С учетом вышеизложенного нами предложен эффективный метод синтеза ключевого соединения — β-аминоэфира дигидронафталинового ряда, которое служит основой для синтеза дигидробензо[h]хиназолинов, спиросвязанных с циклопентаном. Синтез этилового эфира 4'-амино-5',8'-диметил-1'Н-спиро[циклопентан-1,2'-нафталин]-3'-карбоновой кислоты (3) осуществлен циклизацией под действием серной кислоты этилового эфира [1-(2,5-диметил)бензилцик-

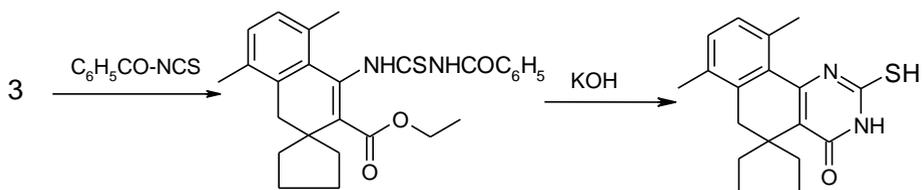
лопентил]циануксусной кислоты (2), полученного взаимодействием 2,5-диметилбензилмагнийхлорида с эфиром 2-циан-2-циклопентилиденуксусной кислоты (1) [8].



С целью получения новых гетероциклических систем, содержащих спиробензо[h]хиназолиновый фрагмент, осуществлено взаимодействие 4'-амино-5',8'-диметил-1'-Н-спиро-[циклопентан-1,2'-нафталин]-3'-карбоновой кислоты (3) с бензилизотиоцианатом. Реакция проводится при длительном кипячении с последующим добавлением водно-спиртовой щелочи, что приводит к внутримолекулярной циклизации с образованием 2-мерkapто-3-бензил-7,10-диметил-3Н-спиробензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-она (4).

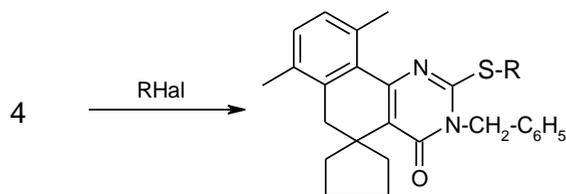


Следует отметить, что подобная циклизация ранее была описана в реакции с бензоил-изотиоцианатом [9].



В спектре ЯМР №Н спиробензо[h]хиназолина 4 присутствуют сигналы протона группы SH хиназолинового каркаса при 11.40-11.48 м.д., а также метиленовых протонов бензильной групп (4.60 м.д.), что свидетельствует о приведенной структуре.

При алкилировании соединения 4 алкил(бензил)галогенидами в присутствии гидроксидов калия в абс. этаноле или диметилформамиде образуются алкил(бензил)меркаптозамещенные спиробензо[h]хиназолины, содержащие в третьем положении спиробензо[h]хиназолина бензильную группу (5a-j).

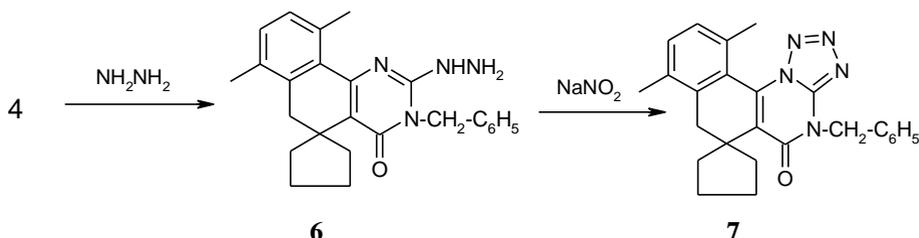


5 a-j

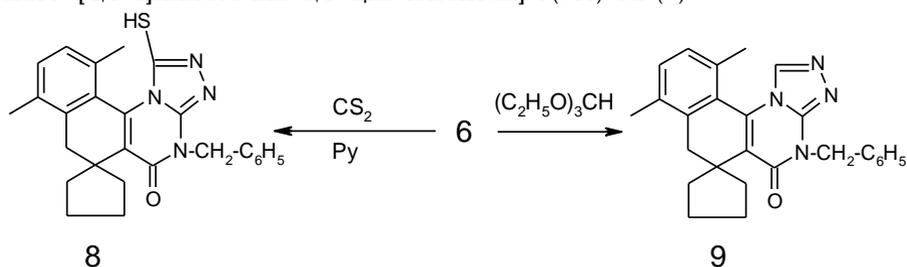
5. R = CH₃ (a), R = C₂H₅ (b), R = -CH₂CONH₂, (c), R = -CH₂CH=CH₂ (d), R = метилаллил (e), R = -CH₂C₆H₅ (f), R = -CH₂ C₆H₄Cl (g), R = -CH(CH₃)₂ (h), R = -CH₂-O-C₄H₉ (i), R = -CH₂-CH₂-CH(CH₃)₂ (j). Hal = Cl, J, Br

Соединения **5a-j** – бесцветные кристаллические вещества с высокой температурой плавления, легкорастворимые в ДМСО и ДМФА, труднорастворимые в хлороформе, этилацетате, этаноле, ароматических углеводородах, не растворимые в алканах, диэтиловом эфире и в воде.

Взаимодействием спиробензо[h]хиназолина **4** с гидразингидратом синтезирован 3-бензил-2-гидразинил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (**6**), который реакцией с нитритом натрия в уксусной кислоте циклизован в 4-бензил-8,11-диметил-4Н-спиро[бензо[h]тетразол[1,5-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7Н)-он (**7**).

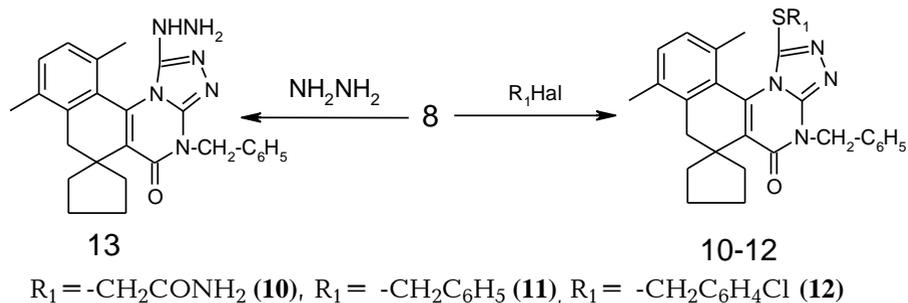


Соединение **6** с сероуглеродом в пиридине образует 4-бензил-1-меркапто-8,11-диметил-4Н-спиро[бензо[h][1,2,4]триазол[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7Н)-он (**8**), а с орто-муравьиным эфиром после трехдневного кипячения – 4-бензил-8,11-диметил-4Н-спиро[бензо[h][1,2,4]триазол[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7Н)-он (**9**).

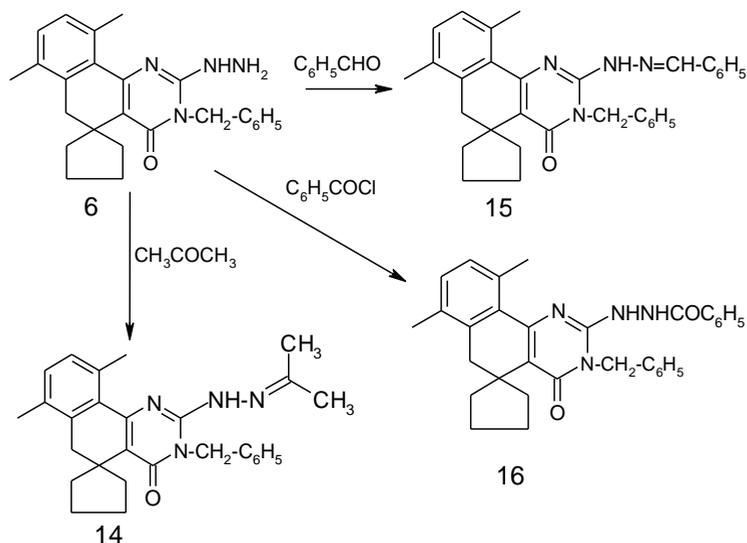


Алкилированием соединения **8** (бензилхлоридом, хлорацетамидом) в абс. этаноле получены алкил(бензил)меркаптозамещенные спиробензо[h]хиназолины **10-12**, а реакцией с гидразингидратом – 4-бензил-1-

гидразинил-8,11-диметил-4Н-спиро[бензо[*h*][1,2,4]триазол-[4,3-*a*]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7Н)-он (**13**).



Реакцией соединения **6** с ацетоном и бензальдегидом синтезированы основания Шиффа: 3-бензил-7,10-диметил-2-(2-пропан-2-илиден)гидразинил)-3Н-спиро[бензо[*h*]-хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (**14**) и (Е)-3-бензил-2(бензилиден)гидразинил)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (**15**), соответственно, а с бензоилхлоридом – N'-(3-бензил-7,10-диметил-4-оксо-4,6-дигидро-3Н-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан]-2-ил)бензогидразин (**16**).



Антибактериальную активность соединений **4**, **5c-j**, **6-11**, **13-15** изучали методом "диффузии в агаре" [10] при бактериальной нагрузке 20 *млн* микробных тел на 1 *мл* среды.

В опытах использовали грамположительные стафилококки (*Staphylococcus aureus* 209p,1) и грамотрицательные палочки (*Shigella Flexneri* 6858, *Esherichia Coli* 0-55). Растворы соединений и контрольного препарата готовили в ДМСО в разведении 1:20. В чашках Петри с посевами вышеуказанных штаммов микроорганизмов наносили растворы испытуемых веществ по 0.1 *мл*. Учет результатов проводили по диаметру (*d*, *мм*) зоны отсутствия роста микробов на месте нанесения соединений

после суточного выращивания тест-культур в термостате при 37°C. В качестве положительного контроля использовали лекарственный препарат фуразолидон [11].

Исследования показали, что соединения **8** и **13** проявляют выраженную активность в отношении стафилококков и дизентерийной палочки, подавляя их рост в зоне диаметром 18-19 мм. Соединения **5d** и **5i** практически лишены активности, а остальные оказывают слабое действие на указанные штаммы ($d = 10-14$ мм). В отношении кишечной палочки (*Escherichia Coli* 0-55) слабую активность проявляют только соединения **8, 10, 11** и **13** ($d = 10-12$ мм).

Следует отметить, что изученные вещества по активности значительно уступают контрольному препарату фуразолидону ($d = 24-25$ мм).

Экспериментальная химическая часть

ИК-спектры сняты на спектрометре "UR-20" (в вазелиновом масле), спектры ЯМР ^1H – на приборе "Mercury 300", Varian (300, 077 МГц) в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определены на приборе "Voetius".

Этиловый эфир 2-циан-2-(1-(2,5-диметилбензил)циклопентил)уксусной кислоты (2). К эфирному раствору реагента Гриньяра, полученного из 1.51 г (63 ммоль) магния и 6.18 г (40 ммоль) 2,5-диметилбензилхлорида в 40 мл абсолютного эфира, при слабом кипении прибавляют по каплям раствор 6.60 г (40 ммоль) цианоэфира **1** в 40 мл абс. бензола. При перемешивании нагревают в течение 2 ч при температуре 42...45°C. Охлаждают ледяной водой, прибавляют по каплям 20% серную кислоту и перемешивают при комнатной температуре до полного разложения комплекса. Органический слой отделяют, водный экстрагируют эфиром, присоединяют к основному слою, дважды промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме с дефлегматором (10 см). Получают 10.4 г (87%) соединения **2**, т. кип. 190-192°C/3 мм. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C аром); 1698 (C=O). 2260 (C=N). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., Гц: 1.29 (т, 3H, J = 7.1); 1.30-1.56 (м, 8H, C₅H₈); 2.34 (с, 3H, CH₃); 2.48 (с, 3H, CH₃); 2.47 (с, 2H, CH₂C₆H₅); 3.30 (м, 1H); 4.15-4.20 (к, 2H, OCH₂CH₃, J = 7.1); 6.93 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₃); 7.04 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₃); 7.06 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₃). Найдено, %: С 76.30; Н 8.66; N 4.80. C₁₉H₂₅NO₂. Вычислено, %: С 76.22; Н 8.42; N 4.68.

Этиловый эфир 4'-амино-5',8'-диметил-1'H-спиро[циклопентан-1,2'-нафталин]-3'-карбоновой кислоты (3). В реакционную колбу помещают 4.78 г (16 ммоль) этилового эфира [1-(2,5-диметил)бензилциклопентил]циануксусной кислоты (**2**) и при перемешивании из капельной воронки прибавляют 8 мл конц. серной кислоты (при охлаждении водой поддержи-

вают температуру реакционной смеси в интервале 25...30°C). По окончании смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч. После чего реакционную смесь выливают на 120 г льда. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, затем прибавляют 60 мл воды и 6 мл водного аммиака, экстрагируют эфиром. После удаления растворителя остаток перекристаллизуют из смеси этанол-вода, 2:1. Получают 3.44 г (72%) соединения **3**, т. пл. 110°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C, аром); 1692 (C=O); 3000-3200 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д., Гц: 1.20-1.90 (м, 8H, C₅H₈); 1.34 (т, 3H, J = 7.1, CH₃); 2.34 (с, 3H, CH₃); 2.48 (с, 3H, CH₃); 2.81 (с, 2H, CH₂); 4.17 (к, 2H, J = 7.1, OCH₂); 6.68 (уш. с, 2H, NH₂); 6.90 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₃); 6.93 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₃); 6.98 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₃). Найдено, %: С 76.28; Н 8.56; N 4.72. С₁₉H₂₅NО₂. Вычислено, %: С 76.22; Н 8.42; N 4.68.

2-Меркапто-3-бензил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (4). Смесь 5.42 г (20 ммоль) соединения **3**, 2.26 г (20 ммоль) бензилизотиоцианата кипятят с обратным холодильником 18 ч, затем прибавляют 1.84 г (33 ммоль) едкого кали в 150 мл воды и 150 мл этанола, смесь кипятят с обратным холодильником еще в течение 5 ч. После охлаждения реакционную смесь подкисляют 10% раствором соляной кислоты до слабокислой реакции. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизуют из абс. этанола. Выход 5.98 г (85%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1585 (C=C аром); 1665 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д., Гц: 1.25-2.16 (м, 2H, C₅H₈); 2.29 (с, 3H, CH₃); 2.57 (с, 3H, CH₃); 2.67 (с, 2H, CH₂); 5.59 (с, 2H, N-CH₂); 6.98 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₂) и 7.11 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₂); 7.16-7.31 (м, 3H) и 7.42-7.48 (м, 2H, C₆H₅); 11.53 (уш. с, 1H, SH). Найдено, %: С 74.30; Н 6.66; N 6.80; S 8.10. С₂₅H₂₆N₂OS. Вычислено, %: С 74.59; Н 6.51; N 6.96; S 7.97.

3-Бензил-2-(алкил(бензил)тио)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-оны (5а-ж). **Общая методика**. Смесь 3.12 г (10 ммоль) соединения **4**, 0.56 г (10 ммоль) едкого кали и 60 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником 30 мин. Прибавляют 1.22 г (10 ммоль) алкил(бензил)галогенида и продолжают кипячение еще 8 ч. Охлаждают, прибавляют 10 мл воды, осадок отфильтровывают и перекристаллизуют из этанола.

3-Бензил-2-(метилтио)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (5а). Выход 2.84 г (85%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C аром); 1665 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ , м. д., Гц: 1.29-1.40 (м, 2H); 1.39-1.21 (м, 8H, C₅H₈); 2.02 (с, 3H, CH₃); 2.34 (с, 3H, CH₃); 2.65 (с, 3H, CH₃); 2.66 (с, 2H, CH₂); 5.28 (уш. д, 1H, J = 5.8, N-CH₂); 6.99 (д, 1H) и 7.11 (д, 1H, J = 7.8, C₆H₂); 7.22-7.32 (м, 5H, C₆H₅). Найдено, %: С 74.70; Н 6.70; N 6.50; S 7.59. С₂₆H₂₈N₂OS. Вычислено, %: С 74.96; Н 6.77; N 6.72; S 7.70.

3-Бензил-2-(этилтио)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (5b). Выход 2.68 г (75%), т. пл. 170°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C аром); 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.20-2.80 (м, 8H, C_5H_8); 1.82 (с, 3H, CH_3); 2.32 (с, 3H, CH_3); 2.63 (с, 3H, CH_3); 2.82 (уш.с, 2H, CH_2); 3.42 (к, 2H, $J = 7.3$, CH_2CH_3); 4.60 (уш.с, 2H, $J = 5.7$, N- CH_2); 6.92 (д, 1H) и 7.03 (д, 1H, $J = 7.7$, C_6H_2). Найдено, %: C 75.14; H 7.10; N 6.46; S 7.29. $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 75.31; H 7.02; N 6.51; S 7.45.

2-(7,10-Диметил-3-бензил-4-оксо-4,6-дигидро-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-2-илтио)ацетамид (5c). Выход 2.87 г (75%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C аром); 1693 (C=O); 3360 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.34-2.27 (м, 8H, C_5H_8); 2.29 (с, 3H, CH_3); 2.60 (с, 3H, CH_3); 2.69 (с, 2H, CH_2); 3.93 (с, 2H, S- CH_2); 5.31 (с, 2H, N- CH_2); 6.95 (д, 1H, $J = 7.8$, C_6H_2); 6.98 (уш.с, 1H, NH_2). 7.03 (д, 1H, $J = 7.8$, C_6H_2); 7.22-7.98 (м, 6H, C_6H_5 и NH_2). Найдено, %: C 70.38; H 6.60; N 9.16; S 7.00. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 70.56; H 6.36; N 9.14; S 6.98.

3-Бензил-2-(аллилтио)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (5d). Выход 2.87 г (75%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C аром); 1610 ($\text{CH}=\text{CH}_2$); 1650 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.20-1.75 м (8H, C_5H_8); 2.34 (с, 3H, CH_3); 2.48 (с, 3H, CH_3); 2.82 (уш.с, 2H, CH_2), 3.54 (с, 2H, S- CH_2); 4.98 (с, 2H, N- CH_2); 5.08-5.16 (м, 2H, $=\text{CH}_2$); 6.08 (ддт, 1H, $J = 17.1$, $=\text{CH}$); 6.90 (д, 1H, $J = 7.8$, C_6H_2); 7.01 (д, 1H, $J = 7.8$, C_6H_2); Найдено, %: C 74.10; H 6.60; N 6.46; S 7.40. $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 75.98; H 6.83; N 6.33; S 7.24.

3-Бензил-2-(2-метилаллилтио)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (5e). Выход 5.98 г (85%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C аром); 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.36-1.80 (м, 8H, C_5H_8); 1.82 (с, 3H, CH_3), 2.29 (с, 3H, CH_3), 2.63 (с, 3H, CH_3), 2.71 (с, 2H, CH_2), 4.60 (с, 2H, S- CH_2), 4.98 (с, 2H, $J = 5.7$, N- CH_2); 5.00-5.20 (м, 2H, $=\text{CH}_2$); 6.92 и 7.03 (1H и 1H, оба д, $J = 7.7$, C_6H_2), 7.26-7.40 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: C 76.49; H 7.10; N 6.26; S 7.10. $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 76.28; H 7.06; N 6.13; S 7.02.

3-Бензил-(2-бензилтио)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (5f). Выход 5.98 г (85%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1580 (C=C аром); 1660 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.38-2.23 (м, 8H, C_5H_8); 2.32 (с, 3H, CH_3); 2.69 (с, 3H, CH_3); 2.70 (с, 2H, CH_2); 4.58 (с, 2H, S- CH_2); 5.23 (с, 2H, N- CH_2); 6.95 (д, 1H, $J = 7.7$, C_6H_2); 7.01 (д, 1H, $J = 7.8$, C_6H_2); 7.19-7.31 (м, 7H) и 7.33-7.42 (м, 3H, Ar). Найдено, %: C 78.10; H 6.66; N 5.80; S 6.40. $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 78.01; H 6.55; N 5.69; S 6.51.

3-Бензил-2-(2-хлорбензилтио)-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (5g). Выход 5.98 г (85%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1585 (C=C аром); 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-

d_6), δ , м. д., Γ ц: 1.36-2.26 (м, 8H, C_5H_8); 2.38 (с, 3H, CH_3); 2.67 (с, 3H, CH_3); 2.71 (с, 2H, CH_2); 4.59 (с, 2H, S- CH_2); 5.25 (с, 2H, N- CH_2); 6.93 (д, 1H, $J=7.7$, C_6H_2); 7.04 (д, 1H, $J=7.7$, C_6H_2); 7.15-7.32 (м, 7H) и 7.35-7.40 (м, 2H, Ar). Найдено, %: C 72.70; H 5.86; Cl 6.53; N 5.55; S 5.66. $C_{32}H_{31}ClN_2OS$. Вычислено, %: C 72.91; H 5.93; Cl 6.73; N 5.31; S 6.08.

3-Бензил-(2-изопропилтио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6H)-он (5h). Выход 3.77 г (85%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1575 (C=C аром); 1697 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($\Delta MCO-d_6$), δ , м. д., Γ ц: 1.38-2.23 (м, 8H, C_5H_8); 1.32 (с, 6H, $(CH_3)_2$); 2.34 (с, 3H, CH_3); 2.68 (с, 3H, CH_3); 2.88 (дд, 1H, CH); 2.69 (с, 2H, CH_2); 4.98 с, (2H, N- CH_2); 6.95 (д, 1H, $J=7.7$, C_6H_2); 7.01 (д, 1H, $J=7.7$, C_6H_2); 7.23-7.31 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: C 75.50; H 7.16; N 6.60; S 7.29. $C_{28}H_{32}N_2OS$. Вычислено, %: C 75.64; H 7.25; N 6.30; S 7.21.

3-Бензил-(2-бутокситио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6H)-он (5i). Выход 3.93 г (83%), т. пл. 193°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1665 (C=C аром); 1662 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($\Delta MCO-d_6$), δ , м. д., Γ ц: 0.90 (с, 3H, CH_3); 1.35-1.40 (м, 2H); 1.45 (м, 2H, $\underline{CH_2}CH_2CH_3$); 1.51 (м, 2H, $CH_2\underline{CH_2}CH_3$); 1.56-2.11 (м, 8H, C_5H_8); 2.34 (с, 3H, CH_3); 2.68 (с, 3H, CH_3); 2.69 (с, 2H, CH_2); 3.37 с, (2H, O- $\underline{CH_2}$); 4.95 (с, 2H, S- CH_2); 4.98 (с, 2H, N- CH_2); 6.93 (д, 1H, $J=7.7$, C_6H_2); 7.09 (д, 1H, $J=7.8$, C_6H_2); 7.28-7.33 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: C 73.50; H 7.16; N 6.00; S 6.59. $C_{29}H_{34}N_2O_2S$. Вычислено, %: C 73.38; H 7.22; N 5.90; S 6.76.

3-Бензил-(2-изопентилтио)-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6H)-он (5j). Выход 4.10 г (87%), т. пл. 87-89°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (C=C аром); 1670 (C=O). Спектр ЯМР 1H ($\Delta MCO-d_6$), δ , м. д., Γ ц: 0.91 (с, 6H, $(CH_3)_2$); 1.34-1.40 (м, 2H); 1.59-1.61 (м, 2H); 1.62 (дд, $CH_2\underline{CH}(CH_3)_2$); 1.79-2.19 (м, 8H, C_5H_8); 1.92 (м, 2H, $\underline{CH_2}CH(CH_3)_2$); 2.34 (с, 3H, CH_3); 3.24 (с, 2H, S- CH_2); 2.68 (с, 3H, CH_3); 2.69 (с, 2H, CH_2); 4.98 (с, 2H, N- CH_2); 6.93 (д, 1H, $J=7.7$, C_6H_2); 7.09 (д, 1H, $J=7.7$, C_6H_2); 7.23-7.33 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: C 76.50; H 7.56; N 5.80; S 6.69. $C_{30}H_{36}N_2OS$. Вычислено, %: C 76.23; H 7.68; N 5.93; S 6.78.

3-Бензил-2-гидразинил-7,10-диметил-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6H)-он (6). К 3.52 г (10 ммоль) соединения 4 прибавляют 16 мл гидразингидрата и кипятят 15 ч. По окончании реакции осадок отфильтровывают и промывают водой. Перекристаллизовывают из абс. бутанола. Выход 3.00 г (87%), т. пл. 175°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} , 1585 (C=C аром); 1665 (C=O); 3300-3450 (NH). Спектр ЯМР 1H ($\Delta MCO-d_6$), δ , м. д., Γ ц: 1.25-1.88 (м, 8H, C_5H_8); 2.27 (с, 3H, CH_3); 2.63 (с, 2H, CH_2); 2.69 (с, 3H, CH_3); 4.10 (уш. с, 2H, NH_2); (4.56 уш. с, 2H, $J=5.4$, N- CH_2); 6.89 (д, 1H) и 6.97-7.60 (д, 1H, $J=7.7$, C_6H_2); 7.88 (уш. с, 6H, NH и C_6H_5). Найдено, %: C 74.70; H 7.19; N 14.13. $C_{25}H_{28}N_4O$. Вычислено, %: C 74.97; H 7.05; N 13.99.

8,11-Диметил-4-бензил-4H-спиро-[бензо[h]тетразоло[5,1-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7H)-он (7). 3.50 г (10 ммоль) соединения 6 растворяют в

60 мл ледяной уксусной кислоты при комнатной температуре и прибавляют по каплям раствор нитрита натрия, приготовленного из 1.8 г нитрита натрия и 36 мл воды. Перемешивают в течение 30 мин, осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход 2.67 г (74%), т. пл. 190°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C аром); 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.20-1.75 (м, 8H, C_5H_8); 2.32 (с, 3H, CH_3); 2.51 (с, 3H, CH_3); 2.81 (уш.с, 2H, CH_2); 4.86 (уш.с, 2H, $\text{J}=5.4$, N- CH_2); 6.97 (д, 1H, $\text{J}=7.8$, C_6H_2); 7.10 (д, 1H, $\text{J}=7.8$, C_6H_2); 7.22-7.38 (т, 5H, C_6H_5). Найдено, %: C 72.74; H 6.29; N 17.10. $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}$. Вычислено, %: C 72.97; H 6.12; N 17.02.

1-Меркапто-4-бензил-8,11-диметил-4H-спиро[бензо[h][1,2,4]триазоло-[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7H)-он (8). 3.50 г (10 ммоль) соединения **6**, 11 мл пиридина и 11 мл сероуглерода кипятят в течение 18 ч. После отгонки растворителя осадок перекристаллизовывают из бутанола. Выход 2.97 г (76%), т. пл. 255°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} , 1600 (C=C аром); 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.20-1.75 (м, 8H, C_5H_8); 2.34 (с, 3H, CH_3); 2.53 (с, 3H, CH_3); 2.80 (уш.с, 2H, CH_2); 4.84 (с, 2H, N- CH_2); 6.97 (д, 1H, $\text{J}=7.8$, C_6H_2); 7.10 (д, 1H, $\text{J}=7.8$, C_6H_2); 13.65 (с, 1H, SH); 7.35-7.40 (т, 5H, C_6H_5). Найдено, %: C 70.69; H 5.76; N 12.77; S 7.37. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{OS}$. Вычислено, %: C 70.56; H 5.92; N 12.66; S 7.25.

4-Бензил-8,11-диметил-4H-спиро[бензо[h][1,2,4]триазоло[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7H)-он (9). Смесь 3.50 г (10 ммоль) соединения **6** и 12 мл ортомуравьиного эфира кипятят в течение 20 ч. После отгонки растворителя осадок перекристаллизовывают из бутанола. Выход 2.80 г (78%), т. пл. 245°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C аром); 1614 (CH=N); 1662 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.22-1.73 (м, 8H, C_5H_8); 2.34 (с, 3H, CH_3); 2.58 (с, 3H, CH_3); 2.82 (с, 2H, CH_2); 4.26 (с, 2H, N- CH_2); 6.97 (д, 1H, $\text{J}=7.8$, C_6H_2); 7.10 (д, 1H, $\text{J}=7.8$, C_6H_2); 7.23-7.33 (м, 5H, C_6H_5); 8.77 (с, 1H, N=CH); Найдено, %: C 76.22; H 6.44; N 13.80. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 76.07; H 6.38; N 13.65.

4-Бензил-1-(алкил(бензил)тиозамещенные)-8,11-диметил-4H-спиро[бензо[h][1,2,4]триазол[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7H)-оны (10-12). **Общая методика.** Смесь 3.92 г (10 ммоль) соединения **8**, 0.56 г (10 ммоль) едкого кали и 60 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником 30 мин. Прибавляют 10 ммоль алкил(бензил)галогенида и продолжают кипячение еще 8 ч. Охлаждают, прибавляют 10 мл воды, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

2-(8,11-Диметил-4-бензил-5-оксо-5,7-дигидро-4H-спиро[бензо[h][1,2,4]триазол[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-1-илтио)ацетамид (10). Выход 3.18 г (76%), т. пл. 222°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C аром); 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-}d_6$), δ , м. д., Гц: 1.34-2.27 (м, 8H, C_5H_8); 2.29 (с, 3H, CH_3); 2.60 (с, 3H, CH_3); 2.69 (с, 2H, CH_2); 4.14 (с, 2H, S- CH_2); 5.31 (с, 2H, N- CH_2); 6.95 (д, 1H, $\text{J}=7.8$, C_6H_2); 7.03 (д, 1H, $\text{J}=7.8$,

C_6H_2); 7.16-7.33 (м, 7H, C_6H_5 и NH_2). Найдено, %: С 67.49; Н 5.76; N 14.27; S 6.57. $C_{28}H_{29}N_5O_2S$. Вычислено, %: С 67.31; Н 5.85; N 14.02; S 6.42.

4-Бензил-1-(бензилтио)-8,11-диметил-4Н-спиро[бензо[*h*][1,2,4]триазол[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7Н)-он (11). Выход 4.14 г (86%), т.пл. 180°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1605 (C=C аром); 1665 (C=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., Γ : 1.31-2.23 (м, 8H, C_5H_8); 2.34 (с, 3H, CH_3); 2.53 (с, 3H, CH_3); 2.68 (уш.с, 2H, CH_2); 4.50 (с, 2H, S- CH_2); 4.63 (уш.с, 2H, N- CH_2); 6.92 и 7.03 (1H и 1H, оба д, $J=7.7$, C_6H_2); 7.18-7.32 (м, 8H) 7.36-7.42 (м, 2H, Ar). Найдено, %: С 74.49; Н 6.16; N 10.37; S 6.17. $C_{33}H_{32}N_4OS$. Вычислено, %: С 74.40; Н 6.05; N 10.52; S 6.02.

4-Бензил-1-(2-хлорбензилтио)-8,11-диметил-4Н-спиро[бензо[*h*][1,2,4]триазол[4,3-а]хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7Н)-он (12). Выход 4.92 г (87%), т.пл. 230°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1615 (C=C аром); 1668 (C=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., Γ : 1.36-2.26 (м, 8H, C_5H_8); 2.34 (с, 3H, CH_3); 2.48 (с, 3H, CH_3); 2.71 (с, 2H, CH_2); 4.59 (с, 2H, S- CH_2); 5.25 (с, 2H, N- CH_2); 6.93 и 7.03 (1H и 1H, оба д, $J=7.7$, C_6H_2); 7.17-7.65 (м, 4H, C_6H_4); 7.23-7.33 (м, 5H, C_6H_5). Найдено, %: С 79.49; Н 5.36; Cl 6.13; N 19.77; S 5.57. $C_{33}H_{31}ClN_4OS$. Вычислено, %: С 69.89; Н 5.51; Cl 6.25; N 9.88; S 5.65.

4-Бензил-1-гидразинил-8,11-диметил-4Н-спиро[бензо[*h*][1,2,4]триазол[4,3-а]-хиназолин-6,1'-циклопентан]-5(7Н)-он (13). К 4.58 г (10 ммоль) соединения **8** прибавляют 16 мл гидразингидрата и кипятят 15 ч. После окончания реакции осадок отфильтровывают и промывают водой. Перекристаллизовывают из абс. бутанола. Выход 3.78 г (86%), т. пл. 140°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1605 (C=C аром); 1662 (C=O); 3222-3244 (NH-NH $_2$). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., Γ : 1.27-2.21 (м, 8H, C_5H_8); 2.34 (с, 3H, CH_3); 2.53 (с, 3H, CH_3); 2.65 (с, 2H, CH_2); 4.10 (уш.с, 1H, NH $_2$). 4.56 (дт, 2H, $J=6.1$, N- CH_2); 7.00 (д, 1H, $J=7.8$, C_6H_2); 7.09 (д, 1H, C_6H_2); 7.23-7.33 (м, 5H, C_6H_5); 9.58 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: С 74.49; Н 6.16; N 10.37; S 6.17. $C_{29}H_{32}N_6O$. Вычислено, %: С 70.89; Н 6.41; N 19.08.

7,10-Диметил-3-бензил-2-(2-пропан-2-илиден(бензилиден)гидразинил)-3Н-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-оны (14,15). Общая методика. Растворяют 3.4 г (10 ммоль) соединения **6** в 100 мл бензола, затем добавляют 10 ммоль соответствующего кетона или альдегида и кипятят с обратным холодильником 6 ч. После отгонки растворителя к осадку прибавляют 50 мл воды, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

7,10-Диметил-3-бензил-2-(2-(пропан-2-илиден)гидразинил)-3Н-спиро[бензо[*h*]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-он (14). Выход 3.43 г (88%), т. пл. 140°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C аром); 3359 (NH); 1660 (C=O). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., Γ : 1.27-2.21 (м, 8H, C_5H_8); 1.94 (с, 6H, 2 CH_3); 2.02 (с, 3H, CH_3); 2.28 (с, 3H, CH_3); 2.65 (с, 2H, CH_2); 4.54 (дк, 2H, $J=6.1$, 1.4, N- CH_2); 6.94 (д, 1H, $J=7.8$, C_6H_2); 6.98 (д, 1H, $J=7.8$,

C₆H₂); 7.00 (с, 1H, NH); 7.23-7.33 (м, 5H, C₆H₅); Найдено, %: С 76.41; Н 7.44; N 12.55. C₂₈H₃₂N₄O. Вычислено, %: С 76.33; Н 7.32; N 12.72.

7,10-Диметил-3-бензил-2-(2-бензилиден)гидразинил-3H-спиро[бензо[h]хи-назолин-5,1'-циклопентан]-4(6H)-он (15). Выход 3.43 г (88%), т. пл. 165°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C аром); 1660 (C=O); 3373 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 1.27-2.37 (м, 8H, C₅H₈); 2.34 (с, 3H, CH₃); 2.62 (с, 3H, CH₃); 2.71 (с, 2H, CH₂); 5.25 (с, 2H, N-CH₂); 6.93 (д, 1H, J=7.7, C₆H₂); 7.04 (д, 1H, J=7.7, C₆H₂); 7.15-7.32 (м, 5H, C₆H₅); 7.52-7.83 (м, 5H, C₆H₅); 8.36 (с, 1H, CH). 9.59 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: С 78.61; Н 6.54; N 11.27. C₃₂H₃₂N₄O. Вычислено, %: С 78.66; Н 6.60; N 11.47.

N'-(3-Бензил-7,10-диметил-4-оксо-4,6-дигидро-3H-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-2-ил)бензогидразин (16). Выход 4.18 г (83%), т. пл. 216-217°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1605 (C=C аром); 1698 (C=O); 3293 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м. д., Гц: 1.27-2.23 (м, 8H, C₅H₈); 2.34 (с, 3H, CH₃); 2.62 (с, 3H, CH₃); 2.71 (с, 2H, CH₂); 2.00 (с, 2H, NH); 5.25 (с, 2H, N-CH₂); 6.93 (д, 1H, J=7.7, C₆H₂); 7.04 (д, 1H, J=7.7, C₆H₂); 7.18-7.32 (м, 8H) и 7.36-7.42 (м, 2H, Ar). 9.59 (уш. с, 1H, CONH). Найдено, %: С 76.21; Н 6.44; N 11.27. C₃₂H₃₂N₄O₂. Вычислено, %: С 76.16; Н 6.39; N 11.10.

2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՆ-3-ԲԵՆԶԻԼ-7,10-ԴԻՄԵԹԻԼ-3H-ՍՊԻՐՈ[ԲԵՆՈ[h]ԽԻՆԱԶՈԼԻՆ-5,1'-ՅԻՎԼՈՊԵՆՏԱՆ]-4(6H)-ՈՆԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈՆՍԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ և Ն. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

4'-Ամինո-5',8'-դիմեթիլ-1'H-սպիրո[ցիկլոպենտան-1,2'-նավթալին]-3'-կարբոնաթթվի էթիլ էսթերի հիման վրա մշակվել է 2-մերկապտո-3-բենզիլ-7,10-դիմեթիլ-3H-սպիրո[բենզո[h]խինազոլին-5,1'-ցիկլոպենտան]-4(6H)-ոնի սինթեզի եղանակ: Ստացված նյութի փոխազդեցությունը տարբեր արկիլ(բենզիլ)հալոգենիդների հետ սինթեզվել են նոր բենզո[h]խինազոլիններ, որոնք երրորդ դիրքում պարունակում են բենզիլ խումբ, իսկ բենզոլային օղակում՝ մեթիլ տեղակալիչներ:

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

N. P. GRIGORYAN, R. V. PARONIKYAN and G. M. STEPANYAN

The Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA

A.L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry

26, Azatutyan 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-benzyl-7,10-dimethyl-3H-spirobenzo[h]quinazoline-5,1'-cyclopentan]-4(6H)-one containing a benzyl group at position 3 and a cyclopentane moiety and to carry out a series of transformations based thereon. To achieve this goal, we propose an effective method for the synthesis of the key compound - β -amino ester of dihydronaphthalene series. This amino ester serves as the basis for the synthesis of dihydrobenzo[h]quinazolines spiroassociated with cyclopentane. Synthesis of ethyl ester of 4'-amino-5',8'-dimethyl-1'H-spiro[cyclopentane-1,2'-naphthalene]-3'-carboxylic acid was done by cyclizing (under the action of sulfuric acid) ethyl ester of [1-(2,5-dimethyl)benzylcyclopentyl]cyanoacetic acid obtained by reacting 2,5-dimethylbenzylmagnesium chloride with 2-cyano-2-cyclopentylideneacetic ester. On the basis of ethyl ester of 4'-amino-5',8'-dimethyl-1'H-spiro[cyclopentane-1,2'-naphthalene]-3'-carboxylic acid a method for the synthesis of 2-mercapto-3-benzyl-7,10-dimethyl-3H-spiro[benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclopentan]-4(6H)-one was developed.

By reaction of the latter with a variety of alkyl(benzyl)halides, a new series of benzo[h]quinazolines containing a benzyl 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, 4'-amino-5',8'-dimethyl-1'H-spiro[cyclopentane-1,2'-naphthalene]-3'-carboxylic acid interacted with benzylisothiocyanate. It should be noted that the benzylisothiocyanate is formed using thioureido compounds, alkaline hydrolysis of which results in 2-mercapto-3-benzyl-7,10-dimethyl-3H-spiro[benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclopentan]-4(6H)-one, with benzylisothiocyanate under heating for 18 hours. Intramolecular cyclization takes place to give 2-mercapto-3-benzyl-7,10-dimethyl-3H-spirobenzo[h]quinazoline-5,1'-cyclopentan]-4(6H)-one. This is apparently due to the intramolecular proton transfer to a carbonyl group while splitting off ethanol under prolonged heating.

Studies have shown that compounds 8 and 13 exhibit pronounced activity against staphylococci and dysentery bacillus, inhibiting their growth in the zone of 18-19 mm diameter. Compounds 5i and 5d are almost devoid of activity, and the rest ones have weak effect on the afore-mentioned strains (d = 10-14 mm). In respect of *Escherichia coli* (*Escherichia Coli* 0-55) weak activity show only compounds 8, 10, 11 and 13 (d = 10-12 mm).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] 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.
- [2] Hanlon M., Ferone R. // Cancer Res., 1996, v. 56, №14, p. 3301.
- [3] Gmeiner W.H. // Current Med. Chemistry, 2005, v. 12, p. 191.
- [4] Bruno O., Schenone S., Ranise A. // Pharmaco, 1999, v. 54, p. 95.
- [5] Takaji K., Hideki H., Hirota T., Ohmori Sh., Ramoto M. // Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 9, №23, p. 2015 //Chem.Abstr., 1976, 84, 5232w.
- [6] 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.
- [7] Григорян Н.П., Тарзян Л.А., Маркосян А. И., Пароникян Р.Г., Сукасян Р.С. // Хим.-фарм. ж., 2011, т. 45, №2, с.17.
- [8] Маркосян А.И., Куроян А.И., Диланян С.В. // ХГС, 1998, №6, с. 820.
- [9] Маркосян А.И., Диланян С.В., Сукасян Р.С., Арсенян Ф.Г., Гарибджанян Б.Т. // Хим.-фарм. ж., 2008, т. 42, №3, с. 18.
- [10] Миронов А.Н. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. М., Медицина, 2012.
- [11] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., Новая волна, 2010, с. 851.

АМИНОКИСЛОТНЫЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ НАДЗЕМНОЙ
ЧАСТИ *CHAMERION ANGUSTIFOLIUM (L.) HOLUB*

С. А. ДАДАЯН^{а,б}, А. С. ДАДАЯН^{а,б}, Л. А. СТЕПАНЯН^а, Г. Ц. ОВСЕПЯН^а,
А. Р. ПЕТРОСЯН^б, М. Б. ГАСОЯН^а, А. М. ОГАННЕСЯН^{а,б} и Е. А. КАЛАШНИКОВА^в

^аНаучно-производственный центр «Армбиотехнология»
НАН Республики Армения
Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14
Факс: (374-10) 654183 E-mail: slavik_dadayan@yahoo.com

^бЕреванский государственный университет
Институт фармации
Армения, Ереван, 0025, ул. А.Манукян, 1

^вРоссийский государственный аграрный университет им. К. А.Тимирязева
Россия, 127550, Москва, ул. Тимирязевская, 49

Поступило 25 IX 2017

Изучен аминокислотный и минеральный состав кипрея узколистного (*Chamerion angustifolium (L.) Holub*), произрастающего в окрестностях города Севана Гегаркуникского региона. Установлено наличие 16 свободных аминокислот. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии выявлено, что в растении содержится 21 элемент. На основании проведенных исследований экстракт кипрея узколистного можно рекомендовать в качестве источника аминокислот, а также для профилактики и коррекции недостаточности или дисбаланса макро- и микроэлементов в тканевых и клеточных структурах при различных патологических процессах в организме.

Табл. 2, библиограф. ссылок 12

Известно, что при различных патологических состояниях организма, а также при проведении агрессивной химиотерапии наблюдается недостаточность и/или дисбаланс макро- и микроэлементов в тканевых и клеточных структурах. Например, изменения на уровне сывороточных иммуноглобулинов (А, М, G) связаны с микроэлементным дисбалансом в организме [1], а введение противоопухолевых препаратов может привести к нарушению элементного гомеостаза [2].

Согласно исследованиям ряда авторов, нарушение гомеостаза связано, в частности, с потерей внутриклеточных макро- и микроэлементов (K, Mg, Zn, Cu, Se, Mn, Co, Mo и др.), которые играют важную роль при таких критических состояниях, как несостоятельность швов анастомозов, перитонит, кишечные свищи, почечно-печеночная несостоятельность, сердечно-легочная недостаточность и др. [3-5]. Выявление признаков различных дисэлементозов позволяет на ранней стадии провести коррекцию элементного баланса в организме как путем медикаментозной терапии, так и введением в рацион питания различных микронутриентов. Предпочтительными для использования являются средства растительного происхождения в связи с их низкой токсичностью или вовсе ее отсутствием, возможностью длительного применения, высокой биодоступностью [6].

В этом плане научный интерес представляет лекарственное растение хамерион узколистный (иван-чай) (*C. angustifolium*) семейства Onagraceae (кипрейные), который применяется в народной и традиционной медицине при широком спектре заболеваний. Так, в народной медицине растение применяется как противовоспалительное, болеутоляющее и обволакивающее средство при язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. Однако в современной научной медицине растение практически не исследовано.

Растительные белки, пептиды, а также аминокислоты всегда присутствуют в растительных продуктах и полученных из них галеновых препаратах – экстрактах, настоях, отварах. Несомненно, они участвуют в комплексном терапевтическом эффекте этих фитопрепаратов. Хамерион узколистный богат аминокислотами, в том числе и незаменимыми, которые очень важны для пациентов с раковыми заболеваниями. Из соцветий хамериона получен препарат "Ханерол", который в экспериментальных исследованиях проявляет противораковую активность [7-11].

Цель исследования – изучить аминокислотный, макро- и микроэлементный состав надземной части хамериона узколистного, произрастающего в окрестностях г. Севана Гегаркунинского региона Армении.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

Для проведения исследований аминокислотного состава надземную часть хамериона узколистного собирали в окрестностях Севана в период цветения в 2016 году. Сырье сушили в тени до воздушно-сухого состояния и измельчали до размера частиц 1-2 мм. Качественный и

количественный анализ свободных аминокислот осуществляли с помощью аминокислотного анализатора "Nexera X2 (Shimadzu, Japan)".

Таблица 1

Содержание свободных аминокислот в гидролизате и спиртовом экстракте, %

Аминокислота	Общее содержание аминокислот	Количественное содержание аминокислот в пересчете на абсолютно сухое сырье, г/кг
аспарагиновая	гидролизат 11.38 экстракт 3.52	1.166 0.061
глутаминовая	гидролизат 14.44 экстракт 6.35	1.48 0.11
серин	гидролизат 3.95 экстракт 7.5	0.405 0.13
гистидин	гидролизат 3.61 экстракт 9.12	0.37 0.158
глицин	гидролизат 3.85 экстракт 4.04	0.395 0.07
треонин	гидролизат 6.98 экстракт 6.75	0.716 0.117
аргинин	гидролизат 5.05 экстракт 6.75	0.518 0.117
аланин	гидролизат 7.26 экстракт 11.72	0.744 0.203
тирозин	гидролизат 5.97 экстракт 5.02	0.612 0.087
валин	гидролизат 6.2 экстракт 7.5	0.635 0.13
метионин	гидролизат 1.26 экстракт 6.58	0.129 0.114
фенилаланин	гидролизат 0.87 экстракт 7.33	0.09 0.127
изолейцин	гидролизат 3.87 экстракт 5.83	0.397 0.101
лейцин	гидролизат 9.64 экстракт 4.39	0.988 0.076
лизин	гидролиза 7,24 экстракт 3.06	0.742 0.053
пролин	гидролиза 8.38 экстракт 4.503	0.859 0.078

Нами получен спиртовый экстракт растения добавлением к 5 г высушенной при температуре 60°C травы в плоскодонной колбе 100 мл 30% водного раствора этанола и экстрагированием при температуре 90°C в течение 30 мин при перемешивании. После отделения водно-

спиртового раствора к остатку дважды добавляли 100 мл 30% водного раствора этанола и повторяли процесс экстрагирования. Полученные экстракты добавляли к первому, в шадающем режиме (при температуре ниже 70°C) удаляли этанол, остаток охлаждали до комнатной температуры.

С целью установления окончательного качественного и количественного аминокислотного состава экстракта, полученного из надземной части растения, к 10 г охлажденной смеси в плоскодонной колбе с обратным холодильником добавляли по 100 мл 10N HCl и перемешивали 10 ч при температуре 90°C. По окончании гидролиза содержимое колбы охлаждали и отфильтровывали. В табл. 1 приводится содержание свободных аминокислот в экстракте, полученном из надземной части хамериона, до и после гидролиза.

С целью изучения элементного состава надземной части хамериона узколистного сбор растения проводили в период цветения в конце июля 2017 г.

Таблица 2

**Содержание химических элементов в хамерионе узколистном,
произрастающем в окрестностях г. Севана
(в мг/кг на абсолютно сухое сырье)**

Определенные показатели, мг/кг	В экстракте, до гидролиза мг/кг	(после гидролиза) мг/кг
Cu	5.45	7.58
Zn	7.87	8.33
Fe	157.78	179.25
Ca	9785.4	10101.0
Mg	7895.63	7365.59
K	12471.2	11666.1
Na	501.65	405.45
Al	184.69	195.839
P	427.25	325.35
S	321.25	258.85
Mn	1.457	1.547
Sb	<0.0071	<0.0075
Co	<0.0049	<0.0042
Cd	0.048	0.044
Se	1.521	1,370
Cr	0.698	0.767
Ni	0.0457	0,0210
V	0.824	0.757
As	0.812	0.809
Si	201.23	145.25
Pb	<0,0052	<0,005

Определение элементного состава проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра серии "IRIS Intrepid (Thermo Electron, USA)". Навески образцов (2 г) предварительно озоляли в муфельной печи при температуре 450-500°C в течение 4 ч. После охлаждения остаток двукратно обрабатывали 5 мл 6 N HCl с последующим медленным выпариванием на водяной бане. Остаток растворяли при нагревании в 0.1 N HCl и отфильтровывали [12]. Для контроля использовали метод добавок. [12]. Содержание химических элементов в надземных частях хамериона узколистного приведено в табл. 2.

Содержание химических элементов в экстракте надземной части хамериона узколистного до и после гидролиза приведено в табл. 2.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенного исследования хамериона узколистного установлено наличие 16 свободных аминокислот как в гидролизате, так и в водно-спиртовом экстракте (табл. 1). Сумма свободных аминокислот в спиртовых экстрактах хамериона составила 1.732%, а в солянокислом гидролизате – 10.246%. Наличие такого количества аминокислот обеспечивает широкий спектр фармакологического действия надземной части хамериона узколистного. Из табл.1 видно также, что в хамерионе узколистном (в гидролизате) превалирует содержание аспарагиновой (1.166%) и глутаминовой (1.48%) кислот, оказывающих положительное влияние на сердечно-сосудистую систему и ЦНС. Растение богато также лейцином (0.988%) и аланином (0.744%) (табл. 1), которые способствуют нормализации работы печени и желчного пузыря.

Экспериментально установлено, что наилучшим экстрагентом является 30% этанол, который позволяет количественно извлечь из хамериона узколистного элементы, находящиеся в нем как в ионной форме, так и в составе липофильных (хлорофиллы, витамины, фофолипиды и др.) и гидрофильных (ферменты, витамины, фосфопротеиды и др.) веществ. Применяемый экстрагент позволяет также количественно выделять все жизненно важные макроэлементы (K, Na, Ca, Mg, Si), эссенциальные микроэлементы (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Se, Co), условно эссенциальные микроэлементы (As, Ni, V, Cd), что делает хамерион узколистный востребованным для профилактики и коррекции нарушений тканевого гомеостаза и микроэлементного статуса при различных патологических состояниях, в частности, при проведении агрессивной химиотерапии.

Таким образом, хамерион узколистный является перспективным растением и может быть использован как лекарственное и пищевое сырьё.

**ՔԱՄԵՐԻՈՆ ՆԵՂԱՏԵՐԵՎԻ ՎԵՐԳԵՏՆՅԱ ՄԱՍԻ ԱՄԻՆԱԹԹՎԱՅԻՆ
ԵՎ ՆԱՆՔԱՅԻՆ ԲԱՂԱԳՐՈՒԹՅՈՒՆ**

**Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ, Ա. Ս. ԴԱԴԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Գ. Յ. ՆՈՎՍԵՓՅԱՆ,
Ն. Ռ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Մ. Բ. ԳԱՍՈՅԱՆ,
Ա. Մ. ՆՈՎՆԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ե. Ա. ԿԱԼԱՇՆԻԿՈՎԱ**

Հետազոտվել է Գեղարքունիքի մարզի ք. Սևանից հավաքված քամերիոն նեղատերևի ամինաթթվային և հանքային բաղադրությունը: Հայտնաբերվել է 16 ազատ ամինաթթու: Ատոմային էմիսիոն սպեկտրոմետրիայի եղանակով պարզվել է, որ բույսում և վերջինիս էքստրակտում պարունակվում է 21 հանքային տարր: Արված հետազոտությունների հիման վրա քամերիոն նեղատերևը կարելի է առաջարկել որպես ամինաթթուների աղբյուր: Չոր էքստրակտը կարելի է կիրառել օրգանիզմի տարբեր ախտաբանական պրոցեսների ժամանակ հյուսվածքային և բջջային կառուցվածքներում առաջացող մակրո- և միկրոէլեմենտների անբավարարություն, պրոֆիլակտիկայի և կորեկցիայի ժամանակ:

**AMINO ACID AND MINERAL COMPOSITION OF THE ABOVEGROUND
PART OF *CHAMERION ANGUSTIFOLIUM (L.) HOLUB***

**S. A. DADAYAN^{a,b}, A. S. DADAYAN^{a,b}, L. A. STEPANYAN^a, G.C.HOVSEPYAN^a,
H. R. PETROSYAN^b, M. B. GASOYAN^a,
A. M. HOVHANNISYAN^{a,b} and E. A. KALASHNIKOVA^c**

^aScientific and Production Center Armbiotechnology NAS RA
14, Gyurjyan Str., Yerevan 0056, Armenia
Fax: (374-10) 654183 E-mail: slavik_dadayan@yahoo.com

^bInstitute of Pharmacy YSU

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

^cRussian State Agrarian University

Moscow Timiryazev Agricultural Academy

49, Timiryazevskaya Str., Moscow, 127550, Russian Federation

The amino acid and mineral composition of narrow-leaved *Chamerion angustifolium (L.) Holub* growing near the Sevan city of Gegharkunik region has been studied. A total of 16 free amino acids were identified. The method of atomic emission spectrometry revealed that the plant contains 21 elements. On the basis of the studies, the extract of narrow-leaved *Chamerion angustifolium (L.) Holub* can be recommended as a source of amino acids, as well as for the prevention and correction of insufficiency or imbalance of macro- and microelements in tissue and cellular structures under various pathological processes in the body.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ларионова Т.К., Мясягутова Л.М., Ларионова А.Н. // Успехи современного естествознания, 2006, №2, 41 с.
- [2] Птушкин В.В. // Современная онкология, 2002, т. 4, №2, с. 28.
- [3] Скальный А.В., Быков А.Т. Экологофизиологические аспекты применения макро- и микроэлементов в восстановительной медицине. Оренбург, РИКГОУ ОГУ, 2003, 198 с.
- [4] Стальная М.И. // Новые технологии, 2007, №3, с. 91.

- [5] Суджян А.В., Горожанская Э.Г., Розанова Н.Б. // Вестник РОНЦ им. Н. Н. Блохина РАМН, 991, т. 2, №2, с. 14.
- [6] Гольдберг Е.Д., Зуева Е.П. Препараты растений в комплексной терапии злокачественных новообразований. Изд. Томс. ун-та, 2000, 129 с.
- [7] Кисилева Т.Л., Ермакова В.А. // Фармация, 1984, №5, с. 12.
- [8] Сыркина С.А., Коняева О.И. Хим.-фарм. ж., 1984, с. 1172.
- [9] Кисилева Т.Л., Ермакова Б.А. // Фармация, 1984, №5, с. 12.
- [10] Рабинович А.М. // Экология и жизнь, 2001, №5, с. 78.
- [11] Протасова Н.А., Беляев А.Б. // Соросовский образовательный журнал, 2001, №3, с. 25.
- [12] Хавезов И., Цалев Д. Химия, Л., 1983 [112-114, с. 144].

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541(127 + 64):547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОТЕРИ СТАЦИОНАРНОСТИ АВТОВОЛН В РЕАКЦИИ БЕЛОУСОВА-ЖАБОТИНСКОГО ПО АНАЛОГИИ С ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

**А. О. ТОНОЯН*, С. Ю. КОТИКЯН, А. А. МИНАСЯН,
М. А. СИРАКАНЯН и С. П. ДАВТЯН**

Национальный политехнический университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 105
E-mail: atonoyan@mail.ru

Поступило 31 VIII 2017

В работе представлены закономерности потери стабильности автоколебательных волн во фронтальном режиме на примере полимеризации акриламида и по модели Белоусова-Жаботинского на примере колебательных химических реакций окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца (II). Показано, что если в первом случае потеря линейности происходит в результате теплопотерь из зоны реакции в окружающую среду, то во втором случае потеря стабильности обусловлена изменениями исходных концентраций реагентов.

Рис. 20, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Развитие науки в сфере высоких технологий выдвинуло на первый план обобщенные исследования по междисциплинарным направлениям и, в первую очередь, в сфере сотрудничества биологов, химиков, биофизиков, физико-химиков, математиков и врачей. Отметим, что в последние годы особенно активировались работы по пространственно-временному распространению автоволн не только в химических системах — фронтальная полимеризация (ФП), процесс, протекающий в условиях распространения тепловой волны полимеризации, СВС процесс (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), но и в аналогах самораспространяющихся природных явлений. В биологии имеются в виду, например, процессы распространения нервного им-

пульса, расщепление аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) в человеческом организме, свертывание крови, диффузионно-кинетическая модель роста раковых клеток и их распространение и многое другое. Одними из основополагающих направлений явились исследования в области аналогий между химическими и биологическими процессами, протекающими в автоволновом режиме [1]. При этом часто в основу брались модели фронтальной полимеризации, переходящей из линейного стационарного состояния в нелинейное с появлением затухания волны или различных нелинейных явлений типа спиновых режимов. Проведенное серьезное и многогранное исследование экспериментальных и теоретических моделей потери устойчивости автоволн фронтальной полимеризации (ФП) [3,4] дало возможность более глубокого анализа возможностей приложения этих моделей к биологическим процессам с учетом необходимости замены теплового фактора (в случае фронтальной полимеризации) на концентрационный, т.е. диффузионный, для биологических процессов. Речь идет не об упрощенном автоматическом использовании исследованных моделей ФП, а об обобщенном методологическом подходе с познанием закономерностей самоорганизующихся природных явлений с аналогичным алгоритмом.

Исследования моделей ФП представлены в работе [2].

Фронтальная полимеризация представляет собой типичный пример самораспространяющегося автоволнового процесса. В однородной среде и в адиабатических условиях тепловая волна фронта движется с постоянной скоростью и его форма не изменяется. Многие закономерности протекания этого нестандартного и нетрадиционного метода полимеризации и интересные аналогии с биологическими реакциями, протекающими в человеческом организме, до последнего времени оставались за кадром. Недавно нами была опубликована статья по аналогиям химических и биологических процессов, протекающих в автоволновом режиме [1]. Здесь приведем небольшую часть исследований в качестве показательной для обоснования наших последующих выводов.

Как уже сказано выше, ФП – автоволновой процесс, распространяющийся во времени и в пространстве (по направлению от места подачи тепла и до конца реактора).

На примере полимеризации акриламида рассмотрим форму распространения волны фронта по температурным кривым в стационарных условиях и нарушение формы фронта по фотографиям образцов в стационарном (рис. 1) и нестационарном режимах (рис. 2).

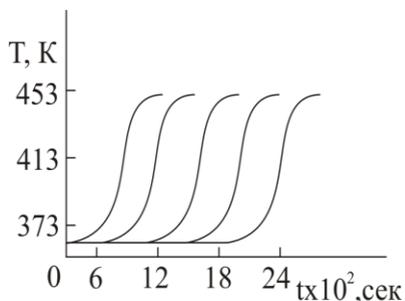


Рис. 1. Температурные профили распространения фронта полимеризации в стационарном режиме.

Температурные профили распространения фронта полимеризации измерялись традиционным методом исследования ФП по термопарам [2], вставленным в трубчатый реактор. Как видно из кривых рис. 1, в ходе фронтальной полимеризации форма температурных профилей не меняется, что свидетельствует о стационарном протекании процесса фронтальной полимеризации, и характер фронта соответствует плоскому распространению тепловой волны. Очевидно, что в стационарном режиме фронтальной полимеризации как по времени, так и по пространству не меняются не только температурные профили, но и скорость распространения стационарного фронта. Отметим также, что установление стационарного состояния в ходе фронтальной полимеризации, как правило, обусловлено отсутствием теплопотерь. При этом наблюдаемая картина иная, если в ходе фронтальной полимеризации происходит потеря тепла из зоны реакции в окружающую среду. В этом случае, как правило, наблюдаются одномерная и двухмерная потери устойчивости тепловых автоволн с появлением разнообразных колебательных (рис. 2) и спиновых [1] режимов.

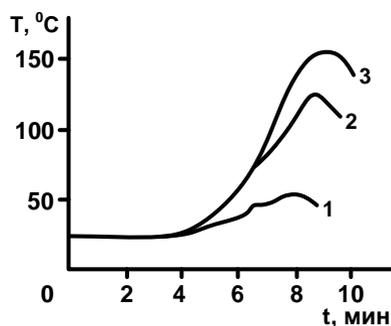


Рис. 2. Температурные профили распространения фронта полимеризации в нестационарном режиме.

Потеря устойчивости фронтальных режимов и их вырождение определяется теплопотерями из зоны реакции в окружающую реактор

среду, приводящими к неоднородному распределению температуры по направлению радиуса образца (рис. 2). Подобное распределение температуры, очевидно, должно влиять и на геометрическую форму фронта полимеризации.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Методика экспериментов по полимеризации во фронте подробно описана в [2].

Исследование кинетики процесса по Белоусову-Жаботинскому [5] проводилось спектрофотокolorиметрическим методом путем определения оптической плотности раствора. В качестве исходных реагентов брались малоновая кислота ($C_3H_4O_4$), бромат калия ($KBrO_3$), сульфат марганца ($MnSO_4 \cdot 5H_2O$) и серная кислота (H_2SO_4). В каждой серии опытов изменялась начальная концентрация одного из вышеперечисленных реагентов, в то время как концентрации остальных реагентов сохранялись постоянными. Диапазон изменения значений концентраций вышеперечисленных реагентов приводится в таблице.

Приготовленные образцы растворов помещались в кювету. Колебательный процесс наблюдался на фотоколориметре "КФК-2" посредством измерения оптической плотности раствора.

По полученным экспериментальным данным построены кривые зависимости величины оптической плотности раствора от времени (рис. 3-14). В таблице приведены начальные концентрации реагирующих веществ для каждой серии опытов.

Таблица

Начальные концентрации реагирующих веществ для каждой серии опытов

Номер серии	Реагенты, моль/л			
	$KBrO_3$	$C_3H_4O_4$	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	H_2SO_4
I	0.2	0.2	0.05	1.5
	0.3			
	0.4			
	0.5			
II	0.3	0.05	0.05	1.5
		0.1		
		0.2		
		0.3		
		0.4		
III	0.3	0.2	0.03	1.5
			0.04	
			0.05	
			0.06	
			0.07	

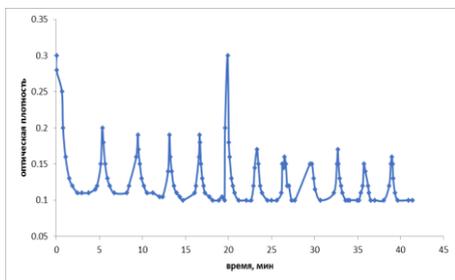


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.2; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.2; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.05; H_2SO_4 – 1.5.

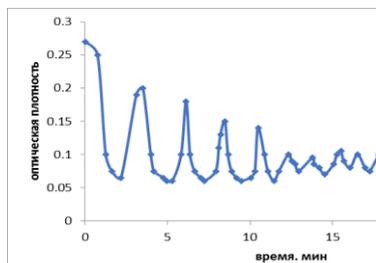


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.2; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.05; H_2SO_4 – 1.5.

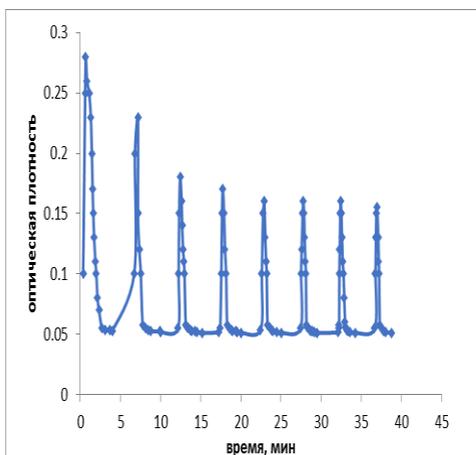


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, (*моль/л*): KBrO_3 – 0.4; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.2; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.05; H_2SO_4 – 1.5.

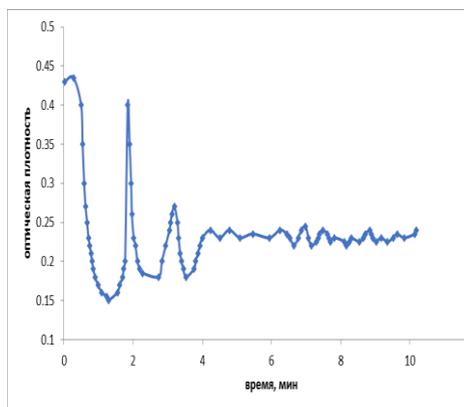


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, (*моль/л*): KBrO_3 – 0.5; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.2; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.05; H_2SO_4 – 1.5.

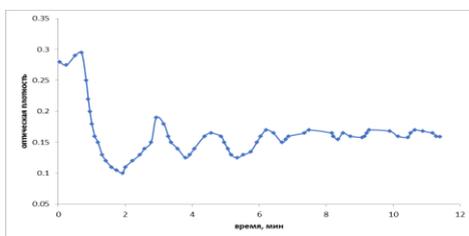


Рис. 7. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.05; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.05; H_2SO_4 – 1.5.

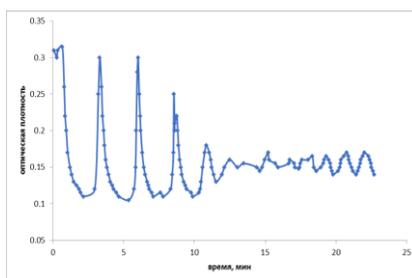


Рис. 8. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.1; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.05; H_2SO_4 – 1.5.

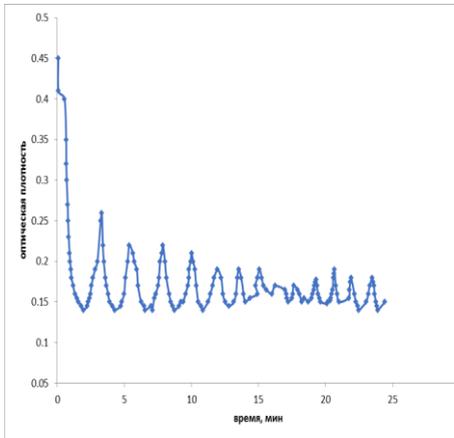


Рис. 9. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ –; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.05; H_2SO_4 – 1.5.

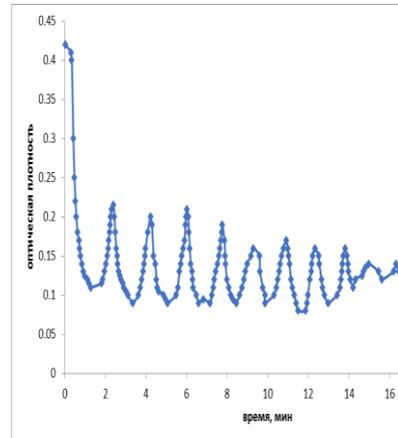


Рис. 10. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.4; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.05; H_2SO_4 – 1.5.

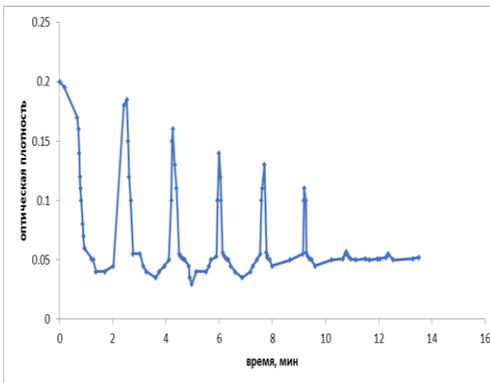


Рис. 11. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.2; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.03; H_2SO_4 – 1.5.

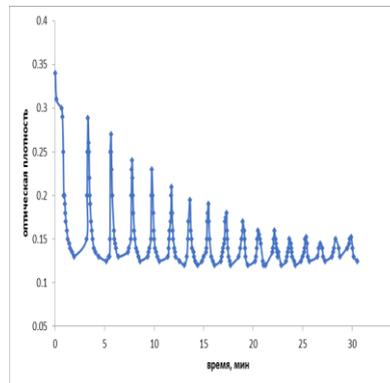


Рис. 12. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.2; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.04 *моль/л*; H_2SO_4 – 1.5.

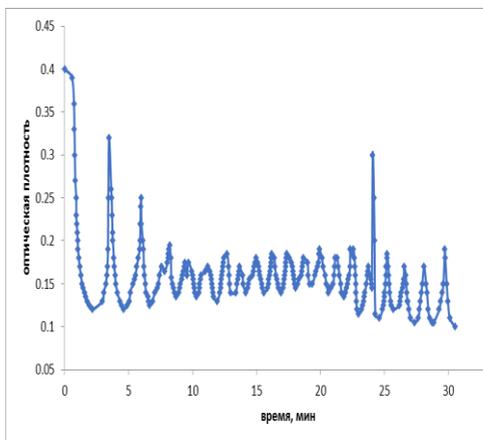


Рис. 13. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.2; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.06; H_2SO_4 - 1.5.

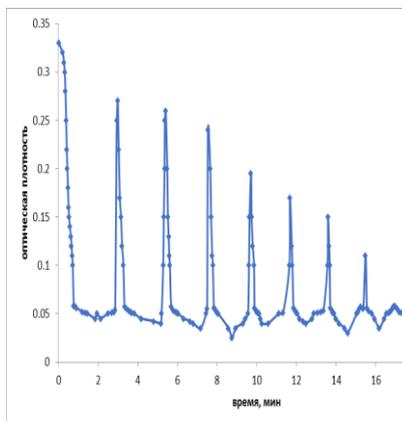


Рис. 14. Зависимость оптической плотности раствора от времени. Концентрации начальных компонентов, *моль/л*: KBrO_3 – 0.3; $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ – 0.2; $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0.07; H_2SO_4 - 1.5.

На основании полученных экспериментальных кривых построены зависимости важнейших кинетических параметров – амплитуды и периода колебаний оптической плотности раствора, от времени. Важно отметить, что перечисленные параметры определены для каждой серии опытов в стадии выхода из нестационарного состояния (стадия с изменяющейся амплитудой) в стационарное, где амплитуда колебаний не изменяется во времени. Ниже приводятся графики зависимости величин амплитуд колебаний оптической плотности от времени.

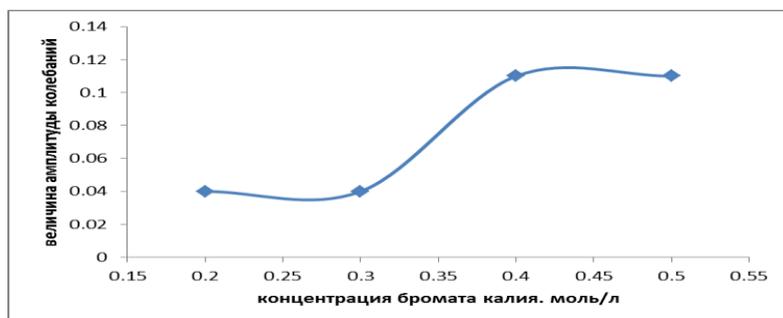


Рис. 15. Зависимость величины амплитуды колебаний оптической плотности раствора от концентрации бромата калия.

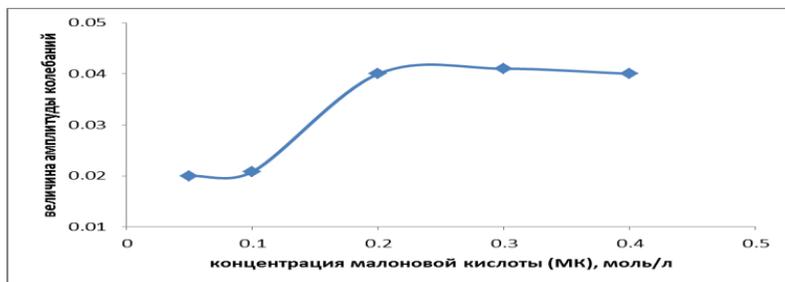


Рис. 16. Зависимость величины амплитуды колебаний оптической плотности раствора от концентрации малоновой кислоты.

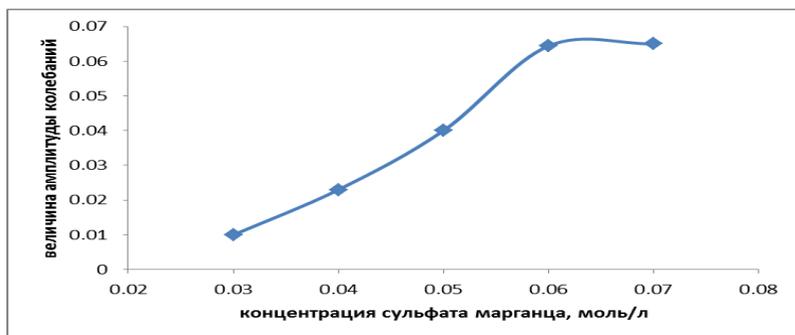


Рис. 17. Зависимость величины амплитуды колебаний оптической плотности раствора от концентрации сульфата марганца.

Как видно из приведенных зависимостей, для всех серий опытов с увеличением начальной концентрации изменяющихся реагентов амплитуда возрастает.

Ниже приведены данные по изменению величины периода колебаний оптической плотности раствора от времени в зависимости от начальных концентраций реагентов.

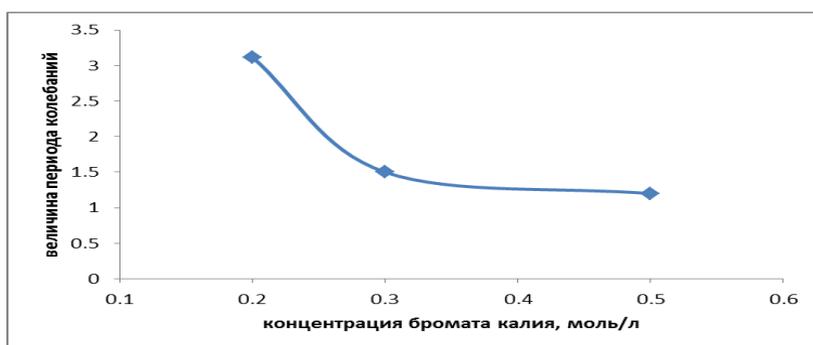


Рис. 18. Зависимость величины периода колебаний оптической плотности раствора от концентрации бромата калия.



Рис. 19. Зависимость величины периода колебаний оптической плотности раствора от концентрации малоновой кислоты.

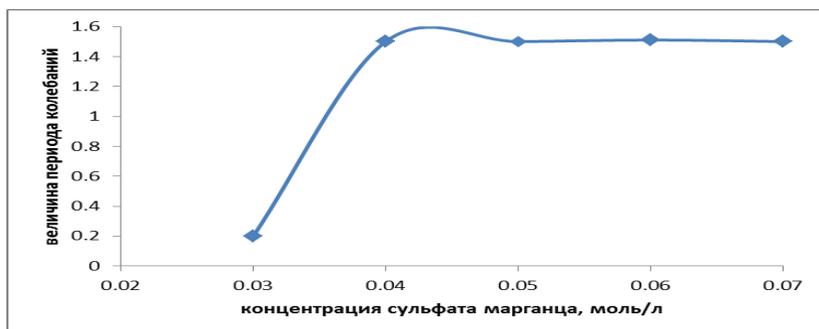


Рис. 20. Зависимость величины периода колебаний оптической плотности раствора от концентрации сульфата марганца.

Как видно из приведенных зависимостей (рис. 18-20), при возрастании начальных концентраций бромата калия и малоновой кислоты величина периода колебаний оптической плотности от времени возрастает, в то время как при возрастании концентрации сульфата марганца она убывает. Таким образом, в зависимости от регулирования концентраций исходных веществ наблюдается переход от стационарного состояния в нестационарное и наоборот. Если при фронтальной полимеризации в случае теплопотерь имеет место переход от стационарного (плоского) фронта в нестационарное с уменьшением скорости распространения и амплитуды волны полимеризации вплоть до его полного затухания, то в случае реакции по модели Белоусова-Жаботинского на примере реакций окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца (II) происходит выход автоколебаний из стационарного в нестационарное при варьировании концентраций исходных реагентов.

В заключение отметим следующее. На основании анализа исследований, представленных в монографии [2], проведенных для процессов протекающих в режиме автоволнового распространения тепла реакций методом фронтальной полимеризации, а также исследований осциллирующих процессов на примере реакции Белоусова-Жаботинского сде-

лан вывод, что если для процессов ФП решающими фактором перехода системы в нелинейное (нестационарное) состояние являются теплопотери из зоны реакции в окружающую среду, то для химической реакции окисления малоновой кислоты броматом калия в присутствии ионов марганца (II) по модели Белоусова-Жаботинского основополагающим фактором для перехода в нелинейное состояние является изменение концентрации исходных реагентов.

ՖՐՈՆՏԱԼ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅՄԱՆ ԱՆԱԼՈԳԻԱՅՈՎ ԲԵԼՈՍՈՎ-ՉԱԲՐՈՏԻՆՍԿՈՎ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ ԻՆՔՆԱՍԱՐԱԾՎՈՂ ԱԼԻՔՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ԿՈՐՍՏԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

**Ա. Ն. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ս. ՅՈՒ. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ա. Կ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ,
Մ. Ա. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Աշխատանքում ներկայացված են ֆրոնտալ ուժիմով՝ աղբյուրամիջի պոլիմերացման և Բելոսով-Չաբոտինսկու մոդելով՝ մանգանի(II) իոնների ներկայությամբ կալիումի բրոմատով մալոնաթթվի օքսիդացման տատանողական քիմիական ռեակցիայի օրինակներով ընթացող պրոցեսներում ինքնատարածվող տատանողական ալիքների կայունության կորստի օրինաչափությունները: Ցույց է տրված, որ եթե ֆրոնտալ պոլիմերացման ուժիմում ընթացող ինքնատարածվող տատանողական պրոցեսների համար գծայնության կորուստը տեղի է ունենում ռեակցիոն տիրույթից շրջապատող միջավայր ջերմության կորստի արդյունքում, ապա կալիումի բրոմատով մալոնաթթվի օքսիդացման քիմիական ռեակցիայի դեպքում կայունության կորուստը պայմանավորված է բաղադրիչների սկզբնական կոնցենտրացիաների փոփոխությամբ:

**INVESTIGATION OF KINETICS LOSSES OF STABILITY OF AUTOWAVES
IN BELOUSOV-ZHABOTINSKY REACTION ON ANALOGY WITH
FRONTAL POLYMERIZATION**

**A. O. TONUYAN, S. Yu. KOTIKYAN, A. H. MINASYAN,
M. A. SIRAKANYAN and S. P. DAVTYAN**

National Polytechnical University of Armenia
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
E-mail: atonoyan@mail.ru

The laws of the loss of stability of self-oscillating waves in the frontal regime are presented, for example, acrylamide polymerization, and Belousov-Zhabotinsky model, using vibrational chemical reactions of malonic acid oxidation with potassium bromate in the presence of manganese (II) ions. It is shown that if the loss of linearity occurs as a result of heat loss from the reaction zone to the environment for self-oscillating processes occurring in the frontal polymerization regime, then in the case of the vibrational chemical reaction of malonic acid oxidation with potassium bromate, the loss of stability is due to changes in the initial concentrations of reagents.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Топоян А.О., Котикян С.Ю., Давтян С.П.* // Review Journal of Chemistry, 2016, v. 6, №3, p. 218. ©Pleiades Publishing, Ltd., 2016 [Обзорный журнал химии, М., 2016].
- [2] *Давтян С.П., Топоян А.О.* Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации, Palmarium Academic Publishing, 2014, 660 с.
- [3] *Топоян А.О., Давтян С.П., Muller S.C.* // Journal of macromolecular Reaction Engineering, 2014, v.8, issue 5, p. 442.
- [4] *Давтян С.П., Топоян А.О., Varderesyan A.Z., Muller S.C.* // European Polymer Journal, 2014, Available online 24 April 2014, J.Polym. Sci. B: Polym, Phys., 2014, v. 57, p.182.
- [5] *Жаботинский А.М.* Концентрационные автоколебания. М., Наука, 1974, 179 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 577.112.388.2:54.04

ДИНАМИКА ВЫДЕЛЕНИЯ АМИНОКИСЛОТ ИЗ НАТИВНОГО РАСТВОРА КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПРОЛИНА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВАНИЙ ШИФФА В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Ж. Н. САРИБЕКЯН

Арцахский научный центр
НҚР, Степанакерт, ул. Тиграна Меца, 26
Факс: (047)949093
E-mail: zhaklinasaribekyan@gmail.com

Поступило 25 IX 2017

Исследованы процессы выделения отдельных аминокислот из нативного раствора культуральной жидкости (КЖ) микробиологического синтеза L-пролина при использовании метода, основанного на способности сопутствующих пролину первичных аминокислот в динамическом режиме образовывать свободные основания Шиффа с сорбированным на смоле АВ-17 с 50% насыщением двухзаряженными ионами 5-сульфосалицилового альдегида. Получены динамические кривые выхода отдельных аминокислот как на стадии образования оснований Шиффа сопутствующих аминокислот и выделения L-пролина, так и на стадии гидролиза шиффовых оснований и выделения сопутствующих аминокислот. Определены также оптимальные значения pH и температуры на стадии выделения L-пролина из нативного раствора КЖ.

Рис. 3, библиографические ссылки 9.

Мировое производство большинства белковых аминокислот основано на микробиологическом синтезе, успех которого обусловлен как конструированием высокоактивных штаммов-продуцентов целевой аминокислоты, так и успешным решением ее выделения из ферментационных растворов, содержащих наряду с целевой аминокислотой также и другие сопутствующие аминокислоты [1-3]. Одной из важных

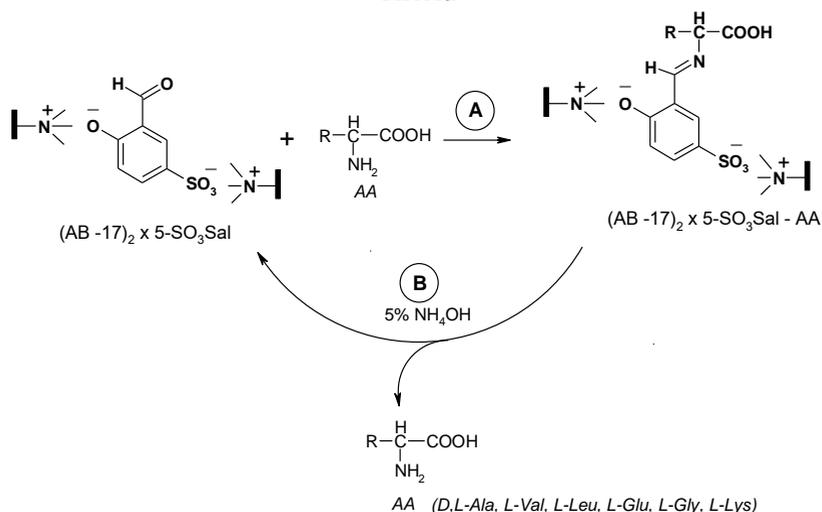
белковых аминокислот является L-пролин, для микробного синтеза которого в Научно-производственном центре "Армбиотехнология" НАН РА получен высокоактивный генетико-селекционный штамм-продуцент *Brevibacterium flavum AP-111*, который в процессе ферментации производит до 75-85 г/л L-пролина и не более 20% сопутствующих аминокислот (аланина, валина, лейцина, глицина, лизина, глутаминовой кислоты) от общего содержания аминокислот [4,5].

Недавно нами сообщалось о методе отделения пролина от сопутствующих аминокислот, основанном на способности первичных аминокислот, в отличие от пролина, образовывать основания Шиффа с карбонильными соединениями в динамическом режиме с использованием анионообменной смолы АВ-17 в 5-сульфосалицилальдегидной форме [6]. Этот метод был успешно испытан в процессах выделения L-пролина из культуральной жидкости, полученной в результате ферментации штамма *Brevibacterium flavum AP-111*.

Учитывая то обстоятельство, что наряду с целевой аминокислотой ценными продуктами являются также сопутствующие аминокислоты как в индивидуально чистом виде (для фармацевтической промышленности) [7,8], так и в форме аминокислотной смеси (для сельскохозяйственных нужд) [8,9], в настоящей работе исследовалась динамика выделения отдельных аминокислот из нативного раствора КЖ на стадиях отделения пролина и вымывания сопутствующих аминокислот со смолы. Поскольку известно, что при получении оснований Шиффа с первичными аминокислотами в динамическом режиме наибольшую эффективность проявляет анионообменная смола АВ-17 с 50% насыщенностью двухзаряженными ионами 5-сульфосалицилового альдегида $[(\text{AB-17})_2 \times 5\text{-SO}_3\text{Sal}]$ [6], для изучения динамики выделения аминокислот из нативного раствора нами в качестве матрицы была выбрана именно эта смола.

Нами исследовалась динамика выхода отдельных аминокислот из колонки как в процессе связывания сопутствующих аминокислот на смоле посредством образования оснований Шиффа с реакционноспособными частицами 5-сульфосалицилового альдегида смолы (**A**), так и на стадиях разложения шиффовых оснований и выделения сопутствующих аминокислот (**B**) (схема).

Схема



Нативный раствор смеси аминокислот, полученной из КЖ микробиологического синтеза пролина с применением продуцента *Brevibacterium flavum AP-111*, в составе L-пролина – 78, L-валина – 4,0, D,L-аланина – 4,5, L-изолейцина – 1,2, L-лизина – 1,4, L-глутаминовой кислоты – 1,8, глицина – 3,0 г/л, пропускали через колонку, заполненную ионообменной смолой АВ-17 в форме 50% насыщения частицами 5-сульфосалицилового альдегида $[(AB-17)_2 \times 5-SO_3Sal]$ в направлении сверху вниз со скоростью 0,5 объема раствора смолы за 1 ч. При этом все сопутствующие первичные аминокислоты взаимодействуют с реакционноспособными группами сульфосалицилового альдегида с образованием стабильных оснований Шиффа непосредственно на смоле и задерживаются в колонке (путь А). А пролин как иминокислота не способен образовывать основания Шиффа и выходит из колонки. После насыщения смолы шиффовыми основаниями аминокислот начинается проскок сопутствующих аминокислот. Количества отдельных сопутствующих аминокислот в выходящих из колонки растворах определяли через определенные промежутки времени методом ТСХ, контрольные анализы проводили на автоматическом аминокислотном анализаторе марки "Nexera X2 (Shimadzu, Japan)". На основании полученных данных выстроили динамические кривые выходов отдельных аминокислот из колонки (рис. 1).

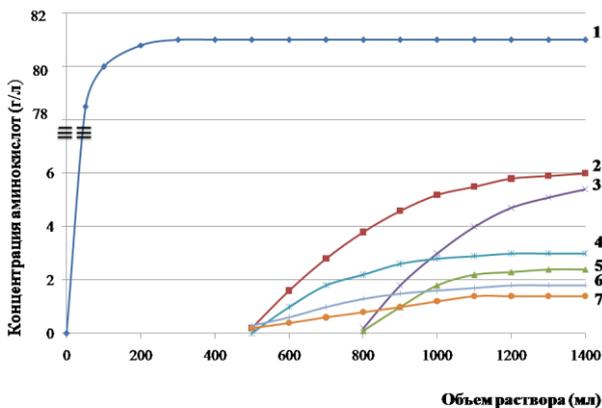
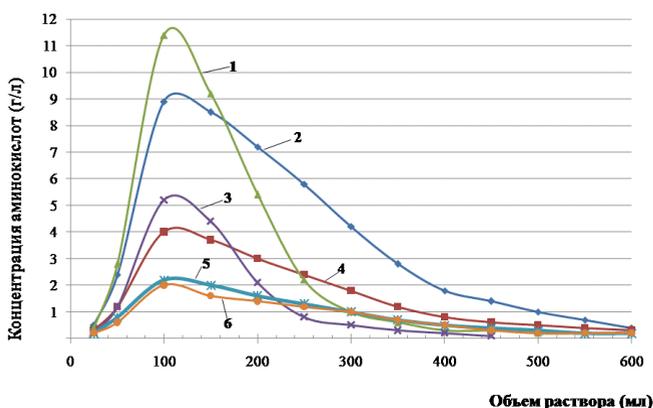


Рис. 1. Кривые выхода отдельных аминокислот из колонки со смолой (AB-17)₂x5-SO₃Sal (100 мл) в процессе выделения L-пролина из нативного раствора КЖ (путь А): 1. L-Pro; 2. D,L-Ala; 3. Val; 4. Gly; 5 L-Ileu; 6. L-Glu; 7. L-Lys.

Как видно из представленных динамических кривых, в процессе выделения пролина из нативного раствора КЖ вначале из колонки выходит только пролин, и количество очищенного раствора пролина составляет примерно 5 объемов по отношению к объему смолы. После насыщения смолы основаниями Шиффа сопутствующих аминокислот начинается пропуск отдельных сопутствующих аминокислот, причем после пропуска примерно 5 объемов нативного раствора по отношению к объему смолы из колонки начинают выходить аланин, глицин, глутаминовая кислота и лизин. Пропуск валина и изолейцина из колонки начинается после пропуска через колонку примерно 8 объемов относительно объема смолы исходного нативного раствора. Таким образом, данная смола обеспечивает не только очистку пролина от всех сопутствующих аминокислот, но и предоставляет возможность отделить валин и изолейцин от остальных сопутствующих аминокислот, что особенно важно для их дальнейшего выделения.

С целью изучения динамики выделения сопутствующих L-пролину аминокислот осуществляли гидролиз их оснований Шиффа непосредственно на смоле пропуском через колонку 3-4 объемов 5% водного раствора аммиака. До пропуска раствора аммиака колонку промывали дистиллированной водой до полного вытеснения нативного раствора КЖ из межгранульного пространства смолы. Пропускание раствора аммиака сопровождается гидролизом оснований Шиффа и выделением сопутствующих аминокислот из смолы. На основании полученных данных выстроены динамические кривые выходов отдельных сопутствующих аминокислот из колонки (рис. 2).



Из представленных динамических кривых следует, что валин и изолейцин сравнительно труднее элюируются со смолы, чем другие сопутствующие аминокислоты. Учитывая то обстоятельство, что именно эти две аминокислоты относительно дольше задерживаются на смоле в период проскока сопутствующих аминокислот в процессе выделения пролина из нативного раствора (рис. 1), можно предположить, что причина этого кроется в относительно бóльшей стабильности их основания Шиффа с реакционноспособной группой 5-сульфосалицилового альдегида смолы.

С целью оптимизации процесса выделения пролина из нативного раствора были исследованы смеси аминокислот и определены оптимальные значения pH и температуры нативного раствора, обеспечивающие максимальные выходы очистки целевой аминокислоты. Результаты приведены на рис. 3.

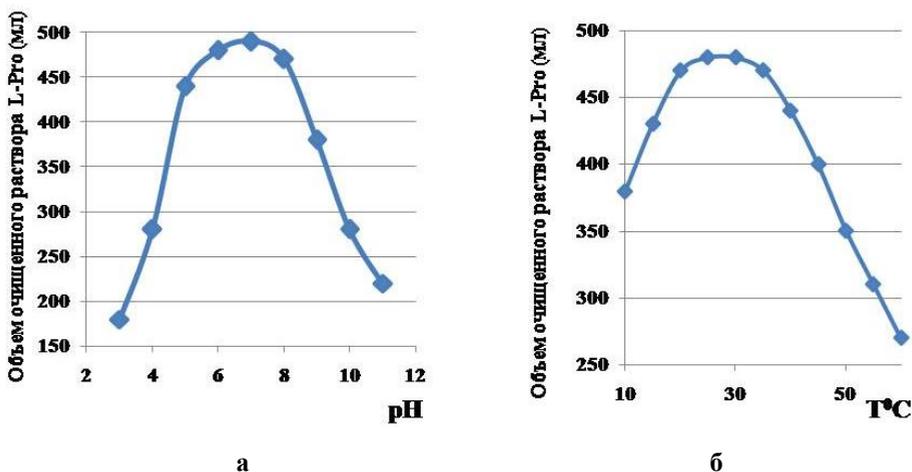


Рис. 3. Зависимость эффективности очистки пролина от pH (а) и температуры (б) нативного раствора при использовании смолы (AB-17)₂x5-SO₃Sal (100 мл): соотношение L-Pro/сопутствующие аминокислоты = 80/20 (%), скорость пропускания раствора – 5 объемов раствора / 1 объем смолы / 1 ч в направлении сверху вниз.

Из полученных данных следует, что максимальное отделение пролина от сопутствующих аминокислот происходит в интервалах рН 5.8-7.8 и температуры 20-35°C. При значениях рН и температуры выше и ниже указанных интервалов, возможно, происходит незначительное образование или частичный гидролиз шиффовых оснований сопутствующих аминокислот с альдегидными фрагментами смолы.

Экспериментальная часть

Аминокислотный анализ растворов проводили методами ТСХ на пластинках "Silufol" (Merk), бумажной хроматографии и на автоматическом аминокислотном анализаторе "Nexera X2" (Shimadzu, Japan). В качестве буферного элюента для ТСХ использовали смесь растворителей этанол-бутанол-ацетон-аммиак-вода, 2:2:4:3:1, а для бумажной хроматографии – бутанол-уксусная кислота-вода, 4:1:5. В работе использовались аминокислоты производства "ACROS Organics" (Бельгия) и НПЦ "Армбиотехнология" НАН РА, 5-сульфосалициловый альдегид, анионообменная смола АВ-17, NH₄OH, HCl, NaOH, CH₃COOH, CH₃COCH₃ – "Реахим" (РФ).

Форма смолы (АВ-17)₂×5-SO₃Sal была получена перемешиванием в 0.5 л колбе 100 мл смолы АВ-17 в ОН⁻ форме (обменная емкость 0.7 г-экв/л) с раствором 7.84 г 5-сульфосалицилового альдегида (0.035 г-экв) в 200 мл воды в течение 1 ч с последующим промыванием смолы дистиллированной водой до нейтральных значений рН промывных вод.

Изучение динамики отделения пролина от сопутствующих аминокислот (САК). Нативный раствор смеси аминокислот при комнатной температуре пропускали через ионообменную колонку, заполненную 100 мл смолы (АВ-17)₂×5-SO₃Sal в направлении сверху вниз со скоростью 40-60 мл/ч. Выходящий из колонки раствор собирали в количестве 14 фракций по 100 мл и определяли их аминокислотный состав.

Изучение динамики выделения САК. С целью вытеснения нативного раствора смеси аминокислот из межгранульного пространства смолы колонку промывали 300 мл дистиллированной воды. Затем через колонку в направлении сверху вниз со скоростью 100 мл/ч пропускали 600 мл 5% водного раствора аммиака. Собирали 6 фракций по 100 мл выходящего из колонки раствора и определяли их аминокислотный состав, как было указано выше.

Определение оптимальных значений рН и температуры осуществляли посредством пропускания через колонку с рубашкой, заполненную 20 мл смолы (АВ-17)₂×5-SO₃Sal, нативного раствора смеси аминокислот при разных температурах (10, 20, 30, 40, 50, 60°C) и рН среды (3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11). Температурный режим раствора в межгранульном прост-

ранстве смолы обеспечивали путем подачи воды с определенной температурой через рубашку колонки, а рН исходного раствора регулировали добавлением водных растворов уксусной кислоты и аммиака. Аминокислотный анализ собранных растворов осуществляли, как было указано выше.

**ԳՐՈՒԽՆԻ ՄԱՆՐԵԲԱԲԱՆԱԿԱՆ ՍԻՆԹԵԶԻ ԿՈՒՆՏՐՈՒՄԱԼ ՆՏՂՈՒԿԻ
ՆԱՏԻՎ ԼՈՒԾՈՒՅԹԻՑ ԱՍԻՆԱԹԹՈՆՆԵՐԻ ԱՆՋԱՏՄԱՆ ԴԻՆԱՄԻԿԱՆ
ՇԻՓԻ ՆԻՄՔԵՐԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՄԵԹՈԴԻ ԿԻՐԱՌՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ**

Ճ. Ն. ՍԱՐԻԲԵԿՅԱՆ

Հետազոտվել է L-պրոլինի մանրէաբանական սինթեզի կուլտուրալ հեղուկից ստացված նատիվ լուծույթից առանձին ամինաթթուների անջատման պրոցեսները դինամիկ պայմաններում 5-սուլֆոսալիցիլալդեհիդի երկլիցքավորված մասնիկներով 50% հագեցված AB-17 խեժի ալդեհիդային մնացորդների հետ պրոլինին ուղեկցող առաջնային ամինաթթուների կայուն ազատ Շիֆի հիմքեր առաջացնելու հատկությունների վրա հիմնված մեթոդի օգտագործման պարագայում: Ստացվել են առանձին ամինաթթուների անջատման դինամիկ կորերը ինչպես ուղեկցող ամինաթթուների Շիֆի հիմքերի առաջացման և պրոլինի անջատման փուլում, այնպես էլ Շիֆի հիմքերի հիդրոլիզի և ուղեկցող ամինաթթուների անջատման փուլում: Որոշվել են նաև միջավայրի pH-ի և ջերմաստիճանի օպտիմալ արժեքները մանրէաբանական սինթեզի կուլտուրալ հեղուկի նատիվ լուծույթից պրոլինի անջատման փուլում:

**DYNAMICS OF ISOLATING AMINO ACIDS FROM THE NATIVE SOLUTION
OF CULTURE LIQUID OF PROLINE MICROBIOLOGICAL SYNTHESIS
WHEN USING THE METHOD OF SCHIFF BASES FORMATION**

Zh. N. SARIBEKYAN

Artsakh Scientific Center

26, Tigran Mets Str., Stepanakert, Nagorno-Karabakh Republic

Fax: (047)949093

E-mail: zhaklinasaribekyan@gmail.com

The processes of isolating individual amino acids from the native solution of culture liquid (CL) of L-proline microbiological synthesis using the method based on the ability of proline concomitant primary amino acids to form in a dynamic mode free Schiff bases with aldehyde moieties of resin AB-17 with 50% saturation of double-charged particles of 5-sulfosalicylic aldehyde have been studied. Dynamic output curves of individual amino acids both at the stage of formation of Schiff bases of concomitant amino acids and L-proline isolation, and at the stage of hydrolysis of Schiff bases and isolation of concomitant amino acids were obtained. Optimal values of pH and temperature at the stage of L-proline isolation from the native solution of CL were also determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ikeda M.* // *Advances in Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2003, v. 79, p. 1.
- [2] *Sahn H., Eggeling L., de Graaf A.A.* // *Biol. Chem.*, 2000, v. 381, №9-10, p. 899.
- [3] *Ohnishi J., Hayashi M., Mitsuhashi S., Ikeda M.* // *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2003, v.62, №1, p. 69.
- [4] *Кочарян Ш.М., Карпетян Ж.В., Келешян С.К., Азизян А.Г., Акопян Э.М., Арушанян А.В., Амбарцумян А.А.* Способ получения L-пролина / АС СССР № 1409659, 1988.
- [5] *Kocharyan Sh. M., Karapetian Zh.V., Keleshian S.K., Azizian H.G., Akopian E.M., Arushanian A.V., Hambartzumian A.A.* Method for producing of L-proline by fermentation / Patent Hungary № 199898, 1991.
- [6] *Сарибекян Ж.Н., Симомян А.М., Агаджанян А.А., Сагиян А.С.* // *Хим. ж. Армении*, 2017, т. 70, № 3, с. 417.
- [7] *Садовникова М.С., Беликов В.М.* // *Успехи химии*, 1977, т. 47, с. 357.
- [8] *Сагиян А.С.* Энантиомерно чистые аминокислоты, способы получения. М., Наука, 2010, с. 9.
- [9] *Ashot S. Saghyan, Peter Langer.* Asymmetric synthesis of non-proteinogenic amino acids //WILEY-VCH, 1016, p. 1.
- [10] *Ottenheim J.H.* Amino Acids fortification of the prefein foods, 1969, p. 446.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

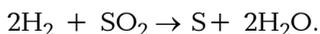
УДК 541.127:518,5

НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЫ ВОДОРОДОМ ИЗ ДИОКСИДА

Согласно литературным данным, восстановление элементарной серы из ее диоксида молекулярным водородом, а также метаном и монооксидом углерода осуществляется каталитически [1-5]. Между тем, в работах [6-12] было установлено, что в среде цепной разветвленной реакции окисления водорода диоксид серы SO_2 подвергается интенсивному химическому превращению с образованием элементарной серы. В разреженных низкотемпературных пламенах водород-кислородных смесей ($T=450-500^\circ C$, $P=200 \text{ Torr}$) диоксид серы становится эффективным участником цепного процесса, не окисляясь в SO_3 , как это можно было предположить, а становится активным участником цепного процесса, подвергаясь химическому превращению с образованием элементарной серы. Как показывает подробный кинетический анализ этого сопряженного процесса химического превращения SO_2 под воздействием цепной разветвленной реакции окисления водорода, атомы водорода, взаимодействуя с SO_2 , приводят к элементарным реакциям химического превращения диоксида серы в элементарную серу. Важно отметить, что эти элементарные акты протекают с участием тех же атомов водорода и радикалов OH , что и цепная реакция окисления водорода. В результате реализуется общий радикально-цепной процесс, в котором водород окисляется как свободным, так и связанным в SO_2 кислородом, а из диоксида восстанавливается элементарная сера. В работах [11-12] численным методом проводился кинетический анализ с учетом всех возможных элементарных актов с участием атомов и радикалов этого сложного радикально-цепного процесса, охватывая 25 элементарных реакций. Был сделан вывод о том, что химическое превращение диоксида серы имеет место в результате цепочки следующих последовательно протекающих элементарных реакций:

- a) $\text{H} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{HSO}_2$;
- b) $\text{HSO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO} + \text{OH}$;
- c) $\text{SO} + \text{SO} \rightarrow \text{S} + \text{SO}_2$;
- d) $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$.

Очевидно, эта последовательность может быть реализована самостоятельно как цепная реакция окисления водорода диоксидом серы, если обеспечить стадию инициирования цепей, в которой образуются атомы водорода. Эта цепная реакция может быть суммарно представлена химическим уравнением:



В данном сообщении представлены первые экспериментальные результаты, говорящие в пользу сделанных выводов.

Эксперимент осуществлялся на вакуумной установке в статических условиях в кварцевом цилиндрическом реакторе объемом $V = 1120 \text{ см}^3$ ($d = 8 \text{ см}$). Реагирующая смесь газов готовилась в стеклянных колбах, объединенных общим коллектором, откуда газовая смесь подавалась в перепускной сосуд известного объема, из которого перед опытом реагирующая смесь напускалась в заранее подогретый и терморегулируемый реактор. Давление в реакторе и его изменение по ходу опыта измерялось с помощью ртутного манометра, присоединенного к реактору. Реактор был снабжен также пробоотборником, откуда отбирались газовые пробы для анализа. Оба реагента – водород и SO_2 , анализировались хроматографически.

Эксперименты проводились со смесью реагирующих газов стехиометрического состава $2\text{H}_2 + \text{SO}_2$ в интервале температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$ и при давлении $P_{\text{общ}} = 200 \text{ Торр}$.

В результате опытов установлено, что при этих температурах в реакторе по ходу опыта наблюдается уменьшение давления реакционной смеси. Одновременно с этим, как показывают результаты хроматографического анализа, наблюдается также расход исходных реагентов – водорода и диоксида серы. Результаты опытов, полученные при $T = 500^\circ\text{C}$, представленные на рисунке, подтверждают сделанные выводы. При этих условиях процесс протекает в течение 20 мин . При $T = 400^\circ\text{C}$ время процесса достигает 60 мин .

Изменение давления реагирующей смеси, согласно стехиометрическому уравнению, при полном превращении исходных реагентов должно уменьшиться на $1/3$ от исходной величины при условии, если атомы серы не остаются в газовой фазе, а агрегируются и выпадают из газовой фазы. Следует отметить, что уменьшение давления частично может иметь место и в результате конденсации части паров воды в трубке, присоединяющей ртутный манометр к реактору. Надо отметить, что при

откачке реактора после завершения опыта образующаяся в процессе сера оседает в коммуникациях в виде желтого налета.

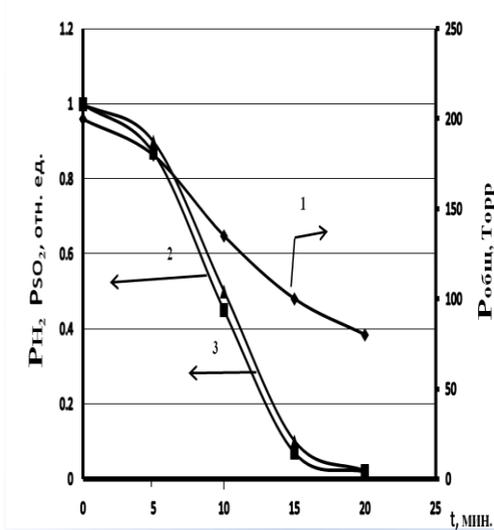


Рис. Кинетические кривые изменения: 1) давления, 2) концентрации H₂, 3) концентрации SO₂. T=500°C, P_{общ}=200 Torr, реагирующая смесь состава: 2H₂:SO₂.

Представленные на рисунке результаты демонстрируют факт протекания химического взаимодействия SO₂ с водородом. Это взаимодействие может быть интерпретировано как протекание «цепной реакции» окисления водорода связанным в SO₂ кислородом, в результате которой диоксид, окисляя водород, сам превращается в элементарную серу. Стадия инициирования этой цепной реакции в описанных опытах, очевидно, протекает гетерогенным путем – на стенках реактора. Как было показано в [13] при изучении кинетических особенностей процессов в «бесстеночном реакторе» с лазерным подогревом, зарождение цепей при низких температурах, в частности, в цепных реакциях окисления углеводородов, имеет место исключительно гетерогенным путем.

Будучи неразветвленной, цепная реакция окисления водорода связанным в диоксиде серы кислородом, естественно, протекает медленнее, чем цепная разветвленная реакция окисления водорода молекулярным кислородом. По ходу процесса неразветвленная цепная реакция замедляется из-за расхода исходных реагентов. Очевидно, протекание неразветвленной цепной реакции можно ускорить, обеспечивая эффективное зарождение цепей тем или иным путем.

ԾԾՄԲԻ ԵՐԿՕՔՄԻԴԻՅ ՈՉ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՋՐԱԾՆՈՎ

Ա. Ն. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ և Լ. Ս. ԱՌԱԲԵԼՅԱՆ

Հենվելով կատարված կինետիկական վերլուծումների վրա, էքսպերիմենտալ եղանակով ցույց է տրվել, որ ծծմբի երկօքսիդը կարող է փոխազդել ջրածնի հետ կատալիզատորի բացակայության պայմաններում ևս՝ առաջացնելով տարրական ծծումբ:

NON-CATALYTIC REDUCTION OF SULFUR FROM DIOXIDE BY HYDROGEN

A. A. MANTASHYAN, E. M. MAKARYAN and L. S. ARAKELYAN

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

Based on the kinetic analysis, it has been shown experimentally that sulfur dioxide can undergo chemical transformation reacting with hydrogen to form elemental sulfur also in the absence of catalysts.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Tianli Zhu, Andreas Draher, Maria Flytzani-Stephanopoulos* // Applied Catalysis B: Environmental, 1999, v. 21, p.103.
- [2] *Sang Cheol Paik, Hyuk Kim, Jong Shik Chung* // Catalysis Today, 1997, v.38, №2, p. 1931.
- [3] *Gi Bo Han, No-Kuk Park, Suk Hoon Yoon, Tul Jin Lee, Gui Young Han* // Ind.Eng.Chem.Res., 2008, v. 47 (14), p. 4658.
- [4] *Gi Bo Han, No Kuk Park, Tel Jin Lee* // Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009, v.40(23), p.10307.
- [5] *Atsushi Ishiguro, Xu Lio, Takayuki Nakajima, Yasno Wakatsuki.* // Journal of Catalysis, 2002, v. 206, №1, p. 159.
- [6] *Манташян А.А., Микаелян А.Ж.* // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №2, с. 8.
- [7] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Хачатрян С.Р., Арутюнян А.А.* // Хим.ж.Армении, 2010, т.63, №1, с. 27.
- [8] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Аветисян А.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М.* // Физика горения и взрыва, 2014, т. 50, №1, с. 3. // Combustion, Explosion and Shock Waves, 2014, v.50, №1, p. 1.
- [9] *Манташян А.А.* // Журнал физической химии, 2015, т. 89, №1, с. 43. // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2015, v.89, №1, p. 38.
- [10] *Манташян А.А.* // Физика горения и взрыва. 2016, т. 52, №2, с. 3, ч. 17. // Combustion, Explosion and Shock Waves, 2016, v.52. №2, p. 125.
- [11] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М.* // Физика горения и взрыва, 2016, т.52, №6, с. 26 // Combustion, Explosion and Shock Waves, 2016, v.52, №6, p. 643.
- [12] *Манташян А.А., Макарян Э.М., Арутюнян А.А., Геворгян Г.М.* // Физика горения и взрыва 2016, т.52, №6 // Combustion, Explosion and Shock Waves, 2016, v.52, №6, p. 651.
- [13] *Mantashyan A.A.* // Combustion and flames, 1998, №1/2, p. 261.

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

А. А. МАНТАШЯН
Э. М. МАКАРЯН
Л. С. АРАКЕЛЯН

Поступило 16 X 2017

ИНФОРМАЦИЯ

ПЯТАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ АРМЯНСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА

С 3 по 7 октября 2017 года в Ереване проходила Пятая научная конференция Армянского химического общества (с международным участием), посвященная актуальным задачам фундаментальной и прикладной химии.

Кроме армянских ученых в работе конференции приняли участие также представители России, Беларуси, США, Польши, Франции, Италии и ряда других стран. В работе конференции участвовали ученые, представляющие более 60 научных и производственных организаций разных стран.

Представленные на конференции 14 пленарных, 30 устных и 74 стендовых доклада охватывали практически все области современной химической науки. Характерной для конференции была высокая активность участников в обсуждениях докладываемых работ. Спектр представленных на конференции работ охватывал вопросы теории химического превращения, такие, как квантово-химический анализ динамики элементарных реакций, кинетический анализ сложных химических процессов численными методами с использованием современных программ, вопросы молекулярной динамики на основе современной вычислительной техники. Большой удельный вес в тематике конференции занимали работы по синтезу органических соединений целевого назначения, в том числе физиологически активных соединений. Большой цикл работ был посвящен также синтезу неорганических соединений целевого назначения с применением специально разработанных методик и подходов, получению оксидно-фторидных стекол, получению пленок на основе нанокompозитов и другие. Отдельную группу составлял цикл работ, посвященный вопросам формирования и горения твердофазного ракетного топлива, а также горению топлив и газификации многокомпонентных топливных смесей.

На конференции обсуждались также работы по осуществлению процессов химического превращения на основе нового подхода – превращения неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций.

Отдельное заседание на конференции было посвящено 100-летию со дня рождения выдающегося ученого, академика Саркиса Амбарцумовича Вартаняна, внесшего неопределимый вклад в становление и развитие химической науки Армении.

Работа конференции в определенной мере вырисовывала пути дальнейшего развития исследований и их практических приложений.

Особо отрадным явлением было активное участие в работе конференции большого числа молодых исследователей.

По решению специальной комиссии оргкомитета шесть молодых участников конференции за лучшие презентации устных и стендовых докладов были удостоены дипломов с памятным подарками.

В целом конференция прошла плодотворно и вызвала оживленный интерес химической общественности Республики.

Академик НАН РА Мантасян А.А.

ГОДОВОЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ И СТАТЕЙ

- Абовян Л.С.*, см. *Закарян М.К.* №4, с. 450.
Махмуди А.А. №4, с. 477.
- Абовян Л.С., Харатян А.С., Элиазян Д.С., Харатян С.Л.* Совместное восстановление оксидов CuO и NiO в режиме горения и получение сплавов Cu-Ni. №3, с. 310.
- Авакимян Дж.А.*, см. *Маркосян А.И.* №3, с. 368.
- Авакян А.С.*, см. *Агемян А.А.* №1-2, с. 218.
- Агаджанян А.Е.*, см. *Сарибекян Ж.Н.* №3, с. 417.
- Агемян А.А.*, см. *Арустамян Ж.С.* №1-2, с. 229.
- Агемян А.А., Арустамян Ж.С., Авакян А.С., Вартанян С.О., Мкрян Г.Г., Саргсян А.Б., Маркарян Р.Э.* Дизайн и синтез функционально замещенных производных некоторых азот- и кислородсодержащих гетероциклов. №1-2, с. 218.
- Айдинян С.В.*, см. *Закарян М.К.* №4, с. 450.
Киракосян А.В. №1-2, с. 11.
- Айоцян С.С.*, см. *Асратян А.Г.* №1-2, с. 276.
Саргсян М.С. №1-2, с. 100.
- Айрапетян К.К.*, см. *Маркосян А.И.* №3, с. 368.
- Айрапетян С.А.*, см. *Варданян Л.Р.* №3, с. 344.
- Акопян А.Г.*, см. *Геворкян К.А.* №1-2, с. 246.
- Алексян М.В.*, см. *Гаспарян С.П.* №4, с. 537.
- Аракелян Л.С.*, см. *Манташян А.А.* №4, с. 584.
- Арустамян Ж.С.*, см. *Агемян А.А.* №1-2, с. 218.
- Арустамян Ж.С., Маркарян Р.Э., Агемян А.А., Мурадян Р.Е., Асатрян Т.О., Минасян Н.С.* Синтез и изучение антиаритмической активности ряда новых амидов на основе 4-(3,4-диметоксифенил)тетрагидропиран-4-метиламина. №1-2, с. 229.
- Арутюнов В.С.*, см. *Погосян Н.М.* №1-2, с. 20.
- Арутюнян А.А.* Феноменологические характеристики прерывистых пламен водород-кислородных смесей с добавками SO₂. №4, с. 487.
- Арутюнян А.Д.*, см. *Геворкян К.А.* №1-2, с. 246; №3, с. 389.
- Арутюнян А.С.*, см. *Пароникян Е.Г.* №1-2, с. 179.
- Арутюнян Г.К.*, см. *Гаспарян С.П.* №4, с. 537.
- Арутюнян Л.Р.*, см. *Довлатян А.К.* №1-2, с. 45.
- Арутюнян Р.С.*, см. *Довлатян А.К.* №1-2, с. 45.
- Асатрян Т.О.*, см. *Арустамян Ж.С.* №1-2, с. 229.
- Асратян А.Г.*, см. *Саргсян М.С.* №1-2, с. 100.
- Асратян А.Г., Багдасарян Г.А., Маркосян А.Дж., Айоцян С.С., Аттарян О.С.* Разработка безотходной технологии получения N-метилморфолин-N-оксида (моногидрат). №1-2, с. 276.
- Аттарян О.С.*, см. *Асратян А.Г.* №1-2, с. 276.
- Багдасарян Г.А.*, см. *Асратян А.Г.* №1-2, с. 276.
- Багдасарян М.Р.*, см. *Дабаяева В.В.* №3, с. 397.

- Багян Н.Н., см. Симомян А.М. №1-2, с. 82.
- Бадалян Г.Г., см. Довлатян А.К. №1-2, с. 45.
- Бадасян А.Э., см. Саргсян М.С. №1-2, с. 100.
- Бальян А.А., см. Хачикян Р.Дж. №3, с. 384.
- Белоконь Ю.Н., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 54.
- Буниатян Ж.М., см. Геворкян К.А. №3, с. 389.
- Варданян Л.Р., Айрапетян С.А., Варданян Р.Л. Кинетика совместного антиоксидантного действия экстрактов лекарственных растений. №3, с. 344.
- Варданян Л.Р., Галстян А.Г., Варданян Р.Л. Исследование антиоксидантной активности рыльцев шафрана. №4, с. 493.
- Варданян Р.Л., см. Варданян Л.Р. №3, с. 344; №4, с. 493.
- Вартанян С.О., см. Агекян А.А. №1-2, с. 218.
- Восканян А.О., см. Симомян А.М. №1-2, с. 82.
- Габриелян Л.С., Маркарян Ш.А. Изучение диэлектрической релаксации бинарной системы сульфолан/диметилсульфоксид. №1-2, с. 37.
- Габриелян С.А., см. Маркосян А.И. №3, с. 368.
- Галстян А.Г., см. Варданян Л.Р. №4, с. 493.
- Галстян А.С., Франгян В.Р., Кочикян Т.В. Синтез и характеристика новых бигетероциклических систем. №1-2, с. 237.
- Галстян Л.Х., см. Топузян В.О. №1-2, с. 138; №3, с. 357.
- Галстян М.В., см. Геворкян К.А. №1-2, с. 246; №3, с. 389.
- Гарибян О.А., Макарян Г.М., Саргсян А.Б., Чобанян Ж.А. Синтез природных (Е, Е)-алка-2,4-диеналей на основе (Е)-4,4-диметоксибут-2-енала. №3, с. 378.
- Гасоян М.Б., см. Дадаян С.А. №4, с. 558.
- Гаспарян С.П., см. Геворкян К.А. №3, с. 389.
- Гаспарян С.П., Алексанян М.В., Арутюнян Г.К., Пароникян Р.В., Степанян Г.М. Синтез и антибактериальная активность производных 2-арил-5-оксопирролидина. №4, с. 537.
- Геворкян К.А., Арутюнян А.Д., Галстян М.В., Буниатян Ж.М., Мурадян Р.Е., Паносян Г.А., Гаспарян С.П. Синтез и изучение антиоксидантной активности 3,7-бис-(хинолилметил)замещенных 1,5-диалкилдиазабидиклононанов. №3, с. 389.
- Геворкян К.А., Арутюнян А.Д., Галстян М.В., Назарян И.М., Джагацпаян И.А., Акопян А.Г., Паносян Г.А. Синтез и изучение противосудорожной активности некоторых спиропроизводных 1,3-диазадантанов. №1-2, с. 246.
- Гомкцян Т.А., см. Енгоян А.П. №1-2, с. 199.
- Григорян З.Л., см. Казоян Е.А. №4, с. 462.
- Григорян Н.П., Овакимян С.С., Мелконян А.Г., Пагутян Н.А. Синтез, превращения 2-меркапто-3-фенил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-она и изучение биологических свойств. №3, с. 404.
- Григорян Н.П., Пароникян Р.В., Степанян Г.М. Синтез и превращения 2-меркапто-3-бензил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-она. №4, с. 546.

- Гукасян Г.Т. Гетероциклические соединения с узловым атомом азота. Синтез 2-стирилпроизводных пиридо[1,2-а]пиримидина. №3, с. 412.
- Гукасян П.С., Царукян С.В. Сравнительное исследование характеристик низкотемпературного горения нормального гексана, циклогексана и их бинарных смесей в области холодных пламен. №3, с. 337.
- Гюлумян Э.А., см. Дангян Ю.М. №1-2, с. 92.
- Дабаяева В.В., Багдасарян М.Р. Синтез новых конденсированных производных тиено[3,2-d]пиримидина на основе тиено[2,3-b]тиопирано[3,4-e]пиридина. №3, с. 397.
- Давтян С.П., см. Тоноян А.О. №1-2, с. 265; №4, с. 565.
- Давтян С.П., Тоноян А.О., Микаелян А.Р., Стефан Мюллер. Токонесущие сверхпроводящие полимер-керамические наноконпози́ты. №1-2, с. 254.
- Дадаян А.С., см. Дадаян С.А. №4, с. 529, 558.
- Дадаян С.А., Дадаян А.С., Степанян Л.А., Овсепян Г.Ц., Петросян А.Р., Гасоян М.Б., Оганнисян А.М., Калашикова Е.А. Аминокислотный и минеральный состав надземной части *Chamerion Angustifolium* (L.) Holub. №4, с. 558.
- Дадаян С.А., Дадаян А.С., Степанян Л.А., Погосян А.С., Цатурян А.О. Асимметрический синтез новых энантиомерно обогащенных производных (S)-β-фенил-α-аланина. №4, с. 529.
- Джагацпаян И.А., см. Геворкян К.А. №1-2, с. 246.
- Джамгарян С.М., см. Дангян Ю.М. №1-2, с. 92.
- Данагулян Г.Г. Синтезы новых пиридинов и пиазоло[1,5-а]пиримидинов, содержащих биогенные и фармакофорные фрагменты, рециклизацией пиридинового кольца. №1-2, с. 113.
- Дангян В.Т., см. Дангян Ю.М. №1-2, с. 92.
- Дангян Ю.М., Саргсян Т.О., Дангян В.Т., Джамгарян С.М., Гюлумян Э.А., Паносян Г.А., Цатурян А.О., Сагиян А.С. Синтез ди- и трипептидов, содержащих (S)-2-амино-3-[4-аллил-(3-пиридин-4`- и (S)-2-амино-3-[4-аллил-(3-пиридин-3`-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-пропионовые кислоты. №1-2, с. 92.
- Дашян Ш.Ш., см. Пароникян Е.Г. №1-2, с. 179.
- Довлатян А.К., Казарян А.Г., Арутюнян Л.Р., Бадалян Г.Г., Арутюнян Р.С. Квантохимическое моделирование комплексообразования в системе CO^{2+} -никотиновая кислота в присутствии поверхностно-активного вещества с использованием полуэмпирических методов расчета. №1-2, с. 45.
- Енгоян А.П., Гомкця́н Т.А., Карапетян А.В., Шаинова Р.С. Сравнение традиционных методов с методикой МВ облучения при синтезе новых биологически активных производных пиридазина. №1-2, с. 199.
- Закарян М.К., Киракосян А.В., Абовян Л.С., Айдинян С.В., Харатян С.Л. Магний-карботермическое восстановление $CuWO_4/MeO$ наноструктурированных прекурсоров и синтез W/Cu композиционных материалов. №4, с. 450.
- Казарян А.Г., см. Довлатян А.К. №1-2, с. 45.
- Казоян В.М., см. Топузьян В.О. №1-2, с. 137.

- Казоян Е.А., Григорян З.Л., Маркарян Ш.А.* Объемные свойства бинарных растворов акрилонитрила в диметил- и диэтилсульфоксидах в температурном интервале 298.15 - 323.15 К. №4, с. 462.
- Калашишникова Е.А.*, см. *Дадаян С.А.* №4, с. 558.
- Карамян Э.О.*, см. *Хачикян Р.Дж.* №3, с. 384.
- Карапетян А.В.*, см. *Енгоян А.П.* №1-2, с. 199.
- Киракосян А.В.*, см. *Закарян М.К.* №4, с. 450.
- Киракосян А.В., Назаретян Х.Т., Киракосян Х.Г., Туманян М.Э., Айдинян С.В., Харатян С.Л.* Получение наноразмерного карбида молибдена синтезом горения растворов с последующим быстрым нагревом. №1-2, с. 11.
- Киракосян Х.Г.*, см. *Киракосян А.В.* №1-2, с. 11.
- Князян Н.Б.* Неорганические оксифторидные боратные стекла. №4, с. 499.
- Конькова С.Г.*, см. *Саргсян М.С.* №1-2, с. 100.
- Котикян С.Ю.*, см. *Тоноян А.О.* №4, с. 565.
- Кочикян Т.В.*, см. *Галстян А.С.* №1-2, с. 237.
Сагиян А.С. №1-2, с. 71.
Симонян А.М. №1-2, с. 82.
- Куртикян Т.С.*, см. *Мартirosян Г.Г.* №3, с. 303.
- Лангер П.*, см. *Сагиян А.С.* №1-2, с. 54, 71.
- Магмуди А.А., Абовян Л.С., Харатян С.Л.* СВС переработка медных отходов в порошок меди. №4, с. 477.
- Макарян Г.М.*, см. *Гарибян О.А.* №3, с. 378.
- Макарян Э.М.*, см. *Манташян А.А.* №4, с. 584.
- Мамян С.С.*, см. *Маркосян А.И.* №3, с. 368.
- Манвелян А.Р.*, см. *Топузян В.О.* №3, с. 357.
- Манташян А.А., Макарян Э.М., Аракелян Л.С.* Некаталитическое восстановление серы водородом из диоксида. №4, с. 584.
- Мардяян З.З.*, см. *Сагиян А.С.* №1-2, с. 54.
- Маркарян Р.Э.*, см. *Агекян А.А.* №1-2, с. 218.
Арустамян Ж.С. №1-2, с. 229.
- Маркарян Ш.А.*, см. *Габриелян Л.С.* №1-2, с. 37.
Казоян Е.А. №4, с. 462.
- Маркосян А.Дж.*, см. *Асратян А.Г.* №1-2, с. 276.
- Маркосян А.И., Айрапетян К.К., Габриелян С.А., Мамян С.С., Авакмян Дж.А., Степанян Г.М.* Синтез и изучение антибактериальной активности новых производных 3,3-диметил-3,4-дигидронафталина и 5,5-диметилбензо[h]хиназолина. №3, с. 368.
- Мартirosян Г.Г., Куртикян Т.С.* Спектральное исследование взаимодействия диметилсульфоксида с нитрозильным комплексом порфирина марганца. №3, с. 303.
- Мелконян А.Г.*, см. *Григорян Н.П.* №3, с. 404.
- Микаелян А.Р.*, см. *Давтян С.П.* №1-2, с. 254.
Тоноян А.О. №1-2, с. 265.
- Минасян А.А.*, см. *Тоноян А.О.* №4, с. 565.

- Минасян Н.С.*, см. *Арустамян Ж.С.* №1-2, с. 229.
- Мкртчян А.Ф.*, см. *Сагиян А.С.* №1-2, с. 54, 71.
- Мкрян Г.Г.*, см. *Агемян А.А.* №1-2, с. 218.
- Мурадян Г.Н.* Механизм формирования триалюминидов на основе титана и циркония в гидридном цикле. №3, с. 323.
- Мурадян Р.Е.*, см. *Арустамян Ж.С.* №1-2, с. 229.
Геворкян К.А. №3, с. 389.
- Назаретян Х.Т.*, см. *Киракосян А.В.* №1-2, с. 11.
- Назарян И.М.*, см. *Геворкян К.А.* №1-2, с. 246.
- Овакимян З.Г.*, см. *Хачикян Р.Дж.* №3, с. 384.
- Овакимян С.С.*, см. *Григорян Н.П.* №3, с. 404.
- Овсепян Г.Ц.*, см. *Дадаян С.А.* №4, с. 558.
- Оганесян А.А.*, см. *Топузян В.О.* №3, с. 357.
- Оганнесян А.М.*, см. *Дадаян С.А.* №4, с. 558.
- Пагутян Н.А.*, см. *Григорян Н.П.* №3, с. 404.
- Паносян Г.А.*, см. *Геворкян К.А.* №1-2, с. 246; №3, с. 389.
Дангян Ю.М. №1-2, с. 92.
- Пароникян Е.Г.*, *Арутюнян А.С.*, *Дашян Ш.Ш.* Методы синтеза производных тиено[2,3-*b*]пиридинов и их конденсированных аналогов. №1-2, с. 179.
- Пароникян Р.В.*, см. *Гаспарян С.П.* №4, с. 537.
Григорян Н.П. №4, с. 546.
Хачикян Р.Дж. №3, с. 384.
- Петросян А.Р.*, см. *Дадаян С.А.* №4, с. 558.
- Петросян С.Г.*, см. *Сагиян А.С.* №1-2, с. 71.
- Погосян А.С.*, см. *Дадаян С.А.* №4, с. 529.
- Погосян М.Дж.*, см. *Погосян Н.М.* №1-2, с. 20.
- Погосян Н.М.*, *Погосян М.Дж.*, *Шаповалова О.В.*, *Стрекова Л.Н.*, *Арутюнов В.С.*, *Тавадян Л.А.* О возможности повышения выхода пропилена при сопряженном окислении легких углеводов. №1-2, с. 20.
- Саакян Л.Ю.*, см. *Сагиян А.С.* №1-2, с. 71.
Симонян А.М. №1-2, с. 82.
- Сагиян А.С.*, см. *Дангян Ю.М.*, №1-2, с. 92.
Сарибекян Ж.Н. №3, с. 417.
Симонян А.М. №1-2, с. 82.
- Сагиян А.С.*, *Белоконь Ю.Н.*, *Лангер П.*, *Мкртчян А.Ф.*, *Мардяян З.З.* Достижения пяти лет в области асимметрического синтеза ненасыщенных аминоксилот. №1-2, с. 54.
- Сагиян А.С.*, *Саакян Л.Ю.*, *Симонян А.М.*, *Петросян С.Г.*, *Мкртчян А.Ф.*, *Самвелян М.А.*, *Кочикян Т.В.*, *Лангер П.* Асимметрический синтез новых гетероциклически замещенных аналогов α -аминомасляной кислоты, содержащих замещенные триазольные группы в боковом радикале. №1-2, с. 71.
- Самвелян М.А.*, см. *Сагиян А.С.* №1-2, с. 71.
Симонян А.М. №1-2, с. 82.

- Саргсян А.А.*, см. *Саргсян М.С.* №1-2, с. 100.
- Саргсян А.Б.*, см. *Агекян А.А.* №1-2, с. 218.
- Саргсян М.С., Айоцян С.С., Асратян А.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян А.А., Конькова С.Г.* Возможности протекания ретрореакции Михаэля в 1,5-дикарбонильных соединениях. Синтез функционально замещенных 2-пиридонов. №1-2, с. 100.
- Саргсян Т.О.*, см. *Дангян Ю.М.* №1-2, с. 92.
- Сарибекян Ж.Н.*, см. *Симонян А.М.* №1-2, с. 82.
- Сарибекян Ж.Н.* Динамика выделения аминокислот из нативного раствора культуральной жидкости микробиологического синтеза пролина при использовании метода образования оснований Шиффа в динамическом режиме. №4, с. 576.
- Сарибекян Ж.Н., Симонян А.М., Агаджанян А.Е., Сагян А.С.* Выделение пролина из смеси аминокислот. №3, с. 417.
- Симонян А.М.*, см. *Сагян А.С.* №1-2, с. 71.
Сарибекян Ж.Н. №3, с. 417.
- Симонян А.М.* Асимметрический синтез (S)-β-(4-(β-фенэтил)-3-бутил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина. №4, с. 522.
- Симонян А.М., Сагян А.С., Саакян Л.Ю., Багян Н.Н., Восканян А.О., Сарибекян Ж.Н., Самвелян М.А., Кочикян Т.В.* Асимметрический синтез новых гетероциклических аналогов (S)-α-аланина, содержащих 3,4-дизамещенные 5-тиоксо-1,2,4-триазолы в боковом радикале. №1-2, с. 82.
- Сиракян М.А.*, см. *Тоноян А.О.* №4, с. 565.
- Степанян Г.М.*, см. *Гаспарян С.П.* №4, с. 537.
Григорян Н.П. №4, с. 546.
Маркосян А.И. №3, с. 368.
Хачикян Р.Дж. №3, с. 384.
- Степанян Л.А.*, см. *Дадаян С.А.* №4, с. 529, 558.
- Стефан Мюллер*, см. *Давтян С.П.* №1-2, с. 254.
- Стрекова Л.Н.*, см. *Погосян Н.М.* №1-2, с. 20.
- Тавадян Л.А.*, см. *Погосян Н.М.* №1-2, с. 20.
- Тоноян А.О.*, см. *Давтян С.П.* №1-2, с. 254.
- Тоноян А.О., Котикян С.Ю., Минасян А.А., Сиракян М.А., Давтян С.П.* Исследование кинетики потери стационарности автоволн в реакции Белоусова-Жаботинского по аналогии с фронтальной полимеризацией. №4, с. 565.
- Тоноян А.О., Микаелян А.Р., Давтян С.П.* Фронтальная сополимеризация акриламида с метилметакрилатом в присутствии углеродных нанотрубок. №1-2, с. 265.
- Топузьян В.О., Галстян Л.Х., Казоян В.М.* Аминокислотные и пептидные аналоги ацетилхолина. Синтез и антихолинэстеразные свойства. №1-2, с. 137.
- Топузьян В.О., Халатян М.М., Оганесян А.А., Галстян Л.Х., Манвелян А.Р.* Синтез и изучение антирадикальной активности гидразидов (z)-N-бензоил-α,β-дегидроаминокислот. №3, с. 357.

- Туманян М.Э., см. Киракосян А.В. №1-2, с. 11.
 Франгян В.Р., см. Галстян А.С. №1-2, с. 237.
 Халатян М.М., см. Топузьян В.О. №3, с. 357.
 Харатян А.С., см. Абовян Л.С. №3, с. 310.
 Харатян С.Л., см. Абовян Л.С. №3, с. 310.
 Закарян М.К. №4, с. 450.
 Киракосян А.В. №1-2, с. 11.
 Магмуди А.А. №4, с. 477.
 Хачатрян А.Х., см. Саргсян М.С. №1-2, с. 100.
 Хачикян Р.Дж., Овакимян З.Г., Карамян Э.О., Пароникян Р.В., Степанян Г.М., Бальян А.А. Синтез и изучение антибактериальной активности производных ароилвинилкетонов. №3, с. 384.
 Царукян С.В., см. Гукасян П.С. №3, с. 337.
 Цатурян А.О., см. Дадаян С.А. №4, с. 529.
 Дангян Ю.М. №1-2, с. 92.
 Чобанян Ж.А., см. Гарибян О.А. №3, с. 378.
 Шаинова Р.С., см. Енгоян А.П. №1-2, с. 199.
 Шаповалова О.В., см. Погосян Н.М. №1-2, с. 20.
 Элизян Д.С., см. Абовян Л.С. №3, с. 310.

ANNUAL INDEX OF AUTHORS

- Abovyan L.S., Kharatyan A.S., Eliazyan D.S., Kharatyan S.L.* Preparation of Cu-Ni alloys by co-reduction of CuO and NiO oxides under the combustion mode. №3, p. 310.
- Aghekyan A.A., Arustamyan Zh.S., Avagyan A.S., Vardanyan S.O., Mkryan G.G., Sargsyan A.B., Markaryan R.E.* Design and synthesis of functionally substituted derivatives of some nitrogen- and oxygen-containing heterocycles. №1-2, p. 218.
- Arustamyan Zh.S., Markaryan R.E., Aghekyan A.A., Muradyan R.E., Asatryan T.H., Minasyan N.S.* Synthesis and study of antiarrhythmic activity of a number of new amides of the 4-(3,4-dimethoxyphenyl)tetrahydropyridin-4-methylamine. №1-2, p. 229.
- Dabaeva V.V., Baghdasaryan M.R.* Synthesis of new condensed derivatives of thieno[3,2-d]pyrimidine on the basis of thieno[2,3-b]thiopyrano[3,4-e]pyridine. №3, p. 397.
- Dadayan S.A., Dadayan A.S., Stepanyan L.A., Hovsepyan G.C., Petrosyan H.R., Gasoyan M.B., Hovhannisyanyan A.M., Kalashnikova E.A.* Amino acid and mineral composition of the aboveground part of *Chamerion Angustifolium (L.) Holub.* №4, p. 558.
- Dadayan S.A., Dadayan A.S., Stepanyan L.A., Poghosyan A.S., Tsaturyan A.O.* Asymmetric synthesis of new enantiomerically enriched derivatives of (S)- β -phenyl- α -alanine. №4, p. 529.
- Danagulyan G.G.* Synthesis of new pyridines and pyrazolo[1,5-a]pyrimidines containing biogenic and pharmacophore fragments by recyclization of the pyrimidine ring. №1-2, p. 113.

- Danghyan Yu.M., Sargsyan T.H., Danghyan V.T., Jamgaryan S.M., Gyulumyan E.A., Panosyan H.A., Tsaturyan A.H., Saghyan A.S.* Synthesis of di- and tripeptides containing (S)-2-amino-3-[4-allyl-(3-pyridin-4'- and (S)-2-amino-3-[4-allyl-(3-pyridin-3'-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-propionic acids. №1-2, p. 92.
- Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Michaelyan A.R., Stefan Müller.* Charge-carrying superconducting polymer-ceramic nanocomposites. №1-2, p. 254.
- Dovlatyan A.K., Ghazaryan A.H., Harutyunyan L.R., Badalyan G.G., Harutyunyan R.S.* Quantum-chemical simulation of complex formation in the system Co^{2+} -nicotinic acid in the presence of surfactant by semi-empirical methods. №1-2, p. 45.
- Gabrielyan L.S., Markarian S.A.* The study of dielectric relaxation of sulfolane/dimethylsulfoxide binary mixtures. №1-2, p. 37.
- Galstyan A.S., Frangyan V.R., Ghochikyan T.V.* Synthesis and characterization of new biheterocyclic systems. №1-2, p. 237.
- Gasparyan S.P., Aleksanyan M.V., Harutyunyan G.K., Paronikyan R.V., Stepanyan H.M.* Synthesis and biological activity of 2-aryl-5-oxo-pyrrolidine derivatives. №4, p. 537.
- Gevorkyan K.A., Harutyunyan A.D., Galstyan M.V., Buniatyan J.M., Muradyan R.E., Panosyan H.A., Gasparyan S.P.* Synthesis and study of antioxidant activity of 3,7-disubstituted 1,5-diazabicyclononanes, containing quinoline derivatives. №3, p. 389.
- Gevorkyan K.A., Harutyunyan A.D., Galstyan M.V., Nazaryan I.M., Jaghacpanyan I.A., Hakobyan H.G., Panosyan H.A.* Synthesis and study of anti-convulsive activity of 2-spiro-1,3-diazaadamantanes. №1-2, p. 246.
- Gharibyan H.A., Makaryan G.M., Sargsyan H.B., Chobanyan Zh.A.* Synthesis of the natural (2*E*,4*E*)-alka-2,4-dienals on the basis of (E)-4,4-dimethoxybut-2-enal. №3, p. 378.
- Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Markarian S.A.* Volumetric properties of binary mixtures of acrylonitrile with dimethylsulfoxide (or diethylsulfoxide) at temperatures from 298.15 to 323.15 K. №4, p. 462.
- Ghukasyan G.T.* Heterocyclic compounds with a nodal nitrogen atom. Synthesis of 2-derivatives of pyrido [1,2-a] pyrimidine. №3, p. 412.
- Ghukasyan P.S., Tsarukyan S.V.* Comparative characteristics of low-temperature combustion of normal hexane, cyclohexane and their binary mixtures in the field of cool flames. №3, p. 337.
- Grigoryan N.P., Hovakimyan S.S., Melkonyan A.G., Pahutyanyan N.A.* Synthesis and some transformations of 2-mercapto-3-phenyl-7,10-dimethyl-3H-spiro[benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclopentan]-4(6H)-one and some biological properties of the synthesized compounds. №3, p. 404.
- Grigoryan N.P., Paronikyan R.V., Stepanyan G.M.* Synthesis and some transformations of 2-mercapto-3-benzyl-7, 10-dimethyl-3H-spiro[benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclopentan]-4(6H)-one. №4, p. 546.
- Harutyunyan H.A.* The phenomenological characteristics of the "intermittent flames" of oxyhydrogen mixtures with SO_2 additives. №4, p. 487.

- Hasratyan A.H., Baghdasaryan G.A., Markosyan A.J., Hayotsyan S.S., Attaryan H.S.* Developing wasteless technology for N-methylmorpholine-N-oxide (monohydrate) synthesis. №1-2, p. 276.
- Khachikyan R.Dj., Hovakimyan Z.H., Karamyan E.O., Paronikyan R.V., Stepanyan H.M., Balyan A.A.* Synthesis and study of antibacterial activity of aroylvinyl ketones derivatives. №3, p. 384.
- Kirakosyan H.V., Nazaretyan Kh.T., Kirakosyan Kh.Gh., Tumanyan M.E., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L.* Nanosize molybdenum carbide preparation by sol-gel combustion synthesis with subsequent fast heating. №1-2, p. 11.
- Knyazyan N.B.* Inorganic oxyfluoride borate glasses. №4, p. 499.
- Mahmoudi H.A., Abovyan L.S., Kharatyan S.L.* SHS processing of copper waste into copper powder. №4, p. 477.
- Mantashyan A.A., Makaryan E.M., Arakelyan L.S.* Non-catalytic reduction of sulfur from dioxide by hydrogen. №4, p. 584.
- Markosyan A.I., Hayrapetyan K.K., Gabrielyan S.H., Mamyan S.S., Avakimyan J.A., Stepanyan H.M.* Synthesis and study of antibacterial activity of new derivatives of 3,3-dimethyl-3,4-dihydronaphthalene and 5,5-dimethylbenzo[h]quinazoline. №3, p. 368.
- Martirosyan G.G., Kurtikyan T.S.* Spectral study of DMSO reaction with manganese porphyrin nitrosyl. №3, p. 303.
- Muradyan G.N.* The mechanism of formation in hydride cycle of titanium and zirconium based tri-aluminides. №3, p. 323.
- Paronikyan E.G., Harutyunyan A.S., Dashyan Sh.Sh.* Methods for the synthesis of thieno[2,3-b]pyridine derivatives and their condensed analogs. №1-2, p. 179.
- Poghosyan N.M., Poghosyan M.J., Shapovalova O.V., Strekova L.N., Arutyunov V.S., Tavadyan L.A.* On the possibility of increasing the yield of propylene at conjugated oxidation of light hydrocarbons. №1-2, p. 20.
- Saghyan A.S., Belokon Yu.N., Langer P., Mkrtchyan A.F., Mardiyan Z.Z.* Five-year achievements in the field of the asymmetric synthesis of unsaturated amino acids. №1-2, p. 54.
- Saghyan A.S., Sahakyan L.Yu., Simonyan H.M., Petrosyan S.Gh., Mkrtchyan A.F., Samvelyan M.A., Ghochikyan T.V., Langer P.* Asymmetric synthesis of new heterocycle substituted analogs of α -aminobutyric acid containing substituted triazole groups in the side chain radical. №1-2, p. 71.
- Sargsyan M.S., Hayotsyan S.S., Hasratyan A.H., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Sargsyan A.A., Konkova S.G.* The possibilities of the flow of Michael retro reactions in the 1,5-dicarbonyl compounds. The synthesis of functionally substituted 2-pyridones. №1-2, p. 100.
- Saribekyan Zh.N.* Dynamics of isolating amino acids from the native solution of culture liquid (Cl) of proline microbiological synthesis when using the method of Schiff bases formation. №4, p. 576.

- Saribekyan Zh.N., Simonyan H.M., Aghajanyan A.E., Saghyan A.S.* Isolation of proline from a mixture of amino acids. №3, p. 417.
- Simonyan H.M.* Asymmetric synthesis of (S)- β -[4-(β -phenethyl)-3-butyl-5-thioxo-1,2,4-triazole-1-yl]- α -alanine. №4, p. 522.
- Simonyan H.M., Saghyan A.S., Sahakyan L.Yu., Bagyan N.N., Voskanyan A.O., Saribekyan Zh.N., Samvelyan M.A., Khochikyan T.V.* Asymmetric synthesis of new heterocyclic analogs of (S)- α -alanine containing 3,4-substituted 5-thioxo-1,2,4- triazoles in the side-chain radical. №1-2, p. 82.
- Tonoyan A.O., Kotikyan S.Yu., Minasyan A.H., Sirakanyan M.A., Davtyan S.P.* Investigation of kinetics losses of stability of autowaves in Belousov-Zhabotinsky reaction on analogy with frontal polymerization. №4, p. 565.
- Tonoyan A.O., Michaelyan A.R., Davtyan S.P.* Frontal copolymerization of acrylamide with methyl methacrylate in the presence of carbon nanotubes. №1-2, p. 265.
- Topuzyan V.O., Galstyan L.Kh., Ghazoyan V.M.* Amino acid and peptide derivatives of acetylcholine. Synthesis and anticholinesterase properties. №1-2, p. 137.
- Topuzyan V.O., Khalatyan M.M., Hovhannisyan A.A., Galstyan L.Kh., Manvelyan A.R.* Synthesis and study of antiradical activity of hydrazides of (z)-N-benzoyl- α,β -dehydroamino acids. №3, p. 357.
- Vardanyan L.R., Galstyan A.G., Vardanyan R.L.* Study of the antioxidant activity of saffron stigmas. №4, p. 493.
- Vardanyan L.R., Hayrapetyan S.A., Vardanyan R.L.* Kinetics of joint antioxidant action of extracts of medicinal plants. №3, p. 344.
- Yengoyan A.P., Gomktsyan T.A., Karapetyan A.V., Shainova R.S.* Comparison of the conventional methods with the procedure of MW-irradiation in the synthesis of new biologically active pyridazine derivatives. №1-2, p. 199.
- Zakaryan M.K., Kirakosyan H.V., Abovyan L.S., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L.* Magnesium-carbothermal reduction of CuWO_4/MeO nanostructured precursors & synthesis of W/Cu composite materials. №4, p. 450.

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 переработанной рукописи необходимо приложить **письмо от авторов**, содержащее ответы на все за-

мечания 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

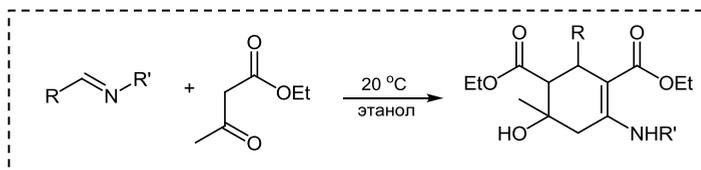
^b Институт органического катализа ИФОК Университета г. Росток
Германия, Росток, Д-180055, Бухбиндер штрассе, 5-6
Факс: E-mail:

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

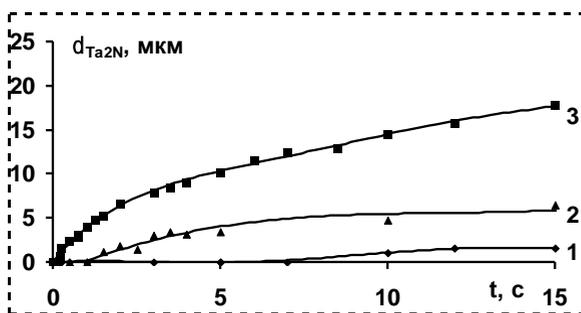
М. С. Саргсян
С. С. Айоцян
А. Х. Хачатрян
А. Э. Бадасян
С. Г. Конькова



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. Abstrs.*, 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 обратиться 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, желательно Times New Roman, для греческих букв — шрифт Symbol.

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

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

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Չաքարյան Մ.Կ., Կիրակոսյան Հ.Վ., Աբովյան Լ.Ս., Այդինյան Ս.Վ., Խառատյան Ս.Լ. *Նանոչափաի $CuWO_4/MeO$ նյութերի վերականգնումը Mg/C համակցված վերականգնիչով և W/Cu կոմպոզիցիոն նյութերի սինթեզը* 450

Ղազոյան Հ.Հ., Գրիգորյան Զ.Լ., Մարգարյան Շ.Ա. *Դիմեթիլսուլֆօքսիդի և դիէթիլսուլֆօքսիդի հետ ալրիլոնիտրիլի բինար խառնուրդների ծավալային հատկությունները 298.15-323.15 Կ ջերմաստիճանային տիրույթում* 462

Մահմուդի Հ.Ա., Աբովյան Լ.Ս., Խառատյան Ս.Լ. *Պղնձի թափոնի վերամշակումը պղնձի փոշու այրման ռեժիմում*..... 477

Հարությունյան Հ.Ա. *SO₂-ի հավերժացումը ջրածնաթթվածնային խառնուրդների ընդհատվող բոցերի ֆենոմենոլոգիական բնութագրերը* 474

Վարդանյան Լ.Ռ., Գալստյան Ա.Գ., Վարդանյան Ռ.Լ. *Քրքումի առէջների հակաօքսիդիչ ակտիվությունը ուսումնասիրությունը* 493

Անօրգանական քիմիա

Կնյազյան Ն.Բ. *Անօրգանական օքսիֆտորիդային բորատային ապակիներ* 499

Օրգանական և կենսաօրգանական քիմիա

Սիմոնյան Հ.Մ. *(S)-β-[4-(β-ֆենէթիլ)-3-բուտիլ-5-թիօկսո-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ]-α-ալանինի ասիմետրիկ սինթեզ* 522

Դադայան Ս.Ա., Դադայան Ա.Ս., Ստեփանյան Լ.Ա., Պողոսյան Ա.Ս., Ծատուրյան Ա.Օ. *(S)-β-ֆենիլ-α-ալանինի կանաթիոմերապես հարատացված նոր ածանցյալների ասիմետրիկ սինթեզ*..... 529

Գասպարյան Ս.Պ., Ալեքսանյան Մ.Վ., Հարությունյան Գ.Կ., Պարոնիկյան Ռ.Վ., Ստեփանյան Հ.Մ. *2-Արիլ-5-օքսոպիրրոլիդինի ածանցյալների սինթեզը և հակաբակտերիալ ակտիվությունը* 537

Գրիգորյան Ն.Պ., Պարոնիկյան Ռ.Վ., Ստեփանյան Հ.Մ. *2-Մերկապտո-3-բենզիլ-7,10-դիմեթիլ-3H-սպիրո[բենզո[հ]խինազոլին-5,1'-ցիկլոպենտան]-4(6H)-ոնի սինթեզը և փոխարկումները*..... 546

Դադայան Ս.Ա., Դադայան Ա.Ս., Ստեփանյան Լ.Ա., Հովսեփյան Գ.Յ., Պետրոսյան Հ.Ռ., Գաստյան Մ.Բ., Հովհաննիսյան Ա.Մ., Կալաշնիկովա Ե.Ա. *Քամերիոն նեղատերեփի վերգետնյա մասի ամինաթթվային և հանքային բաղադրությունը* 558

Պոլիմերների քիմիա

Տոնոյան Ա.Հ., Կոտիկյան Ս.Յու., Մինասյան Ա.Հ., Սիրականյան Մ.Ա., Դավթյան Ս.Պ. *Ֆրոնտալ պոլիմերացման անալոգիայով Բելոուսով-ժաբոտինսկու ռեակցիայում ինքնատարածվող ալիքների կայունությունը կորատի կինետիկայի ուսումնասիրությունը*..... 565

Քիմիական փոխազդեցություններ

Սարիբեկյան Ժ.Ն. *Պրոլինի մանրէաբանական սինթեզի կուլտուրալ հեղուկի նատիվ լուծույթից ամինթթուների անջատման դինամիկան Շիֆի հիմքերի առաջացման մեթոդի կիրառման դեպքում.....* 576

Նամակներ խմբագրությանը

Մանթաշյան Ա.Հ., Մակարյան Է.Ս., Առաքելյան Լ.Ս. *Ծծմբի երկօքսիդից ոչ կատալիտիկ վերականգնումը ջրածնով.....* 584

Տեղեկատվություն..... 588

Նեղիմակների և հոդվածների փարեկան ցանկ..... 590

Կանոններ հեղինակների համար..... 600

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

- Закарян М.К., Киракосян А.В., Абовян Л.С., Айдинян С.В., Харатян С.Л.* Магний-карботермическое восстановление CuWO_4/MeO наноструктурированных прекурсоров и синтез W/Cu композиционных материалов 450
- Казоян Е.А., Григорян З.Л., Маркарян Ш.А.* Объемные свойства бинарных растворов акрилонитрила в диметил- и диэтилсульфоксидах в температурном интервале 298.15-323.15 К 462
- Магмуди А.А., Абовян Л.С., Харатян С.Л.* СВС переработка медных отходов в порошок меди 477
- Арутюнян А.А.* Феноменологические характеристики прерывистых пламен водород-кислородных смесей с добавками SO_2 487
- Вардамян Л.Р., Галстян А.Г., Вардамян Р.Л.* Исследование антиоксидантной активности рыльцев шафрана 493

Неорганическая химия

- Князян Н.Б.* Неорганические оксифторидные боратные стекла 499

Органическая и биоорганическая химия

- Симонян А.М.* Асимметрический синтез (S)- β -(4-(β -фенэтил)-3-бутил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)- α -аланина 522
- Дадаян С.А., Дадаян А.С., Степанян Л.А., Погосян А.С., Цатурян А.О.* Асимметрический синтез новых энантиомерно обогащенных производных (S)- β -фенил- α -аланина 529
- Гаспарян С.П., Алексанян М.В., Арутюнян Г.К., Пароникян Р.В., Степанян Г.М.* Синтез и антибактериальная активность производных 2-арил-5-оксопирролидина 537
- Григорян Н.П., Пароникян Р.В., Степанян Г.М.* Синтез и превращения 2-меркапто-3-бензил-7,10-диметил-3Н-спиро[бензо[h]хиназолин-5,1'-циклопентан]-4(6Н)-она 546
- Дадаян С.А., Дадаян А.С., Степанян Л.А., Овсепян Г.Ц., Петросян А.Р., Гасоян М.Б., Оганнисян А.М., Калашикова Е.А.* Аминокислотный и минеральный состав надземной части *Chamerion Angustifolium* (L.) *Holub* 558

Химия полимеров

- Тоноян А.О., Котикян С.Ю., Минасян А.А., Сиракян М.А., Давтян С.П.* Исследование кинетики потери стационарности автоволн в реакции Белоусова-Жаботинского по аналогии с фронтальной полимеризацией 565

Химическая технология

- Сарибекян Ж.Н.* Динамика выделения аминокислот из нативного раствора культуральной жидкости микробиологического синтеза пролина при использовании метода образования оснований Шиффа в динамическом режиме 576

Письма в редакцию

<i>Мантасян А.А., Макарян Э.М., Аракелян Л.С.</i> Некаталитическое восстановление серы водородом из диоксида	584
Информация	588
Годовой указатель авторов и статей	590
Правила для авторов	600

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Zakaryan M.K., Kirakosyan H.V., Abovyan L.S., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L.* Magnesium-carbothermal reduction of CuWO_4/MeO nanostructured precursors & synthesis of W/Cu composite materials 450
- Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Markarian S.A.* Volumetric properties of binary mixtures of acrylonitrile with dimethylsulfoxide (or diethylsulfoxide) at temperatures from 298.15 to 323.15 K 462
- Mahmoudi H.A., Abovyan L.S., Kharatyan S.L.* SHS processing of copper waste into copper powder 477
- Harutyunyan H.A.* The phenomenological characteristics of the "intermittent flames" of oxyhydrogen mixtures with SO_2 additives 487
- Vardanyan L.R., Galstyan A.G., Vardanyan R.L.* Study of the antioxidant activity of saffron stigmas..... 493

Inorganic Chemistry

- Knyazyan N.B.* Inorganic oxyfluoride borate glasses 499

Organic and Bioorganic Chemistry

- Simonyan H.M.* Asymmetric synthesis of (S)- β -[4-(β -phenethyl)-3-butyl-5-thioxo-1,2,4-triazole-1-yl]- α -alanine..... 522
- Dadayan S.A., Dadayan A.S., Stepanyan L.A., Poghosyan A.S., Tsaturyan A.O.* Asymmetric synthesis of new enantiomerically enriched derivatives of (S)- β -phenyl- α -alanine..... 529
- Gasparyan S.P., Aleksanyan M.V., Harutyunyan G.K., Paronikyan R.V., Stepanyan H.M.* Synthesis and biological activity of 2-aryl-5-oxopyrrolidine derivatives 537
- Grigoryan N.P., Paronikyan R.V., Stepanyan G.M.* Synthesis and some transformations of 2-mercapto-3-benzyl-7, 10-dimethyl-3H-spiro[benzo[h]quinazoline-5,1'-cyclopentan]-4(6H)-one 546
- Dadayan S.A., Dadayan A.S., Stepanyan L.A., Hovsepian G.C., Petrosyan H.R., Gasoyan M.B., Hovhannisyan A.M., Kalashnikova E.A.* Amino acid and mineral composition of the aboveground part of *Chamerion Angustifolium* (L.) Holub 558

Polymeric Chemistry

- Tonoyan A.O., Kotikyan S.Yu., Minasyan A.H., Sirakanyan M.A., Davtyan S.P.* Investigation of kinetics losses of stability of autowaves in Belousov-Zhabotinsky reaction on analogy with frontal polymerization 565

Chemical Technology

- Saribekyan Zh.N.* Dynamics of isolating amino acids from the native solution of culture liquid (Cl) of proline microbiological synthesis when using the method of Schiff bases formation 576

Letters to Editors

<i>Mantashyan A.A., Makaryan E.M., Arakelyan L.S.</i> Non-catalytic reduction of sulfur from dioxide by hydrogen	584
Information	588
Annual Index of Authors	590
Rules for Authors	600

ԱՅԱՏԱՆԻ ԿԻՄԻԱԿԱՆ ԱՆԴԵՏ

“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: chemjournal@sci.am
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 30.10.2017. Подписано к печати 30.11.2017.

Бумага фирменная. Набор компьютерный.

Печ. листов 10,7. Тираж 150. Заказ №73.

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

Цена договорная.