



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Սաղիյան Ա.Ս.	– գլխավոր խմբագիր
Մանթաշյան Ա.Հ.	– գլխավոր խմբագրի խորհրդատու
Ինձիկյան Մ.Հ.	– գլխավոր խմբագրի տեղակալ
Խառատյան Ա.Լ.	– գլխավոր խմբագրի տեղակալ
Սահակյան Ա.Ս.	– պատասխանատու քարտուղար
Գեոլչանյան Ա.Վ.	– գործավար

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Արսենտև Ա.Դ. (պատասխանատու խմբագիր), Բաբայան Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), Բելենկիյ Լ.Ի (ՌԴ), Բելով Գ.Պ. (ՌԴ), Դանագուլյան Գ.Հ. (պատասխանատու խմբագիր), Խաչատրյան Հ.Գ., Հալեբյան Դ.Պ., Հովակիմյան Մ.Ժ. (պատասխանատու խմբագիր), Մալեն Վ.Ի. (ՌԴ), Մատնիշյան Հ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), Մարկիսով Օ.Ս. (ՌԴ), Տոնոյան Ա.Հ., Փանոսյան Հ.Ա.:

Сагиян А.С.	– главный редактор
Манташян А.А.	– консультант главного редактора
Инджикян М.Г.	– заместитель главного редактора
Харатян С.Л.	– заместитель главного редактора
Саакян С.С.	– ответственный секретарь
Геолчанян А.В.	– делопроизводитель

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алебян Г.П., Арсентьев С.Д. (ответственный редактор), Бабаян С.Г. (ответственный редактор), Беленький Л.И. (Россия), Белов Г.П. (Россия), Данагулян Г.Г. (ответственный редактор), Малеев В.И. (Россия), Матнишян А.А. (ответственный редактор), Овакимян М.Ж. (ответственный редактор), Паносян Г.А., Саркисов О.М. (Россия), Тоноян А.О., Хачатрян А.Г.

Saghiyan A.S.	– Editor-in-chief
Mantashyan A.A.	– Editor-in-chief Consultant
Injikyuan M.H.	– Deputy Editor
Kharatyan S.L.	– Deputy Editor
Sahakyan S.S.	– Responsible Secretary
Geolchanyan A.V.	– Secretary

EDITORIAL BOARD

Arsentyev S.D. (executive editor), Babayan S.G. (executive editor), Belenkiy L.I. (Russia), Belov G.P. (Russia), Danagulyan G.G. (executive editor), Halebyan Gh.P., Hovakimyan M.Zh. (executive editor), Khachatryan H.G., Maleev V.I. (Russia), Matnishyan A.A. (executive editor), Panosyan H.A., Sarkisov O.M. (Russia), Tonoyan A.H.

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

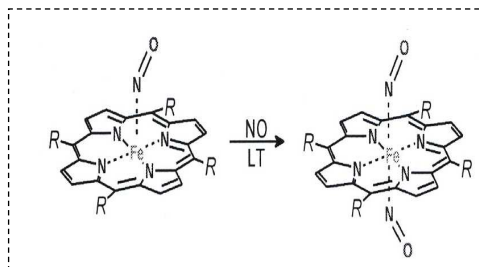
<http://chemjournal.sci.am>

ГРАФИЧЕСКИЕ РЕФЕРАТЫ

Низкотемпературное взаимодействие окиси азота с микропористыми слоями мезо-тетрафенилпорфирината железа(II)

А. С. Азизян

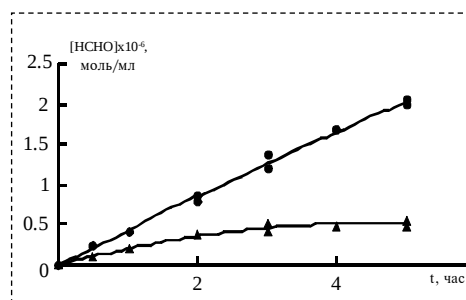
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 11*



Окисление метана в водных растворах в условиях кавитации

С. Д. Арсентьев

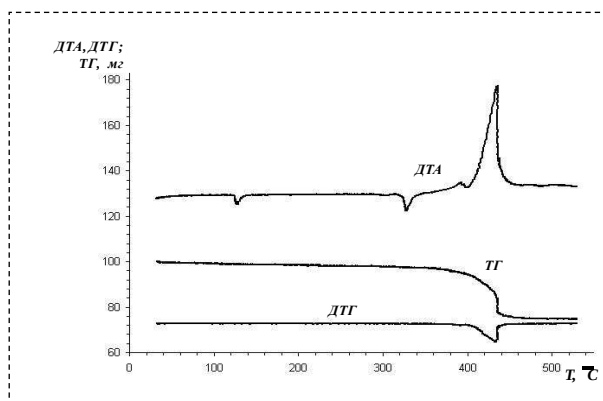
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 18*



Десульфуризация сульфидов меди и молибдена (Cu₂S и MoS₂) в присутствии неорганического окислителя

Е. Г. Григорьян

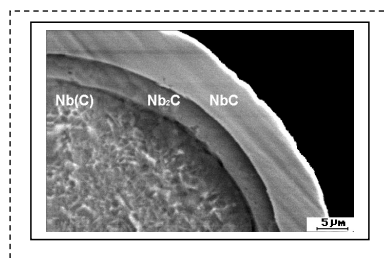
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 23*



Особенности высокотемпературной карбидизации ниобия в неизотермических условиях

Ц. А. Адамян,
А. Г. Киракосян,
А. С. Харатян,
А. А. Чатилян,
С. Л. Харатян

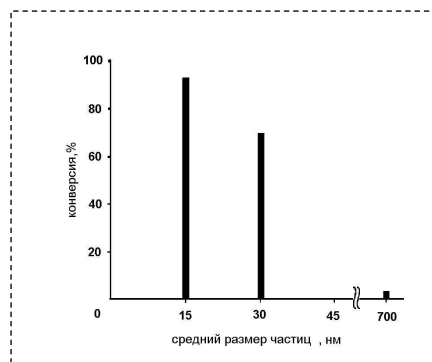
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 30*



Применение наноразмерных аморфных порошков Мо в процессе дегидрогенизации циклогексана

Т. А. Гарибян ,
В. Т. Минасян,
Л. А. Вартикян,
Р. Т. Малхасян,
С. Л. Григорян

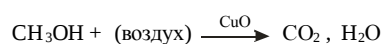
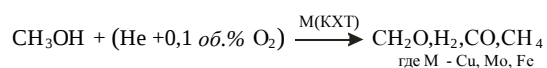
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 41*



Влияние аморфности и размера частиц катализаторов на превращение метанола

Р. Р. Григорян,
Л. А. Вартикян,
Т. А. Гарибян,
С. Л. Григорян,
Р. Т. Малхасян

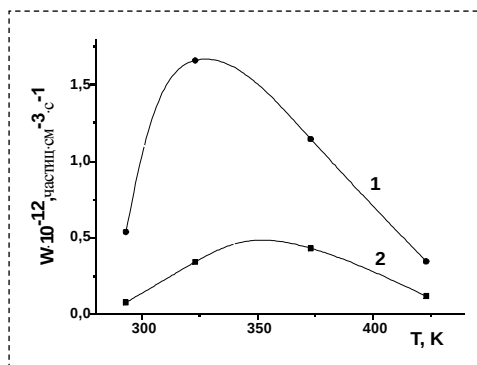
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 49*



Низкотемпературный химический перенос соединений цинка с помощью паров воды

Г. Л. Григорян,
А. А. Бегларян

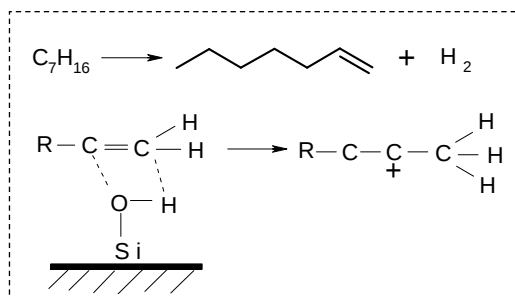
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 57*



Синтез и ИК-спектроскопическое исследование системы Pt/SiO₂ в процессе гидрогенолиза n-гептана

Г.Г. Григорян,
Г. Р. Оганнисян,
Н. О. Зулумян

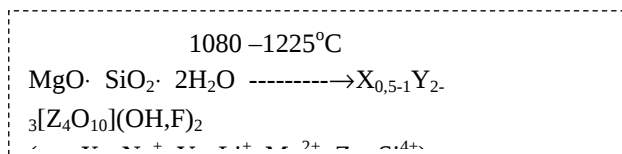
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 64*



Ультратонкие термостабильные слоистые филлосиликаты из синтетического дигидрата силиката магния

Л. А. Хачатрян

*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 74*



Расчет термодинамических величин адсорбции легких C₁-C₄ насыщенных углеводородов на модифицированном ширакском мордените

А. Р. Хачатрян,
А. М. Калпакян

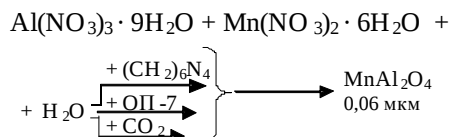
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 85*

$$V_g = K_{a,p} RT = \frac{P_m T}{P_0 T_m} \cdot \frac{v}{60} \cdot \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1} \cdot \frac{1}{g} \Delta \tau$$

Синтез исходных компонентов износостойкой корундовой керамики

А. А. Ханамирова,
А. Р. Адимосян,
Л. П. Апресян,
Л. А. Чилингарян

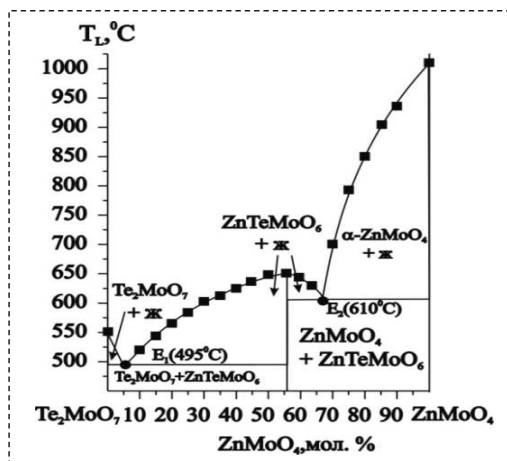
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 93*



Температура ликвидуса, кристаллические фазы и свойства стекол по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 системы ZnO - MoO_3 - TeO_2

М. Р. Оганесян,
Р. М. Оганесян,
Н. Б. Князян

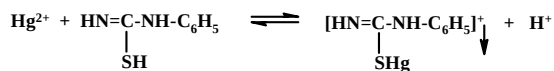
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 100*



Взаимодействие ртути(II) с аллил- и фенилтиомочевинами и ее определение в ртутьсодержащей руде

Г.Г. Дарбинян,
Ш.С. Закарян,
Г.Н. Шапошникова,
А.Г. Хачатрян

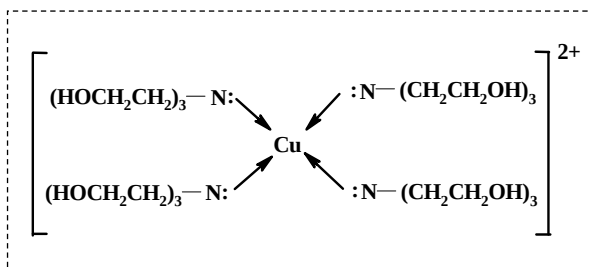
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 106*



**Спектрофотометрическое исследование взаимодействия меди(II)
с моно-, ди- и триэтаноламинами**

С. В. Вартанян,
А. М. Бейбутян,
А. Г. Хачатрян

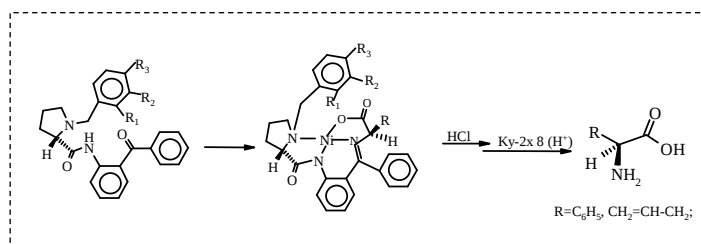
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 111*



**Новые эффективные F-содержащие хиральные реагенты
для асимметрического синтеза (S)-α-аминокислот**

А. С. Сагиян,
А. С. Дадаян,
С. А. Дадаян,
Т. О. Саргсян,
А. В. Геолчянян,
В. Т. Кочикян,
Г. А. Паносян,
В. Н. Хрусталева,
В. И. Малеев

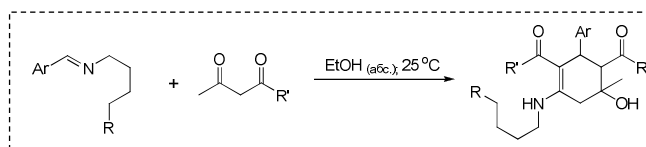
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 117*



**Взаимодействие n-(4-гидроксибутил)аральдиминов
с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром**

С. С. Айцоян

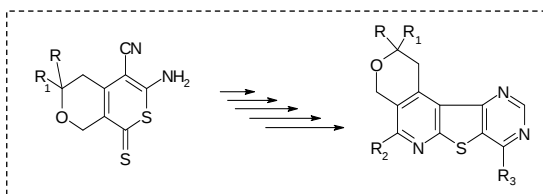
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 134*



**Синтез 8-аминопроизводных 2,2,5-тризамещенных
пирано[4'',3'':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидинов**

Е. Г. Пароникян,
Ш. Ф. Акопян,
А. С. Норавян

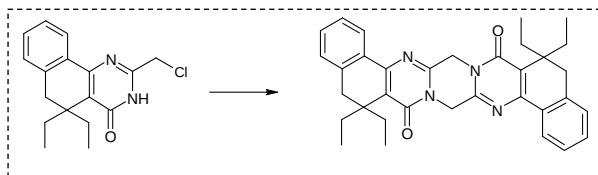
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 140*



Синтез, превращения 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h] хинолина и некоторые биологические свойства синтезированных соединений

А. И. Маркосян,
С. А. Погосян,
Ф. Г. Арсенян,
Р. С. Сукасян

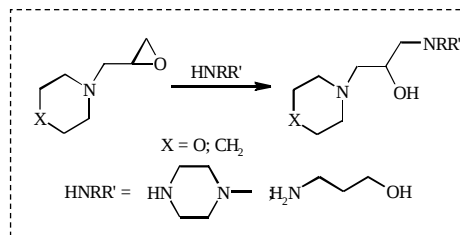
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 148*



Синтез новых производных вицинальных аминспиртов на базе N-глицидилморфолина и N-глицидилпиперидина

Э. Г. Месропян,
А. С. Галстян,
А. А. Аветисян,
Г. Б. Амбарцумян

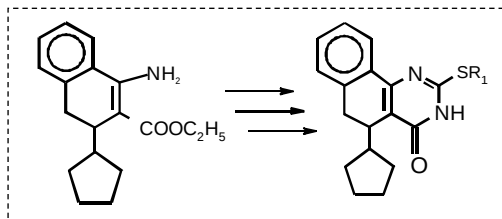
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 156*



Синтез и некоторые превращения этилового эфира 1-амино- 3-циклопентил - 3,4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты. Антидепрессивная и противосудорожная активность полученных соединений

Н. П. Григорян,
Л. А. Тарзян,
А. И. Маркосян,
Р. Г. Пароникян,
Р. С. Сукасян

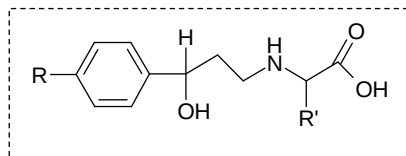
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 160*



Синтез и биологическая активность N-[3-гидрокси-3-(4'-замещенных фенил)-1-пропил]аминокислот

А. Г. Агабабян,
Г. А. Геворгян,
Р. Г. Пароникян,
С. С. Марданян,
И. Г. Вермишян,
Г. А. Паносян

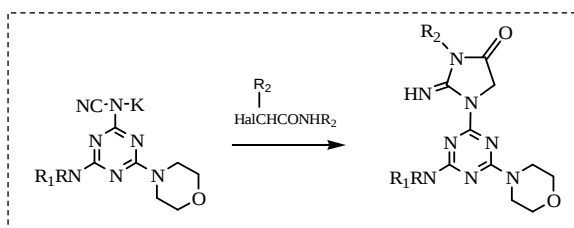
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 170*



**Взаимодействие цианамино-1,3,5-триазинов с эфирами и амидами
α-галогенкарбоновых кислот и некоторые превращения
полученных продуктов**

Э. Н. Амбарцумян,
А. С. Ворсканян,
А. П. Енгоян

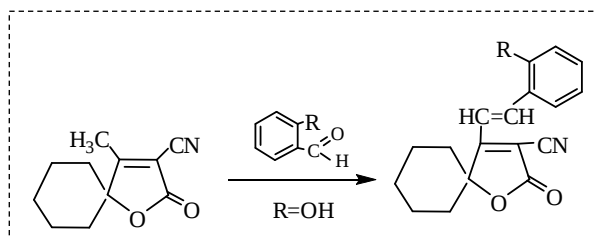
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 176*



**Некоторые химические превращения
2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида**

А. А. Аветисян,
Л. А. Хачатрян,
Л. Ф. Карапетян

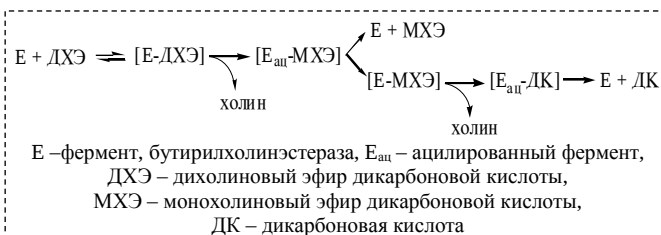
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 183*



**Кинетические особенности гидролиза дихолинового эфира себаценовой
кислоты под действием сывнроточной бнтрилхнлиненстеразы**

М. Р. Мнацаканян,
А. О. Папоян,
В. А. Самокиш,
Г. П. Алебян

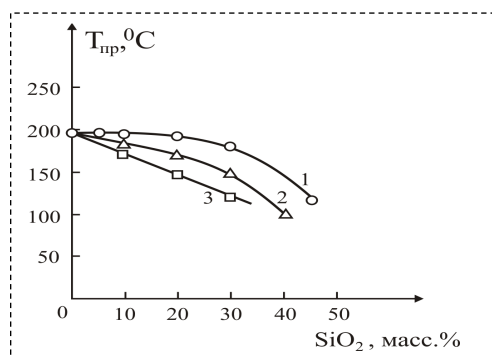
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 188*



Нанокнпозиты полиметилметакрилат/ SiO₂ и их свойства

А. О. Тоноян,
Н. Н. Киракосян,
А. Г. Кетян,
Кристоф Шик,
С. П. Давтян

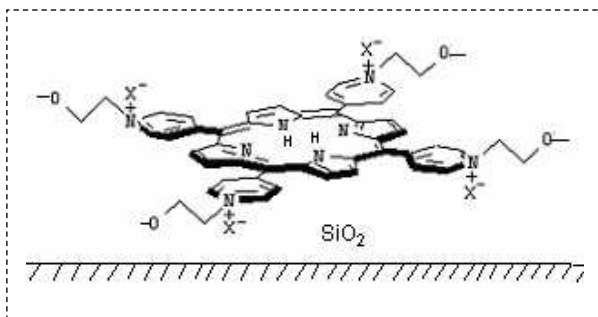
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 201*



Модификация силикагеля порфири- и металлопорфирин-содержащими полимерами

Г. Г. Балаян,
С. Г. Григорян,
А. Г. Балекаев,
Л. Э. Ткаченко

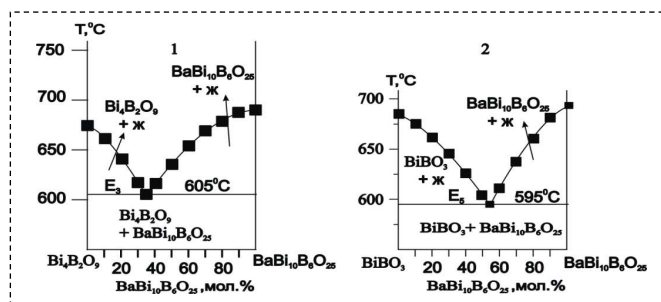
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 212*



Синтез нового соединения $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ в системе $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

М. Р. Оганесян

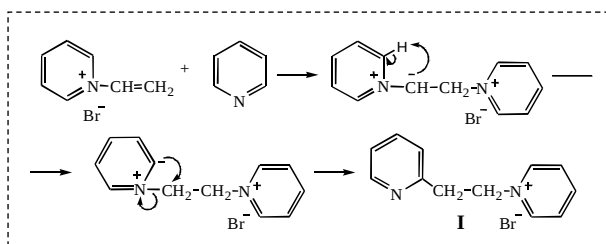
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 223*



Нуклеофильное присоединение пиридина к винилпиридиниевым солям

Р. Дж. Хачикян,
Г. В. Асатрян,
М. Г. Инджикян,
А. Г. Симонян

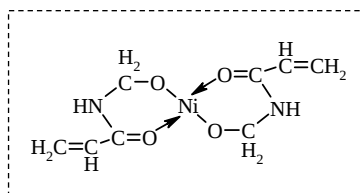
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 225*



Новый хелатный комплекс Ni(II)

Г. В. Акопян

*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, № 1-2, с. 228*



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.979.733

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКИСИ АЗОТА С МИКРОПО-
РИСТЫМИ СЛОЯМИ МЕЗО-ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНАТА ЖЕЛЕЗА(II)

А. С. АЗИЗЯН

Армянский институт прикладной химии (АРИАК)
Армения, 0053, Ереван, Арташатское шоссе, 5/2
E-mail: azizyan@rambler.ru

Поступило 9 VI 2008

Методами ИК и УФ-видимой спектроскопии с привлечением данных по изотопозамещенной окиси азота (^{15}NO) показано, что низкотемпературное взаимодействие окиси азота (NO) с сублимированными слоями Fe(II)(ТФП) (ТФП - дианион мезо-тетрафенилпорфирина) ведет к образованию 6-координационного динитрозильного комплекса железо-порфирина Fe(II)(ТФП)(NO)_2 , который при повышении температуры теряет один из аксиальных лигандов, образуя в итоге хорошо известный нитрозильный комплекс Fe(II)(ТФП)(NO) .

Рис. 4, библиограф. ссылки 17.

Окись азота выполняет важные биологические функции, большинство из которых связано с ее взаимодействием с металлопротеинами, в особенности, с гемопротеинами [1]. Показательным примером такого рода является оказываемое ею сосудорасширяющее действие, инициируемое координацией NO с гемом растворимой гуанилил-циклазы [2]. В физиологию и патологию окислов азота вовлечено, либо предполагается вовлеченным, множество гемопротеинов – NO -синтазы, гемоглобин и миоглобин в их числе [3, 4]. С другой стороны, взаимодействие между металлоцентром и окисью азота долгое время находится в центре внимания химиков в связи с особенностями NO выступать при связывании с металлом как в качестве чистого электронодонорного, так и электроноакцепторного лиганда [5, 6].

Реакция избытка окиси азота (NO) с Fe(II) -порфиринами была предметом дискуссии. Одни исследователи утверждали [7, 8], что она ведет к реакции диспропорционирования с образованием нитро-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Fe(Por)(NO)}_2$ и выделению N_2O . Другие придерживались точки зрения, что единственным продуктом такого взаимодействия в раст-

ворах является при комнатных температурах $\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO})$ [9], а за образование $(\text{NO})\text{Fe}(\text{Por})(\text{NO}_2)$ ответственны следовые количества кислорода, которые окисляют NO [10]. Однако отрицательный результат последней из отмеченных работ мог быть связан и с недостаточной растворимостью NO, препятствующей образованию содержащего несколько молекул окиси азота интермедиата, предвещающего диспропорционирование NO.

В настоящей работе исследовано взаимодействие NO с микропористыми слоями $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})$. При низких температурах и в условиях избытка NO проблемы, связанные с ее растворимостью, возникающие при работе в растворах, исключаются. Действительно, микропористые слои порфиринов $\text{Mn}(\text{II})$ в экспериментальных условиях настоящей работы инициировали реакцию диспропорционирования NO, которая в конечном итоге вела к образованию $\text{Mn}(\text{Por})(\text{P}^1\text{-ONO})$ и выделению N_2O [11, 12]. Низкотемпературные спектральные данные давали предпочтение интермедиату, содержащему 3 молекулы координированного NO, взаимодействие которого с четвертой приводило к образованию нитрито-нитрозильного комплекса $(\text{NO})\text{Mn}(\text{Por})(\eta^1\text{-ONO})$ [12], который терял координированный NO при нагреве до комнатной температуры. В случае же порфиринов $\text{Fe}(\text{II})$ данные настоящей работы указывают на образование при низких температурах термически нестабильного динитрозильного комплекса $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(\text{NO})_2$, теряющего при нагреве один из лигандов.

Экспериментальная часть

Низкотемпературные сублимированные слои $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})$ получали на пластинках KBr и CaF_2 для измерений инфракрасных и электронных спектров поглощения, соответственно, согласно ранее описанной методике [13]. Далее в криостат подавали отмеренные ртутным манометром количества NO, ^{15}NO , либо их эквимольной смеси. Температуру подложки, измеряемую термодпарой, медленно повышали, начиная от температуры жидкого азота до комнатной. Параллельно при фиксированной температуре снимали инфракрасные, либо электронные спектры поглощения. Флюоритная оптика прозрачна в области $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, в которой расположена интенсивная полоса поглощения $\nu(\text{NO})$ нитрозильных комплексов. Это давало возможность снимать ИК-спектры образцов, приготовленных в криостате с флюоритной оптикой, для исследования методом электронной спектроскопии. Такой ИК-контроль очень важен для однозначного отнесения электронных спектров поглощения к тому или иному образцу, поскольку сами электронные спектры для подобных систем значительно менее информативны, чем инфракрасные.

Синтез NO проводили согласно рецепту, приведенному в [13], и дополнительно очищали по разработанной нами методике [12]. ^{15}NO был приобретен в Институте изотопов (Республика Грузия) и очищен таким же способом. ИК-спектры в области $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением в 2 см^{-1} были получены на Фурье-спектрофотометре "Nexus Nicolet". Электронные спектры поглощения (ЭСП) измеряли на спектрофотометре "Specord M-40".

Результаты и обсуждение

Подача в кристат с сублимированным слоем $\text{Fe(II)(ТФП)} \cdot 4 \text{ Torr NO}$ при 80 K приводит к образцу, в ИК-спектре которого, наряду с полосами самого порфирина, появляются две очень интенсивные полосы в областях 1860 и 1760 см^{-1} . Они, несомненно, принадлежат к симметричному и антисимметричному колебаниям $\nu(\text{NO})$ адсорбированного на слое порфирина димера окиси азота ONNO цисоидной структуры [15]. Рост температуры подложки приводит к постепенному их исчезновению и росту полосы при 1684 см^{-1} , которая достигает максимальной интенсивности при температурах порядка 170 K . Симбатно интенсивности этой полосы растет также слабая полоса при 1772 см^{-1} . В экспериментах с ^{15}NO появляются изотопные аналоги этих полос при 1655 и 1740 см^{-1} (рис. 1), не оставляя сомнений в их принадлежности валентному колебанию NO группы.

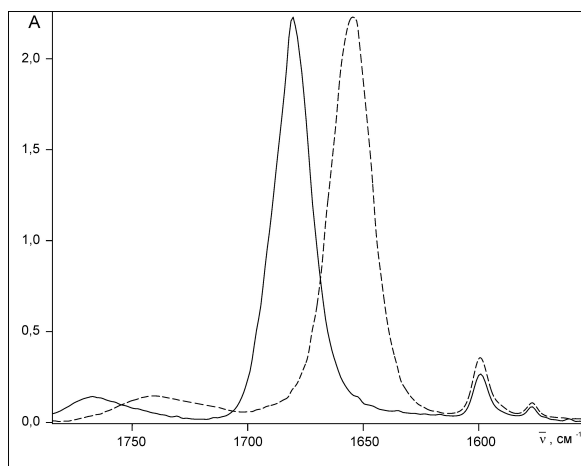


Рис. 1. ИК-Фурье-спектры сублимированного слоя Fe(II)(ТФП) после подачи в криостат при $T = 80 \text{ K}$ 4 Torr NO , нагрева до 170 K и кратковременной откачки (сплошная линия); та же самая процедура с использованием ^{15}NO (штриховая линия).

С ростом температуры интенсивность отмеченных полос падает, и максимум полосы при 1684 см^{-1} смещается в низкочастотную область. Высокочастотная полоса при 1772 см^{-1} исчезает при этом полностью. Интенсивность полосы при 1684 см^{-1} падает примерно вдвое (рис. 2). Полоса при 1675 см^{-1} с изотопным аналогом при 1645 см^{-1} , присутствующая в образцах при комнатной температуре, с очевидностью принадлежит хорошо известному нитрозильному комплексу железа $\text{Fe(II)(ТФП)(NO)} \{ \text{Fe(II)(ТФП)(} ^{15}\text{NO)} \}$ [15].

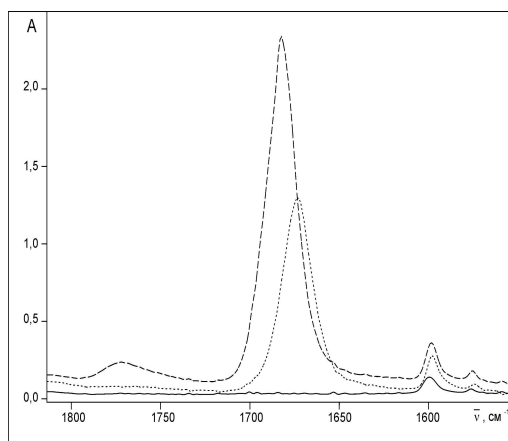
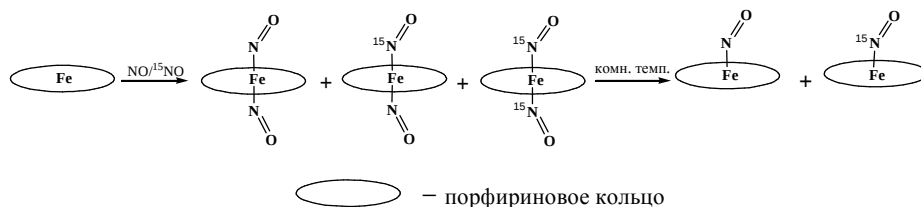


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры Fe(II)(ТФП) (сплошная линия) после подачи в криостат при 80 K 4 Torr NO, нагрева до 170 K (штриховая линия) и дальнейшего нагрева до комнатной температуры (пунктирная линия).

Логично было предположить, что полоса при 1684 см^{-1} с интенсивностью вдвое большей, чем полоса при 1675 см^{-1} , должна принадлежать динитрозильному комплексу Fe(II)(ТФП)(NO)₂ с *транс*-расположенными аксиальными нитрозильными лигандами. Если такая структура centrosymmetric, то в спектре такого соединения ИК-активным будет лишь антифазное колебание двух нитрозильных групп. В случае отклонения от centrosymmetricности активным будет и синфазное колебание. Появление в спектре высокочастотной полосы при 1772 (1744 см^{-1}) может быть указанием отклонения предполагаемого динитрозильного комплекса от centrosymmetricности. Действительно, расчеты по теории функционала плотности [16, 17] предсказывают для динитрозильного комплекса структуру, в которой оба нитрозильных лиганда отклонены в одну сторону, так что комплекс имеет симметрию C_s.

Принадлежность полосы при 1684 см^{-1} динитрозильному комплексу подтвердили эксперименты с эквимольной смесью NO/¹⁵NO. Для такой системы следовало ожидать образования трех, спектрально различных, соединений, а именно, Fe(II)(ТФП)(NO)₂, (NO)Fe(II)(ТФП)(¹⁵NO) и Fe(II)(ТФП)(¹⁵NO)₂ в соотношении 1:2:1 (схема).



Схема

При этом для частоты полосы, принадлежащей антифазному валентному колебанию смешанного комплекса $(\text{NO})\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(^{15}\text{NO})$, следовало ожидать значения, промежуточного между значениями частот для $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(\text{NO})_2$ и $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(^{15}\text{NO})_2$. Действительно, спектр, снятый при низких температурах, проявляет в области валентных колебаний нитрозильной группы полосу сложной формы, вследствие наложения полос трех различных изотомеров с максимумом при 1666 см^{-1} , которую естественно приписать смешанной форме, вносящей наибольший вклад вследствие его большего содержания в образце (рис. 3). Более того, нагрев образца, сопровождающийся разложением этого комплекса, приводит в итоге к спектру с четко выраженным разделением двух полос моонитрозильных комплексов $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(\text{NO})$ и $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})(^{15}\text{NO})$ [13].

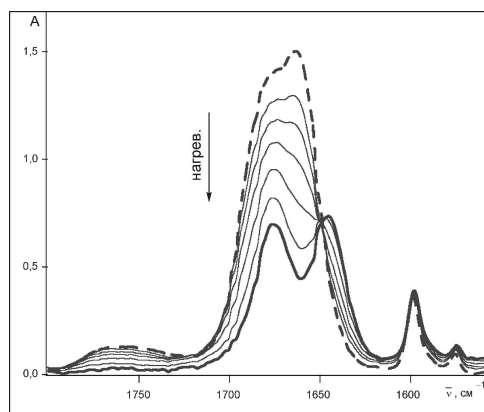


Рис. 3. ИК-Фурье-спектры $\text{Fe}(\text{II})(\text{ТФП})$ после запуска в криостат при $T = 80\text{ К}$ 4 Torr эквимолярной смеси $\text{NO}/^{15}\text{NO}$ и нагрева до 170 К (жирная штриховая линия) и в процессе нагрева до комнатной температуры (жирная линия).

Электронные спектры поглощения в видимой области также свидетельствуют об образовании при низких температурах нового комплекса (рис. 4). Полоса при 542 нм сдвигается до 547 нм и значительно растет по интенсивности. ИК-спектры этого же образца свидетельствуют об образовании на этой стадии реакции ди-нитрозильного комплекса. При его разрушении спектр претерпевает дальнейшие изменения, приводя в итоге к спектру моонитрозильного комплекса с полосами при 537 и 610 нм .

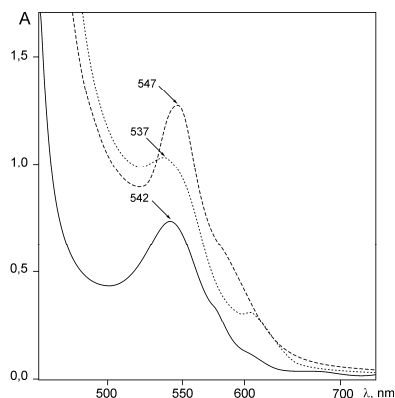


Рис. 4. Электронные спектры поглощения в видимой области Fe(II)(ТФП) (сплошная линия), Fe(II)(ТФП)(NO)₂ (штриховая линия) и Fe(II)(ТФП)(NO) (пунктирная линия).

Следует отметить, что, как это наблюдалось и в растворах [9], спектральных признаков образования нитро-нитрозильного комплекса (NO)Fe(II)(ТФП)(NO₂) и N₂O не было обнаружено.

Таким образом, железо-порфирины не инициируют реакцию диспропорционирования NO в отличие от порфиринов марганца [12] и рутения [13]. Единственным результатом низкотемпературного взаимодействия окиси азота с твердофазным Fe(II)(ТФП) является образование термически неустойчивого динитрозильного комплекса, что наблюдалось также для мезо-тетра-*p*-толилпорфирината железа в растворах [9].

ԱՁՈՏԻ ՕՔՍԻԴԻ ՑԱՄԴՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԵՁՈՏԵՏՏՐԱՖԵՆԻԼՊՈՐՖԻՐԻՆԱՏՈ ԵՐԿԱԹԻ ՄԻԿՐՈԾԱԿՈՏԿԵՆ ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Ս. ԱԶԻԶՅԱՆ

Ինֆրակարմիր և էլեկտրոնային սպեկտրոսկոպիայի միջոցով ուսումնասիրվել է ազոտի օքսիդի (NO) ցածրջերմաստիճանային փոխազդեցությունը տետրաֆենիլպորֆիրինատ երկաթի (Fe(SՖՊ)) միկրոձակոտկեն շերտերի հետ՝ ստացված վակուում սուբլիմացիայի միջոցով հեղուկ ազոտով սառեցվող հարթակի վրա: Ազոտի օքսիդի բնական և իզոտոպատեղակալված էկվիմոյար խառնուրդների օգտագործմամբ ցույց է տրված, որ ցածր ջերմաստիճաններում նրանց փոխազդեցությունը բերում է երկաթ-պորֆիրինի դինիտրոզիլային կոմպլեքսի առաջացման, որը տաքանալիս հանգեցնում է քաջ հայտնի մոնոնիտրոզիլային կոմպլեքսի Fe(SՖՊ)(NO): Չնայած ազոտի օքսիդի մեծ ավելցուկի երկաթ-պորֆիրինի նիտրո-նիտրոզիլային կոմպլեքսի և ազոտի ենթօքսիդի առաջացման որևէ սպեկտրալ դրսևորումներ չեն հայտնաբերվել: Այդպիսով, ի տարբերություն Mn- և Ru-պորֆիրինների, Fe-պորֆիրինները չեն հարուցում ազոտի օքսիդի անհամամասնական ռեակցիան:

**LOW-TEMPERATURE INTERACTION OF NITRIC OXIDE
WITH MICROPOROUS LAYERS OF
MESO-TETRA-PHENYLPORPHYRINATO IRON (II)**

A. S. AZIZYAN

Armenian Research Institute of Applied Chemistry (ARIAC)
5/2 Artashat highway, Yerevan, 0053, Armenia
E – mail: azizyan@rambler.ru

FTIR and UV-Visible spectroscopy were used to characterize the low-temperature interaction of nitric oxide (NO) with microporous layers of meso-tetraphenyl-porphyrinato iron (Fe(TPP)) obtained by vacuum sublimation on to substrate cooled by liquid nitrogen. By the use of equimolar mixture of natural and isotope substituted nitric oxides NO/¹⁵NO it is shown that at lowtemperatures the dinitrosyl complex Fe(TPP)(NO)₂ is formed that decomposes at higher temperatures to give the well-known mononitrosyl complex Fe(TPP)(NO). Despite of the large excess of NO there are no spectral evidences for formation of iron-porphyrin nitro-nitrosyl complex and nitrous oxide. Hence in contrast to Mn- and Ru-porphyrins, Fe-porphyrins do not mediate the disproportionation reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ignarro L.* Nitric Oxide: Biology and Pathobiology. Academic Press, San Diego, 2000.
- [2] *Yu A. E., Hu S., Spiro T.G., Byrstin J.N.* // J. Amer. Chem. Soc., 1994, v. 116, p. 4117.
- [3] *Hoshino M., Laverman L., Ford P. C.* // Coord. Chem. Rev., 1999. v. 187, p. 75.
- [4] *Cheng L., Richter-Addo G. B.* Porphyrin Handbook, 2000, v. 4, p. 219.
- [5] *Mingos D. M.P., Sherman D.J.* // Adv. Inorg. Chem., 1989, v. 34, 293.
- [6] *Richter-Addo G.B., Legzdins P.* Metal nitrosyls, Oxford University Press: New York, 1992.
- [7] *Yoshimura T.* // Inorg. Chim. Acta, 1984, p. 83.
- [8] *Lin R., Farmer P.* // J. Amer. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 1143.
- [9] *Lorković I.M., Ford P.C.* // J. Amer. Chem. Soc., 2000, v. 122, p. 632.
- [10] *Lorković I.M., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2000, v. 39. 632.
- [11] *Martirosyan G.G., Azizyan A.S., Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // Chem. Commun., 2004, p. 1488.
- [12] *Martirosyan G.G., Azizyan A.S., Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2006, v. 45, p. 4079.
- [13] *Kurtikyan T.S., Martirosyan G.G., Lorković I.M., Ford P.C.* // J. Amer. Chem. Soc., 2002, v.124, p. 10124.
- [14] *Jolly W.L.* The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, New York, 1970, p. 545.
- [15] *Krim L., Lacome N.* // J. Phys Chem. A, 1998, v. 102, p. 2289.
- [16] *Patterson J.C., Lorkovic' I.M., Ford P.C.* // Inorg. Chem., 2003, v. 42, p. 4902.
- [17] *Conradie J., Wondimagegn T., Ghosh A.* // J. Amer. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 4968.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 543.8

**ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
В УСЛОВИЯХ КАВИТАЦИИ**

С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

e-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступило 12 XII 2007

Изучено превращение метана в водных растворах при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 22 *кГц* в условиях кавитации. В продуктах реакции обнаружены формальдегид и монооксид углерода. Установлено, что формальдегид, который является основным продуктом, образуется даже если в исходном растворе нет кислорода. Введение кислорода в реагирующую смесь увеличивает скорость накопления формальдегида.

Рис. 2, табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Известно, что при воздействии ультразвуковых колебаний частотой 850 *кГц* на водные растворы метана происходит его окисление с образованием формальдегида [1]. К сожалению, более подробные данные об этом процессе отсутствуют. Ранее нами были изучены кинетические закономерности накопления продуктов при озвучивании водных растворов этилена [2]. Было показано, что в этих условиях основным продуктом является формальдегид, скорость накопления которого растет при введении в раствор кислорода.

Целью настоящей работы было изучение кинетических закономерностей накопления формальдегида при озвучивании водных растворов метана.

Методика эксперимента

Подробно методика эксперимента описана в работе [3]. Озвучивание раствора при частоте 22 *кГц* осуществлялось в кварцевой кювете. Амплитуда колебаний торца волновода во всех опытах составляла $A = 15$ *мм*. Кислород и метан подавались в кювету непосредственно из баллонов. Чистота метана превышала 99%. Кислород содержал ~3-5% азота.

Расход газов регулировался вентилями с точностью подачи ~5%. Газы подавались в кювету со скоростью 8 мл/мин. Перед началом озвучивания производилось насыщение дистиллированной воды метаном или смесью метана с кислородом путем барботажа непосредственно в кювете в течение 60 мин. Специальными опытами было показано, что воспроизводимые результаты получаются при временах предварительного барботажа, превышающих 20 мин. Очевидно, за это время происходит насыщение раствора исходной реагирующей смесью. Согласно [4], растворимость метана составляет 9 мл на 100 мл воды при $P=1$ атм. Расчет показывает, что при атмосферном давлении 86,7 кПа (680 Торр) перед началом озвучивания концентрация метана в воде составляет $(3,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мл})$.

Эксперименты показали, что через ~10 мин после начала озвучивания температура раствора достигает значения ~35-40°C и далее остается неизменной.

За развитием процесса следили по количеству накапливающегося в растворе формальдегида. Измерение концентрации формальдегида проводили с использованием хромотроповой кислоты на фотоэлектроколориметре "КФК-2". С этой целью в заданный момент времени озвучивание раствора прекращалось, и содержимое кюветы анализировалось на содержание формальдегида.

Хроматографический анализ газовой фазы показал наличие незначительных количеств монооксида углерода.

Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления формальдегида при озвучивании водных растворов метана в отсутствие подачи молекулярного кислорода. Кр. 1 получена в условиях, когда барботаж метана производился в течение 60 мин до начала озвучивания и прекращался при включении генератора ультразвука. Кр. 2 получена в условиях, когда барботаж метана начинался за 60 мин до начала озвучивания и продолжался до окончания процесса.

Аналогичные данные были получены при использовании в качестве исходного реагента эквимольной смеси метана с кислородом (рис. 2). Как видно из рис. 1 и 2, накопление формальдегида во всех случаях с самого начала процесса протекает с максимальной скоростью. Значения максимальных скоростей накопления формальдегида, рассчитанные по данным рис. 1 и 2 для различных условий проведения процесса, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Максимальные скорости накопления формальдегида ($W_{\max} \times 10^9$ моль/мл·мин), полученные при различных условиях проведения процесса. $A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц

Реагент	CH_4		$\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$	
Опыт	1	т	3	4
$W_{\max}$	0,9	т,7	3,5	10,3

1, 3 – продувка раствора исходным реагентом в течение 60 мин до начала озвучивания; 2, 4 – продувка раствора исходным реагентом в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

Эксперименты показали, что в ряде случаев накопление формальдегида происходит с замедлением (рис. 1 и 2). Возможной причиной уменьшения скорости накопления формальдегида могут быть реакции его расхода. В пользу такого предположения говорит факт обнаружения в продуктах реакции монооксида углерода. В случае, когда озвучивание раствора производится без подачи газа, замедление накопления формальдегида может быть также связано с расходом растворенного метана.

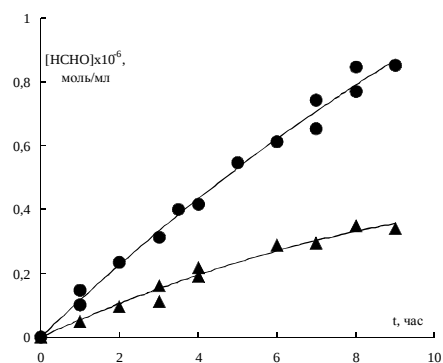


Рис. 1. Кинетика накопления формальдегида при озвучивании водных растворов метана. $A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц: $\blacktriangle$ – продувка раствора метаном в течение 60 мин до начала озвучивания, $\bullet$ – продувка раствора метаном в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

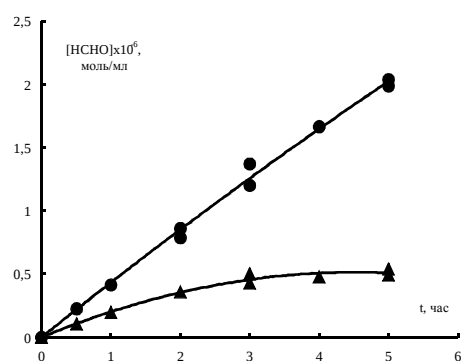


Рис. 2. Кинетика накопления формальдегида при озвучивании водных растворов метан-кислородной смеси. $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$, $A = 15$ мкм, $\nu = 22$ кГц: $\blacktriangle$ – продувка раствора смесью в течение 60 мин до начала озвучивания, $\bullet$ – продувка раствора смесью в течение 60 мин до начала озвучивания с последующим барботажем в течение всего эксперимента.

Из приведенных данных можно заключить, что наличие в исходной смеси кислорода приводит к ускорению процесса образования формальдегида и увеличению его концентрации. В связи с этим было изучено влияние концентрации кислорода в исходной смеси на скорость накопления формальдегида. При этом подача реагентов производилась барботажем газовой смеси непосредственно в реактор, заполненный дистиллированной водой в течение 60 мин до начала озвучивания. После начала озвучивания подача реагентов в реактор прекращалась. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость максимальной скорости накопления формальдегида ($W_{\max} \times 10^9 \text{ моль/мл} \cdot \text{мин}$) от концентрации кислорода в исходной смеси. $A = 15 \text{ мкм}$, $v = 22 \text{ кГц}$

[O ₂], %	0	2	4	6.5	9	15	20	33	50
$W_{\max}$	0,9	1,4	2,0	2,7	3,3	3,2	3,5	3,3	3,5

Из данных табл. 2 следует, что наиболее сильное влияние кислорода наблюдается при $[O_2] \leq 9\%$. Дальнейшее увеличение концентрации кислорода практически не меняет скорость накопления формальдегида. Вероятно, это объясняется тем, что при $[O_2] > 9\%$ содержание кислорода в растворе, вследствие его ограниченной растворимости ($\sim 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/мл}$) [4], достигает своего максимального значения.

Таким образом, установлено, что при озвучивании водных растворов метана основным продуктом, накапливающимся в растворе, является формальдегид, скорость накопления которого растет при введении в раствор кислорода.

ՄԵԹԱՆԻ ՕՔՍԻԴԱՅՈՒՄԸ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ԿԱՎԻՏԱՅԻԱՅԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ս. Դ. ԱՐՄԵՆՏԵՎ

Ուսումնասիրված է մեթանի փոխակերպումը ջրային լուծույթներում, 22 կՀց հաճախականության գերձայնային տատանումների ազդեցությամբ, կավիտացիայի պայմաններում: Պարզվել է, որ մեթանի օքսիդացման հիմնական արգասիք է հանդիսանում ֆորմալդեհիդը: Բացահայտվել է, որ ֆորմալդեհիդը առաջանում է նույնիսկ ելային լուծույթում թթվածնի բացակայության դեպքում: Մոլեկուլյար թթվածնի առկայությունը ռեակցիոն խառնուրդում մեծացնում է ֆորմալդեհիդի կուտակման արագությունը:

OXIDATION OF METHANE IN WATER SOLUTIONS UNDER THE EFFECT OF CAVITATION

S. D. ARSENTIEV

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

The conversion of methane dissolved in water under the effect of ultrasonic vibration has been studied. Experiments were carried out in a quartz cell with water-cooling. In order to estimate the intensity of ultrasonic vibration, the amplitude of displacement of the tip of wave conductor was measured. In order to detect reaction products and determine their concentration, the process was stopped at the certain time and a part of reacting mixture was removed for chromatographic and photolorimetric analyses. It was shown that when the intensity of vibration at frequency 22 *kHz* provides the appearance of the cavitation, the oxidation of methane is observed. At this formaldehyde was found to be the main molecular product accumulated in the solution. Oxidation process occurs even in the absence of molecular oxygen in the initial solution. The addition of oxygen sharply increases the rate of formaldehyde accumulation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Эльпинер И.Е., Сокольская А.В. // ЖФХ, 1971, т. 45, №12, с. 3071.
- [2] Арсентьев С.Д. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №1, с. 3.
- [3] Арсентьев С.Д. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 18.
- [4] Справочник химика, том 2 (изд. 2), М.-Л., Химия, 1964, 1168 с.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի բնական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 542.945.27+546.561'221+546.774

**ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ СУЛЬФИДОВ МЕДИ И МОЛИБДЕНА
(Cu_2S и MoS_2) В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ОКИСЛИТЕЛЯ**

Е. Г. ГРИГОРЬЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
Факс: (374-10) 297309 E-mail: eva@ichph.sci.am

Поступило 26 XII 2008

Дифференциально-термическим методом изучены процессы десульфуризации сульфидов меди и молибдена в присутствии неорганических окислителей – нитратов калия и аммония, в атмосфере азота. Показано, что процесс десульфуризации Cu_2S и MoS_2 в присутствии нитрата калия экзотермичен, а в качестве продуктов, кроме оксидов серосодержащего металла, образуется только растворимый в воде сульфат калия, легко удаляемый промыванием продуктов. Из-за низкой температуры разложения нитрат аммония не способен осуществить процесс десульфуризации Cu_2S и MoS_2 .

Рис. 7, библиографических ссылок 11.

Процессы десульфуризации сульфидов металлов лежат в основе ряда технологических схем в металлургической промышленности. Десульфуризация обычно проводится путем окислительного обжига руд и минералов [1-4]. Ее проводят также в атмосфере паровоздушной смеси [5], под воздействием цепных реакций окисления водорода [6,7] и природного газа [8]. Известны также работы по десульфуризации халькопирита и молибденита атомарным водородом [9].

В настоящей работе исследована возможность десульфуризации сульфидов меди и молибдена в присутствии твердых неорганических окислителей – нитратов калия и аммония. Подобные окислители обладают некоторыми преимуществами по сравнению с газообразными окислителями (чаще кислород). Это связано с тем, что их можно заранее хорошо перемешать с сульфидом данного металла, и в таком состоянии они более доступны для реагирования, чем газообразный окислитель. В последнем случае из-за фильтрационных затруднений взаимодействие обычно происходит только на поверхностных слоях контакта сульфида с газом. Следует отметить также, что указанные окислители не загрязняют продукт реакции, т. к.

в результате их взаимодействия с сульфидами образуются газофазные продукты или легко удаляющийся промыванием продуктов сульфат калия.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на дериватографической установке марки "Derivatograph MOM Q-1500" (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру, что позволило производить одновременную запись всех параметров процесса и обработку полученных данных. Установка позволяет наблюдать за поведением изучаемой системы в режиме линейного нарастания температуры со скоростью нагрева от 1,25 до 20°C/мин до необходимого значения. Все эксперименты проводились с использованием нагревателя с максимальной температурой нагрева 1000°C.

Данный метод позволяет одновременно следить как за физико-химическими превращениями, происходящими в образце с поглощением или выделением тепла (ДТА), так и фиксировать изменение массы образца (ТГ) и скорость изменения последней (ДТГ) при повышении температуры (Т) с постоянной скоростью (V, °C/мин).

В качестве исходных реагентов использовались: порошкообразные сульфиды меди "ч." (ТУ-6-09-4143-75) и молибдена (85%, концентрат), нитраты калия "ч." (ГОСТ 4217-77) и аммония "ч." (ГОСТ 22867-77).

Исследованы реакции десульфуризации Cu_2S и MoS_2 в присутствии KNO_3 и NH_4NO_3 в условиях линейного нагрева (20°C/мин) в инертной среде (азот). Количество окислителя в каждом отдельном случае было выбрано так, чтобы обеспечить полное окисление содержащейся в сульфидах серы.

Определенное количество образца (обычно 70 или 100 мг), подготовленное путем предварительного перемешивания исходных порошков, помещалось в тигель и нагревалось до необходимой температуры с заданной скоростью. Предварительно изучалось также поведение окислителей и сульфидов в аналогичных условиях.

Результаты и их обсуждение

Дериватограммы Cu_2S и MoS_2 . На рис. 1 приведены термогравиметрические кривые (ТГ кривые) разложения сульфидов меди и молибдена в инертной среде. Согласно ТГ кривым, нагревание Cu_2S (навеска 100 мг) в инертной среде до 1000°C приводит лишь к его частичной десульфуризации: из сульфида удаляется приблизительно 55% (11 мг) содержащейся в нем серы. При этом потеря массы сульфида составляет ~ 10% от исходной массы. Процесс десульфуризации протекает в две стадии, имеющие место соответственно в температурных интервалах 260-500 и 700-1000°C.

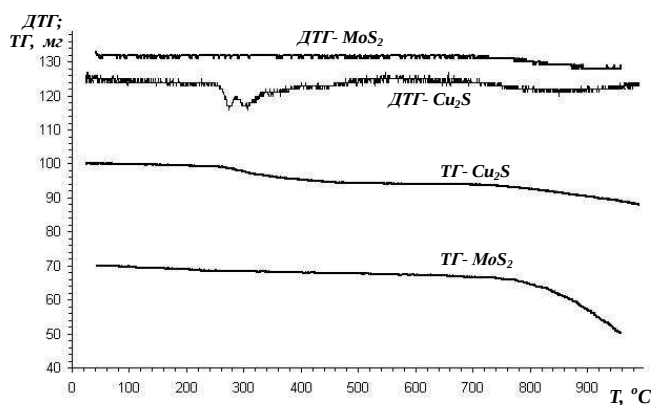


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения сульфидов меди и молибдена. $V=20^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$

При нагревании MoS_2 (навеска 70 мг), в отличие от сульфида меди, потеря массы становится заметной начиная с 740°C . До 1000°C сульфид теряет 28% от исходной массы, что приводит к десульфуризации соединения на 70%: убыль массы составляет 20 мг вместо 28.

Дериватограмма разложения KNO_3 . На рис. 2 приведена дериватограмма разложения нитрата калия. Эндотермический процесс разложения KNO_3 протекает в температурном интервале от 540 до 860°C . Разложению нитрата калия предшествует его плавление при 340°C . Небольшому эндотермическому отклонению, не сопровождающемуся изменением массы, на кривой ДТА в температурном интервале от 136 до 162°C соответствует фазовый переход α – модификации KNO_3 с ромбической кристаллической решеткой в β модификацию с гексагональной кристаллической решеткой [10,11].

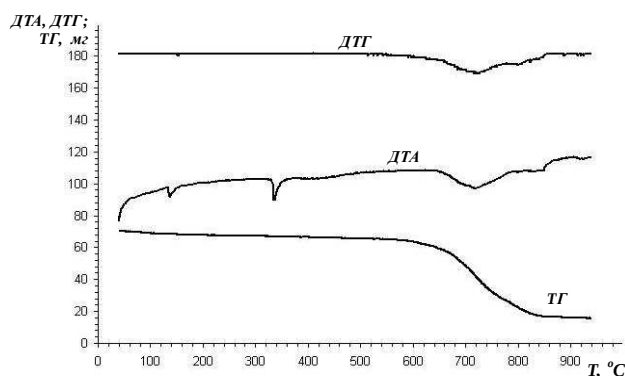


Рис. 2. Дериватограмма разложения KNO_3 в азоте: $m=70$ мг, $V=20^{\circ}\text{C}/\text{мин.}$

Дериватограммы смеси $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$. На рис. 3 приведена дериватограмма смеси $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$. На дифференциально-термической кривой (ДТА) заметны одно эндотермическое и одно экзотермическое отклонения, соответствующие двум различным превращениям в системе. Эндотермический эффект зарегистрирован в температурном интервале от 260 до 300°C и обусловлен выделением небольшого количества (~ 3 мг) серы из сульфида, как и в случае отдельного нагревания последнего (рис. 1). В температурном интервале от 310 до 460°C имеет место экзотермическое взаимодействие сульфида меди с KNO_3 . Процесс взаимодействия, предположительно, может являться следствием окисления сульфида меди кисло-

родом, выделяющимся при разложении KNO_3 . В таком случае нужно отметить, что наличие сульфида в системе способно снизить температуру разложения KNO_3 на $\sim 200^\circ\text{C}$ по сравнению с температурой разложения индивидуального нитрата (540°C , рис. 2).

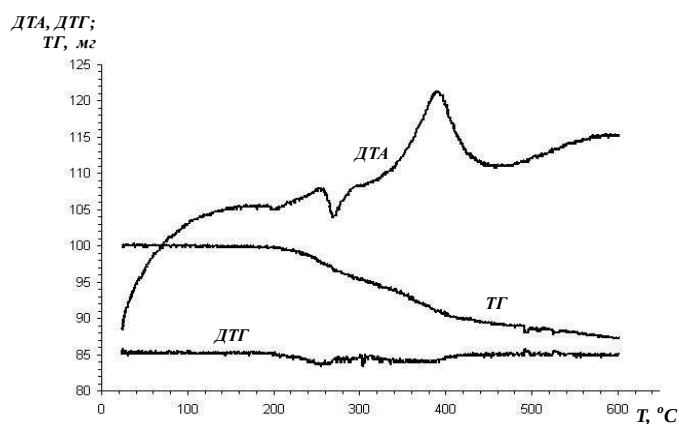


Рис. 3. Дериватограмма превращения смеси $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$ в азоте: $m=100\text{ мг}$, $V=20^\circ\text{C/мин}$.

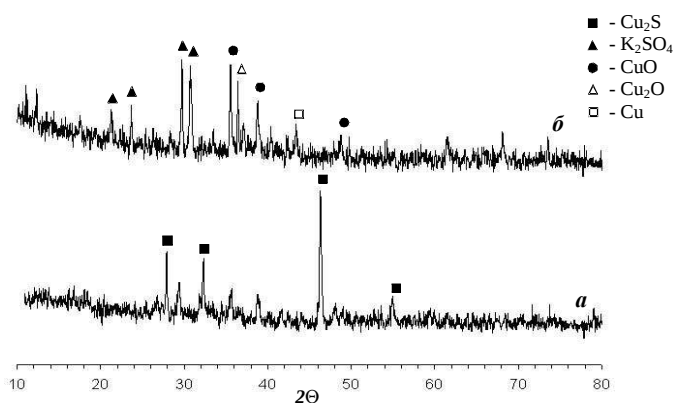


Рис. 4. Рентгенограммы исходного Cu_2S (а) и продукта реакции $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$ (б).

Для представления возможного механизма реакции был проведен рентгенофазовый анализ продуктов реакции. На дифрактограмме (рис. 4) заметно, что в результате десульфуризации сульфида меди в присутствии KNO_3 образуются оксиды меди (I) и (II), а также небольшое количество меди. Нитрат калия переходит в сульфат, который впоследствии можно легко извлечь промыванием продукта водой. Наличие сульфат-ионов в продукте реакции было также обнаружено качественным химическим анализом на сульфат-анион.

Дериватограммы смеси $\text{MoS}_2+4\text{KNO}_3$. Взаимодействию в системе $\text{MoS}_2+4\text{KNO}_3$ (рис. 5), в отличие от предыдущей, предшествует плавление нитрата калия, выраженное на кривой ДТА в виде эндотермического отклонения в температурном интервале от 310 до 350°C . Наличие MoS_2 , хотя и в меньшей степени по сравнению с Cu_2S , снижает температуру разложения KNO_3 на 140°C . Реакция $\text{MoS}_2+4\text{KNO}_3$ в температурном интервале от 400 до 470°C экзотермична и также сопровождается убылью массы.

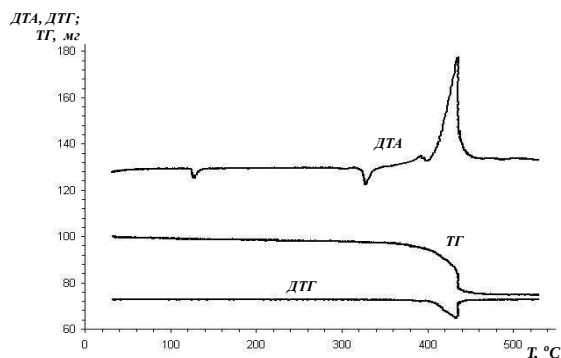


Рис. 5. Дериватограмма превращения смеси $\text{MoS}_2 + 4\text{KNO}_3$ в азоте: $m=100$ мг, $V=20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

По данным рентгенофазового анализа, в состав продуктов реакции входит определенное (небольшое) количество непрореагировавшего сульфида молибдена (рис. 6). С помощью качественного химического анализа было обнаружено также наличие сульфат-аниона, что указывает на образование K_2SO_4 в результате десульфуризации. Молибден предположительно переходит в оксидную форму: из-за низкой температуры протекания реакции, возможно, оксиды образуются с аморфной или с неполностью сформировавшейся кристаллической структурой, а, следовательно, не обнаруживаются на дифрактограмме.

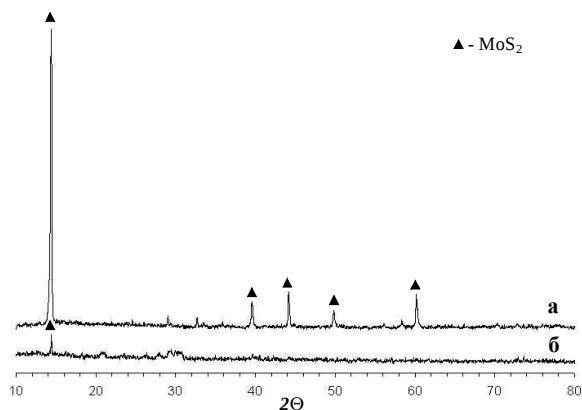


Рис. 6. Рентгенограммы исходного MoS_2 (а) и продукта реакции $\text{MoS}_2 + 4\text{KNO}_3$ (б).

При исследовании возможности применения другого твердого неорганического окислителя, как, например, NH_4NO_3 , было показано, что из-за низкой температуры разложения $\sim 180\text{--}200^\circ\text{C}$ (рис. 7) нитрат аммония разлагается и покидает систему, не вступая в реакцию десульфуризации.

Таким образом, десульфуризация в присутствии твердого неорганического окислителя возможна лишь в том случае, если температурный интервал разложения последнего близок к температурному интервалу протекания ожидаемой реакции, как это имеет место в системе $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{KNO}_3$ (рис. 7).

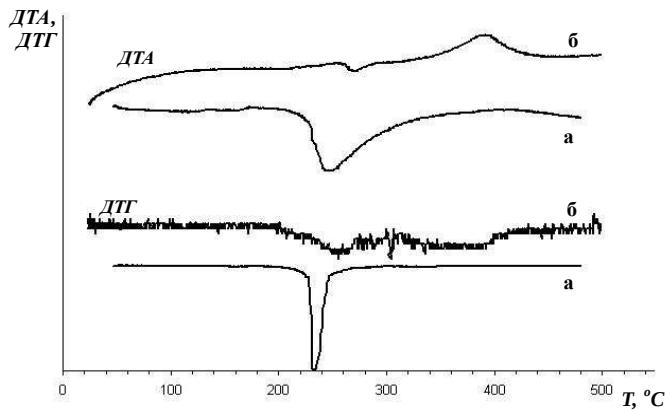


Рис. 7. ДТА и ДТГ кривые смесей $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{NH}_4\text{NO}_3$ (а) и $\text{Cu}_2\text{S}+2\text{KNO}_3$ (б).

В заключение следует отметить, что методом дифференциально-термического анализа нами исследован процесс взаимодействия в системах сульфид металла-нитрат. Показано, что десульфуризация сульфидов меди и молибдена обусловлена их экзотермическим взаимодействием с нитратом калия, не исключая возможности их окисления кислородом, образующимся вследствие разложения нитрата калия. В результате десульфуризации в качестве основных продуктов, кроме оксидов металлов, образуется только легко удаляемый промыванием продуктов растворимый в воде сульфат калия. Из-за низкой температуры разложения нитрата аммония продукты его распада, не успевая реагировать с сульфидом металла, покидают реакционное пространство. По этой причине нитрат аммония не пригоден для десульфуризации сульфидов металлов.

ՊԼՆՁԻ ԵՎ ՍՈԼԻԲԴԵՆԻ ՍՈԻԼՖԻԴՆԵՐԻ (Cu_2S ԵՎ MoS_2) ԾՄԲԱԶՐԿՈՒՄԸ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՕՔՍԻԴԻԶՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ե. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Օգտագործելով դիֆերենցիալ-ջերմային անալիզի մեթոդը, ուսումնասիրվել են պղնձի և մոլիբդենի սուլֆիդների (Cu_2S և MoS_2) ծծմբազրկման պրոցեսները անօրգանական օքսիդիչների ներկայությամբ: Ցույց է տրվել, որ կալիումի նիտրատի ներկայությամբ Cu_2S -ի և MoS_2 -ի ծծմբազրկման պրոցեսներն ունեն էկզոթերմ բնույթ: Ծծմբազրկման արդյունքում, բացի պղնձի և մոլիբդենի օքսիդներից, առաջանում է միայն ջրում լուծելի կալիումի սուլֆատ: Տաքացման արագությունների հետազոտված տիրույթում ($2.5\text{-}20^\circ\text{C}/\text{րոպե}$) ամոնիումի նիտրատը ընդունակ չէ իրականացնելու Cu_2S և MoS_2 ծծմբազրկումը, ինչը պայմանավորված է ամոնիումի նիտրատի քայքայման ցածր ջերմաստիճանով:

DESULPHURIZATION OF COPPER AND MOLYBDENUM SULFIDES (Cu_2S AND MoS_2) IN THE PRESENCE OF INORGANIC OXIDIZER

Y. G. GRIGORYAN

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

Desulphurization processes of copper and molybdenum sulfides (Cu_2S and MoS_2) in the presence of inorganic oxidizers—potassium and ammonium nitrate using differential-thermal analysis method (DTA) have been studied. It has been shown that desulphurization processes of Cu_2S and MoS_2 in the presence of potassium nitrate are exothermal and as reaction products besides copper and molybdenum oxides, only the soluble potassium sulphate formed. It was revealed that under the studied interval of heating rates (from 2.5 to 20°C/min) ammonium nitrate is not able to carry out desulphurization processes of Cu_2S and MoS_2 due to its low decomposition temperature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Карван Тадеуш* // Инт.-нац. науч.-техн. конф. по цвет. металлургии: Состояние и перспективы развития на технический прогресс в цветной металлургии. Пловдив, 1978. Тезисы докладов, с.17.
- [2] *Газарян Л.М.* Пирометаллургия меди. М., Металлургия, 1965, 360 с.
- [3] *Зеликман А.Н.* Молибден. М., 1970, 440 с.
- [4] *Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г.* Металлургия редких металлов. М., Металлургия, 1991, 432 с.
- [5] *Медков М.А., Харламова Л.Г., Кайдалова Т.А., Иванов С.Б., Седова Н.А.* Взаимодействие сульфидов металлов с паровоздушной смесью. Институт химии, Дальневосточное отделение АН СССР, Владивосток, 1987, 11 с. (Рукопись деп. в ВНИИТИ 31.07.87, No5483-B8).
- [6] *Косоян А.Ж., Ниязян О.М., Манташян А.А.* Превращение молибденита под воздействием цепной реакции окисления водорода. Препринт. Институт химической физики, Ереван, 1987, 14 с.
- [7] *Косоян А.Ж., Ниязян О.М.* // Кинетика и катализ, 2001, т. 42, №2, с. 271.
- [8] *Багдасарян В.Р., Ниязян О.М., Манташян А.А.* // ЖПХ, Л., 1990, Рук. Деп. в ВНИИТИ N5561-B90.
- [9] *Багдасарян В.Р., Косоян А.Ж., Ниязян О.М.* // Химия высоких энергий, 1989, т. 23, №6, с. 545.
- [10] *Ming Lei, Zi-Ru Liu, Yang-Hui Kong, Cui-Mei Yin, Bo-Zhou Wang, Yuan Wang, Pei Zhang* // Thermochimica Acta, 1999, v. 335, p. 105.
- [11] *Ming Lei, Zi-Ru Liu, Yang-Hui Kong, Cui-Mei Yin, Bo-Zhou Wang, Yuan Wang, Pei Zhang* // Thermochimica Acta, 1999, v.335, p. 113.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.127:[547.211+546.882]:546.261:539.219.3

**ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАРБИДИЗАЦИИ НИОБИЯ В
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

**Շ. Ա. ԱԴԱՅԱՆ^{1*}, Ա. Գ. ԿԻՐԱԿՕՅԱՆ², Ա. Տ. ԽԱՐԱԿՅԱՆ²,
Ա. Ա. ՉԱԿԻԼՅԱՆ² և Տ. Լ. ԽԱՐԱԿՅԱՆ^{1,2}**

¹ Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1

² Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: tsovinar1@rambler.ru

Поступило 3 II 2009

Представлены кинетические закономерности высокотемпературной карбидизации ниобия в среде метана в неизотермических условиях. Исследования проведены электротермографическим методом в температурном интервале 1000-2200°C и широком интервале скоростей линейного нагрева образцов ($V_n=25-50000^\circ\text{C}/\text{с}$). Были измерены привес образцов, толщины карбидных слоев и скорость химического тепловыделения в зависимости от времени взаимодействия. Особое внимание обращено влиянию скорости нагрева на общие кинетические закономерности процесса, а также определению границ применимости кинетических параметров изотермической карбидизации для описания неизотермических процессов.

Рис. 9, библи. ссылок 19.

Известно, что многие важные с технологической точки зрения процессы в химии и металлургии протекают в переменных во времени температурных условиях. К числу ярко выраженных неизотермических процессов относятся процессы воспламенения и горения. Синтез многих материалов, имеющих широкое практическое применение в современной технике, в настоящее время проводится с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-процесс), основанного на явлении горения и выгодно отличающегося с экономической и технологической точек зрения от существующих методов получения материалов [1-3]. Для получения карбидов переходных металлов, в частности, карбидов ниобия, также широко применяется СВС-процесс [4-6]. Надо отметить, что используемые в СВС-про-

цессах исходные материалы обычно мелкозернистые порошки (с характерными размерами от нескольких микрон до нескольких десятков микрон), и превращение исходных материалов в продукты в волне горения происходит при высоких температурах (до 3000-3500°C) и за очень короткое время (0.1-10 с). Поэтому определяющая область для такого рода взаимодействия – это первые секунды (а часто, именно первая секунда), во время которых процесс протекает преимущественно в неизотермических условиях.

Карбиды переходных металлов вследствие их ряда значимых технических свойств – высокая твердость, износостойкость, термостойкость, устойчивость к коррозии – имеют большое применение в разных областях современной техники. В частности, особый интерес к карбидам ниобия, особенно в области высокотемпературной техники, обусловлен их высокой температурой плавления и относительной инертностью к ряду агрессивных сред.

Для определения оптимальных условий высокотемпературного синтеза карбидов ниобия важно изучить кинетические закономерности карбидизации в характерной для СВС-процесса температурно-временной области.

Ранее проведенные и имеющиеся в литературе многочисленные работы, относящиеся к изучению кинетики взаимодействия в системе ниобий–углерод [7-15], в основном были проведены в условиях изотермического реагирования. И все же эти условия можно назвать изотермическими только с определенной оговоркой, учитывая стадии нагревания и охлаждения образцов. Последние в зависимости от размеров образца могут составлять от нескольких секунд до десятков минут. В результате всего этого в преобладающем большинстве отмеченных исследований измерения были проведены не с самого начального момента реагирования, вследствие чего остается открытым вопрос кинетики воздействия в начальной стадии – стадии нагревания. Даже при рассмотрении результатов исследований, проведенных преимущественно изотермических условиях [16,17], важно установить, применимы ли полученные изотермические кинетические законы для описания неизотермического воздействия, и если да, то каковы границы их применимости.

Цель данной работы – выяснение особенностей взаимодействия в системе ниобий–углерод в сильно неизотермических (режим линейного нагрева) условиях, начиная с самых начальных стадий ($t_0=0.01$ с). Последнее важно тем, что в гетерогенных процессах исследуемого характера начальные этапы протекают с максимальными скоростями, и их роль очень важна особенно в случае превращения частиц металла с малым характерным размером.

Как видно из фазовой диаграммы состояния (рис. 1), в бинарной системе ниобий–углерод присутствуют α -твердый раствор углерода в ниобии, β - и γ -Nb₂C, ξ -Nb₄C₃, а также δ -NbC_{1-x} карбидные фазы [18]. Ниобий плавится при 2469°C. Углерод, растворяясь в ниобии (до 5,7 ат.%), снижает температуру плавления последнего до 2340°C, что является следствием образования эвтектики Nb(C)-Nb₂C. Надо отметить, что, согласно приведенной равновесной диаграмме, эта температура в данной системе – самая низкая точка образования жидкой фазы.

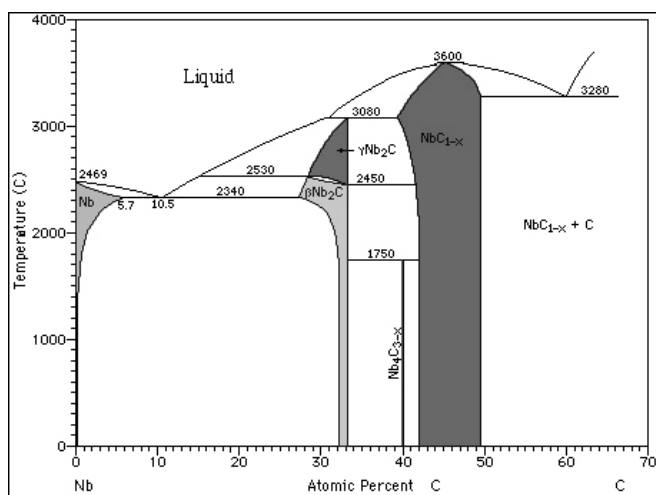


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния бинарной системы Nb-C

Методика эксперимента

Исследования неизотермической карбидизации ниобия были проведены электротермографическим методом [6,16,17,19] с использованием быстродействующей сканирующей электротермографической установки “HS SET”. В качестве исходных материалов для исследований были использованы нити ниобия высокой чистоты (ESPI Metals, 99.9%) диаметром 100 мкм и длиной 8.5 см, которые программно нагревались в углеродсодержащей газовой среде прямым пропусканием постоянного электрического тока. Источником углерода служил газообразный метан высокой чистоты (>99.9 об.%). Все измерения были проведены при давлении метана 10 Torr, при котором, как было показано в [16,17], обеспечивается неограниченная подача углерода к поверхности металла, одновременно исключая также выделение пирографита на поверхности образца.

В опытах образцы сперва скачкообразно нагревались до 1000°C (за время 0.01 с), после чего нагрев продолжался линейным законом до некоторой максимальной температуры, которая далее поддерживалась постоянной. Скорости нагрева изменялись в диапазоне $V_n=25\text{--}50000^\circ\text{C}/\text{с}$. Температурная область исследований составляла 1000-2200°C.

В ходе эксперимента проводились *in situ* измерения электросопротивления образца и скорости химического тепловыделения. Кроме того, на разных стадиях взаимодействия опыты прерывались и образцы исследовались методами гравиметрического, металлографического, электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов. В результате проведенных кинетических исследований, выполненных независимыми и в то же время дополняющими друг друга методами (привес образцов, толщина образовавшихся карбидных слоев, скорость химического тепловыделения), стало возможным подробно проанализировать особенности неизотермического гетерогенного взаимодействия, протекающего в рассматриваемой системе. Отметим, что измерения скорости химического тепловыделения обеспечивают получение

ние более надежных результатов благодаря большим скоростям, особенно для самых начальных стадий реагирования.

Результаты и их обсуждение

В результате исследований было установлено, что, как и в случае изотермической карбидизации [17], в данном случае тоже сформировавшаяся в самой начальной стадии процесса диффузионная зона состоит из двух карбидных (Nb_2C и NbC) слоев и твердого раствора углерода в металле. Идентификация последних была выполнена рентгенофазовым анализом.

Как изображено на электронно-микроскопическом снимке, полученные в результате процесса карбидизации диффузионные слои представляют собой сросшиеся к металлической сердцевине кольцеобразные зоны, которым свойственна довольно компактная (без трещин) микроструктура (рис. 2).

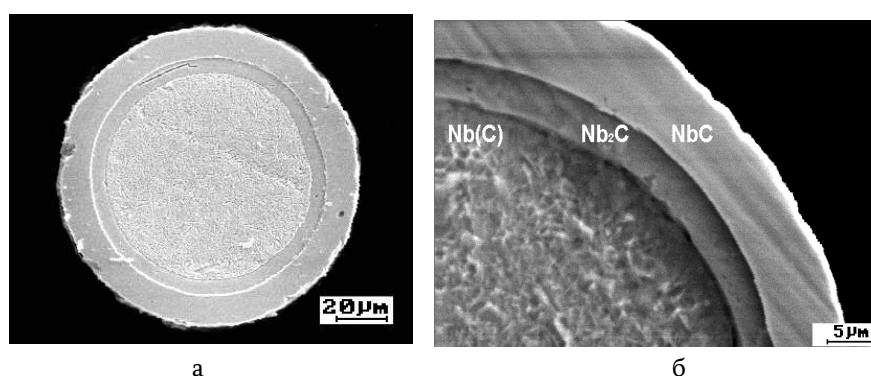


Рис. 2. Микрофотографии поперечного сечения (а) и фрагмента (б) ниобиевой проволоки. а – $V_n=2400^\circ\text{C}/\text{с}$, $T_{\text{ст}}=2200^\circ\text{C}$, $t=8.5$ с, б – $V_n=300^\circ\text{C}/\text{с}$, $T_{\text{ст}}=2200^\circ\text{C}$, $t=17$ с.

Гравиметрическое и металлографическое исследования проводились в температурной области $1000\text{--}2200^\circ\text{C}$ в условиях нагрева образцов с линейной скоростью $V_n=25\text{--}10000^\circ\text{C}/\text{с}$. Установлено, что при сравнительно малых скоростях нагрева образцов кинетические кривые как привеса, так и роста толщин слоев описываются временной S-образной зависимостью (рис. 3-5). Такой вид кинетических кривых не случаен и является результатом наличия двух конкурирующих факторов – теплового ускорения и диффузионного торможения процесса. В зависимости от того, какой фактор в данной стадии решающий, кинетические кривые можно разделить на три части: начальный – самоускоряющийся, далее – отрезки постоянной скорости и замедления (рис. 3а, 4а, 5а).

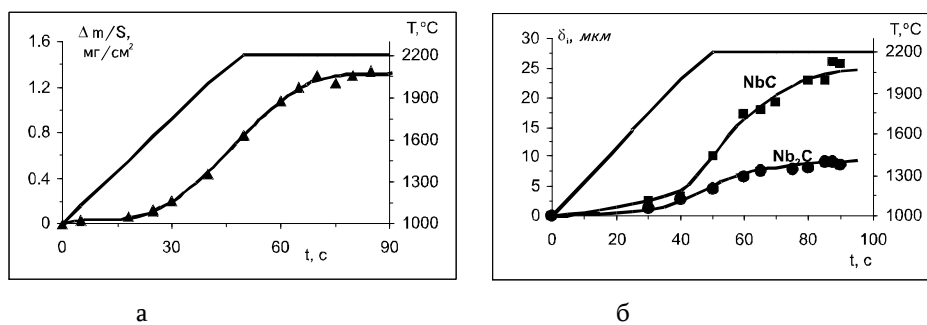


Рис. 3. Кинетические кривые прироста массы (а) и роста карбидных диффузионных слоев (б) в условиях медленного нагрева. $V_n=25^\circ\text{C}/\text{с}$, $T_{\text{ст}}=2200^\circ\text{C}$.

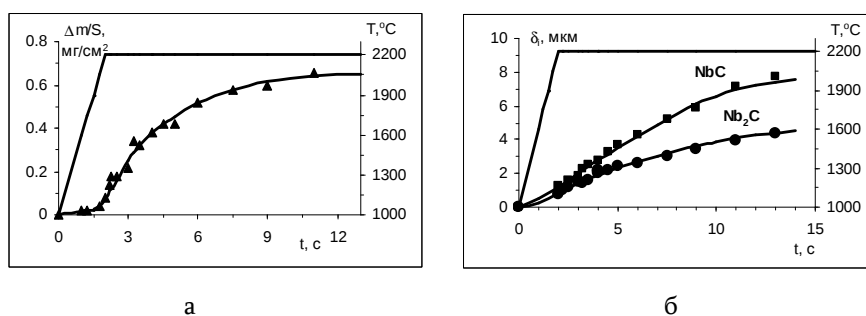


Рис. 4. Кинетические кривые прироста массы (а) и толщин карбидных диффузионных слоев (б) в условиях линейного нагрева образцов со средней скоростью. $V_n=600^\circ\text{C}/\text{с}$, $T_{\text{ст}}=2200^\circ\text{C}$.

Из приведенных на рис. 3 и 4 данных видно, что при сравнительно низких скоростях нагрева заметное превращение успевает произойти также при неизотермических условиях (в области возрастания температуры), до установления постоянной температуры. По мере увеличения скорости нагрева роль неизотермического превращения постепенно убывает и, начиная с некоторой скорости нагрева ($V_n \geq 2400^\circ\text{C}/\text{с}$), можно считать, что процесс практически полностью протекает в изотермических условиях (рис. 5).

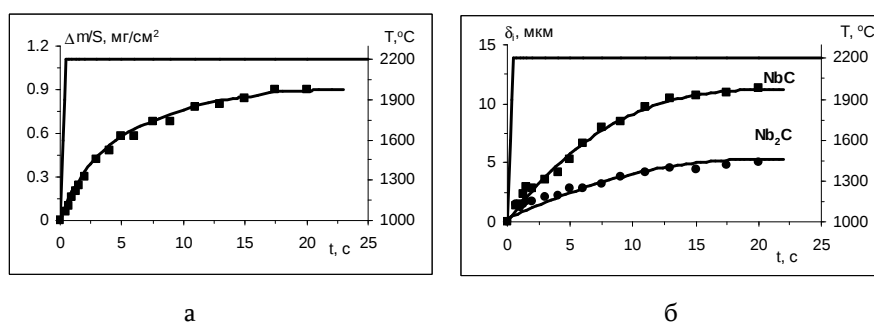


Рис. 5. Кинетические кривые привеса (а) и толщин карбидных диффузионных слоев (б) в условиях быстрого нагрева. $V_n=2400^\circ\text{C}/\text{с}$, $T_{\text{ст}}=2200^\circ\text{C}$

Мерой степени превращения в неизотермическом режиме может служить величина $\eta^* = \Delta m^* / \Delta m_0$ (где Δm^* – значение привеса, соответствующего моменту установления постоянной температуры, Δm_0 – расчетная величина привеса при полном превращении металла в карбид состава NbC). Рассмотрим влияние скорости нагрева на величину η^* . Как видно из данных рис. 6, по мере увеличения скорости нагрева величина η^* быстро убывает. Это свидетельствует о том, что при больших значениях скорости нагрева роль неизотермического превращения в общем процессе убывает. Следовательно, можно заключить, что при больших скоростях нагрева (фактически $V_n \geq 2400^\circ\text{C}/\text{с}$) основное превращение происходит в изотермических условиях.

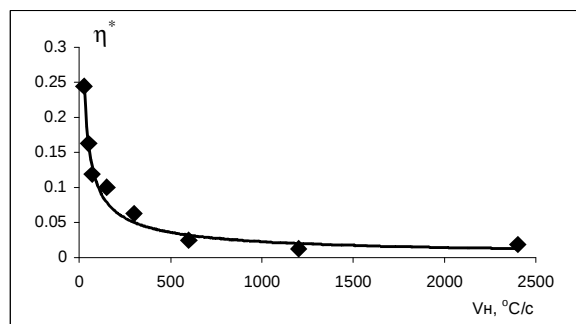


Рис. 6. Влияние скорости нагрева на степень превращения в момент установления температуры, $T_{\text{max}}=2200^\circ\text{C}$.

С другой стороны, как следует из результатов металлографического исследования реактивированных образцов (рис. 3б-5б), карбидные фазы Nb₂C и NbC образуются и растут одновременно, что свидетельствует в пользу выполнения граничного условия первого рода на поверхности взаимодействия («неограниченная» подача углерода к реакционной поверхности).

Во всем изученном интервале температур толщина слоя NbC превышает толщину слоя Nb₂C, аналогично изотермическому реагированию, установленному в работе [17]. Однако в данном случае отношение толщин карбидных слоев в диффузионной зоне во время взаимодействия уже не постоянно во времени, как это имело место в изотермических экспериментах, а меняется по ходу взаимодействия. Отношение толщин карбидных слоев, образовавшихся одновременно, меняется за все время линейного возрастания температуры. В

результате этого в момент выхода температуры в изотермическую область отношение толщин карбидных слоев разное и зависит от скорости нагрева. После установления температуры, уже при изотермических условиях, процесс стремится восстановить значение отношения толщин карбидных слоев, соответствующее данной температуре. При этом, чем больше скорость нагрева, тем быстрее это происходит.

Проведенные исследования показали, что для данной температуры стационарное значение отношения толщин слоев достаточно быстро и с точностью устанавливается начиная с некоторого предельного значения скорости нагрева. Например, для температуры $T_{\max}=2200^{\circ}\text{C}$ это составляет приблизительно $2000\text{--}2500^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Следовательно, начиная с таких скоростей нагрева рост диффузионных слоев в неизотермических условиях также можно описать известным кинетическим уравнением для изотермического взаимодействия. В частности, при скорости нагревания $2400^{\circ}\text{C}/\text{с}$ кинетические кривые и привеса, и роста карбидных слоев выражаются известным в диффузионной кинетике параболическим законом (рис. 7)

$$(\Delta m/S)^2 = K_m \cdot t \text{ и } \delta^2 = K_{\delta} \cdot t \quad (1)$$

со следующими параболическими константами: $K_m=5,0 \cdot 10^{-8} (\text{г}/\text{см}^2)^2 \text{с}^{-1}$, $K_{\text{NbC}}=8,05 \cdot 10^{-8} \text{см}^2/\text{с}$, $K_{\text{Nb}_2\text{C}}=1,4 \cdot 10^{-8} \text{см}^2/\text{с}$ при 2200°C .

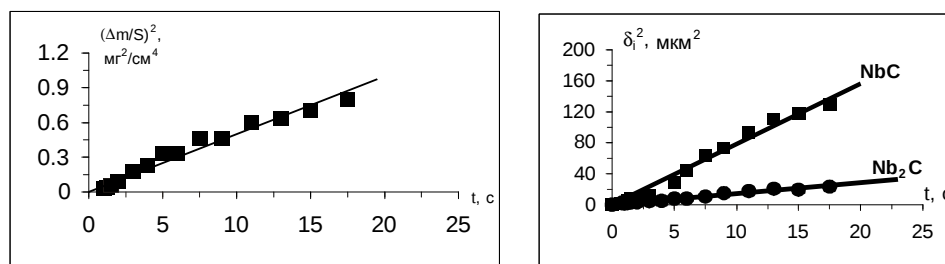


Рис. 7. Зависимости квадрата привеса (а) и квадратов толщин карбидных слоев (б) от времени. $V_n=2400^{\circ}\text{C}/\text{с}$, $T_{\text{ст}}=2200^{\circ}\text{C}$.

Несомненно, обработку кинетических данных параболическим законом можно провести также и при малых скоростях нагрева образцов, но только через некоторое время после установления изотермических условий, когда отношение толщин карбидных слоев станет постоянным.

Измерения скорости химического тепловыделения. Проведение кинетических исследований гравиметрическим и металлографическим методами имеет определенные ограничения, связанные с изучением самых начальных стадий процесса. Этот пробел восполняется измерением скорости химического тепловыделения, которая имеет максимальное значение именно в самом начале процесса. Отметим, что этот метод позволяет проводить *in situ* измерения и определить вид кинетической функции во время одного эксперимента (на одном и том же исследуемом образце) [6]. Сущность метода заключается в следующем. Образец – проволока, нагревается дважды одним и тем же $T(t)$ путем в одинаковых условиях, причем первый нагрев длится практически до окончания химического тепловыделения. Скорость теп-

ловыделения определяется посредством нестационарного уравнения теплового баланса проволоки с окружающей средой как разница выделенных на проволоке электрических мощностей при первом – реакционном ($W_1(t)$), и втором – инертном ($W_2(t)$) нагревах.

При первом нагреве:

$$c\rho \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_1(t) + \left(\frac{dq}{dt}\right)_{\text{хим.}} - q(T), \quad (2)$$

где $\left(\frac{dq}{dt}\right)_{\text{хим.}}$ – скорость химического тепловыделения, $q(T)$ – теплоотвод от поверхности образца в окружающую среду, а c , d и ρ – соответственно удельная теплоемкость, диаметр и плотность проволоки. При втором (инертном) нагреве:

$$c\rho \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_2(t) - q(T) \quad (3)$$

Из двух последних уравнений для скорости химического тепловыделения имеем:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{\text{хим.}} = W_2(t) - W_1(t) \quad (4)$$

Именно таким способом и были проведены измерения скорости химического тепловыделения в данной работе. Измерения проводились в области $T=1000-2200^\circ\text{C}$, в интервале изменения скорости нагрева $V_n=50-50000^\circ\text{C}/\text{с}$. При скоростях нагрева менее чем $50^\circ\text{C}/\text{с}$ практически не удается надежно измерять скорость химического тепловыделения из-за ее низких значений, а при $V_n \geq 50000^\circ\text{C}/\text{с}$ кривые тепловыделения практически совпадают. На рис.8 изображены кривые химического тепловыделения с соответствующей термограммой нагрева ниобиевой нити при различных скоростях нагрева. Как видно из рис. 8а, при относительно малых скоростях нагрева значительная часть интенсивного тепловыделения лежит в изотермической области (на стадии линейного нагрева).

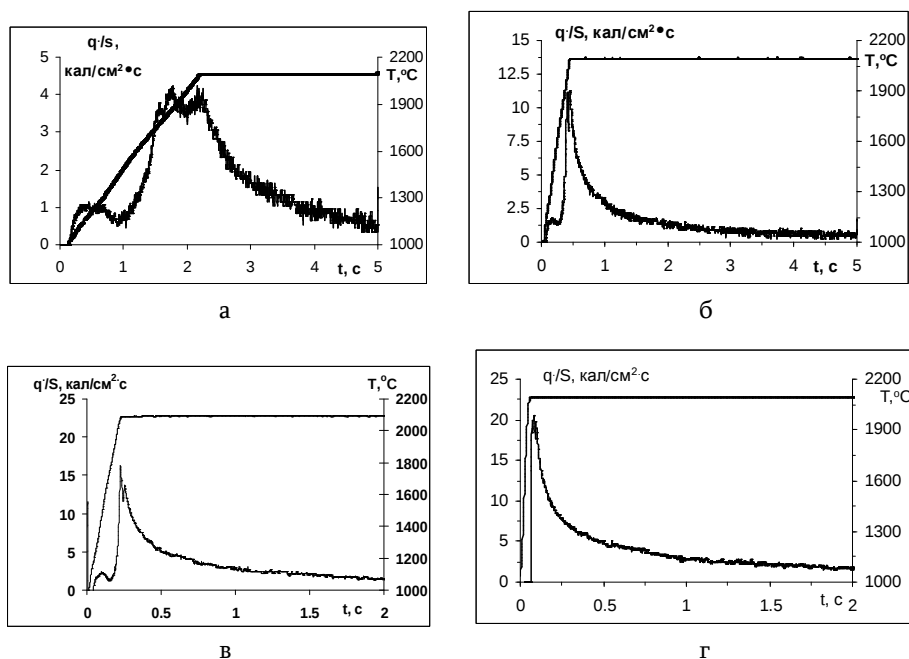


Рис. 8. Зависимость скорости химического тепловыделения от времени при: а – $V_n=500^\circ\text{C}/\text{c}$, б – $V_n=2500^\circ\text{C}/\text{c}$, в – $V_n=5000^\circ\text{C}/\text{c}$, г – $V_n=25000^\circ\text{C}/\text{c}$, $T_{cr}=2100^\circ\text{C}$.

Увеличение скорости нагрева образца приводит к возрастанию максимальной скорости тепловыделения, а с другой стороны – большая часть функции тепловыделения перемещается в изотермическую область (рис. 8б,в). Так, если при скоростях нагрева $500\text{--}2500^\circ\text{C}/\text{c}$ максимальная скорость тепловыделения составляет $4\text{--}12 \text{ кал}/\text{см}^2\cdot\text{c}$, то при более высоких скоростях ($25.000\text{--}50.000^\circ\text{C}/\text{c}$) она несравненно больше и стремится к некоторому постоянному значению – $20\text{--}22 \text{ кал}/\text{см}^2\cdot\text{c}$ (рис. 9). В итоге, начиная с некоторого значения скорости нагрева (практически, $V_n=25000^\circ\text{C}/\text{c}$) все тепловыделение происходит в изотермической области и, следовательно, совпадает с кинетическими закономерностями тепловыделения в изотермических условиях (рис. 8г).

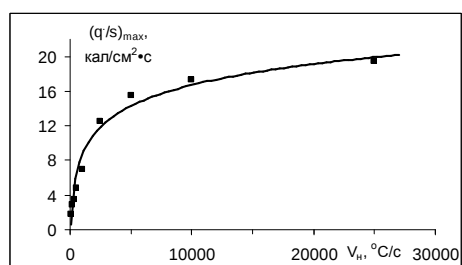


Рис. 9. Зависимость максимального значения скорости тепловыделения от скорости нагрева образца. $T_{cr}=2100^\circ\text{C}$.

Таким образом, для реакций, характеризующихся сильным диффузионным торможением, максимальная скорость реакции при одинаковых условиях определяется двумя независимыми факторами: температурой и скоростью нагрева.

Полученные результаты позволяют заключить, что процесс неізотермической карбидизации ниобия в условиях $T=1000-2200^{\circ}\text{C}$ и при давлении метана 10 Торр происходит в диффузионном режиме и характеризуется образованием и дальнейшим ростом двух карбидных фаз. Определены границы применимости изотермических кинетических уравнений для описания неізотермического процесса карбидизации ниобия. Показано, что это имеет место только при переходе системы в изотермический режим со скоростью, превышающей определенную предельную скорость нагрева, которая составляет примерно $10000^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Протекание экзотермической реакции в режиме самораспространения, которое связано с большими скоростями тепловыделения, обусловлено одновременным влиянием двух независимых факторов – максимальной температурой процесса (тепловой эффект реакции) и достаточно большими скоростями нагрева вещества.

ՆԻՈԲԻՈՒՄԻ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻԴԱՅՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

**Ծ. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ, Ա. Ղ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԽԱՐԱՏՅԱՆ,
Հ. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՐԱՏՅԱՆ**

Ներկայացված են նիոբիումի բարձրջերմաստիճանային կարբիդացման կինետիկական օրինաչափությունները մեթանի միջավայրում ոչ իզոթերմ պայմաններում: Ուսումնասիրություններն իրականացվել են էլեկտրաթերմոգրաֆիկ եղանակով՝ $1000-2200^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային տիրույթում, փորձանմուշների զծային տաքացման արագությունների լայն միջակայքում ($V_{\text{տ}}=25-50000^{\circ}\text{C}/\text{վ}$): Չափվել են փորձանմուշների զանգվածի աճը, կարբիդային շերտերի հաստություններն ու քիմիական ջերմանջատման արագությունները՝ կախված փոխազդեցության ժամանակից: Առանձնահատուկ ուշադրություն է դարձվել տաքացման արագության ազդեցությանը պրոցեսի ընդհանուր կինետիկական օրինաչափությունների վրա, ինչպես նաև իզոթերմ կարբիդացման կինետիկական պարամետրերի կիրառելիության սահմանների որոշմանը ոչ իզոթերմ կարբիդացման պրոցեսների նկարագրման համար:

KINETIC FEATURES OF NIOBIUM HIGH TEMPERATURE CARBIDIZING UNDER THE NONISOTHERMAL CONDITIONS

**Ts. A. ADAMYAN¹, A. G. KIRAKOSYAN², A. S. KHARATYAN²,
H. A. CHATILYAN² and S. L. KHARATYAN^{1,2}**

¹Yerevan State University
1, A. Manukyan st., AM—0025, Yerevan, Armenia

²A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak st., AM—0014, Yerevan, Armenia
E—mail: tsovinar1@rambler.ru

As a convenient model, kinetic features of niobium carbiding, leading to formation of a multiphase diffusion zone, are studied at 10 torr methane pressure under strongly non-isothermal conditions. Researches were carried out within a wide temperature range ($1000-2200^{\circ}\text{C}$) and linear heating conditions (heating rate was changed from $V_{\text{h}} = 25$ to $50000^{\circ}/\text{s}$). The kinetics of interaction was studied combining three independent and mutually complementing approaches: gravimetric,

metallographic and calorimetric analyses. Special attention was given to the influence of heating rate on the general kinetic laws of the process. It was shown, that non isothermal carbidization of niobium at above mentioned conditions occurred in diffusion mode and was characterized by simultaneous formation and further growth of two carbide phases. The applicability limit of the isothermal kinetic equations for description of non isothermal carbidization of niobium was determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Merzhanov A.G.* // *Ceramics International*, 1995, v. 21, p.371.
- [2] *Merzhanov A.G.* // *Intern. J. of SHS*, 1993, v.2, №2, p.113.
- [3] *Borovinskaya I.P.* // *Pure and Appl. Chem.*, 1992, v.64, №7, p.919.
- [4] *Дорунц А.Г., Мартиросян Н.А., Харатьян С.Л.* // *Инженерно-физический журнал*, 1993, т.65, №5, с.590.
- [5] *Cheng He, G.C. Stangle* // *J. Mater. Res.*, 1995, v.10, №1, p.2829.
- [6] *Харатьян С.Л.* / В кн.: "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Теория и практика". / под. ред. А. Сычева. Черноголовка, Изд. "Территория", 2001, с.157.
- [7] *Вильк Ю.Н., Николький С.С., Аварбе Р.Г.* // *Теплофизика высоких температур*, 1967, т. 5(4), с.607.
- [8] *Resnick R., Steinetz R., Seigle L.* // *Trans. Met. Soc. of AIME*, 1965, v.233, p.1915.
- [9] *Weisenberger H., Lengauer W., Ettmayer P.* // *Acta Mater.*, 1998, v.46, №2, p.651.
- [10] *Дружинин И.И., Захаров А.М., Новиков И.И.* // *Цвет. металлургия*, 1971, №5, с.134.
- [11] *Hurz G., Lindenmaier K., Klaiss R.* // *J. of the Less-Common Metals*, 1974, v.35, p.77.
- [12] *Smith J.F., Carlson O.N., De Avillez R.R.* // *J. of Nucl. Mater.*, 1987, v. 148, p.1.
- [13] *Storms E.K., Krikorian N.H.* // *J. of Phys. Chem.*, 1960, v.64, №10, p.1471.
- [14] *Fafaja D., Lengauer W., Weisenberger H., Joguete M.* // *Metalurgical and Materials transactions*, 1998, v.29A, p.439.
- [15] *Амбарцумян Р.С., Бабич В.Н.* // *Неорганические материалы*, 1970, т.6, №7, с.1224.
- [16] *Асатрян К.В., Харатьян С.Л.* // *Кинетика и катализ*, 1991, т.32, вып.3, с.564.
- [17] *Kirakosyan A.G., Adamyan Ts.A., Asatryan K.V., Kharatyan S.L.* // *Defect and Diffusion Forum*, vs. 237-240 (2005), p.879.
- [18] *Phase diagram database TAPP 2.2.*
- [19] *Григорьев Ю.М.* / В сб. "Процессы горения в химической технологии и металлургии", Черноголовка, 1975, с.199.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 541.128:542.971.3 + 663.084 + 535.14

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ АМОΡФНЫХ ПОРОШКОВ Mo
В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНА

Т. А. ГАРИБЯН^а, В. Т. МИНАСЯН^а, Л. А. ВАРТИКЯН^а,
Р. Т. МАЛХАСЯН^б и С. Л. ГРИГОРЯН^б

^аИнститут химической физики им.А.Б.Налбандяна НАН Республики Армения

Армения, 0014, Ереван, ул.П.Севака, 5/2

E-mail: tamara@ichph.sci.am

^бЗАО “Наноаморф технология”

Армения, 0076, Ереван, ул.Тевосяна, 3/1

E-mail: rmalkhas@aua.am

Поступило 14 VII 2008

Аморфные порошки Mo с размером частиц 15-20 нм были получены квантово-химическим методом, основанном на восстановлении оксидов металлов в неравновесных условиях, колебательно-возбужденными молекулами водорода, при температурах, близких к комнатной. Характеристики синтезированных порошков и созданных на их основе, нанесенных на γ -Al₂O₃ нанокатализаторов получены с использованием ТЭМ, РФА, ЭПР спектроскопии. Установлено, что, в отличие от катализаторов с микронным размером частиц (≤ 1 мкм), наноаморфные и нанокристаллические Mo/ γ -Al₂O₃ катализаторы проявляют высокую каталитическую активность и селективность в процессе превращения циклогексана в бензол. Самая высокая активность (93%) наблюдалась на Mo(KT)/ γ -Al₂O₃ катализаторе, что демонстрирует перспективность использования наноразмерных аморфных материалов, получаемых квантово-химическим методом, для создания активных катализаторов превращения углеводородов.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 14.

Каталитическая активность (КА), как и селективность процесса, определяется фазовым составом, морфологией, введенными модификаторами, способом приготовления катализаторов. Повышение КА является важной задачей катализа и достигается разными методами [1]. Механическое воздействие на твердые катализаторы, как и воздействие, в частности на оксиды, различными типами облучения в видимом, УФ, рентгеновском и γ -диапазонах, приводит к образованию дырочных центров O[•]. Последние, обладая сильными окислительными свойствами, вызывают резкое увеличение реакционной способности, т.е. рост КА [2]. Ультразвуковое воздействие в ходе приготовления катализаторов увеличивает дисперсность, при-

водит к изменению структуры поверхности и образованию на ней дополнительных активных центров [3-5]. В каталитических исследованиях важно иметь развитую поверхность, что может быть достигнуто использованием ультрадисперсных, наноразмерных порошков [6-8]. Основной квантово-химический метод получения наноаморфных материалов является восстановление оксидов металлов в неравновесной низкотемпературной плазме водорода, в которой генерируются колебательно-возбужденные на 3-й и выше квантовый уровень молекулы H_2 с максимальной энергией 2,2 эВ [9-12]. Применение колебательно-возбужденных молекул водорода в неравновесных процессах восстановления оксидов различных металлов, протекающих при температурах, близких к комнатной, приводит к образованию нового фазового состояния – аморфного. В настоящем сообщении будут представлены данные по использованию наноразмерных порошков Мо, синтезированных квантово-химическим методом, для создания активных, нанесенных на носитель, катализаторов и определения их каталитической активности в процессе превращения циклогексана.

Экспериментальная часть

Синтез наноразмерных аморфных порошков $Mo(KX)$ был реализован на вакуумно-струевой установке, в специальном кварцевом реакторе, где в рабочую зону помещалась порция исходного MoO_3 (размер частиц $\leq 0,6 \mu m$). Необходимый размер частиц был получен предварительной седиментацией промышленного порошка марки ("х.ч."). После откачки реакционной системы имело место восстановление оксидного порошка под воздействием низкотемпературной водородной плазмы. В этой плазме колебательно-возбужденные на 3-й квантовый уровень молекулы водорода генерировались непосредственно в рабочей зоне с внутренней энергией 1,5 эВ ($147 \pm 10 \text{ кДж/моль}$). Продукт реакции $-H_2O$, вместе с непрореагировавшими газами удалялся из зоны реакции через ловушку. После восстановления (цвет порошка менялся от светло-зеленого до черного) порция порошка механически перемещалась к противоположному концу реактора, а в рабочую зону вводилась новая порция исходного оксида. Так как полученные порошки очень активны, их сразу после синтеза, без доступа воздуха, помещали в очищенный и осушенный натрием гексан, либо откачивали и хранили под вакуумом в запаянной ампуле.

С целью получения нанесенных на носитель каталитических систем наноразмерные аморфные порошки Мо в гексане наносились на 1 г $\gamma-Al_2O_3$ (размер гранул 2 мм, удельная поверхность 60 m^2/g , радиус пор 370 Å), предварительно прокаленный при 723 К. Нанесение порошка на $\gamma-Al_2O_3$ осуществляли следующими способами:

1) механическим нанесением: к 0,1 г порошка в гексане добавляли 1 г носителя методом: а – обычного перемешивания-встряхивания в течение 6 ч, при комнатной температуре; б – перемешивания с помощью излучателя УЗ-диспергатора (22 кГц), с охлаждением водой при 300 К в течение 15 мин;

2) методом пропитки $\gamma-Al_2O_3$ водным раствором аммиачной соли молибденовой кислоты $(NH_4)_2MoO_4$ с последующей сушкой (373 К), прокалкой (623 К) и восстановлением получен-

ного MoO_3 : а – молекулярным водородом при 723 K (3-4 ч); б – квантово-химическим методом при 300 K в течение 40 мин.

Перед началом экспериментов по установлению каталитической активности полученных систем гексан удаляли потоком водорода при температурах, начиная от комнатной до 470 K (контроль – хроматографический анализ гексана).

Исследования каталитической активности проводились при 680 Torr , в проточном U-образном кварцевом реакторе. Превращение циклогексана осуществляли в потоке газовой смеси, содержащей 6,8-9 об.% циклогексана в водороде, в температурном интервале $523\text{--}823\text{ K}$. Анализ бензола, циклогексана, гексана проводили на $1,5\text{ м}$ колонке с динонилфталатом (20%) на хромосорбе-Р, газ-носитель – гелий, $T_{\text{кол.}}=353\text{ K}$, детектор – катарометр. Анализ CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 – на 5 м колонке с наполнителем Linde $5\text{ \AA}$, газ-носитель – гелий, детектор – катарометр, $T_{\text{кол.}}=353\text{ K}$.

Характеристики синтезированных образцов были получены с использованием рентгенофазового анализа – РФА (“Дрон-3”, с $\text{CuK}\alpha$ облучением), трансмиссионной электронной микроскопии – ТЭМ (“TESLA BS-500”, при ускоряющем напряжении 90 кВ), ЭПР спектроскопии (“Varian-E 104A”). Средний размер частиц был получен, используя ТЭМ.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы, иллюстрирующие изменение структуры исходного MoO_3 под действием квантово-химического восстановления. Как видно из рисунка, в результате восстановления происходит трансформация кристаллического оксида (1а) в Mo-содержащий аморфный материал (1б). На финальной дифрактограмме нет пиков, характерных для кристаллического Mo, либо промежуточных оксидов Mo. ТЭМ исследование образцов после квантово-химического восстановления показало наличие диффузного гало, типичного для аморфных материалов (рис. 2а). На рис. 2б приведена электронно-дифракционная картина, характерная для образцов, получаемых при восстановлении методом 2а, с образованием поликристаллической структуры. Электронно-микроскопические снимки образцов (рис. 3), полученных методом 2б, показали образование наночастиц в диапазоне $15\text{--}20\text{ нм}$ (рис. 3а), а для образцов, полученных методом 2а, размер частиц составил 30 нм (рис. 3б).

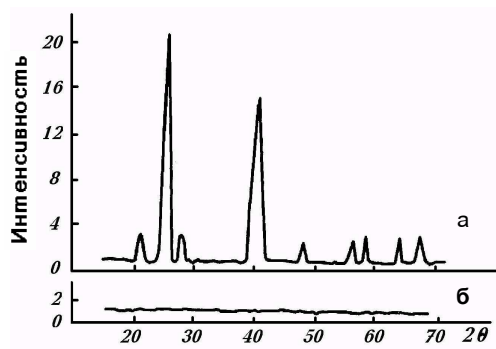


Рис. 1. Рентгенограмма MoO_3 : а) исходный кристаллический образец, б) образец после квантово-химического восстановления.

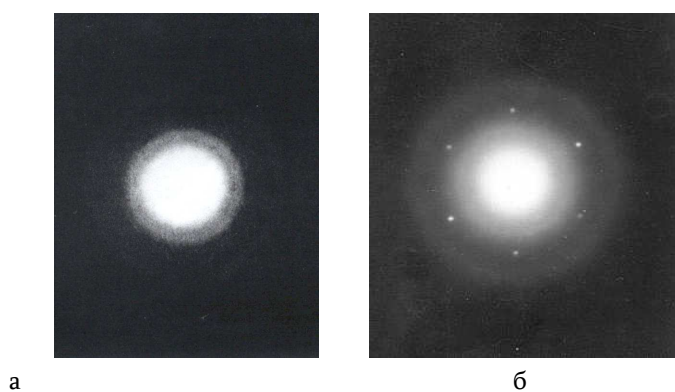


Рис. 2. Электронно-дифракционное изображение образцов Mo : а) после квантово-химического восстановления (2б), б) после восстановления молекулярным водородом (2а).

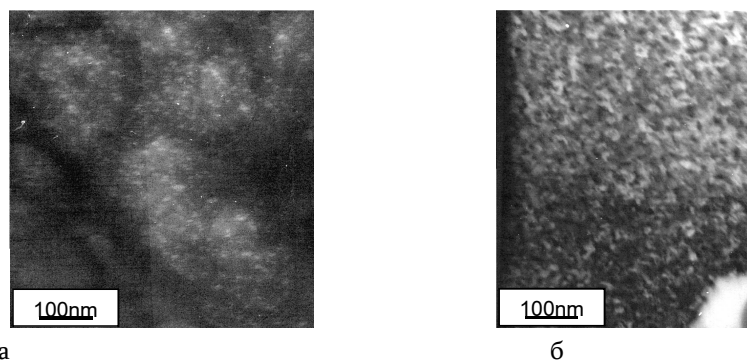


Рис. 3. ТЭМ – снимки образцов Mo : а) после квантово-химического восстановления (2б), б) после восстановления методом (2а).

ЭПР-спектры катализаторов, полученных методами 2а и 2б, записанные при комнатной температуре, имели аксиально-симметричную форму и выявили наличие в образцах $\text{Mo(KX)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ небольших количеств ион-радикалов Mo^{5+} с $g_{\parallel} = 1,91$ и $g_{\perp} = 1,94$. Параметры спектра соответствуют структуре, где ион Mo^{5+} находится в координации квад-ратной пирамиды C_{4v} [13]. Обнаружение ион-радикалов Mo^{5+} при том, что РФА не регистрирует каких-либо промежуточных кристаллических оксидов Мо, говорит в пользу присутствия в синтезированном нанопорошке примесных аморфных оксидных фаз, что можно объяснить как возможностью частичного окисления в ходе хранения и транспортировки, так и возможностью протекания вторичных реакций между высокоактивным аморфным Мо и остаточным оксидом MoO_3 . Как показал эксперимент, при термообработке образца при 823K эти примесные фазы трансформируются в кристаллические оксиды Mo_4O_{11} и MoO_2 . В ходе ЭПР исследований образцов, восстанавливаемых по методу 2а, интенсивность сигнала Mo^{5+} падала, достигая через 20 ч восстановления постоянного значения, несколько большего, чем в случае 2б, т.е. восстановление квантово-химическим методом (2б) осуществляется глубже и намного быстрее (40 мин для той же порции исходного оксида).

Таблица

**Превращение циклогексана в бензол
при $T=773\text{K}$ на $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах**

Катализатор (способ нанесения на носитель)	Размер частиц, <i>нм</i>	Конверсия цик- логексана, %	Селективность по бензолу, %
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	≤ 1 <i>мкм</i>	3	100
$\text{Mo(KX)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1а)	15-20 <i>нм</i>	36	100
$\text{Mo(KX)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1б)	15-20 <i>нм</i>	43	~100
$\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2а)	30 <i>нм</i>	70	100
$\text{Mo(KX)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2б)	15-20 <i>нм</i>	93	87

Каталитические исследования были проведены в реакции превращения циклогексана, продуктами которой являются: бензол – результат дегидрогенизации, и алифатические углеводороды – как результат гидрогенолиза. Процесс может служить модельной реакцией при поиске селективных катализаторов превращения углеводородов, где подавление направления крекинга углеводорода в ходе дегидрогенизации остается важным требованием для не-Pt катализаторов [14].

До каталитических исследований все катализаторы были обработаны в потоке H_2 в течение 2 ч, что не сказывалось на размере частиц, в то же время обеспечивая получение воспроизводимой каталитической поверхности. Предварительными экспериментами показано, что на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ процесс практически не идет до $T=773\text{K}$. На $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе с микронным размером частиц (≤ 1 *мкм*) конверсия при этой температуре не превышала 3%. На нанесенных нанокатализаторах процесс начинается с 673K . В таблице представлены данные по

превращению циклогексана в бензол при $T=773\text{ K}$ на Mo-содержащих, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Как видно, при 773 K на нанесенном механически катализаторе (1а) конверсия достигает 36% при 100% селективности по бензолу. Обработка образца ультразвуком (1б) позволила повысить конверсию до 43%. Каталитическая активность образцов, полученных методом пропитки с последующим квантово-химическим восстановлением, самая высокая и составляет 93%. Процесс в этом случае начинается с 543 K , достигая при 673 K 38% конверсии при 100% селективности по бензолу. С дальнейшим ростом температуры селективность по бензолу снижается до 87%, в продуктах обнаруживаются алифатические углеводороды. Последнее может быть связано с тем, что при квантово-химическом восстановлении, как, по-видимому, частично и в случае обработки ультразвуком, происходит диспергирование агломератов с образованием наноразмерных аморфных частиц как на внешней поверхности, так и в порах носителя, где и реализуется направление крекинга. Катализаторы, полученные методами 1б и 2б, – черного цвета на всю глубину гранул. Более того, образцы, полученные методом 2б, при контакте с воздухом постепенно светлеют до серо-голубого цвета, т.е. окисляются, что особенно хорошо видно при разрезе гранул. Катализатор, полученный способом 2б, в отличие от образца 2а, очень быстро выходит на режим с высокой каталитической активностью.

Отдельно поставленные эксперименты по исследованию превращения циклогексана на предварительно сепарированных промышленных (марки “ч.д.а.”), высокодисперсных ($\leq 1\text{ мкм}$) MoO_2 и MoO_3 , проведенные в одинаковых условиях, не выявили какого-либо заметного превращения. Можно предполагать, что высокая конверсия и селективность, наблюдаемые на исследованных нами образцах, есть результат наноаморфности и нанокристалличности синтезированных порошков Mo. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования наноразмерных аморфных порошков Mo, получаемых по квантово-химическому методу, как активных катализаторов превращения углеводородов.

**ՆԱՆՈՉԱՓ ԱՄՈՐՖ Mo-ի ՓՈՇԽՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԱՆԻ ԴԵՀԻԴՐՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ**

Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ,

Ռ. Թ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Ս. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հետազոտված է ցիկլոհեքսանից բենզոլի փոխակերպման գործընթացը նանոչափ Mo-ի փոշիներից պատրաստված կատալիզատորների կիրառմամբ: 15-20 *nm* հատիկի մեծությամբ ամորֆ Mo-ի փոշիները ստացվել են քվանտաքիմիական եղանակով MoO₃ օքսիդի վերականգնմամբ անհավասարակշիռ պայմաններում, ջրածնի զրգոված մոլեկուլներով սենյակային ջերմաստիճանում: Ստացված փոշիների և γ -Al₂O₃ -ի վրա նստեցման եղանակով ստացված կատալիզատորների բնութագրերը հետազոտվել են ԹԷՄ, ՌՖԱ և ԷՊՌ մեթոդներով: Բացահայտվել է, որ, ի տարբերություն միկրոնային չափի Mo-ի փոշիների, նանոչափ մասնիկներով Mo-ից պատրաստված կատալիզատորները ցուցաբերում են բարձր կատալիտիկ ակտիվություն և ընտրողականություն ցիկլոհեքսանից բենզոլի փոխակերպման պրոցեսում: Ամենամեծ ակտիվությունը (93%) ցուցաբերում են ամորֆ նանոչափ Mo-ի կիրառմամբ ստացված կատալիզատորները, ինչը ապացուցում է քվանտաքիմիական եղանակով ամորֆ մետաղների ստացման հեռանկարայնությունը:

**APPLICATION OF NANOSIZE AMORPHOUS POWDERS
OF Mo IN THE PROCESS OF CYCLOHEXANE DEHYDROGENATION**

T. A. GHARIBYAN, V. T. MINASYAN, L. A. VARTIKYAN,

R. T. MALKHASYAN and S. L. GRIGORYAN

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

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

E – mail: tamara@ichph.sci.am

CJSC “Nanoamorf Technology”

3/1 Tevosyan str., Yerevan, 0076, Armenia

E – mail: malkhas@aia.am

Amorphous powders of Mo with 15-20 *nm* size of particles have been obtained by quantum-chemical method. It is based on the reduction of corresponding metal oxide by vibrationally excited molecules of hydrogen at non-equilibrium conditions under nearly ambient temperatures. The characteristics of synthesized powders and nanocatalysts created on their basis were determined by means of TEM, XRD, EPR spectroscopy. It was established, that in contrast to catalysts with micron size of particle, nanoamorphous and nanocrystalline catalysts display high catalytic activity and selectivity in the process of cyclohexane dehydrogenation into benzene. The maximum activity (93%) was observed on Mo(KX)/ γ -Al₂O₃ catalyst. This fact demonstrated the perspectivity of nanosize amorphous materials to be used as active catalysts for hydrocarbon transformation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Крылов О.В., Марголис Л.Я.* // Кинетика и катализ, 1985, т.19, с.5.
- [2] *Молчанов В.В., Буянов Р.А.* // Успехи химии, 2000, т.69, №5, с.476.
- [3] *Gharibyan T.A., Muradyan A.A., Vartikyan L.A., Minasyan V.T.* // Catalysis Today, 1995, v. 24, p. 249.
- [4] *Сулман М.И.* // Успехи химии, 2000, т. 69, №2, с. 178.
- [5] *Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Григорян Р.Р., Мурадян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №4, с. 8.
- [6] *Suslick K.S., Fang M., Hyeon R., Cichowlas A.A.* // Mater.Res.Sos.Symp.Proc. 1994, v.351, p. 443.
- [7] *Cao X., Koltupin Yu., Kataby G.J.* // Mater.Res.Soc., 1995, v.10, №11, p.2952.
- [8] *Delplancke J.-L., Dille J., Reisse J., Long G.J.* // Chem. Mater., 2000, v.12, p.946.
- [9] *Malkhasyan R.T.*, А.с. 2041959 Россия; 1990.
- [10] *Malkhasyan R.T., Agababyan E.V., Karakhanyan R.K.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №10, p.1409.
- [11] *Malkhasyan R.T., Grigoryan S.L.* //Innovative Processing/ Sinthesis:Ceramics, Glasses, Composites II; 1999, v.94, p.455.
- [12] *Malkhasyan R.T., Gharibyan T.A., Minasyan V.T., Vartikyan L.A., Grigoryan S.L.* in book: Conversion potential of Armenia and ISTC Programs; Intern.Seminar, 2000, Yerevan, October, p. 263.
- [13] *Крылов О.В., Киселев В.Ф.* Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М., Химия, 1981, 285 с.
- [14] *Somorjai G.A.* *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis.* Wiley-Interscience: New-York, 1994, p. 500.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК. 541.128 + 539.213 + 547.216 + 547.281.1

ВЛИЯНИЕ АМОРФНОСТИ И РАЗМЕРА ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНОЛА

Р. Р. ГРИГОРЯН¹, Л. А. ВАРТИКЯН¹, Т. А. ГАРИБЯН¹,
С. Л. ГРИГОРЯН² и Р. Т. МАЛХАСЯН²

¹Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
Fax: (0374-10) 29-73-09, E-mail: tamara@ichph.sci.am

²“ЗАО” Наноаморф технология”
Армения, 0076, Ереван, ул. Тевосян, 3/1
E-mail: rmalkhas@netsys.am

Поступило 29 IX 2008

Наноразмерные аморфные порошки металлов (Cu, Mo, Fe) получены квантово-химической технологией (КХТ), основанной на восстановлении оксидов металлов в неравновесных условиях, колебательно-возбужденными молекулами водорода при температурах, близких к комнатной. Проведено сравнительное исследование каталитической активности коммерческих и наноразмерных аморфных порошков Me(Me-Cu, Mo, Fe)-КХТ, нанесенных на носитель в процессе превращения паров метанола в температурном интервале 373-623 K.

Показано, что на катализаторах, полученных на основе наноразмерных аморфных порошков Cu(КХТ), Mo(КХТ) и Fe(КХТ), конверсия метанола при 533 K достигала 85, 80 и 75% с селективностью по формальдегиду 95, 50 и 80%, соответственно. Установлено, что, по сравнению с серебром – промышленным катализатором дегидрирования метанола на наноразмерном Cu(КХТ), начало процесса смещено в сторону более низких температур.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 14.

Ранее нами было изучено окисление CH₃OH на SiO₂ и γ-Al₂O₃ разной пористости [1,2], CuO/SiO₂ [3], а также на ряде катализаторов на основе оксида меди [4]. Установлено, что пористость и удельная поверхность катализаторов определяют направление процесса окисления метанола [1,2]. Нанесение CuO на SiO₂ разной пористости с применением ультразвукового воздействия (УЗВ) в ходе приготовления катализатора [3] сделало возможным получение устойчивого и активного катализатора превращения метанола. УЗВ способствовало как уменьшению размера частиц, так и более равномерному распределению по поверхности SiO₂ активной фазы CuO и образованию новой Cu-содержащей фазы. В работе [4] показано, что в

процессе глубокого окисления метанола активность медьсодержащих катализаторов сильно зависела от способа приготовления и количества активной фазы. Ранее в работах [5,6] нами было установлено, что наноморфный и нанокристаллический молибдены, полученные квантово-химической технологией (КХТ) восстановления оксида молибдена, являются активными катализаторами дегидрирования циклогексана, что было объяснено большей поверхностной плотностью дефектов или активных центров наноразмерных материалов. Квантово-химическая технология является развитием плазмохимической технологии [7] и отличается от нее тем, что основным компонентом в данной используемой плазме являются неравновесные колебательно-возбужденные гомоядерные молекулы водорода с возбуждением до 3-го квантового уровня. В отличие от известных плазмохимических процессов, в нашем случае процесс протекает практически при комнатной температуре [8-13]. Применение колебательно-возбужденных молекул водорода в неравновесных процессах восстановления оксидов различных металлов, протекающих при температурах, близких к комнатной, приводит к образованию нового фазового состояния – аморфного.

С учетом полученных ранее результатов исследования каталитической активности систем, полученных на основе аморфных порошков Cu, Mo и Fe в процессе дегидрирования метанола, и установление влияния размера частиц CuO на ее каталитическую активность в процессе глубокого окисления метанола представляются обоснованными и являются целью настоящей работы.

Экспериментальная часть

Процессы дегидрирования и глубокого окисления метанола изучались на проточной установке, в U-образном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Анализ исходных веществ и конечных продуктов проводился хроматографическим методом. Диоксид углерода, формальдегид, вода, метанол анализировались на колонке 3 м x 3 мм, заполненной паропакетом N, температура колонки 393 К, газ-носитель – He, скорость потока – 60 см³/мин, детектор – катарометр. Анализ H₂ проводился на колонке 5 м x 3 мм, заполненной Linde 5 Å, газ-носитель – Ar, скорость потока – 40 см³/мин, температура колонки 353 К, анализ гексана – на 1,5 м колонке с динонилфталатом (20) на хромосорбе Р. Для оценки состояния поверхности использовали рентгенофазовый анализ “ДРОН-3”, трансмиссионный электронный микроскоп “ТЭСЛА BS-500” при ускоряющем напряжении 90 кВ и электронный парамагнитный резонанс – ЭПР “Varian-E 104A”. Синтез наноразмерных аморфных порошков Me(КХТ) был реализован в специальном кварцевом реакторе [11,12]. Полученные порошки очень активны, поэтому их сразу после синтеза, без доступа воздуха, помещали в очищенный и осушенный натрием гексан, либо откачивали и хранили в вакууме в запаянной ампуле. С целью получения катализаторов с развитой поверхностью заданные количества Cu(ком.), Mo(ком.), Fe(ком.), Cu(КХТ), Mo(КХТ) и Fe(КХТ) в гексане заливались на предварительно прокаленный при 673 К γ -Al₂O₃ (размер гранул 2 мм, удельная поверхность 60 м²/г, радиус пор 370 Å), после чего перемешивались и встряхивались в течение 6 ч при комнатной температуре для равномерного распределения активной фазы по поверхности носителя. Перед началом опытов по превра-

щению паров метанола гексан удалялся потоком водорода, что контролировалось хроматографически. Для дегидрирования метанола использовали коммерческие порошки Cu, Mo и Fe с размером частиц около 10 *мкм*, а также Cu(KХТ), Mo(KХТ), Fe(KХТ)-наноразмерные аморфные порошки, полученные восстановлением соответствующих нанооксидов. Для глубокого окисления метанола использовали коммерческий CuO(ч.д.а.) с размером частиц 10-20 *мкм* и CuO с размером зерен 16-32 *нм* фирма "Nanophase Technologies Corporation". Удельная поверхность последней колеблется в пределах от 30 до 60 *м²/г*. Порошки таблетировались, разламывались и вводились в реактор.

Исследования на трансмиссионном электронном микроскопе порошка Cu(KХТ), полученного КХТ восстановлением CuO, показали наличие совершенного диффузного гало, типичного для аморфных материалов (рис. 1). Подобные картины были получены и в случае КХТ восстановления Fe₂O₃ и MoO₃ [11]. Размер частиц полученных порошков был в пределах 15-20 *нм*.

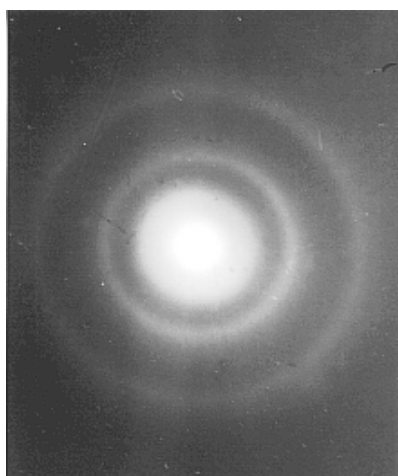


Рис. 1. Электронно-дифракционное изображение Cu-наноаморфного, полученного КХТ.

На рис. 2 представлены рентгенограммы, иллюстрирующие изменение структуры исходного наноразмерного CuO(a) в процессе КХТ восстановления (рис. 2b). Как видно из рисунка, восстановленный порошок имеет рентгенограмму, характерную для рентгеноаморфных веществ, с большим фоном при малых углах отражения и размытыми пиками малой интенсивности.

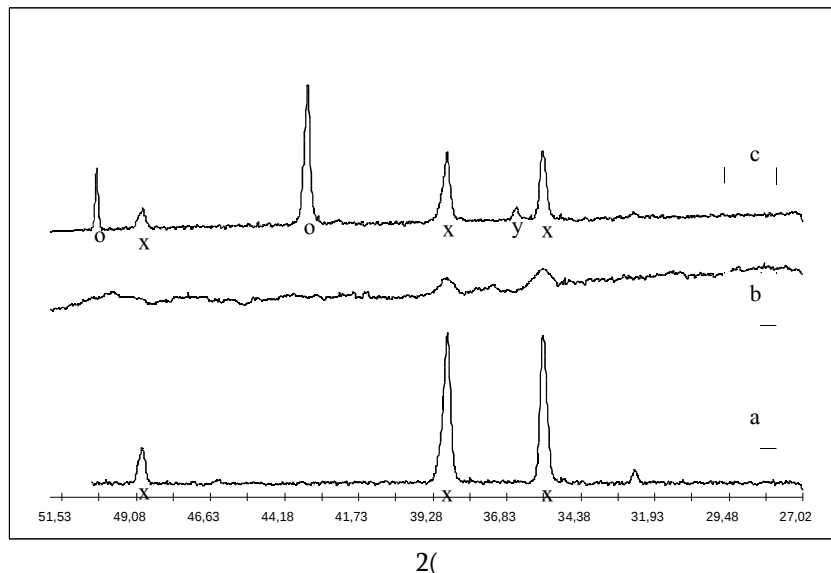


Рис. 2. Рентгенограмма исходного CuO – (a), Cu (КХТ)-наноаморфного (b), Cu(КХТ) после реакции – нанокристаллический (c): x – CuO; o – Cu; y – Cu₂O.

Полученные результаты и обсуждение

Известно, что превращение метанола в формальдегид и водород [14] на металлических катализаторах, таких, как медь, серебро, протекает в присутствии малых количеств кислорода. Поэтому процесс дегидрирования CH₃OH изучался в проточном реакторе при давлении 680 Торр, составе смеси 1 об.% CH₃OH в гелии, содержащем около 0,1 об.% O₂, в температурном интервале 373–623 К и скорости потока гелия 45 см³/мин на Cu(ком.), Mo(ком.), Fe(ком.), Cu(КХТ), Mo(КХТ) и Fe(КХТ). Чтобы исключить контакт с воздухом, одинаковые количества последних весом около 0,01 г вместе с гексаном прибавлялись к заранее осушенному 0,5 г γ -Al₂O₃ и все это взбалтывалось (механическое нанесение). Перед началом экспериментов гексан удалялся потоком водорода при температуре от комнатной до 523 К. Затем при этой температуре все катализаторы были обработаны в потоке H₂ в течение 2 ч, что не сказывалось на размере частиц, в то же время обеспечивало получение воспроизводимой каталитической поверхности. Предварительными экспериментами было показано, что на носителе γ -Al₂O₃ после удаления гексана превращение CH₃OH не наблюдается вплоть до T=513 К, а при 533 К составляет 20 %. В продуктах обнаруживаются CO₂ и H₂, формальдегид не обнаружен.

На $\text{Cu(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ превращение CH_3OH начинается с 503 и 493 K , соответственно, а на $\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ температура начала реакции снижается соответственно до 460 и 473 K . Процесс дегидрирования метанола в изученном температурном интервале на коммерческом кристаллическом Fe практически не протекал.

На катализаторах, полученных КХТ, не только снижается температура начала реакции, но и увеличивается конверсия CH_3OH в CH_2O , достигая при 533 K на $\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 85%, $\text{Mo(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 80% и $\text{Fe(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 75%, с 95, 50 и 80% селективностью в формальдегид. В продуктах в этих условиях также обнаруживаются H_2 , CO_2 и H_2O . Данные по дегидрированию метанола на медных, железных и молибденовых катализаторах приведены в таблице.

Таблица

Дегидрирование метанола на медных, железных и молибденовых катализаторах, содержащих 0,01 г Cu, Fe, Mo на 0,5 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при $T = 533 K$

Катализатор	Размер частиц	Конверсия CH_3OH , %	Селективность CH_2O , %
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Гранулы 2 мм	20	–
$\text{Cu(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10 мкм	30	15
$\text{Mo(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10 мкм	25	30
$\text{Fe(ком.)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	10 мкм	–	–
$\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15-20 нм	85	95
$\text{Mo(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15-20 нм	80	50
$\text{Fe(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15-20 нм	75	80

Рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы для образца $\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после реакции дегидрирования метанола при 533 K показали появление кристаллических фаз Cu , Cu_2O и CuO (рис. 2в) с размером частиц $\sim 20\text{-}30\text{ нм}$. РФА катализатора Fe(KXT) после реакции показал наличие фаз Fe -кристаллической, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . ТЭМ исследования обнаружили нанокристаллы железа ($\sim 25\text{ нм}$) и агломераты кристаллических оксидов. В случае $\text{Mo(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, РФА и ЭПР исследования катализатора после реакции показали наличие смешанных фаз оксидов молибдена, что, по-видимому, и объясняет относительно низкую селективность его по CH_2O и высокое содержание в продуктах CO_2 и H_2O . Последнее предположение было подтверждено дополнительными экспериментами, в которых в качестве активной фазы использовалась смесь MoO_2 и MoO_3 .

Как известно [14], глубина протекания реакции при 700 K на серебре составляет 70%, а выход CH_2O составляет 95%. В наших исследованиях на $\text{Cu(KXT)}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ конверсия CH_3OH – 85%, с селективностью в CH_2O около 95% достигается при температуре на ~ 200 градусов ниже, чем на серебре. До 460 K снижается температура начала реакции.

Глубокое окисление метанола на катализаторах CuO (ком) и CuO (нано) проводилось при атмосферном давлении, для смеси 1,5 об. % CH_3OH в воздухе, в температурном интервале 375-623 K . Скорость потока – 480 $\text{см}^3/\text{мин}$; что соответствовало максимальной конверсии CH_3OH на CuO (ком.) [3]. На CuO(ком) реакция начинается с 453 K . Максимальное превраще-

ние достигается при 600 K – конверсия CH_3OH – 70 %. Катализатор CuO (нано) значительно активнее CuO (ком.). Реакция начинается при более низкой температуре – 433 K. При 600 K конверсия достигает 80 %. Селективность по CO_2 в обоих случаях 100 %. В ходе реакции у обоих катализаторов со временем происходит уменьшение каталитической активности, причем на CuO (нано) быстрее. На обычном CuO конверсия CH_3OH через 6 ч – 40 %, а на CuO нанофазном через 2 ч – 40 %. ЭПР исследования при комнатной температуре образцов CuO обычного и нанофазного показали, что для одинаковых навесок CuO нанофазный (60 *относ. ед.*) содержит примерно в 5 раз больше ионов Cu^{2+} , чем CuO обычный (12 *относ. ед.*). В процессе реакции глубокого окисления метанола на нано- CuO и CuO обычном происходит уменьшение числа парамагнитных ионов Cu^{2+} , из-за чего уменьшается каталитическая активность. РФА исследования на отработанном катализаторе показывают как наличие CuO , так и появление фазы Cu_2O на обоих катализаторах. При этом на нано- CuO количество Cu_2O фазы больше, что свидетельствует о более глубоком восстановлении нано- CuO метанолом, даже в избытке кислорода. Другая причина падения активности связана с отравлением активных центров катализатора продуктами уплотнения [4].

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования катализаторов, полученных на основе наноразмерных аморфных порошков Cu , Mo и Fe в процессе дегидрирования метанола: растет конверсия CH_3OH , селективность по CH_2O и понижается температура начала реакции. В реакции глубокого окисления метанола наноразмерный CuO активнее обычного.

**ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԶԱՓԵՐԻ ԵՎ ԱՄՈՐՖ ՎԻՃԱԿԻ ԱՋՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՄԵԹԱՆՈԼԻ ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՎՐԱ**

**Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ, Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ,
Ս. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ռ. Թ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ**

Նանոչափ ամորֆ Cu, Mo, Fe պարունակող նյութերը ստացվել են քվանտաքիմիական տեխնոլոգիայով (p.p.տ) սենյակային ջերմաստիճանում տատանողական - զրգոված ջրածնի մոլեկուլներով ոչ հավասարակշռային պայմաններում մետաղների օքսիդների վերականգմամբ: Կոմերցիոն և նանոչափ ամորֆ մետաղների կատալիտիկ ակտիվության համեմատական հետազոտումը կատարվել է մեթանոլի փոխարկման պրոցեսում, 373 – 623K ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրվել, որ կատալիզատորների առկայությամբ, որոնք ստացվել են քվանտաքիմիական տեխնոլոգիայով, Cu(p.p.տ), Mo(p.p.տ) և Fe(p.p.տ) մեթանոլի կոնվերսիան 553 K ջերմաստիճանում հասել է 85, 80 և 75% - ի, իսկ արդյունավետությունը ըստ ֆորմալդեհիդի համապատասխանաբար կազմել է 95, 50 և 80%: Կոմերցիոն Cu և Mo կատալիզատորների առկայությամբ մեթանոլի կոնվերսիան և արդյունավետությունը զգալիորեն փոքր է: Հաստատված է, որ մեթանոլի խորը օքսիդացման պրոցեսում նանոչափ CuO զգալիորեն ակտիվ է, քան CuO կոմերցիոնը:

**THE INFLUENCE OF THE AMORPHISM AND SIZE OF THE CATALYSTS PARTICLES
ON THE TRANSFORMATION OF METHANOL**

**R. R. GRIGORYAN, L. A. VARTIKYAN, T. A. GARIBYAN,
S. L. GRIGORYAN and R. T. MALKHASYAN**

A.B.Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2 P.Sevak str., Yerevan, 0014, Armenia
E – mail: tamara@ichph.sci.am
CJSC “Nanoamorf Technology”
3/1 Tevosyan str., Yerevan, 0076, Armenia
E – mail: malkhas@aia.am

Nanosized amorphous metal (Cu, Mo, Fe)-containing materials were obtained using the Quantum-Chemical Technology (QCT) reducing metals oxides under nonequilibrium conditions at room temperature with vibrationally excited hydrogen molecules. A comparative analysis of the commercial and nanosized amorphous Me(Cu,Mo,Fe)-QCT was carried out in the process of transforming methanol vapors in the temperature interval of 373-623K. It is shown that on the catalysts, which are obtained on the basis of nanosized amorphous Cu(QCT), Mo(QCT) and Fe(QCT), the conversion of methanol reached 85, 80 and 75% with the selectivity on formaldehyde – 90, 50 and 80% respectively, at temperature of 533 K. On the Cu and Mo commercials the conversion and selectivity are considerably lower. It is determined that nanosized CuO is noticeably more active than CuO commercial in the deep transformation of methanol.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Симонова Л.Г. // Кинетика и катализ, 1991, т. 32, №4, с. 902.
- [2] Мурадян А.А., Григорян Р.Р., Манукян Н.С., Гарибян Т.А. // Химическая физика, 1991, т.10, №2, с. 227.
- [3] Гарибян Т.А., Мурадян А.А. Григорян Р.Р., Манукян Т.А. // Кинетика и катализ, 1993, т.34, №4, с.742.
- [4] Саакян Э.Ф., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3-4, с.110.
- [5] Гарибян Т.А., Малхасян Р.Т., Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Минасян В.Т., Григорян С.Л. // Тезисы конференции «Химическая наука Армении на пороге XXI века». Армения, 2000, с.24.
- [6] Malkhasyan R.T., Grigoryan S.L., Gharibyan T.A., Vartikyan L.A., Minasyan V.T., Grigoryan R.R. // MRS, Boston, 2000, Abstract.-NH 2.3, p. 625.
- [7] Плазмохимические процессы. М., Наука, 1979, 220 с.
- [8] Malkhasyan R.T., Agababyan E.V., Karakhanyan R.K. // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №10, p.1409.
- [9] Малхасян Р.Т., Мовсесян Г.Л., Потапов В.К. // Химия высоких энергий, 1992, т. 26, №1, с. 3.
- [10] Малхасян Р.Т., Мовсесян Г.Л. // Приборы и техника эксперимента, 1991, №4, с.127.
- [11] Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Вартикян Л.А., Малхасян Р.Т., Григорян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №1-2, с. 41.
- [12] Малхасян Р.Т., Агабабян Э.В., Караханян Р.К. // Химическая физика, 1999, т.15, №10, с. 8.
- [13] Malkhasyan R.T., Grigoryan S.L., Gharibyan T.A. Vartikyan L.A., Minasyan V.T., Grigoryan R.R. // Conversion Potential of Armenia and ISTC Programs, Intern.Seminar 2000, Yerevan, October, p.263.
- [14] Катализ в промышленности. М., Мир, 1986, т.2, 290 с.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 541.128.13 + 541.11.127 + 541.459 + 541.49

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПЕРЕНОС СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА С
ПОМОЩЬЮ ПАРОВ ВОДЫ

Г. Л. ГРИГОРЯН и А. А. БЕГЛАРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: garnikg@ysu.am

Поступило 5 II 2008

Впервые показано, что с помощью паров воды происходит низкотемпературный химический перенос соединений ZnO и ZnS. Процесс изучен в потоке инертного газа при атмосферном давлении. Показано, что перенос наблюдается начиная с комнатной температуры. Кривая температурной зависимости скорости переноса для обоих соединений проходит через максимум. Точка максимума наблюдается при температуре ~340K. Увеличение парциального давления паров воды в интервале от 27 до 600 Па приводит к увеличению скорости переноса, а выше этого давления изменение скорости не наблюдается. Предполагается, что в роли переносчика соединений выступает гидрат соответствующего соединения.

Рис. 4, библи. ссылок 23.

Химические транспортные реакции широко используются в различных областях науки и техники [1-7]. В предыдущих наших исследованиях было показано [8-13], что в присутствии паров пероксида водорода имеет место химический перенос ряда оксидов и солей. Эти процессы по всем характеристикам являются химическими транспортными реакциями с некоторыми преимуществами перед существующими аналогичными процессами [1-7,14]. В частности, они протекают при низких температурах, просты и легко поддаются регулированию. Изучение кинетических закономерностей образования и разложения промежуточного соединения (ПС)–транспортера вещества, показало, что в случае оксидов ПС является пероксо-сольватом соответствующего оксида. На основании экспериментальных и литературных данных предложен вероятный механизм процесса [12].

В работе [12] показано, что в роли транспортера вещества, кроме пероксида водорода, могут выступать также другие соединения, которые в состоянии образовать координационную связь с молекулами оксидов. В частности, таким соединением является вода. В работах

по переносу соединений цинка парами H_2O_2 было обнаружено, что при прочих одинаковых условиях эксперимента присутствие паров воды в реакционной смеси оказывает двоякое влияние на процесс [15]. Малые количества ускоряют процесс, а большие, наоборот, замедляют его. Причина такого влияния воды связана с образованием на твердой поверхности напленки [16], способствующей отрыву молекулы твердого вещества от кристаллической решетки. На основании свойств структуризированной пленки воды было дано объяснение обнаруженному явлению.

Из этих данных невозможно однозначно определить, ограничивается роль воды только образованием пленки с особыми свойствами, или вода в качестве реагента принимает непосредственное участие в процессе переноса вещества. С целью получения ответа на этот вопрос в специальной серии экспериментов в качестве транспортера вещества брали только пары воды. Оказалось, что и в этом случае имеет место химический перенос соединений, правда, со значительно меньшими скоростями, чем в случае пероксида водорода. Малые скорости переноса вещества в случае воды создавали некоторые трудности в определении концентрации ПС. Наряду с этим изучение процесса в широком диапазоне параметров в условиях низких давлений паров воды привел к дополнительным трудностям получения воспроизводимых данных, которые удалось в некоторой степени свести к минимуму при изучении реакции с использованием инертного газа-носителя при атмосферном давлении.

В данной работе в качестве твердых соединений выбрали ZnO и ZnS . Выбор этих соединений обусловлен не только их ценными оптико-электрическими свойствами [17-23], но и тем, что перенос этих соединений парами пероксида водорода изучен достаточно хорошо, и легко провести сравнительный анализ данных по пероксиду и воде.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на стеклянной проточной установке (рис. 1). Источником паров H_2O служила дистиллированная вода в ампуле 1, которая в ходе эксперимента термостатировалась при определенной температуре. В качестве инертного газа-носителя использовали азот, скорость потока которого составляла $\sim 1 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Порошки ZnO и ZnS марки «х.ч.» спрессовывались в таблетки ($0,9 \times 2,7 \times 0,1 \text{ см}^3$) и помещались в реактор 2. Свободный объем реактора в случае целостной таблетки составлял $\sim 2,7 \text{ см}^3$, а для той же таблетки, но измельченной на 10 кусков, – примерно $0,25 \text{ см}^3$. Время контакта (t_k) для целостной таблетки составляло примерно $2,7 \text{ с}$, а для измельченного образца – $\sim 0,25 \text{ с}$.

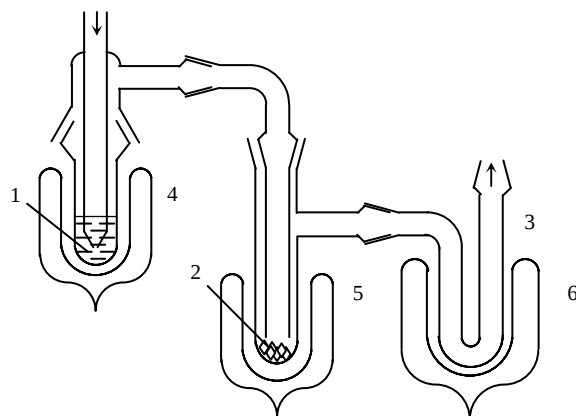


Рис. 1. Схема установки. 1 – ампула с водой, 2 – образец, 3 – U-образный накопитель, 4-6 – сосуды Дьюара.

Необходимость использования измельченной таблетки связана с тем, что в таком состоянии рабочий объем реактора получается меньше и становится возможным изучение процесса при малых значениях времени контакта, обеспечение которого с увеличением скорости потока газа-носителя связано с трудностями.

Проходя через реактор 2, пары H_2O взаимодействуют с ZnO или ZnS и потоком азота направляются в U-образный накопитель 3, помещенный в жидкий азот. После 3-часового накопления накопитель отделяется от системы и производится анализ перенесенного соединения. С помощью атомно-абсорбционного спектрометра “AAS30” определяли количество цинка в полученном растворе, а следовательно, и количество перенесенного в ходе эксперимента вещества. После этого, зная скорость и давление реакционного потока, рассчитывали концентрацию ПС в газовой фазе. Методика анализа цинксодержащих соединений подробно описана в работе [10].

Обсуждение полученных результатов

Изучена зависимость скорости переноса ZnO от парциального давления паров воды при 330 К. Как видно из данных рис. 2, увеличение давления паров H_2O приводит к увеличению скорости переноса только при малых давлениях. Выше 600 Па увеличение давления паров воды не приводит к увеличению скорости.

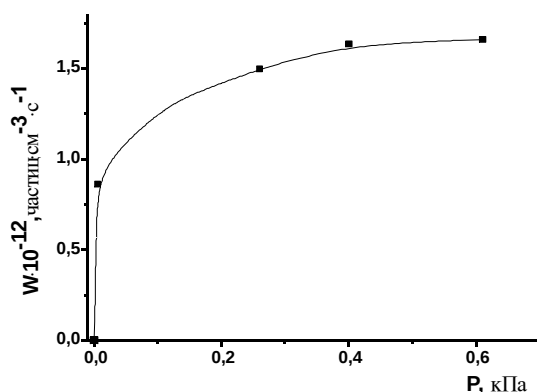


Рис. 2. Зависимость скорости переноса ZnO от давления паров воды при 330 К для измельченного образца ($t_k = 0,25$ с).

Изучена также температурная зависимость скорости переноса при давлении паров воды 600 Па. Как видно из данных рис. 3, кривая температурной зависимости скорости переноса для обоих соединений проходит через максимум, причем скорость переноса ZnO превосходит скорость ZnS. Для обоих соединений скорость переноса больше в случае измельченного образца, т.е. при малых значениях времени контакта. Это связано с конкуренцией процессов генерации и дальнейшего гетерогенного разложения ПС. Скорость переноса соединений можно представить следующим образом:

$$W_{\pi} = W_{\text{ген}} - W_{\text{разл}},$$

где W_{π} – скорость переноса; $W_{\text{ген}}$ и $W_{\text{разл}}$ – скорости генерации и гетерогенного разложения ПС, соответственно.

При малых временах контакта, когда концентрация ПС в газе мала, скорость гетерогенного разложения ($W_{\text{разл}}$) значительно ниже скорости генерации ($W_{\text{ген}}$), в результате скорость переноса соединений (W_{π}) получается больше. По этой причине скорость переноса в случае измельченных образцов получается большой (рис. 3).

Уменьшение скорости переноса после достижения максимального значения наблюдалось также в процессе переноса этих же соединений парами пероксида водорода [11,13]. Правда, в случае пероксида уменьшение скорости после максимума не было таким резким, как это имеет место в случае воды.

Отрицательную температурную зависимость скорости переноса после максимума можно связать с уменьшением активности поверхности, причем дезактивация поверхности необратима. После проведения реакции при температурах выше максимума образец становится не пригодным для повторного использования. Поэтому после проведения реакции при высоких температурах приходилось заменять использованный образец новым. Указанные изменения активности поверхности образца больше в случае ZnS.

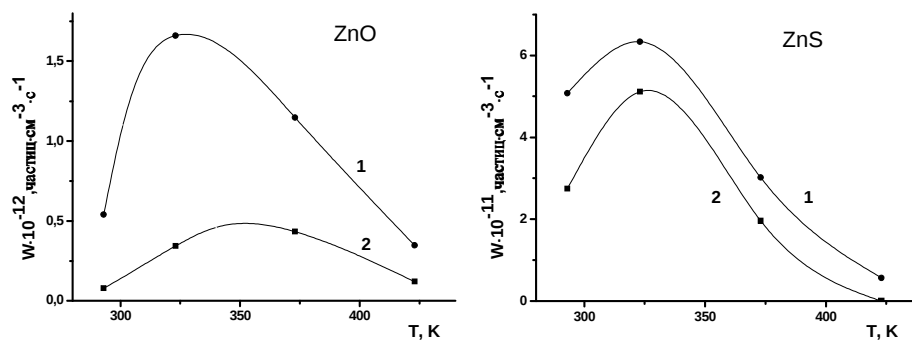


Рис. 3. Температурная зависимость скорости переноса ZnO и ZnS: 1 – измельченный образец ($t_k = 0,25$ с), 2 – целостный образец ($t_k = 2,7$ с).

Как показали исследования микроструктуры поверхности ZnS, в ходе процесса происходят также структурные изменения поверхностного слоя таблетки. На рис.4 представлены изображения микроструктуры поверхности спрессованной таблетки ZnS до и после 15-часового воздействия парами воды. Легко заметить, что поверхность таблетки до реакции шероховата, а после реакции имеет как бы сглаженный вид с разрезанными мелкими ($1,4 \mu$) зернышками.

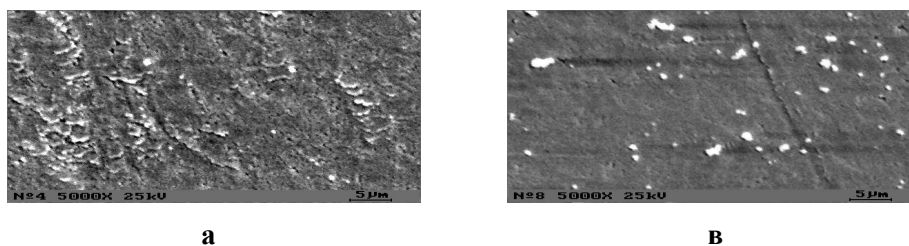


Рис. 4. Микроструктура поверхности таблетки ZnS до (а) и после реакции (в). Время экспозиции таблетки в атмосфере паров воды – 15 ч.

На основании результатов кинетических и термодинамических исследований процесса химического переноса ZnO парами пероксида водорода в работе [12] предложен механизм реакции, где роль ПС приписывается пероксисольватам оксида и пероксида цинка. Анализируя возможные реакционные схемы образования ПС и его природу, предполагаем, что в роли переносчика соединений может выступать также гидрат соответствующего соединения. Результаты настоящего исследования свидетельствуют в пользу такого предположения.

Таким образом, нами впервые показано, что низкотемпературный химический перенос соединений цинка можно осуществлять парами воды. Для выяснения природы ПС и предложения конкретного механизма процесса необходимы дальнейшие исследования.

**ՑԻՆԿԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՑԱԾՐՋԵՐՄԱՍԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՏԵՂԱՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՋՐԻ ԳՈԼՈՐՇՈՒ ՄԻՋՈՑՈՎ**

Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Հ. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ

Առաջին անգամ ցույց է տրվել, որ ջրի գոլորշու միջոցով տեղի է ունենում ZnO-ի և ZnS-ի ցածրջերմաստիճանային քիմիական տեղափոխություն: Պրոցեսն ուսումնասիրվել է մթնոլորտային ճնշման պայմաններում՝ իներտ գազի միջավայրում: Ցույց է տրվել, որ տեղափոխություն տեղի է ունենում սկսած սենյակային ջերմաստիճանից: Երկու միացությունների դեպքում էլ նյութի տեղափոխության արագության ջերմաստիճանային կախման կորն անցնում է մաքսիմումով: Մաքսիմումի կետը համապատասխանում է ~340° ջերմաստիճանին: Ջրի պարզիպ ճնշման մեծացումը 27-ից մինչև 600 Պա բերում է տեղափոխման արագության մեծացմանը, իսկ դրանից մեծ ճնշումների դեպքում արագության փոփոխություն չի նկատվում:

**LOW TEMPERATURE CHEMICAL TRANSPORTATION
OF ZINC COMPOUNDS BY MEANS OF WATER VAPORS**

G. L. GRIGORYAN and H. A. BEGLARYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukian str., Yerevan, 0049, Armenia
E – mail: garnikg@ysu.am

For the first time it was shown that with the help of water vapors a low-temperature chemical transportation of ZnO and ZnS compounds takes place. The process was investigated at atmospheric pressure in an inert gas. It is shown, that transportation is observed starting from the room temperature. The temperature dependence curve of transportation rate for both compounds passes through the maximum. The maximum point is reached at temperature ~340K. Increase in partial pressure of water in the interval of 27 to 600 Pa results in the increase of transportation rate, and if above that pressure - no changes in the rate are observed.

Analyzing the possible schemes of intermediate compound (IC) formation – material carrier, it is assumed, that as an IC a hydrate of the corresponding compound can be used. In case the transportation of these compounds is carried out by hydrogen peroxide vapors, the IC is the peroxysolvate of zinc oxide.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ntep J.M., Hassani S.S., Lusson A., Carli A.T., Ballutard D., Didier G., Triboulet R. // J. Crystal Growth, 1999, v. 207, issues 1-2, p. 30.
- [2] Mikami M., Sato T., Wang J., Masa Y., Isshiki M. // J. of Crystal Growth, 2006, v. 286, p. 213.
- [3] Mikami M., Eto T., Wang J., Masa Y., Isshiki M. // J. of Crystal Growth, 2005, v. 276, p. 389.
- [4] Mikami M., Hong S.H., Sato T., Abe S., Wang J., Masumoto K., Masa Y., Isshiki M. // J. of Crystal Growth, 2007, v. 304, p. 37.
- [5] Pfisterer D., Hofmann D.M., Sann J., Meyer B.K., Tena-Zaera R., Munoz-Sanjose V., Frank Th., Pensl G. // Physica B: Condensed Matter, 2006, v. 376-377, p. 767.
- [6]

- [7] *Sebastian P.J., Narvaez J., Sanchez A. // J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, 29, p. 1356
- [8] *Jiang J., Ozaki T., Machida K., Adachi G. // J. Alloys and Compounds*, 1998, v. 264, №1, p. 157.
- [9] *Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР*, 1986, т.289, №4, с.896.
- [10] *Григорян Г.Л., Абрамян А.Н., Саркисян Н.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении*, 1998, т.51, № 3-4, с.240.
- [11] *Тадевосян Л.Г., Бегларян А.А., Григорян Г.С., Григорян Г.Л. // Информационные технологии и управление*, 2006, № 1, с.152.
- [12] *Бегларян А.А., Оганнисян Г.Р., Григорян Г.Л. // Хим.ж.Армении*, 2007, т.60, № 3, с.375.
- [13] *Григорян Г.Л., Гукасян П.С., Мартирян А.И., Бегларян А.А., Григорян Г.С. // ЖФХ*, 2007, № 8, с.1379. [Grigoryan G.L., Gukasyan P.S., Martiryan A.I., Beglaryan A.A. and Grigoryan G.S. // *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2007, v. 81, No. 8, p. 1212.]
- [14] *Григорян Г.Л. // Хим. ж. Армении*, 2007, т.60, № 4, с.636.
- [15] *Шеффер Г. Химические транспортные реакции. М., Мир*, 1964, 189 с.
- [16] *Григорян Г.Л., Тадевосян Л.Г., Гукасян П.С. // ЖФХ*, 2006, № 8, с.2241. [Grigoryan G.L., Tadevosyan L.G. and Gukasyan P.S. // *Russ. J. Phys. Chem.*, 2006, v. 80, No. 12, p. 1999.]
- [17] *Бадалян Г.Г., Григорян Г.Л. // Химическая физика*, 2006, т.25, с.27.
- [18] *Hong S.S., Joo T.H., Park H.W., Jun Y.H., Yi G.C. // Appl. Phys.Lett.*, 2003, v. 83, p. 4157.
- [19] *Thareja R.K., Mitra A. // Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2000, v. 71, p. 181.
- [20] *Monticone S., Tufeu R., Kanaev A.V. // J. Phys. Chem.*, 1998, v. B 102, p. 2854.
- [21] *Dong L.F., Cui Z.L., Zhang Z.K. // Nanostruct. Mater.*, 1997, v. 8, p. 815.
- [22] *Park S., Lee J.C., Lee D.W., Lee J.H. // J. Mater. Sci.*, 2003, v. 38, p. 4493.
- [23] *Boyle D.S., Govender K., O'Brien P. // Thin Solid Films*, 2003, v. 431, p. 483.
- [24] *Peng W.Q., Qu S.C., Cong G.W., Zhang X.Q., Wang Z.G. // J. of Crystal Growth*, 2005, v. 282, №1-2, p. 179.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.183:543.545.422

**СИНТЕЗ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СИСТЕМЫ Pt/SiO₂ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНОЛИЗА Н-ГЕПТАНА**

Г. Г. ГРИГОРЯН^а, Г. Р. ОГАННИСЯН^а и Н. О. ЗУЛУМЯН^б

^а Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
Тел. (010) 57-33-34 E-mail: Catalysis@ysu.am

^б Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0049, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10

Поступило 24 XII 2008

Синтезированы Pt/SiO₂ катализаторы и исследована их каталитическая активность в процессе гидрогенолиза *н*-гептана. Показано, что катализатор, синтезированный на основе силикагеля, полученного золь-гель методом из серпентинита, обработанного соляной кислотой, проявляет более высокую активность по сравнению с силикагелями, полученными из жидкого стекла и серпентинита, обработанного серной кислотой, а также высокую селективность в процессе изомеризации *н*-гептана (~90%). ИК-спектры показали, что на поверхности катализатора интермедиаты образуют водородные связи с поверхностными гидроксильными группами. При повышении температуры интермедиаты превращаются в конечные продукты и удаляются с поверхности. Использование водорода в качестве газа-носителя предотвращает образование разновидностей кокса на поверхности катализаторов.

Рис. 4, библиографических ссылок 23.

Промышленная обработка нефти связана в основном с каталитическим крекингом и реформингом, которые осуществляются на бифункциональных катализаторах [1]. При изготовлении этих катализаторов металлы наносятся на кислотные поверхности цеолитов, Al₂O₃, SiO₂ или алюмосиликатов [2, 3]. Кислотные свойства катализатора обеспечивают изомеризацию, а металлические участки (Pt, Pd и т.д.) – дегидрирование алканов и гидрирование алкенов [4-6].

В частности, широкое применение кремнезема в катализе обусловлено, прежде всего, его развитой поверхностью, пористой структурой. Механизм образования каркаса кремнезема подробно описан в работах [7, 8], в которых структурные характеристики поверхности крем-

незема связывают как со способом его получения, так и с природой исходного вещества, из которого получают кремнезем.

В последние годы нами были получены силикагели из серпентинитов золь-гель методом и использованы в катализе [9]. В настоящей работе синтезированы каталитические системы Pt/SiO₂, включая силикагели, полученные из серпентинитов с использованием серной и соляной кислот [10], и изучена их каталитическая активность в превращениях *n*-гептана. Для выяснения участия силанольных групп исследуемых силикагелей в конверсии *n*-гептана, а также роли водорода в предотвращении пассивации катализатора ИК-спектроскопическим методом исследованы адсорбция реакционной смеси *n*-гептан/H₂, *n*-гептан/He на поверхностях катализаторов. Выбор *n*-гептана был обусловлен тем, что его гидрокрекинг протекает намного легче, чем гидрокрекинг *n*-пентана или *n*-гексана, поскольку в этом процессе интермедиат - карбоний-ион, является более стабильным [11-13]. С другой стороны, каталитические превращения углеводородов часто используются для изучения активных центров и структуры катализаторов [7, 14].

Для исследования и объяснения механизма протекающих реакций на поверхности катализаторов часто используют спектроскопические методы, в частности, ИК-спектроскопию [15-17]. Этим и объясняется выбор FT-IR-спектроскопического метода для исследования катализаторов в данной работе.

Экспериментальная часть

Pt/SiO₂ катализаторы были приготовлены путем многократного пропитывания силикагелей раствором H₂PtCl₆ марки “ч.д.а.”, содержащим 1.885 г Pt в 100 мл раствора. Объем раствора подбирали таким образом, чтобы его количество было достаточным для равномерного смачивания носителя, а конечное количество Pt составляло 0.5% от веса носителя. После каждого смачивания образец высушивали на воздухе при 353 К. С достижением необходимого количества металла на поверхности образцы нагревали от 353 до 573 К со скоростью 2°/мин, а затем держали при максимальной температуре в течение 1 ч (был применен медленный нагрев, чтобы избежать скопления и спекания Pt и получить хорошую дисперсию частиц на поверхности SiO₂). Перед использованием образцы были восстановлены в потоке водорода (50 см³/мин) в течение 3 ч при 573 К.

Силикагели были получены из серпентинитов Шоржинского месторождения путем термокислотной обработки последних. Отметим, что силикагель, полученный сернокислотной обработкой серпентинита, имеет удельную поверхность в 464 м²/г, а сернокислотной обработкой - 536 м²/г.

Каталитическое превращение *n*-гептана осуществлено на контактной проточной каталитической установке с газохроматографическим анализом продуктов реакции. Газ-носитель – водород, проходя через барботер с жидким *n*-гептаном, находящимся в 273 К (тающий лед), насыщался его парами и поступал в кварцевый U-образный реактор. Специальным опытом было показано, что это соотношение не меняется, т.е. концентрация *n*-гептана остается

постоянной в исследуемом интервале объемных скоростей газа-носителя ($20-100 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$), при этом объем катализатора составлял $2-3 \text{ см}^3$.

Для ИК-спектроскопического исследования была использована специальная кварцевая кювета с окошками из NaCl. Образец катализатора прессовали в таблетку под давлением $250 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$, прикрепляли к кварцевой подложке и затем перемещали в ИК кювету. Термовакuum-ную обработку образца проводили на одном конце кюветы, а для снятия ИК-спектров образец перемещали у окошка из NaCl. Перед измерением для восстановления катализатора образец обрабатывали при 773 К в атмосфере H_2 в течение 1 ч. После обработки образец охлажда-ли до желаемой температуры ($523-723 \text{ К}$) и подавали реакционную смесь *n*-гептан / H_2 при давлении 60 Торр и с молярным соотношением 1:5. В некоторых случаях газ-носитель (водо-род, заменяли гелием.

В работе использовали ИК-спектрометр “Nicolet / NEXUS” с Фурье-преобразованием с CsI светоделителем. Спектры были записаны в области частот $4000-1300 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 8 см^{-1} с числом накоплений 32. Газохроматографический анализ *n*-гептана и продуктов реакции осуществляли на приборе ГЖХ марки “ЛХМ-8” на колонках с “Squalane”, нанесенным на Chromosorb P (размер колонки $3 \times 6000 \text{ мм}$), и динонилфталатом, нанесенным на целит-545 (размер колонки $3 \times 6000 \text{ мм}$), при 353 К . Скорость газа-носителя составляла $30 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$.

Обсуждение результатов

На носителях без активной фазы превращение *n*-гептана было незначительно даже при высоких температурах. Нанесение Pt на поверхность носителей приводит к увеличению активности катализаторов, и конверсия начинается уже при температуре 448 К (рис. 1). Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению конверсии *n*-гептана, но начиная с $543-553 \text{ К}$ уменьшается, что, вероятно, связано с коксованием поверхности, приводящим к дезактивации катализатора.

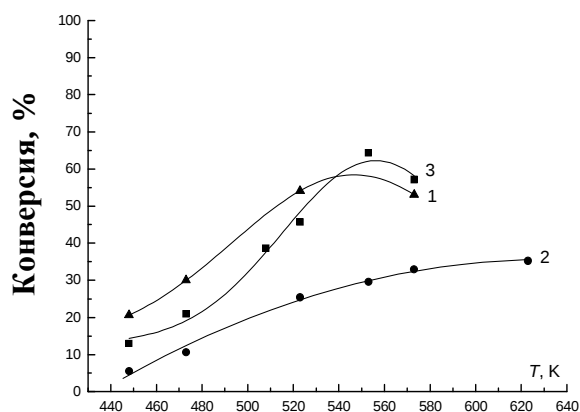


Рис. 1. Зависимость конверсии *n*-гептана на Pt/SiO₂-катализаторах при времени контакта ($\tau=3$ с: 1(SiO₂ (I), 2(SiO₂ (II), 3(SiO₂ (III)).

При низких температурах катализатор, синтезированный из серпентинита с использованием HCl, является активным, и конверсия при 543 K составляет ~60% (рис. 1, кр.1). Катализатор, синтезированный на основе растворимых силикатовых солей, проявляет среднюю активность, а при высоких температурах его активность превышает активность катализатора Pt/SiO₂(I), и при 553 K конверсия достигает ~65% (рис. 1, кр. 3). Самую низкую активность проявляет катализатор, синтезированный из серпентинита с использованием H₂SO₄ (рис. 1, кр. 2).

В результате превращения *n*-гептана на всех образцах наблюдаются продукты изомеризации, а также в малых количествах продукты крекинга – ΣC_3 , ΣC_4 . При низких температурах катализаторы селективны к изомеризации, а при 473 K селективность проходит через максимум (рис. 2). Увеличение температуры приводит к потере селективности к изомеризации и увеличению количества продуктов расщепления. В отличие от селективности к изомеризации, при высоких температурах наблюдаются только продукты расщепления и гидрогенолиза (C₁, C₂, C₃) (рис. 2).

На катализаторе Pt/SiO₂(III) была также исследована конверсия *n*-гептана в зависимости от времени контакта реагента с катализатором при 473 K. На рис. 3 приведены зависимости конверсии, селективности по крекингу и изомеризации от времени контакта. Как видно из рис. 3, кривые конверсии и селективности по крекингу проходят через максимум при $\tau=3$ с, а селективность к изомеризации монотонно снижается с повышением времени контакта.

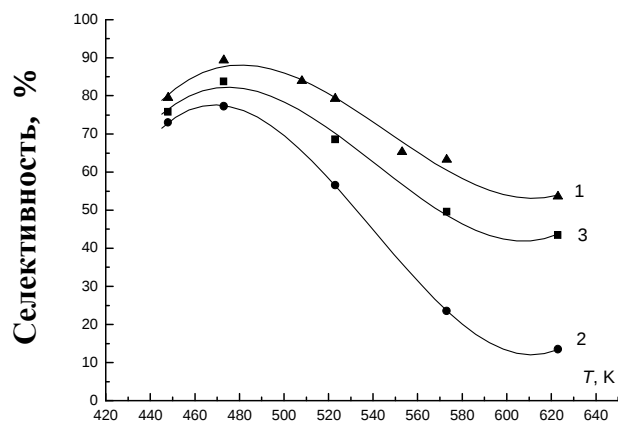


Рис. 2. Селективность катализаторов к изомеризации *n*-гептана: 1(SiO₂ (I), 2(SiO₂ (II), 3(SiO₂ (III).

Это можно объяснить тем, что при малых временах контакта продукты реакции успевают десорбироваться с поверхности катализатора. При больших временах контакта происходит накопление на поверхности катализатора молекул интермедиатов – как продуктов реакции, так и молекул непрореагировавшего *n*-гептана, в результате чего происходит образование кокса и пассивация катализатора.

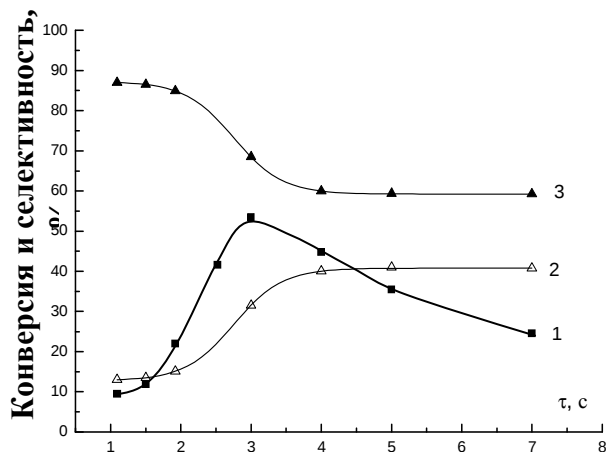


Рис. 3. Зависимости конверсии и селективности превращения *n*-гептана на катализаторе Pt/SiO₂ (III) от времени контакта при 523 K: 1(конверсия, 2(селективность по крекингу, 3(селективность к изомеризации *n*-гептана.

Для выяснения механизма изомеризации, а также роли H₂ в гидрогенолизе были проведены ИК-адсорбционные исследования реакционной смеси *n*-гептан/H₂ и *n*-гептан/He при разных температурах (373-573 K), приближенные к условиям протекания реакции, что позволило сравнить полученные нами данные с данными, полученными “in situ” ИК-измерениями в процессе изомеризации *n*-гептана на Pt/H-бетта цеолите [17].

На рис. 4(А) приведены ИК-спектры катализатора Pt/SiO₂, полученные после термовакуумной обработки при 593 K.

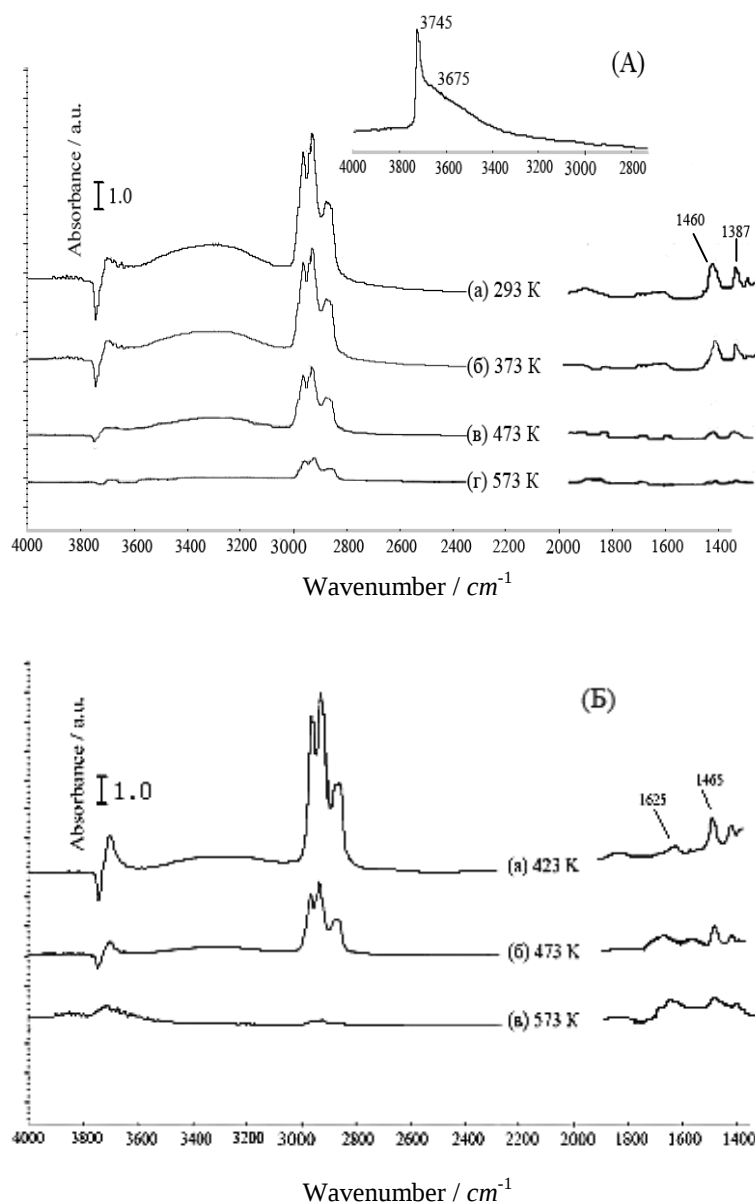


Рис. 4.
Сравнение
ИК-спектров
n-гептана,
адсорбирован
ного на
катализаторе
Pt/SiO₂: (А)
H₂, в (а) 293,
(б) 373, (в) 473,
(г) 573 К, и (Б)
He, в (а) 423,
(б) 473 и (в)
573 К.

Вставка в рис. 4(А) показывает ИК-спектр катализатора после термовакuumной обработки при 593 К. Отличительные спектры получены, вычитая соответствующий спектр силикагеля в реакционных температурах.

В диапазоне 4000-3400 cm^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения (п.п.) валентных колебаний гидроксильных групп. Острая п.п. с максимумом 3745 cm^{-1} относится к свободным поверхностным ОН-группам силикагеля. Широкая п.п. с максимумом 3675 cm^{-1} относится к ассоциированным активным гидроксильным группам, имеющим кислотный характер [18].

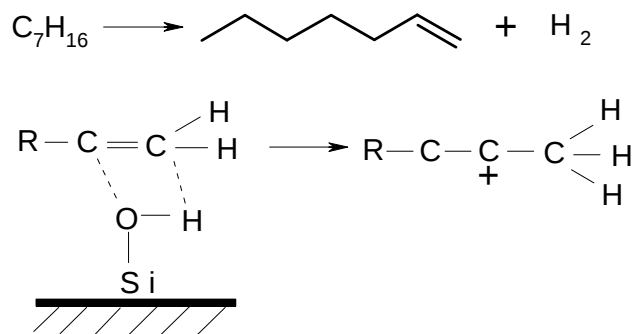
Адсорбция реакционной смеси *n*-гептан/ H_2 на Pt/SiO₂ приводит к появлению на поверхности катализатора адсорбированных форм молекул интермедиатов *n*-гептана и продуктов реакции (рис. 4 (А)).

Отрицательные полосы гидроксильных групп при 3740 cm^{-1} указывают на участие этих гидроксильных групп в образовании водородных связей. Это также подтверждается тем, что в спектре в области ассоциированных групп наблюдается широкая п.п. водородосвязанных ОН-групп с максимумом 3500 cm^{-1} [19].

В области 2800-3000 cm^{-1} в спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний С-Н связи, а в области деформационных колебаний наблюдаются не очень интенсивные п.п. с максимумами 1460 и 1387 cm^{-1} , которые, по данным [20], относятся к δ_{CH} в CH_3 - и CH_2 - группах.

Увеличение температуры приводит к восстановлению отрицательного пика валентных колебаний гидроксильных групп, исчезновению широкой п.п. при 3500 cm^{-1} , а также п.п. валентных и деформационных колебаний С-Н связей. Это означает, что повышение температуры приводит к удалению с поверхности водородосвязанных молекул интермедиатов и продуктов реакции (рис. 4(А)). После вакуумирования ИК-кюветы при 573 К на ИК-спектрах исчезает отрицательный пик и остаются незначительные следы валентных колебаний С-Н связей. Эти данные указывают на полное восстановление поверхности катализатора. В этом большую роль играет H_2 , который, гидрируя ненасыщенные углеводороды, предотвращает коксообразование на поверхности.

Из приведенных данных можно предположить следующий механизм реакции. На первом этапе происходит дегидрирование *n*-гептана на металлических центрах с образованием олефинов [21, 22]. Образующиеся олефины адсорбируются на кислотных гидроксильных группах поверхности, образуя водородосвязанные поверхностные соединения, которые в дальнейшем образуют карбоний-ион. Это можно представить следующим образом:



Дальнейшая изомеризация с участием карбоний-катиона происходит по механизму, описанному в работах [21, 22].

При замене H_2 инертным газом He характерный ИК-спектр в области валентных колебаний гидроксильных групп почти не меняется. В области деформационных колебаний C-H связи наблюдаются новые полосы в области 1600 см^{-1} , которые, по данным [23], относятся к валентным колебанием C=C связи. Увеличение температуры приводит к образованию новых п.п. в области $1640\text{--}1700\text{ см}^{-1}$. Эти данные указывают на образование кокса на поверхности катализатора. После адсорбции реакционной смеси *n*-гептан/ H_2 поверхность катализатора полностью восстанавливается при обработке кислородом в течение 1 ч при 573 К. А на спектрах образца адсорбированного *n*-гептан/He после обработки кислородом в течение 1 ч при 773 К еще остаются п.п. $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, относящиеся к коксу.

Эти данные указывают на то, что присутствие H_2 предотвращает коксообразование на поверхности катализатора, а образующиеся олефины разного строения гидрируются и легко удаляются с поверхности. Оставшееся незначительное количество олигомеров полностью удаляется при обработке кислородом при низких температурах.

Из приведенных данных можно заключить, что синтезированный катализатор Pt/SiO₂ на основе силикагелей, полученных из серпентинитов, проявляет высокую активность в процессе гидрогенолиза *n*-гептана и высокую селективность (до 80-90%, в процессе изомеризации).

ИК-адсорбционные исследования реакционной смеси (*n*-гептан/ H_2 и/или He) показали, что на поверхностных OH-группах адсорбируются интермедиаты (олефинов) с образованием водородных связей. Образовавшиеся продукты изомеризации и крекинга указывают на кислотный характер поверхностных гидроксильных групп.

Присутствие H_2 эффективно предотвращает формирование кокса на поверхности катализатора в процессе реакции.

**Pt/SiO₂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐԱԶԱՓԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ Ն-ՀԵՊՏԱՆԻ ՀԻՂԴՈՒՄԵՆՈՒԴՅԻ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ
Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Գ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ն. Հ. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ**

Մինթեզվել են Pt/SiO₂ կատալիզատորներ և ուսումնասիրվել է նրանց կատալիտիկ ակտիվությունը *n*-հեպտանի հիդրոգենոլիզի պրոցեսում: Ցույց է տվել, որ սերպենտինիտից զոլ-ժել մեթոդով աղաթթվային մշակմամբ ստացված սիլիկաժելի հիման վրա սինթեզված կատալիզատորը ցուցաբերում է ավելի բարձր ակտիվություն համեմատած հեղուկ ապակուց և սերպենտինիտից ծծմբաթթվային մշակմամբ ստացված սիլիկաժելերի, ինչպես նաև բարձր ընտրողականություն *n*-հեպտանի իզոմերման պրոցեսում (~90%): ԻՎ-սպեկտրները ցույց են տվել, որ կատալիզատորի մակերևույթին միջանկյալ նյութերը առաջացնում են ջրածնական կապեր մակերևույթային հիդրօքսիլ խմբերի հետ: Ջերմաստիճանի բարձրացման դեպքում միջանկյալ նյութերը վերածվում են վերջանյութերի և հեռանում մակերևույթից: Որպես կրող-զազ ջրածնի օգտագործումը արգելակում է կոքսային տարատեսակների առաջացումը կատալիզատորների մակերևույթին:

SYNTHESIS AND IR SPECTROSCOPIC STUDY OF Pt/SiO₂ SYSTEM IN THE PROCESS OF HYDROGENOLYSIS OF *n*-HEPTANE

G. G. GRIGORYAN^a, G. R. HOVHANNISYAN^a and N. H. ZULUMYAN^b

^a Yerevan State University

1, A. Manukyan str., Yerevan, 0049, Armenia
Ph. (010) 57–33–34 E–mail: Catalysis@ysu.am

^b M.G. Manvelyan Institute of the General and Inorganic Chemistry NAS RA,
Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia.

Pt/SiO₂ catalysts were synthesized and their catalytic activity in hydrogenolysis process of *n*-heptane was investigated. It has been shown that the silica based catalysts obtained from serpentinite treated by HCl (sol-gel method) exhibit higher activity in comparison with silica obtained from liquid glass and silica obtained from serpentinite treated by H₂SO₄. These catalysts possess higher selectivity in isomerization process of *n*-heptanes (~90%). IR-spectra showed that on the surface of the catalysts the intermediates form hydrogen bonds with surface hydroxyl groups. The temperature increase results in the transformation of intermediates to products and their removal from the surface. Usage of hydrogen as a carrier-gas prevents the formation of coke species on the surface of catalysts.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Abd El-Wahed M.G., El-Khatib S.A., Mohamed L.Kh., El-Sadaany S.A.* // Arabian J. Chem., 2008, v.1, p. 47.
- [2] *Zhang W., Smirniotis P.G.* // Appl. Catal. A:, 1998, v.168, p.113.
- [3] *Armaroli T., Simon L.J., Digne M., Montanari T., Bevilacqua M., Valtchev V., Patarin J., Busca G.* // Appl. Catal. A:, 2006, v.306, p.78.
- [4] *Smirniotis P.G., Ruckenstein E.* // Appl. Catal. A:, 1994, v.117, p.75.
- [5] *Smirniotis P.G., Ruckenstein E.* // Catal. Lett., 1994, v.25, p.351.
- [6] *Degnan T.F., Kennedy C.R.* // AIChE J., 2004, v.39, p.607.
- [7] *Лисичкина Г.В.* Химия привитых поверхностных соединений. М., Физмат. лит., 2003, 590 с.
- [8] *Chung Ts.-Wang, Yeh Tien-Sheng, Thomas C.-K. Yang* // J. of Non Crystalline Solids, 2001, v.279, p.145.
- [9] *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Григорян Г.Г., Оганнисян Г.Р.* / в кн: XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 2007, с. 263.
- [10] *Зулумян Н.О.* // Информационные технологии и управление, 2006, т. 2-2, с.96.
- [11] *Swanadham N.V., Muralidhar G., Rao T.S.R.P.* // J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, v.223, p.269.
- [12] *Wang Z.B., Kamo A., Yoneda T., Komatsu T., Yashima T.* // Appl. Catal. A, 1997, v.159, p.119.
- [13] *Guisnet M., Alvarez F., Lannetto G.G., Perot G.* // Catal. Today, 1987, v.1, p.415.
- [14] *Juszczyk W., Lomot D., Karpinski Z.* // Catal. Lett., 1995, v.31, p.37.
- [15] *Alexeev O., Kim D.-W., Graham G.W., Shelef M., Gates B.C.* // J. Catal., 1999, v.185, p.170.
- [16] *Ryczkowski J.* // Catal. Today, 2001, v.68, p.263.
- [17] *Kondo J.N., Yang Sh., Zhu Q., Inagaki S., Domen K.* // J. Catal., 2007, v.248, p.53.
- [18] *Лыгин В.И.* // ЖОХ, 2001, вып. 9, т. 71, с.1448 [Russ. J. Gen. Chem., 2001, v. 71, p.1368].

- [19] *Mirth G., Cejka J., Lercher J.A.* // J. Catal., 1993, v.139, p.24.
- [20] *Meunier F.C., Domokos L., Seshan K., Lercher J.A.* // J. Catal., 2002, v.211, p.366.
- [21] *Okuhara T.* // J. Japan Petroleum Inst., 2004, v.47, p.1.
- [22] *Chu H.Y., Rosynek M.P., Lunsford J.H.* // J. Catal., 1998, v.178, p.352.
- [23] *Fottinger K., King G., Vinek H.* // Catal. Lett., 2003, v.85, p.117.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.677.546.16:546.286.46.54-114

**УЛЬТРАТОНКИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ СЛОИСТЫЕ ФИЛЛОСИЛИКАТЫ ИЗ
СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИГИДРАТА
СИЛИКАТА МАГНИЯ**

Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутян II пер., дом 10
Факс: (374-10) 231275 E-mail: lidakhachat@yahoo.com

Поступило 13 XI 2008

Обобщены результаты экспериментальных исследований по синтезу ультратонких термостабильных слоистых филлосиликатов – фтортетракремнистых слюд составов: Na-фтортениолита и Na-четырекремнефтористой из синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в пирогенных условиях из расплава. Для этого исследованы реакционные смеси ДГСМ - Na_2SiF_6 - LiF, ДГСМ - Na_2SiF_6 - MgF_2 , ДГСМ - Na_2SiF_6 - NaF и ДГСМ - Na_2SiF_6 - NaCl, составы которых близки к стехиометрии слюд Na-фтортениолита ($\text{NaMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и Na-четырекремнефтористой ($\text{NaMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) в интервале температур 1080 – 1225 °C.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 34.

Слоистые силикаты из группы слюд обладают ценными в практическом отношении физико-химическими и техническими характеристиками. Основным параметром оценки качества слюды является характеристическое отношение диаметра частицы к ее толщине. Чем оно выше, тем лучше свойства материалов на основе слюд. Существующие способы механической, механо-, термо-, электрохимической, гидротермальной дезинтеграции (расщепления) кристаллов по плоскости совершенной спайности позволяют получить частицы толщиной ~1-5 мкм [1-3]. Для более широкого применения и удовлетворения современных требований к слюдосодержащим материалам необходимо получать слюды в виде ультратонких частиц (толщиной $\ll 1$ мкм). В связи с этим возрос интерес к набухающим

(расширяющимся) триоктаэдрическим 2:1 термостабильным слоистым филлосиликатам, в том числе и фтортетракремнистым слюдам (ФТКС) с типовой кристаллохимической формулой $X_{0,5-1}Y_{2-3}[Z_4O_{10}](OH,F)_2$, где X – крупные катионы межслоевого пространства (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cs^+ и др.), Y – катионы октаэдрической сетки (Mg^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и др.), Z – катионы тетраэдрической сетки (Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , Ge^{4+} и др.). Отличительной особенностью этих расширяющихся филлосиликатов, в том числе и ФТКС составов Na-фтортениолита ($NaMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$) и Na-четырекремнефтористой слюды ($NaMg_{2,5}[Si_4O_{10}]F_2$), является их способность при гидратации легко расщепляться на ультратонкие частицы, способные образовать с водой стабильный и однородный золь. В этом состоянии ФТКС обладают многофункциональными, необычными свойствами и рассматриваются как перспективный класс материалов для многих отраслей современного материаловедения, где их используют и могут использовать в качестве наполнителей в полимерных и керамических композитах (в виде керамических эластичных пластинок, теплостойких фильтров, теплообменного элемента, неорганической бумаги, картона, пленки, волокна и т.п.) с отличными электро- и теплоизоляционными, влаго-, химически-, термо-, огнестойкими свойствами; различных покрытий, смазочных и невоспламеняющихся строительных материалов; высокотемпературных катализаторов и их носителей, пигментов, люминофоров и т.п. [4-9]. Одним из перспективных научных подходов получения расширяющихся фтортетракремнистых слюд является их синтез из синтетического силикатного сырья, в частности, из синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ). Последний легко получают разными методами в лабораторных условиях и его можно производить на многих комбинатах по обогащению магнезиально- и алюмосиликатного сырья.

ФТКС указанных составов получают из расплава (при 1300 - 1500^oC) с использованием исходных смесей, состоящих из чистых реактивов (SiO_2 , SiF_4 в виде газа, MgO , MgF_2 , Na_2O , NaF , Na_2SiF_6 , Li_2O , LiF и др.) [4, 10, 11].

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных исследований по получению ультратонких термостабильных слоистых филлосиликатов – Na-фтортениолита и Na-четырекремнефтористой слюды, путем кристаллизации расплавов, полученных из реакционных смесей на основе ДГСМ. Эта работа является частью исследований по синтезу слоистых фторсиликатов из расплава [12].

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали полученный нами ДГСМ и реактивы NaF, Na₂SiF₆, MgF₂, LiF, NaCl квалификации “х.ч”. Оксидный состав ДГСМ, рассчитанный на основании химического состава (масс. %): SiO₂ 44,03; MgO 27,73; R₂O₃ 0,8; H₂O⁺ 14,80; H₂O⁻ 12,41, Σ99,82, близок к стехиометрическому (MgO · SiO₂ · 2H₂O).

ДГСМ был исследован методами химического, кристаллооптического, термического, рентгенографического при комнатной и высокой температурах (рис. 1) и ИК-спектроскопического анализов. Подробности о ДГСМ и его поведении при нагревании приведены в [14].

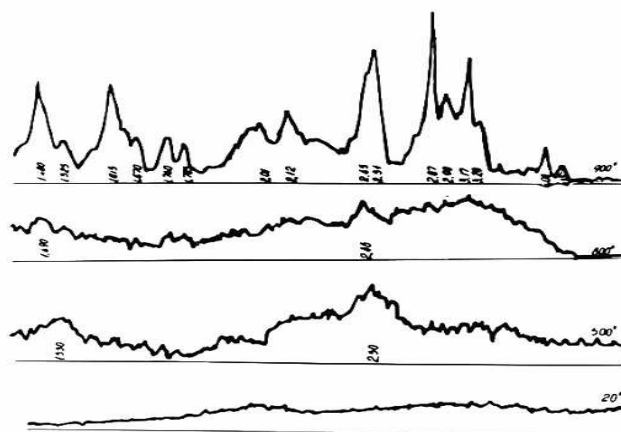


Рис. 1. Термодифрактограммы ДГСМ. По оси абсцисс - d/п. Температура, °С; время, мин. 1—20; 2—500, 30; 3—800, 15; 4—900, 15. При 900°С линии энстатита, d/п - 4.40, 3.17, 2.87, 2.51, 2.45, 2.12, 1.785, 1.670, 1.615, 1.525, 1.480 Е [13]; слабые линии форстерита, d/п 4.08, 2.98, 2.01, 1.74 Е [13].

Фазовый состав продуктов обработки ДГСМ (т.е. поликристаллических образцов) и полученные слоистые филлосиликаты – Na-фтортениолит и Na-четырекремнефтористая слюда, исследованы методами кристаллооптического, рентгенографического (дифрактометр “ДРОН-2”, Cu K α -излучение, Ni-фильтр) и химического анализов.

Составы реакционных смесей рассчитывали исходя из формул Na-фтортениолита (NaMg₂Li[Si₄O₁₀]F₂) (смесь I) и Na-четырекремнефтористой слюды (NaMg_{2.5}[Si₄O₁₀]F₂) (смеси II-IV) с некоторым избытком фтора. Были изучены четыре реакционные смеси следующих составов: ДГСМ – Na₂SiF₆ – LiF (I), ДГСМ – Na₂SiF₆ – MgF₂ (II), ДГСМ – Na₂SiF₆ – NaF (III) и ДГСМ – Na₂SiF₆ – NaCl (IV).

Синтез слоистых филлосиликатов осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления.

Результаты и их обсуждение

Синтез ФТКС осуществляли путем нагревания исходных смесей I-IV до 1080-1225°C. Полученные расплавы выдерживали при этих температурах в течение 0,5-2 ч, после чего проводили их кристаллизацию с различной скоростью.

Исследования показали, что фазовый состав синтезируемых образцов, в том числе процент выхода фторсодержащих слюд, морфология и размеры кристаллов слюд зависят от состава реакционных смесей (и его отклонения от стехиометрического состава), от температурно-временных условий процесса плавления этих смесей, скорости охлаждения полученных расплавов и т.п.

Отклонение составов реакционных смесей от стехиометрии слюд привело к изменению температур плавления смесей и кристаллизации расплавов. При этом в продуктах синтеза количество слюд снизилось. Содержание фтора в смесях I-IV изменялось при введении того или иного количества фторвводящего агента Na_2SiF_6 , LiF , MgF_2 , NaF . Увеличение содержания фтора в составе реакционных смесей привело к снижению температур плавления этих смесей ($T_{\text{пл}} < 1180, 1200, 1120, 1130 \pm 5^\circ\text{C}$ соответственно для I-IV смесей) и кристаллизации слюд, увеличению количества примесей в виде мелкокристаллических фторидов (средний показатель преломления с $n_m < 1,39$), минерала из группы гумита – фторнорбергита ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ с $n_m = 1,546$), стекла и др. в общей массе закристаллизованного поликристаллического слитка. При недостатке фтора и соответственно при увеличении количества ДГСМ в смесях повышается температура плавления всех этих смесей ($T_{\text{пл}} > 1180, 1200, 1120, 1130 \pm 5^\circ\text{C}$ соответственно для I-IV смесей), увеличиваются количества примесей в виде стекла с $n_m = 1,490-1,506$, форстерита (Mg_2SiO_4) с $n_m = 1,650$, фторамфибола с $n_m \sim 1,587$ и др. в синтезируемых образцах. Проведенные исследования показали, что максимальное содержание фторслюд (~95, ~90, ~98%) наблюдалось в образцах, полученных из реакционных смесей, составы которых близки к стехиометрии Na-фтортениолита (I) и Na-четырекремнефтористой слюды (II-IV) с небольшим избытком фтора (~1-3 масс. %).

На состав расплавов, а следовательно, и на их кристаллизационные свойства влияют не только химический состав исходных смесей, но и физико-химические особенности поведения этих смесей при нагревании.

Экспериментально было доказано, что в температурном интервале 60-700°C в исследуемых смесях происходят процессы дегидратации и дегидроксилирования ДГСМ, сопровождающиеся выделением гигроскопической и структурной воды (H_2O^+ , H_2O), что ведет к его полной аморфизации и, следовательно, его активации. Дальнейшее повышение температуры до 790-800°C и выше приводит к образованию в основном одноцепочечного силиката магния – энстатита (MgSiO_3), и в незначительном количестве форстерита (Mg_2SiO_4) (рис. 1, при 900°C). Образованием этих соединений и обусловлен экзотермический пик в интервале 790-830°C ($T_s \sim 820^\circ\text{C}$) на кривой ДТА (рис. 2, кр. 1) [14, 15].

Нами показано, что добавление галогенсодержащих соединений (Na_2SiF_6 , NaF , MgF_2 , NaCl) существенно меняет дифференциально-термическую кривую ДГСМ (рис. 2, кр. 2-5). При этом галогенсодержащие соединения снижают температуры дегидратации и дегидроксилирования ДГСМ и превращения его в рентгеноаморфный силикат магния (РАМФ СМ) и далее в энстатит и форстерит, протекающих по схеме [14-16]:

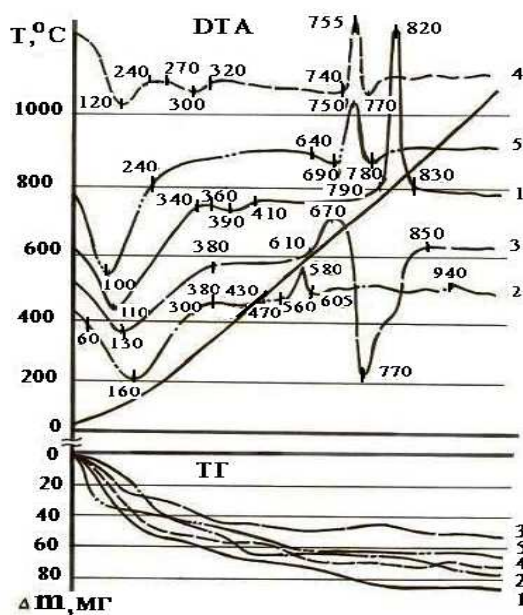
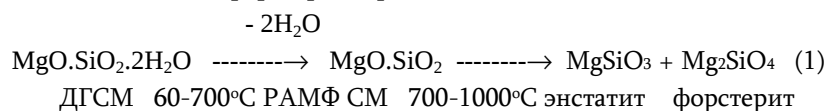
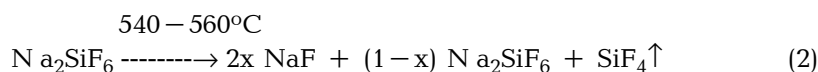


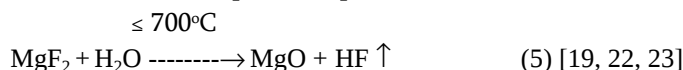
Рис. 2. Дериватограммы дигидрата силиката магния (ДГСМ) (1) и смесей: ДГСМ - Na_2SiF_6 (2), ДГСМ - NaF (3), ДГСМ - MgF_2 (4), ДГСМ - NaCl (5). Скорость нагревания 10 град/мин¹.

В смесях I-IV при $T \leq 500^\circ\text{C}$ параллельно с вышеприведенными превращениями (1) происходит разложение гексафторсиликата натрия [17-19], которое можно представить следующими реакциями:



Дальнейшее повышение температуры $\geq 600^\circ\text{C}$ ведет к полному разложению Na_2SiF_6 [17, 20, 21].

В смеси II при $T \leq 700^\circ\text{C}$, возможно, протекает реакция:



Образовавшиеся по реакции (1) пары H_2O , несомненно, оказывают катализирующее действие на процессы, протекающие в реакционных смесях [17, 18, 24, 25]. Одновременно развиваются процессы испарения галогенсодержащих соединений (например, NaCl и др.), пирогидролиза фторидов с образованием фторида водорода (HF) (например, реакции (3), (5)). Последний ускоряет разложение ДГСМ, а также промежуточных соединений [19, 26] с образованием оксидов и фторидов с повышенной реакционной способностью. Исходные галогенсодержащие составляющие (Na_2SiF_6 , LiF , MgF_2 , NaF , NaCl), промежуточные соединения (РАМФ СМ, энстатит, фторнонорбергит, фториды, фторид-хлориды, SiO_2 и др.) образуют легкоплавкие эвтектические расплавы оксидно-солевого состава (рис.2, кр. 2-5). Исследования показали, что в смесях I и II расплав появляется при $\sim 700^\circ\text{C}$, а в смесях III и IV – при $< 700^\circ\text{C}$. Следует отметить, что в зависимости от температуры образовавшиеся в исследуемых смесях как газовая фаза, так и расплав в локальных участках отличаются друг от друга по количеству, составу и свойствам [19, 26-34]. В интервале $650\text{--}800^\circ\text{C}$ в смесях III и IV преобладает жидкая фаза. Таким образом, в ходе повышения температуры ($T \geq 600^\circ\text{C}$) в реакционных смесях происходят сложные твердофазовые реакции с участием газовой и жидкой фаз, которые способствуют ускорению процессов плавления этих смесей. Полное плавление смесей I-IV происходило в течение 0,5-2 ч при 1180, 1200, 1120, $1130 \pm 5^\circ\text{C}$, соответственно. При этом в результате гомогенизации получались расплавы, которые кристаллизовались путем снижения температуры. Охлаждали полученные расплавы с разными скоростями $300\text{--}500^\circ\text{C/ч}$. Максимальный выход Na-фтортениолита ($\sim 95\%$ из смеси I) и Na-четырекремнефтористых слюд ($\sim 90\%$ из смеси II и $\sim 98\%$ из смесей III и IV) ограничивался скоростями охлаждения $\sim 320\text{--}450^\circ\text{C/ч}$. Увеличение скорости охлаждения ($> 450^\circ\text{C/ч}$) приводило к уменьшению выхода слюд. Уменьшение скорости охлаждения ($< 320^\circ\text{C/ч}$) приводило к снижению количества слюд и возрастанию содержания примесей в виде: фторнонорбергита, фторидов, фторамфибола и других фаз в синтезируемых образцах, а также к повышению степени их закристаллизованности.

Подытоживая вышеизложенное, можно утверждать, что исследуемые реакционные смеси I-IV выгодно отличаются от других смесей, применяемых для получения слоистых филлосиликатов: Na-фтортениолита и Na-четырекремнефтористой слюды. Сравнительная легкость процессов синтеза этих слюд из смесей на основе ДГСМ по сравнению с их синтезом из смесей на основе химических реактивов обеспечивается вероятным образованием структурных группировок кремнекислородных анионов типа $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-\infty}$ (при более низких температурно-временных и др. условиях), входящих в состав расплавов и фторслюд. Следовательно, расплавы, полученные из исследуемых смесей, обладают высокой кристаллизационной способностью. Следует отметить, что максимальный выход Na-четырекремнефтористой слюды ($\sim 98\%$) наблюдался при применении реакционных смесей III и IV, в составе которых в качестве галогенсодержащих соединений используются сочетания: Na_2SiF_6 и NaF и Na_2SiF_6 и NaCl , соответственно. Высокую реакционную активность этих смесей можно объяснить высокой дисперсностью, однородностью, а также кристаллохимическими особенностями ДГСМ.

Синтезированные образцы представляют собой поликристаллические слитки, в которых пластинки и чешуйки, ориентированные в различных направлениях, пересекаются, образуя сноповидные, радиально-лучистые, субпараллельные агрегаты (рис. 3).



Рис. 3. Микрофотография агрегата кристаллов Na-четырекремнефтористой слюды. Увел. Ч900.

В дальнейшем слитки, содержащие Na-фтортениолит, подвергали обработке в воде в течение 2-3 ч или выдерживали на воздухе в течение 1-3 месяцев. Слитки, содержащие Na-четырекремнефтористую слюду, при 70-80°C в течение 1-2 ч помещали в воду, количество которой в 20-25 раз превышало количество слюды. При этом молекулы воды, проникшие в межслоевые пространства кристаллических решеток этих слюд, способствовали самодиспергированию синтезированных поликристаллических слитков на отдельные ультратонкие частицы и чешуйки слюд (толщиной $\leq 50\text{\AA}$ и диаметром в 1000-5000 раз больше толщины).

Синтезированные слюды в тонких листочках прозрачны, спайность кристаллов совершенная. Под микроскопом чешуйки имеют почти прямое погасание и положительное удлинение. Кристаллооптические характеристики этих слюд приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллооптические характеристики синтезированных фторсодержащих слоистых силикатов – Na-фтортениолита (смесь I) и Na-четырекремнефтористой слюды (смесь III)

Номер слюд	Ng	Np	Ng - Np	Угол погасания 2V, град
I	$1,562 \pm 0,003$	$1,553 \pm 0,003$	0,009	3–4
III	1,548–1,552	1,518–1,521	0,030–0,031	–

В табл. 2 приведены результаты рентгенографических исследований синтезированных фторсодержащих слоистых филлосиликатов – Na-фтортениолита (образец I), выдержанного на воздухе в течение 30 дней, и Na-четырекремнефтористой слюды (образец 2).

Таблица 2

Данные дифрактограмм синтезированных фторсодержащих слоистых силикатов: Na-фтортениолита (I) и Na-четырекремнефтористой слюды (III)

Образец 1				Образец 2			
d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I
12.23	10	2,423	2	12.27	10	2,45	1
10.67	4	–	–	9.98	7	2,374	2
4,39	2	2,163	8	6,46	1	1,975	2
4,04	2	2,014	10	5,08	1	1,668	1
3,31	10	–	–	3,34	6	1,512	1
–	–	1,431	1	3.19	5	1,398	2

Примечание: d – межплоскостные расстояния, n – порядок отражения, I/I₀ – относительные интенсивности пиков.

На рентгенограммах синтезированных слоистых силикатов имеются базальные рефлексы 12,27 и 12,23 Å, характерные для расширяющихся фторслюд [10, 11].

Таким образом, найдены оптимальные условия проведения процессов синтеза термостабильных слоистых филлосиликатов – Na-фтортениолита ($\text{NaMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и Na-четырекремнефтористой слюды ($\text{NaMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$), в виде ультратонких частиц из синтетического дигидрата силиката магния в пирогенных условиях путем кристаллизации расплава (1080–1225°C). Показана высокая реакционная активность исследуемых смесей на основе дигидрата силиката магния – ДГСМ, в результате которой синтез этих слюд протекает при более низких температурах (ниже на ~180–300°C), а продолжительность сокращается в несколько раз. Na-четырекремнефтористая слюда с наибольшим выходом образуется из реакционных смесей, в составе которых в качестве галогенсодержащих компонентов использованы сочетания – Na_2SiF_6 и NaF или Na_2SiF_6 и NaCl. Выявлены некоторые

особенности физико-химических процессов, протекающих в реакционных смесях при их термообработке.

ԳԵՐԲԱՐԱԿ ԶԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆ ՇԵՐՏԱՎՈՐ ՖԻԼՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՄԱԳՆԻՈՒՄԻ ՄԻԼԻԿԱՏԻ ԵՐԿՀԴՐԱՏԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ամփոփված են հրաժին պայմաններում հալույթից արհեստական մագնեզիումի սիլիկատի երկհիդրատից (MSDH , $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) գերբարակ ջերմակայուն շերտավոր ֆիլոսիլիկատների՝ Na - ֆտորտենիոլիտի և Na – չորսսիլիցիումական ֆտորփայլարի, ստացման մեթոդների կատարելագործման և ֆիզիկաքիմիական պարամետրերի օպտիմալացման փորձական հետազոտությունների արդյունքները: Այդ նպատակով ուսումնասիրվել են MSDH - Na_2SiF_6 – LiF , MSDH - Na_2SiF_6 - MgF_2 , MSDH - Na_2SiF_6 – NaF և MSDH - Na_2SiF_6 – NaCl ռեակցիոն խառնուրդները Na – ֆտորտենիոլիտի ($\text{NaMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) և Na – չորսսիլիցիումական ֆտորփայլարի ($\text{NaMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) բաղադրություններին համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, $1080 - 1225^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում:

ULTRAFINE THERMOSTABLE LAYERED FILLOSILICATES FROM THE SYNTHETIC DIHYDRATE OF MAGNESIUM SILICATE

L. A. KHACHATRYAN

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia
E – mail: lidakhachat@ yahoo.com

The results of study concerning ultrafine thermostable layered fillosilicates Na -fluorotaeniolite and Na -fluorotetrasilic mica synthesis in the melts obtained from reaction mixtures based on magnesium silicate dihydrate (MSDH , $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were presented. The MSDH - Na_2SiF_6 – LiF , MSDH - Na_2SiF_6 - MgF_2 , MSDH - Na_2SiF_6 – NaF , and MSDH - Na_2SiF_6 – NaCl mixtures were studied in the temperature range $1080 - 1225^\circ\text{C}$. It has been shown that studied mixtures possessed a high reactivity, owing to which the thermostable layered fillosilicates were synthesized at lower temperatures ($-180 - 300^\circ\text{C}$) and the duration of the synthesis was shortened severalfold. The maximal yield of the fluorotetrasilic mica was observed in the reaction mixtures with the Na_2SiF_6 and NaF or the Na_2SiF_6 and NaCl as halogen –containing compounds. The specific effects of MDSH on the physicochemical processes proceeding during heat treatment of the reaction mixtures were described.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ikazaki Fumikazu, Ichida Kunio, Kamiya Kunio, Kawai Akiko, Yoda Satoshi, Gotoh Akihiro* // J. Soc. Powder Technol. Jap., 1994, v. 31, №9, p. 647.
- [2] *Пунин Ю.О., Мамина А.Х., Котельникова Е.Н.* // ЖПХ, 1998, т. 71, вып. 4, с.563.
- [3] *Марков И.В., Сыченков В.В., Бушева З.Г., Палагин В.Я.* Пат. России 2041067. Бюлл. №22. Оpubл. 09.08.95.
- [4] *Асано Кэйдзиро, Ока Родзи, Хаяси Кадвухино, Курода Тосио, Ямада Киедан.* Пат. Японии 55-45522. Оpubл. 11.11.81. МКИ С 04 В 35/00, В 28 С 1/02.
- [5] *Beall G.H., Grossman D.G., Hoda S.M., Kubinski K.R.* Pat. USA 4339540. Publ. 13.07.82. NCI 501/3.
- [6] *Такахама Коити, Хирао Седзо, Йокояма Кацу, Кисимото Такаси, Иокохава Хироси, Макино Ацуси.* // Мецусита дэенко к.к.-№63-299091. Заявл. 25.11.88. МКИ⁵ С 04 В 38/00. Оpubл. 4.06.90 // Кокай Токке кохо, сер. 3(1), 1990, №3, с. 569.
- [7] *Fukatani Juichi, Shibayama Koichi, Tanniguchi Joji, Takahashi Hhideyuki, Bando Akihiko, Iwasa Koichiro, Ueda Naoki.* Заявка ЕПВ 1245632, МПК⁷, С 08 L 23/00, С 08 К 7/00. Sekisui Chemical Co., Ltd, №00974895.5; Заявл. 10.11.2000; Оpubл. 032.10.2002. Англ.
- [8] *Karam R.E., Qi R. Y.* Pat. USA 5531926. Publ. 2.07.96. С 09 К 11/59.
- [9] *Johnson Jack W., Brody John F.* // Microstruct. and Prop. Catal.: Symp. Boston. Mass. Nov 30 -Dec 3, 1987 - Pittsburgh (Pa), 1988, p. 257.
- [10] *Kunio Kitajima, Daimon Nabutoshi.* // Chem. Lett., 1972, №10, p. 953.
- [11] *Kunio Kitajima, Fumihiko Kayami and Nobuo Takusagawa.* // Bull. Chem. Soc. Jap., 1985, v.58, №4, p. 1325.
- [12] *Хачатрян Л.А.* А.С. №191161, СССР, 1983.
- [13] *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолиздат, 1957, 868 с.
- [14] *Хачатрян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №1, с.3.
- [15] *Хачатрян Л. А., Караханян С.С.* // Хим.ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с.18.
- [16] *Хачатрян Л.А., Караханян С.С., Григорьева Л.Ф.* // Физика и химия стекла, РАН, 2004, т. 30, ¹¹, с. 93 [Glass Physics and Chemistry, RAS, 2004, v.30, №1, p. 60].
- [17] *Хачатрян Л. А.* Автреф. дисс." Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении" канд. техн. наук. Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [18] Фтор и его соединения / под ред. Дж. Саймонса. М., ИЛ, 1953, 510 с.
- [19] *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганические соединения. М., Госхимиздат, 1956, 718 с.
- [20] *Истомин С.С.* // ЖПХ, 1980, т.53, №6, с.1201.
- [21] *Буланов А.Д., Прахин Д.А., Балабанов В.В.* // ЖПХ, 2003, т. 76, вып. 9, с. 1433.
- [22] *Минакова Л.Ю., Минакова Т.С., Фиалко М.Б.* Термодинамический анализ взаимодействий в системах с участием фторида магния. Томский гос. ун-т, 1998, 11 с. Рукопись деп. в ВИНТИ. Деп. 718-1398, деп.
- [23] *Eitel W., Hatch A.R., Denny M. Y.* // J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v.36, №10, p. 341.
- [24] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазовые реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [25] *Зырянов М.И.* // Цветные металлы, 1998, №5, с. 47.
- [26] *Когарко Л.Н., Кругман Л.Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 124 с.
- [27] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы / под общ. ред. Н.К. Воскресенской. М.-Л., Изд. АН СССР, ЛО, 1965, т. 1, 845 с.
- [28] *Спицын В.А., Шостак В.И., Мееров М.А.* // ЖОХ, 1952, т. 22, №4, с.758.
- [29] *Кувакин М.А., Редькина Н.Ф.* // ЖНХ, 1971, т. 16, №12, с. 3290.

- [30] Белоусов В.И., Сидоров Л.Н., Акишин А.А. Масс-спектрометрическое исследование системы NaF-MgF₂, NaF-BeF₂. М., ВИНТИ. N 1299-69. Деп. 1989. 8с..
- [31] Hartmann E., Peller V.V., Rogalski G.I. // Solide- State Ionics, 1990, v. 37, №1-2, p.123.
- [32] Хохряков А.А., Хайменов А.П. ИК-эмиссионные спектры расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей. Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск. 1985. 16с. Рукопись деп. в ВИНТИ. Деп. 7126 – 13.деп.
- [33] Salma S.M., Otag A.A., Salama S.N. // Mater. Chem. Phys., 1984, v.11, №2, p.145.
- [34] Лугинин И.Г., Худякова Т.М. // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1979, т.15, №8, с. 1462.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.183 + 543.544

**РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН АДсорбЦИИ ЛЕГКИХ C₁+C₄ НА-
СЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ШИРАКСКОМ
МОРДЕНИТЕ**

А. Р. ХАЧАТРЯН и А. М. КАЛПАКЯН

Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 105
e-mail: theorchem@seua.am

Поступило 4 IX 2008

На основе газохроматографических измерений исследована термодинамика равновесной адсорбции C₁+C₄ насыщенных углеводородов. С применением программного пакета LabView составлена математическая модель расчета изменений характеристических термодинамических величин ΔH , ΔS , ΔG , ΔC_p указанных углеводородов. Сопоставление экспериментальных данных с результатами численного счета показывает, что они совпадают с достаточной точностью (<1.6 %). Уменьшение энтропии и увеличение свободной энергии Гиббса указывают на то, что в открытой системе газохроматографической колонки процесс протекает не самопроизвольно, а под действием газа-носителя.

Рис. 2, табл. 4, библи. ссылок 9.

В настоящее время широкое применение находит метод препаративной хроматографии, нацеленный на очистку смеси газов с разделением их на отдельные компоненты и отбор нужного газа. С этой целью в данной работе определены термодинамические характеристики адсорбции – десорбции с рекомендациями по реализации метода препаративной хроматографии.

Известно, что основной компонент природного газа – метан, всегда содержит примеси сопутствующих газов (этан, пропан и т.п.). Между тем, во многих химических синтезах требуются исходный чистый метан, этан или пропан. Для нахождения оптимальных условий газохроматографического разделения этих углеводородов важное значение имеет определение изменений термодинамических величин адсорбции [1, 2].

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились на газовом хроматографе “ЛХМ” с ката-
рометром. В качестве газа-носителя использовался гелий. Его скорость варьировалась в пре-
делах 28 ч32 мл/мин. Колонки ($l = 2 \text{ м}$, $d = 5 \text{ мм}$) наполнялись ширакским морденитом фрак-
ции 0.3 мм, предварительно модифицированным соляной кислотой в течение 2, 4, 6 ч и обез-
воженным в вакуумной установке с жидким азотом при 350(С в течение 4 ч [3, 4]. Непос-
редственно измеряемой величиной служило исправленное время удерживания Δt , опреде-
ляемое в диапазоне температур 180÷240°C.

Газохроматографические исследования показали, что наилучшее разделение легких насы-
щенных углеводородов $C_1 \div C_4$ происходит на мордените, обработанном HCl в течение 6 ч, при
скорости газа-носителя $v=32 \text{ мл/мин}$ и температуре колонки 240°C (рис.1).

В табл. 1 приведены исправленные времена удерживания легких насыщенных углеводоро-
дов $C_1 \div C_4$ в указанном режиме.

Таблица 1

Исправленные времена удерживания легких насыщенных углеводородов $C_1 \div C_4$ Δt , с

Абсорбат $t, ^\circ\text{C}$	Метан	Этан	Пропан	Бутан
240	7	23	50	120
220	8	28	70	188
200	9	34	100	306
180	10	41	145	520
160	11	49	215	920

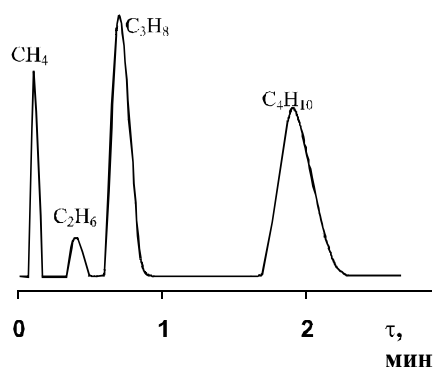


Рис. 1. Хроматограмма, полученная при разделении насыщенных углеводородов $C_1 \div C_4$ на мордените, обработанном HCl в течение 6 ч, при скорости газа-носителя $v=30 \text{ мл/мин}$ и температуре колонки 240°C

Обсуждение результатов

Известно, что при достаточно высоких температурах колонки и малых дозах адсорбата изотермы адсорбции подчиняются прямолинейному закону Генри с константой адсорбционного равновесия $K_{a,p}$ [5-7].

Расчеты изменений термодинамических величин основывались на определении исправленного объема удерживания V_g :

$$V_g = K_{a,p} RT = \frac{P_{изм} \cdot T}{P_0 \cdot T_{изм}} \cdot \frac{V}{60} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1} \cdot \frac{1}{g} \Delta \tau, \quad (1)$$

где $T_{изм}$ – температура в измерительном приборе, P_i и P_0 – значения давлений соответственно на входе и выходе колонки, $P_{изм}$ – барометрическое давление.

Измерения показали, что при малых нулевых заполнениях поверхности адсорбента экспериментальные точки $\lg \frac{V_g}{T}$ от $1/T$ с большой точностью ложатся на прямую, по тангенсу угла наклона которой были определены величины изостерических теплот адсорбции указанных углеводородов (рис. 2).

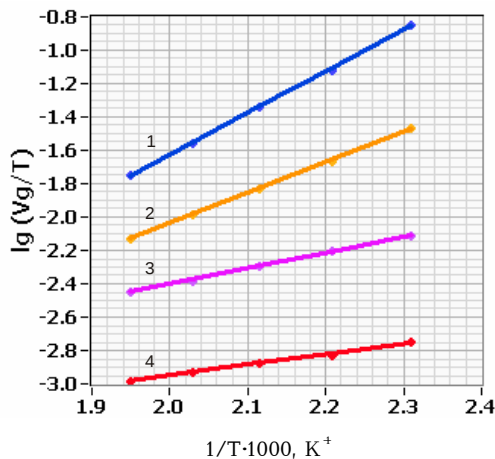


Рис. 2. Зависимости $\lg \left(\frac{V_g}{T} \right) = f \left(\frac{1}{T} \right)$ на ширакском мордените А от температуры для углеводородов: 1 – бутан, 2 – пропан, 3 – этан, 4 – метан.

Изостерические теплоты адсорбции указанных углеводородов соответственно составили: метан – 10.35, этан – 17.42, пропан – 33.62, бутан – 47.00 кДж/моль.

Принимая ΔC_p постоянным в исследуемом небольшом температурном интервале, в первом приближении зависимости изменений энтальпии и энтропии от температуры можно считать линейными [8]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{\bar{T}}^0 + \int_{\bar{T}}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{\bar{T}}^0 + \Delta C_p (T - \bar{T}), \quad (2)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_T^0 + \int_{\bar{T}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_T^0 + \Delta C_p (\ln T - \ln \bar{T}), \quad (3)$$

где $\bar{T}$ – среднее арифметическое всех измеренных температур.

Изменение свободной энергии Гиббса можно представить в виде:

$$\Delta G_T = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 + \Delta C_p [T - \bar{T} - T(\ln T - \ln \bar{T})]. \quad (4)$$

Представляя ΔG_T в виде:

$$\Delta G_T = -RTK_{1,ap} = -RT \ln \frac{V_g}{T} = -RT \ln V_g + RT \ln T \quad (5)$$

и подставляя это выражение в (4), получаем уравнение типа

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2, \quad (6)$$

где $y = RT \ln \frac{V_g}{T}$, $x_1 = T$, $x_2 = T - \bar{T} - T(\ln T - \ln \bar{T})$, $a_0 = \Delta H_T^0$, $a_1 = \Delta S_T^0$, $a_2 = \Delta C_p$.

Коэффициенты уравнения (6) вычисляются методом наименьших квадратов с использованием ортогональных функций [9]:

$$a_2 = \frac{\sum z_i f_{2i} - \alpha \sum z_i f_{1i}}{\sum f_{2i} - \alpha \sum f_{1i} \cdot f_{2i}}, \quad (7)$$

$$a_1 = \frac{\sum_i z_i \cdot f_{1i}}{\sum_i f_{1i}^2} - \alpha \cdot a_2, \quad (8)$$

$$a_0 = \bar{y} - a_1 \cdot \bar{x}_1 - a_2 \cdot \bar{x}_2, \quad (9)$$

где $z_i = y_i - \bar{y}$, $f_{1i} = x_{1i} - \bar{x}_1$, $f_{2i} = x_{2i} - \bar{x}_2$, $\alpha = \frac{\sum f_{1i} f_{2i}}{\sum f_{1i}^2}$.

Дисперсии определяются следующими уравнениями:

$$\sigma^2(a_0) = \frac{\sum_i (y_i - Y_i)^2}{n - 3}, \quad (10)$$

$$\sigma^2(a_2) = \frac{\sigma_0^2}{\sum_i f_{2i}^2 - \alpha \cdot \sum_i f_{1i} \cdot f_{2i}}, \quad (11)$$

Таблица 2

**Расчет термодинамических величин адсорбции легких C₁-C₄ насыщенных углеводородов
на модифицированном ширакском мордените**

Ад- сорбат	$x_1=T$, К	V_g/T мл/(г·К)	$y=RT\ln V_g$	$z = y_1 -$ y	$f_1 =$ $\frac{x_1}{x_1} -$ $\frac{x_1}{x_1}$	$\frac{x_2}{x_1} = f_1 -$ $\frac{x_1}{x_1}(\ln x_1 -$ $\ln x_1)$	$f_2 = x_2$ $- x_2$	$y_{рас.}$	$y -$ $y_{рас}$
метан	513	0,00104	-29,2777	-3,1841	40	-1,6456	-0,799	- 29,2732	- 1,059
	493	0,00119	-27,5889	-1,4953	20	-0,4170	0,430	- 27,5978	- 2,118
	473	0,00134	-26,0065	0,0871	0	0	0,865	- 26,0062	- 0,085
	453	0,00149	-24,5101	1,5835	-20	-0,4289	0,418	- 24,5019	- 1,951
	433	0,00164	-23,0848	3,0088	-40	-1,7411	0,895	- 23,0889	- 0,974
этан	513	0,00343	-24,204	-3,3359	40	-1,6456	-0,799	- 24,2054	- 0,325
	493	0,00418	-22,4541	-1,586	20	-0,4170	0,430	- 22,4511	- 0,722
	473	0,00507	-20,7797	0,0884	0	0	0,865	- 20,7806	- 0,234
	453	0,00612	-19,1959	1,6721	-20	-0,4289	0,418	- 19,1976	- 0,393
	433	0,00731	-17,7067	3,1613	-40	-1,7411	0,895	-17,- 7058	- 0,232
про- пан	513	0,00746	-20,892	-4,3022	40	-1,6456	-0,799	- 20,8934	- 0,33
	493	0,01044	-18,6984	-2,1085	20	-0,4170	0,430	- 18,6942	- 0,996
	473	0,01492	-16,5372	0,0526	0	0	0,865	- 16,5414	- 1,013
	453	0,02163	-14,4386	2,1513	-20	-0,4289	0,418	-14,437	- 0,365
	433	0,03207	-12,3831	4,2068	-40	-1,7411	0,895	- 12,3831	- 0,015
бутан	513	0,01790	-17,1581	-5,0132	40	-1,6456	-0,799	- 17,1609	- 0,664
	493	0,02804	-14,649	0,3842	20	-0,4170	0,430	- 14,6444	- 1,089
	473	0,04565	-12,139	0,0059	0	0	0,865	- 12,1363	- 0,653
	453	0,07757	-9,6287	2,5162	-20	-0,4289	0,418	-9,6367	- 1,915
	433	0,13724	-7,1497	4,9952	-40	-1,7411	0,895	-7,1462	- 0,839

$$\sigma^2(a_1) = \sigma_0^2 \cdot \left(\frac{1}{\sum_i f_{1i}^2} + \frac{\alpha^2}{\sum_i f_{2i}^2 - \alpha \cdot \sum_i f_{1i} \cdot f_{1i}} \right), \quad (12)$$

$$\sigma^2(a_0) = \sigma_0^2 \cdot \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}_1^2}{\sum_i f_{1i}^2} + \frac{(\alpha \bar{x}_1 - \bar{x}_2)^2}{\sum_i f_{2i}^2 - \alpha \cdot \sum_i f_{1i} \cdot f_{1i}} \right). \quad (13)$$

На основании вышеприведенной математической модели расчета изменений термодинамических величин с использованием программного пакета LabView была создана программа, позволяющая рассчитывать термодинамику адсорбции подобных систем при варьировании скорости газа-носителя, температуры, давления и прочих исходных величин.

В табл. 2 показан пример расчета термодинамических величин адсорбции легких $C_1 \div C_4$ насыщенных углеводородов на модифицированном ширакском мордените.

Расчетные значения коэффициентов уравнения (6) и дисперсий приведены в табл. 3, где σ_2 , σ_1 , σ_0 – соответственно дисперсии определения ΔC_p , ΔS , $\Delta H_{\text{адс}}$.

Таблица 3

Значения коэффициентов уравнения (6) и дисперсий

Адсор-бат	a_2	a_1	a_0	σ_2	σ_1	σ_0
метан	0,10329	-0,07743	10,6171	0,0038	0,000095	0,045395
этан	0,10330	-0,08137	17,7065	0,0011	0,00003	0,013305
пропан	0,05718	-0,10645	33,8080	0,0018	0,000045	0,02121
бутан	0,01018	-0,1252	47,0814	0,003	0,000075	0,03575

На основе газохроматографических измерений с использованием программы Lab-View были получены следующие значения теплот адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}$, изменений теплоемкостей ΔC_p , энтропий ΔS свободной энергии Гиббса ΔG (табл. 4).

Сопоставление экспериментальных данных с результатами численного счета показывает, что они совпадают с достаточной точностью. Уменьшение энтропии и увеличение свободной энергии Гиббса указывают на то, что в открытой системе газохроматографической колонки процесс протекает не самопроизвольно, а под действием газа-носителя.

Таблица 4

Термодинамические характеристики адсорбции насыщенных углеводородов C_1 – C_4 на ширакском мордените Армении

Адсорбат	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль	ΔC_p , кДж/(моль·К)
метан	$-10,617 \pm 0,09079$	$-0,159 \pm 0,00019$	$-0,10329 \pm 0,0076$
этан	$-17,707 \pm 0,266$	$-0,163 \pm 0,00006$	$-0,10330 \pm 0,0022$
пропан	$-33,808 \pm 0,424$	$-0,188 \pm 0,00009$	$-0,0572 \pm 0,0036$
бутан	$-47,081 \pm 0,715$	$-0,207 \pm 0,00015$	$-0,0102 \pm 0,006$

ՇԻՐԱԿԻ ՄՈՂԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՄՈՐԴԵՆԻՏԻ ՎՐԱ C_1 – C_4 ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԱԾԽԱԶՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ԱՂՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ԹԵՐՄՈՂԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ՄԵԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՇՎՈՒՄԸ

Հ. Ռ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ և Ա. Մ. ԿԱԼՊԱԿՅԱՆ

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է C_1 – C_4 սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիայի թերմոդինամիկան Շիրակի մոդիֆիկացված մորդենիտի վրա, հիմնվելով գազաքրոմատոգրաֆիկ չափումներից ստացված տվյալների վրա: LabView ծրագրավորման փաթեթի օգնությամբ կազմվել է թեթև սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիայի բնութագրական ֆունկցիաների փոփոխությունների՝ ΔH , ΔS , ΔG , ΔC_p հաշվումների մաթեմատիկական մոդել: Ադսորբցիայի ջերմության փոքրմասշտաբային և հաշվարկային տվյալների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ հարաբերական սխալի տոկոսը չի գերազանցում 1,6%: ΔS -ի բացասական և ΔG -ի դրական արժեքները խոսում են այն մասին, որ ադսորբցիան գազաքրոմատոգրաֆիկ սյան մեջ աչ ինքնակամ պրոցես է, որն ընթանում է գազ-տանողի հոսքով:

GAS-CHROMATOGRAPHY DETERMINATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF SATURATED HYDROCARBONS ON SHIRAK MORDENITE OF ARMENIA

H. R. KHACHATRYAN and A. M. KALPAKYAN

State Engineering University of Armenia
105 Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
e – mail: *theorchem@seua.am*

Adsorption thermodynamic characteristics (heat of adsorption, as well as heat capacity, entropy and Gibbs free energy changes) of saturated hydrocarbons (C_1 – C_4) on Shirak mordenite of Armenia were determined chromatographically on LKhM brand gas chromatographer with heat conductivity detector. Helium used as carrier gas has $v=32$ ml per min volume flow rate. Columns ($l=2$ m, $d=5$ mm) filled with 0.3 mm averagely sized mordenite, have been pre-modified by hydrochloric acid, 6 h and vacuum dried, 4 h by liquid nitrogen at 350 °C. Hydrocarbon samples were syringed.

Adjusted retention time was used and defined at 180–240 °C.

At sufficiently high column temperatures and low amounts of adsorbate the adsorption isotherm obeys the linear Henry's law (adsorption equilibrium constant is $K_{a,p}$).

Adjusted specific volume of adsorbate is proportional to $K_{a,p}$ and is determined by the following equation:

$$V_g = K_{a,p}RT = \frac{P_m T}{P_0 T_m} \cdot \frac{v}{60} \cdot \frac{3}{2} \frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^2 - 1} \cdot \frac{1}{g} \Delta\tau$$

where T is the column temperature, T_m is the temperature in the device; P_i и P_0 are the pressures correspondingly at the inlet and outlet of the column, P_m is the barometric pressure.

Adsorption heats are calculated by the slope of $\lg\left(\frac{V_g}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ linear dependences. Equation (1)

is solved numerically by LabView program. Experimental data agree with the numerical calculations with high accuracy.

The determined ΔH_{ads} values are further used for the calculation of the rest of the thermodynamic characteristics: ΔC_p , ΔS , ΔG . Orthogonal functions defined by least-square method were used in calculations. Entropy decrease and the Gibbs free energy increase speak of the nonspontaneity of process in open system of gas chromatographic column. The process occurs under the carrier gas action.

The different values of ΔH и ΔG of studied hydrocarbons speak of the possible use of Shirak mordenite as adsorbent in analytical gas chromatography for the separation of homologs of saturated hydrocarbons.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М., Химия, 1975, 384 с.
- [2] Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / под. ред. А.В. Киселева и В.П. Древинга. М., Изд.МГУ, 1973, 447 с.
- [3] *Григорян Ф.А., Калпакян А.М., Князян Н.Б., Маргарян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, N 1, с.36.
- [4] *Калпакян А.М., Khachatryan H.R.* // International Conference "Enikolopov's Readings", Yerevan, October 4-7, 2006, p.109.
- [5] *Kanuski M., Kartanowich R., Jastrebsky D.* // Chromatogr A., 2003, v.989, N2, p.277.
- [6] *Krishna R., Rasheck D.* // Phys Chem Hyg., 2001, v.3, N3, p.453.
- [7] *Benco L., Demeth T., Kafner S., Katschka F.* // Chem. Phys., 2000, v.330, N3-4, p.457.
- [8] *Баррер Р.М.* Гидротермальная химия цеолитов / пер.с.англ. М., Химия, 1983, 420 с.
- [9] *Кафаров В.В., Глебов М.Б.* Математическое моделирование основных процессов химических производств. М., Высшая школа, 1991, 400 с.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 661.862.232:666.9.04:621.926.085:666.762.11

**СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КОРУНДОВОЙ
КЕРАМИКИ**

А. А. ХАНАМИРОВА, А. Р. АДИМОСЯН, Л. П. АПРЕСЯН и Л. А. ЧИЛИНГАРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна

НАН Республики Армения

Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2-ой пер., №10

Факс: (374 10) 231275 E-mail: ionx@armline.am

Поступило 15 XI 2007

Разработаны способы синтеза активного реакционноспособного субмикроструктурированного корунда – исходного компонента износостойкой корундовой керамики.

Библ. ссылок 22.

Все возрастающие требования к чистоте некоторых видов керамики (диэлектрической, пьезокерамической и др.) накладывают жесткие ограничения при выборе мелющих тел и футеровок барабанов мельниц из-за существенного загрязнения обрабатываемого материала продуктами износа рабочих элементов мельниц.

В промышленности для помола применяют мелющие тела из уралита и фарфора, содержащие 60-65% Al_2O_3 , 30-26% огнеупорной глины и различные добавки. Разработки новых материалов долгое время были направлены на модифицирование уралита и фарфора путем введения в них новых добавок и увеличения содержания Al_2O_3 до 75-95% [1-4].

В последние годы исследования по получению износостойких материалов связаны с созданием композиций с повышенным (до 96-98%) содержанием корунда, что, с одной стороны, придает керамике заведомо высокие механические и физико-химические свойства, но, с другой стороны, приводит к повышению температуры спекания и росту зерен керамики. Считается [5], что для обеспечения износостойкости керамики значительно более существенным, чем увеличение содержания в ней корунда, является формирование равномерной кристаллической структуры материала с синтезом высокоп-

рочных фаз на границах его зерен. Исходя из этого наиболее рациональным является регулирование микроструктуры керамического материала, содержащего 85-95% глинозема, путем введения в него специальных модифицирующих добавок [6].

Цель данной работы – разработка способов получения модифицированного корунда в качестве основного компонента износостойкой керамики.

Экспериментальная часть

В качестве модификатора корунда выбран MnO (1), обладающий наибольшей активностью по отношению к Al_2O_3 [7] и позволяющий значительно снизить температуру спекания и повысить износостойкость корундовой керамики.

Для образования модифицированного корунда (МК) были последовательно использованы три метода – нетрадиционный, но в настоящее время широко применяемый золь-гель способ [8-10] (для получения аморфных прекурсоров), термолиз (для синтеза МК), механосорбционная химическая активация (для перевода МК в неравновесное активное субмикроструктурное состояние).

В качестве реагентов для получения аморфных прекурсоров применяли $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (2), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (3), уротропин (гексаметиленetetрамин) $(CH_2)_6N_4$ (4) реактивных квалификаций “ч.д.а.” и “х.ч.”, углекислый газ (углерод диоксид, CO_2) (5) и неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7 (6). Термическую обработку аморфных прекурсоров проводили в электрической печи с силовыми нагревателями в интервале температур 200-1300°C при экспозициях 1-5 ч с постоянной скоростью подъема температуры 15 град.мин⁻¹ в присутствии AlF_3 (7) и малощелочного высокодисперсного $\alpha-Al_2O_3$ (0,02% R_2O , 0,5-0,7 мкм). Образующийся в оптимальных условиях термолиза МК подвергали механической активации в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) в присутствии небольших количеств 6 и 2. При работе в ПЦМ в широких пределах изменяли ее технологические параметры.

Исследование и интерпретацию промежуточных и конечных проб осуществляли известными методами химического, кристаллооптического и рентгенографического анализов. Размеры кристаллитов определяли по уширению рентгеновских интерференционных линий.

Были разработаны четыре способа получения аморфных прекурсоров. Во всех способах исходным был смешанный насыщенный раствор 2 и 3 с соотношением компонентов (в пересчете на оксиды) 95 : 5 (масс. %).

а). Исходный раствор, к которому при перемешивании добавлялось 4% 6, нагревался на водяной бане до образования в результате гидролиза гидрогеля, содержащего примесь солей. После декантирования маточного раствора гидрогель нагревался в сушильном шкафу при 110°C. Образовавшийся ксерогель перемешивали с холодной дистиллированной водой при масс. отн. 1:3. Операцию проводили дважды. В результа-

те ксерогель самопроизвольно рассыпался на мельчайшие частицы – происходило его “химическое диспергирование” [11]. У ксерогеля после сушки, по результатам химического анализа, отсутствовали свойства, присущие в отдельности соединениям алюминия и марганца, следовательно, он не является их механической смесью, а представляет собой малоагрегированный порошок аморфного двойного гидроксида алюминия-марганца (АДГАМ), имеющего прошпинельную текстуру.

б). Исходный раствор, к которому при перемешивании добавлялось 0,5% **6**, при 10°C вливался в раствор **4** при соотношении 1:2. После перемешивания в течение 0,5 ч смесь нагревалась на водяной бане до образования гидрогеля. Маточный раствор декантировали, а гидрогель обрабатывали как в способе 1 с получением порошка АДГАМ.

в). Исходный раствор при комнатной температуре вливался в раствор **6** при соотношениях 1:6, 1:7, 1:9, смесь перемешивалась в течение 1 ч и выдерживалась без перемешивания до образования геля, который был устойчивым и не расслаивающимся. Гель высушивали при 110°C до образования пористого ксерогеля.

г). Исходный раствор, к которому добавлялось 0,5% **6**, при постоянном перемешивании насыщался **5** до образования гидрогеля. Маточный раствор декантировали, а гидрогель в течение 1 ч вновь насыщали **5** для сохранения аморфного состояния и предотвращения агрегации. Гель под вакуумом на фильтре промывали дистиллированной водой, насыщенной **5**, до отсутствия в промывных водах NO_3^- -иона, смачивали 0,1% раствором **6** и высушивали при 110°C. Образовавшийся ксерогель представляет собой порошок АДГАМ.

Во всех разработанных способах аморфные осадки были выделены практически без старения гелей и в присутствии **6**, поэтому они обладали очень лабильной структурой, и самопроизвольный процесс агрегации в них не происходил, как и не происходило при дальнейших технологических операциях релаксации активного состояния.

Ксерогели, полученные всеми способами, подвергали термической обработке в присутствии 0,2-0,6% **7** и 0,5-0,8% малощелочного высокодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При нагреве до 300-400°C содержащиеся в ксерогелях органические вещества полностью разлагались, АДГАМ дегидратировались и превращались в аморфные двойные оксиды алюминия-марганца, которые оставались аморфными до 800-850°C. Выше 850°C началось образование кристаллической алюмо-марганцевой шпинели (АМпШ). Образовавшаяся при 1125°C в течение 2 ч АМпШ имела хорошо сформированную структуру и представляла собой сыпучий порошок с размером кристаллитов 0,10-0,18 мкм и незначительным количеством непрочных агрегатов. Наибольшей дисперсностью обладала АМпШ, образовавшаяся по способу в) из растворов, содержащих 90% **6**. После проведения механосорбционной химической активации в оптимальных условиях (скорость вращения барабанов мельницы $-320 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, продолжительность обработки -5 мин , ускорение центробежных сил $-12 g$, добавка $-0,07 \%$ **6** и $2,5 \%$ **2**) размеры отдельных кристаллитов МК, полученного из различных прекурсоров, уменьшились до 0,05-0,08

мкм. Кристаллы имели изометрическую форму, обеспечивающую наибольшую износостойкость МК.

Обсуждение результатов

Применение выбранных реагентов объясняется их свойствами. **2** разлагается с образованием в качестве промежуточных соединений оксонитратов алюминия переменного состава, имеющих многоядерные высокополимерные формы, которые затем переходят в высокополимерные гидроксиды и оксиды алюминия с повышенными прочностными свойствами [12,13]. **6**, в небольших количествах добавляемое в смешанный раствор солей, в воду для промывания гидрогелей и в гидрогели перед сушкой, адсорбируется на поверхности раствора и частиц геля, создавая пространственный барьер между дисперсными частицами, понижая их свободную поверхностную энергию и тем самым предотвращая их агрегацию [14]. В способе в), **6** является основным структурообразующим компонентом при гелеобразовании – он превращается в гель, в котором распределяется смешанный раствор солей. **6** не коагулирует в растворах минеральных солей, не влияет на pH среды и этим выгодно отличается от применяемых автором [8] полиакриловой кислоты и полиакриламида. **4**, как и **6**, способствует гелеобразованию смешанного раствора солей. Он является слабым основанием и при его гидролитическом разложении в кислой среде выделяются ионы NH_4^+ , повышающие pH раствора и ускоряющие образование гидрогеля. **5**, как и **6**, создает в системе пространственный барьер, мешающий непосредственному контакту между частицами. Так как **5** при своей малой объемной концентрации в растворе не вызывает его пересыщения и разбавления, объем раствора, из которого происходит гелеобразование, остается постоянным.

Метод “химического диспергирования” ксерогелей основан на их свойствах. Сущность этого метода подробно изложена в работе [11].

Термическая стабильность аморфных прекурсоров в пределах температур 300-850°C объясняется их морфологическим, химическим и дисперсным составами, в частности, теорией пересыщения Рогинского [15].

Согласно представлениям многих исследователей [8,16,17], взаимодействие между солями с образованием фрагментов твердых растворов с единой кристаллической решеткой происходит уже на стадии осаждения, благодаря чему диффузионные препятствия при термическом синтезе АМпШ сведены к минимуму, а температура синтеза МК значительно снизилась. Добавление к аморфным ксерогелям тонкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволило дополнительно снизить температуру образования МК, т. е. уменьшилась потребность в энергии, необходимой для образования центров его кристаллизации. **7** способствует снижению температуры и повышению скорости перехода низкотемпературных форм Al_2O_3 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом происходит ряд химических процессов, возможные механизмы которых обсуждены в работе [18].

Поскольку ионный радиус Al^{3+} значительно меньше ионного радиуса Mn^{2+} , при внедрении Mn^{2+} в кристаллическую решетку Al_2O_3 параметр ее увеличивается и она искажается в области возникновения вакансий. При этом образуется тонкая кристаллическая структура АМпШ, прочность и износостойкость которой повышаются [19,20].

При механической активации МК в его частицах в местах разрыва связей происходит локальный внутренний нагрев и развивается давление, что приводит к возбуждению молекул и повышению активности поверхностных слоев путем накопления структурных дефектов. **6** смачивает мономолекулярным слоем всю поверхность измельченных и активированных частиц МК и диффундирует по структурным дефектам, способствуя диспергированию частиц под действием капиллярных сил и предотвращению их агрегирования. Такой механосорбционный эффект облегчения диспергируемости [21] также содействует переводу МК в неравновесное состояние, характеризующееся повышенной реакционной способностью и улучшенными пластическими свойствами. **2** в условиях механической активации разлагается [22] с образованием высокодисперсного реакционноспособного оксида алюминия, который внедряется в разупорядоченные слои МК, препятствуя понижению его активности, дефектности и дисперсности.

Таким образом, разработанные способы обеспечили получение субмикроструктурного активного реакционноспособного модифицированного корунда, применение которого будет способствовать интенсификации процесса спекания керамики, понижению температуры ее образования, повышению ее прочности и износостойкости. Такая керамика успешно может быть применена в производстве мелющих шаров и футеровок мельниц.

**ՄԱՇԱԿԱՅՈՒՆ ԿՈՐՈՒՆԱՅԻՆ ԽԵՑԵՂԵՆԻ ԵԼԱՅԻՆ
ԲԱՂԱԴՐԱՄԱՍԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ**

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Ռ. ՀԱԴԻՄՈՍՅԱՆ, Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ և Լ. Ա. ՉԻԼԻՆԳԱՐՅԱՆ

Մշակված են զոլ-ժել մեթոդներով ստացված ամորֆ երկաթի ալյումինի-մանգանի հիդրօքսիդներից ակտիվության, խտության, մաշակայության, հոսունության և եռակալման հատկության բարձր ցուցանիշներով ենթամանրաբյուրեղային բարեփոխված կորունդի (հեռանկարային կորունդային խեցեղենի մանրացնող գնդերի և աղացների ներպատման արտադրության համար) ստացման եղանակներ: Ամորֆ պրեկուրսորների ցածրջերմաստիճանային ջերմային քայքայումը և բարեփոխված կորունդի կարճատև մեխանիկական ակտիվացումը իրականացվում են այնպիսի նյութերի ներկայությամբ, որոնք հաղորդում են կորունդին անհրաժեշտ հատկություններ:

**SYNTHESIS OF INITIAL COMPONENTS FOR WEARPROOF
CORUNDUM CERAMICS**

**A. A. KHANAMIROVA, H. R. HADIMOSYAN,
L. P. APRESYAN and L. A. CHILINGARYAN**

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 23 12 75 E – mail: ionx@armline.am

Methods for obtaining submicrocrystalline (crystals of 50-80 nm size) modified corundum not aggregated, with enhanced reactivity, high indices of density, resistant to wear, with rheological and caking properties have been developed. Corundum is synthesized from amorphous precursors that makes it perspective in production of ultradisperse compact corundum ceramics for grinding balls and mills linings.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кузниченко А.Н., Богодист И.М., Комова Р.В., Менинник Е.К. // Стекло и керамика, 1983, №8, с.22
- [2] Кузьменко Т.Г., Качанова И.В., Панищенко А.И. //Стекло и керамика, 1986, №2, с.23
- [3] Ершова Л.А., Протопова Т.К., Соловьева Л.А. // Стекло и керамика, 1988, №7, с.24
- [4] Бабыкин И.В., Лукин Е.С., Макаров Н.А. // Стекло и керамика, 2003, №8, с.11
- [5] Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика, 1996, №1, с.2
- [6] Макаров Н.А. // Огнеупоры и техническая керамика, 2006, №1, с.34
- [7] Павлушкин Н.М. Спеченный корунд. М., Стройиздат, 1967, 208 с.
- [8] Андрианов Н.Т. // Стекло и керамика, 2003, №10, с.17
- [9] Rare Metal Mater. and Eng., 2005, v.34, №2, p. 194
- [10] Bozadgiev L. // Interceramic, 2006, v.55, №3, p. 158
- [11] Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Полежаев Ю.М., Пермикина Н.М., Плинер С.Ю. // В кн.: Научные основы материаловедения. М., Наука, 1981, с.27
- [12] Лепинь Л.В., Вайваде А.Я. // ЖФХ [J. Phys. Chem. USSR (Engl. Transl.)], 1953, т.27, №2, с.217

- [13] *Захаров В.И., Матвеева В.А.* // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 1996, т.69, №4, с.556
- [14] *Ребиндер П.А.* Поверхностно-активные вещества. М., Знание, 1961, 46 с.
- [15] *Рогинский С.З.* Электронные явления в гетерогенном катализе. М., Наука, 1975, 269 с.
- [16] *Дзисько В.А., Карнауков А.П., Тарасова Д.В.* Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск, Наука, 1978, 384 с.
- [17] *Бобкова Н.М., Радион Е.В., Поповская Н.Ф.* //Огнеупоры и техническая керамика, 2004, №7, с.29
- [18] *Ханамирова А.А.* Глинозем и пути уменьшения содержания в нем примесей. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1983, 243 с.
- [19] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [20] *Лукин Е.С.* // Огнеупоры и техническая керамика, 1996, №7, с.2
- [21] *Ходаков Г.С.* // Коллоидный журнал [Russ. Colloid. J. (Engl. Transl.)], 1998, т.60, №5, с.684
- [22] *Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П., Чилингарян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т.59, №2, с.31.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 666.112

**ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ И СВОЙСТВА
СТЕКОЛ ПО РАЗРЕЗУ Te_2MoO_7 - ZnMoO_4
СИСТЕМЫ ZnO - MoO_3 - TeO_2**

М. Р. ОГАНЕСЯН^а, Р. М. ОГАНЕСЯН^а и Н. Б. КНЯЗЯН^б

^а Научно-исследовательское и производственное предприятие материаловедения
Армения, 0025, Ереван, ул.Чаренца, 17
Факс: (374-10)551801, E-mail: hovhannisyan@netsys.am

^б Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул.Аргутяна Ипер., 10
Факс: (374-10)231275, E-mail: ionx@armline.am

Поступило 2 IV 2009

Исследованы дериватографические, рентгенометрические и дилатометрические характеристики стекол и закристаллизованных стекол по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 системы ZnO - MoO_3 - TeO_2 . Построена диаграмма ликвидуса по данному разрезу и определены поля кристаллизации Te_2MoO_7 , ZnTeMoO_6 и ZnMoO_4 . Выявлены две эвтектические точки, содержащие 5 и 67 мол.% ZnMoO_4 с т.пл. 495 и 610°C, соответственно. ZnTeMoO_6 занимает доминирующее положение в данной системе и вместе с Te_2MoO_7 способствует стеклообразованию, которое прекращается при переходе в поле кристаллизации ZnMoO_4 . Выявлены аномальные изменения температуры стеклования (T_g) и ТКЛР стекол. При увеличении содержания ZnMoO_4 происходит увеличение T_g на 15 °C и неадекватное уменьшение ТКЛР на $48 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.

Рис.2, библиограф. ссылок 13.

Многокомпонентные системы на основе двуокиси теллура представляют интерес для разработки новых стеклообразных функциональных материалов, используемых в оптике, оптоэлектронике и электронной технике[1].

На диаграмме состояния системы MoO_3 - TeO_2 имеется конгруэнтно плавящееся при 551°C соединение Te_2MoO_7 и две низкотемпературные эвтектики, содержащие 32,5 и 44,5 мол.% MoO_3 с температурами плавления 543 и 526°C, соответственно[2]. В системе выявлена широкая область стеклообразования от 20 до 60 мол.% MoO_3 по[3] и от 18 до 40 мол.% MoO_3 по [4], включающая двойное соединение Te_2MoO_7 . Авторы[5] синтезировали бинарные стекла, содержащие

10-40 мол.% MoO_3 , имеющие низкие температуры стеклования (T_g) 300-315°C и высокие коэффициенты линейного термического расширения (ТКЛР) $(170-177) \cdot 10^{-7}, \text{K}^{-1}$.

В системе ZnO-MoO_3 [6] имеется два соединения: конгруэнтно плавящийся при 1015°C ZnMoO_4 и инконгруэнтно плавящийся при 1050°C $\text{Zn}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Выявлены также две эвтектики, содержащие 48,5 и 78 мол.% MoO_3 с температурами плавления 985 и 710°C, соответственно. Сведения о стеклообразовании в данной бинарной системе в литературе не обнаружены.

Тройная система $\text{ZnO-MoO}_3\text{-TeO}_2$ ранее не исследована. Имеются сведения о существовании двух стехиометрических цинктеллурамибидатов ZnTeMoO_6 и $\text{Zn}_4\text{TeMo}_3\text{O}_{16}$ [7,8]. Согласно [7], ZnTeMoO_6 плавится конгруэнтно при 660°C, а по данным [8], ZnTeMoO_6 и $\text{Zn}_4\text{TeMo}_3\text{O}_{16}$ плавятся инконгруэнтно при 646°C.

Целью настоящей работы являлось исследование изменения температуры ликвидуса (T_l), состава кристаллических фаз по разрезу $\text{Te}_2\text{MoO}_7\text{-ZnMoO}_4$ системы $\text{ZnO-MoO}_3\text{-TeO}_2$, исследование стеклообразующей способности составов и свойств стекол.

Методика эксперимента

Шихты в количествах 40-50 г, приготовленные из реактивов TeO_2 , MoO_3 и ZnO квалификации "х.ч.", варились в тиглях из кварцевого стекла при температурах от 800 до 1200°C в электрической печи с выдержкой расплава от 15 до 30 мин.

Стеклообразование определялось визуально отливкой расплава на холодную металлическую плиту или его грануляцией в воду. Образцы стекол, полученные в виде штабиков и дисков, отжигались в муфеле при температурах стеклования в интервале 300-320°C. Измерения ДТА порошков стекол проводились на дериватографе марки "Q-1000" со скоростью 10 К/мин. Измерения ТКЛР образцов проводились на вертикальном кварцевом dilatометре "ДКВ-5А", отградуированном эталоном сапфира. Величина ТКЛР рассчитывалась в интервале 20-200°C в связи с низкими величинами T_g стекол.

Образцы в виде таблеток и штабиков, спрессованных из стеклопорошка, кристаллизовались в течение 6-24 ч при температурах максимумов экзоэффектов, проявленных на кривых ДТА. Часть образцов была получена твердофазовым синтезом при температуре (0,8-0,9) $T_{пл}$ состава в течение 24-48 ч с промежуточным перетиранием продукта. Рентгеновские исследования закристаллизованных образцов проводились на дифрактометре "ДРОН-3". Для идентификации кристаллических фаз была использована современная база данных ICDD PDF-2 2008 г. [9].

Результаты и их обсуждение

Введение ZnMoO_4 до 5 мол.% по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 понижает T_l системы на 56°C , образуя первую низкотемпературную эвтектику при $495\pm 5^\circ\text{C}$. При дальнейшем увеличении содержания ZnMoO_4 до 56 мол.% на кривой T_l образуется максимум (650°C). Вторая эвтектика с температурой плавления $610\pm 5^\circ\text{C}$ наблюдается на кривой ликвидуса при 67.0 мол.% ZnMoO_4 . Дальнейшее увеличение ZnMoO_4 приводит к резкому увеличению температуры ликвидуса системы (рис. 1).

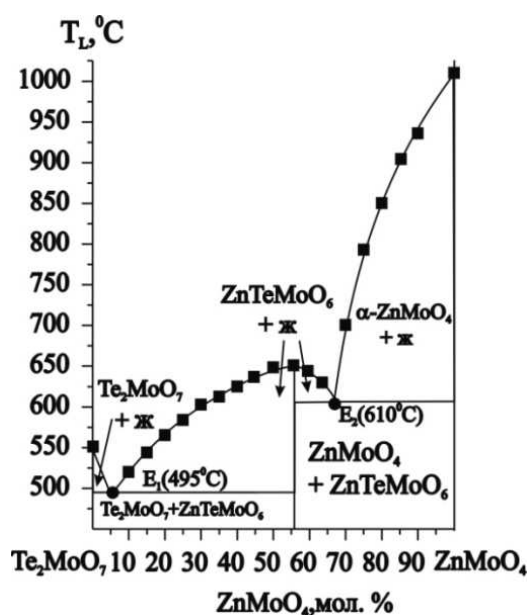


Рис. 1. Изменение температуры ликвидуса и состава кристаллических фаз по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 системы ZnO - MoO_3 - TeO_2

Область стеклообразования в изучаемом разрезе Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 изменяется от исходного состава Te_2MoO_7 (0%) до 65 мол.% ZnMoO_4 . По данным РФА, основным продуктом кристаллизации стекол в доэвтектической области составов (0-5 мол. % ZnMoO_4) является Te_2MoO_7 : d(E)/I (3.78/100, 3.32/80, 2.91/50)[9, PDF карта 030-1339]. В составах, содержащих от 5 до 67 мол.% ZnMoO_4 , основным продуктом кристаллизации стекол является ZnTeMoO_6 : d(E)/I (2.81/100, 3.64/40, 4.46/25)[9, PDF карта 032-1480]. Максимум на кривой ликвидуса имеет состав (мол.%): 29,35 TeO_2 ; 42,65 MoO_3 ; 28 ZnO и по составу смещен от стехиометрического состава ZnTeMoO_6 (33,3 TeO_2 ; 33,3 MoO_3 ; 33,3 ZnO), который имеет, по нашим данным, температуру ликвидуса 680°C . Исследуемый разрез проходит через поле кристаллизации соединения ZnTeMoO_6 , которое занимает доминирующее положение в данной системе (рис. 1). В послеэвтектической области (более 67 мол.% ZnMoO_4) основной фазой в продуктах кристаллизации является α - ZnMoO_4 : d(E)/I (3.34/100, 3.67/89, 3.40/61)[9, PDF карта 072-1486].

Исследование дилатометрических характеристик синтезированных стекол выявило интересные, на наш взгляд, закономерности. Введение ZnMoO_4 незначительно влияет на T_g стекол (рис. 2, кр. 1), увеличивая ее от 315 (исходный Te_2MoO_7) до 330°C (стекло, содержащее 65 мол.% ZnMoO_4). Во всем концентрационном интервале введение ZnMoO_4 монотонно снижает ТКЛР стекол от $150 \cdot 10^{-7}$ (исходный Te_2MoO_7) до величины $102 \cdot 10^{-7}$, K^{-1} (65 мол.% ZnMoO_4) (рис. 2, кр. 2).

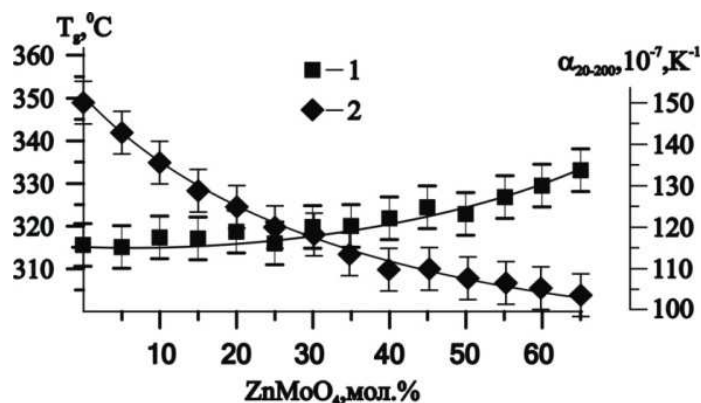


Рис. 2. Изменение T_g , °C (1) и ТКЛР в интервале 20–200°C (2) стекол по разрезу Te_2MoO_7 – ZnMoO_4 системы ZnO – MoO_3 – TeO_2 .

Выявленные закономерности изменения T_g и ТКЛР стекол могут быть объяснены структурными особенностями исследуемых стекол. Структура стекол системы MoO_3 – TeO_2 , содержащих менее 40 мол.% MoO_3 , формируется тригональными бипирамидами TeO_4 и группами $[\text{Mo}_2\text{O}_8]$, образованными парой полиэдров MoO_5 [10]. Согласно [5], структура стекол системы MoO_3 – TeO_2 , содержащих 30–40 мол.% MoO_3 , идентична структуре кристаллического Te_2MoO_7 . Основными структурными группами этих стекол являются тригональные бипирамиды TeO_4 и октаэдры MoO_6 . Наличие неподеленной электронной пары у теллура приводит к асимметричному расположению кислородных атомов и возникновению запрещенных направлений для образования трехмерной сетки. В структуре стекол сосуществуют оксителлуритные, оксителлуритномолибдатные и молибдатные структурные единицы и реализуются связи Te – O – Te , Mo – O – Te и Mo – O – Mo . Следовательно, образование частично цепочечных структур и набор указанных низкоэнергетических связей обеспечивают низкие значения T_g и высокий ТКЛР стекол. Стекла в системе ZnO – TeO_2 , содержащие 25–30 мол.% ZnO , также имеют низкие T_g =300–320°C и высокий ТКЛР $\sim 170 \cdot 10^{-7}$, K^{-1} [11,12], что также является следствием образования низкоэнергетических связей Te – O – Te , Zn – O – Te в структуре этих стекол, аналогично системе MoO_3 – TeO_2 .

Структура кристаллического ZnMoO_4 состоит из искаженных ZnO_6 -октаэдров, ZnO_5 -пирамид и изолированных MoO_4 -тетраэдров [13], которые не склонны к стеклообразованию.

Информация о структуре цинктеллурамибидатов отсутствует. Однако, основываясь на дилатометрических данных, можно предположить, что в структуре стекол, наряду с группировками, характерными для бинарных теллури(цинк)молибдатов, формируется новый тип структурных единиц, обеспечивающий неадекватное снижение ТКЛР стекол.

В заключение следует отметить, что нами впервые построена фазовая диаграмма по разрезу Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 тройной системы ZnO - MoO_3 - TeO_2 , выявлены поля кристаллизации Te_2MoO_7 , ZnTeMoO_6 и две эвтектические точки состава 5 и 67 мол.% ZnMoO_4 с температурами плавления 495 и 610°C.

Впервые выявлена стеклообразующая способность ZnTeMoO_6 , который занимает доминирующее положение и вместе с Te_2MoO_7 обеспечивает широкую область стеклообразования, прекращающегося при переходе в поле кристаллизации ZnMoO_4 .

Основываясь на дилатометрических данных стекол, предположено формирование нового типа структурных единиц, обеспечивающего неадекватно низкое снижение ТКЛР стекол практически при неизменном значении T_g .

ZnO - MoO_3 - TeO_2 ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 ԿՏՐՎԱԾՔԻ ԼԻՔՎԻԴՈՒՄԻ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԸ, ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ ՖԱԶԱՆԵՐԸ ԵՎ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ

Հետազոտված է ZnO - MoO_3 - TeO_2 համակարգի Te_2MoO_7 - ZnMoO_4 կտրվածքի ապակիների եւ բյուրեղացված ապակիների դիֆերենցիալ թերմի, ռենտգենաֆազային անալիզի, ինչպես նաեւ դիլատոմետրիկ(ԳԸՋԳ) բնութագրերը: Կառուցվել է նշված կտրվածքի լիքվիդուսի կորը, բացահայտվել են Te_2MoO_7 , ZnTeMoO_6 եւ α - ZnMoO_4 միացությունների նախնական բյուրեղացման դաշտերը: Բացահայտվել են երկու էվտեկտիկ բաղադրությունների՝ 5 մոլ % ZnMoO_4 (T_b 495 °C) եւ 67 մոլ % ZnMoO_4 (T_b 610 °C) առաջացումը: Պարզված է ZnTeMoO_6 միացության յուրահատուկ դիրքը եւ Te_2MoO_7 միացության հետ ապակեզոյացման ունակությունը: Ապակեզոյացումը ընդհատվում է սառեցվող հալույթում բյուրեղական α - ZnMoO_4 առաջանալու պատճառով: Բացահայտվել է նշված կտրվածքի ապակիների ապակեացման ջերմաստիճանի եւ գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի (ԳԸՋԳ) անոմալ փոփոխությունը: ZnMoO_4 միացության կոնցենտրացիայի ավելացմանը զուգընթաց դիտվում է ապակիների ապակեացման ջերմաստիճանի աճ՝ 15°C-ով եւ ԳԸՋԳ-ի նվազում՝ $48 \cdot 10^{-7}$, K⁻¹ միավորով:

**LIQUIDUS TEMPERATURE, CRYSTALLINE PHASES AND GLASS PROPERTIES OF THE
Te₂MoO₇ - ZnMoO₄ SECTION
OF THE ZnO-MoO₃-TeO₂ SYSTEM**

M. R. HOVHANNISYAN^a, R. M. HOVHANNISYAN^a and N.B.KNYAZYAN^b

^aScientific Production Enterprise of Material Science

17 Charents st., 0025, Yerevan, Armenia

Fax: (374 – 10)551801, E – mail: hovhannisyan@netsys.am

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

Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia

Fax: (374 – 10)231275, E – mail: ionx@armline.am

DTA, X-ray and dilatographical features of glasses and crystallized glasses in Te₂MoO₇-ZnMoO₄ section of the ZnO-MoO₃-TeO₂ system have been studied. The melting diagrams of the studied section have been constructed and fields of the Te₂MoO₇, ZnMoO₄ of ZnTeMoO₆ crystallization have been revealed. Two eutectic points at 5.0 & 67.0 mol% ZnMoO₄ with melting points 495 and 610°C have been determined. The ZnTeMoO₆ occupied dominant position in the studied system and together with Te₂MoO₇ promoted to glass formation in contrast to ZnMoO₄ field of crystallization where glass formation stopped. Abnormal changes of TEC and Tg of studied glasses have been revealed: increase of Tg by 15°C resulted in inadequate decrease of TEC (20-200°C) by 48·10⁻⁷, K⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Inoue S, Todoroki S, Konishi T, Chu S-Z, Wada K, Kikkoin T, Yasumori.* // Proceedings of the XX ICG in Kyoto, Sep. 27th-Oct 1st, 2004, PDF file №O-016-018.
- [2] *Petrini G, Bart J.C.J., Pericinato P., Giordano N.* // In Therm. Anal. Proc. 4th Int.Conf., Budapest, Hungary, July 8-13, 1974, v.1, p.387.
- [3] *Тищенко Н.И., Сафонов В.В.* // ЖНХ, 1983, v. 28, № 5, с. 1288.
- [4] *Dimitriev Y., Bart J.C.J., Ivanova I., Dimitrov V.* // Z.Anorg.Allgem.Chem., 1988, v. 562, p.175.
- [5] *Sekiya T., Mochida N., Ogawa S.* // J.Non Cryst. Solids, 1995, v.185, p.135.
- [6] *Янушкевич Т.М., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В.* // ЖНХ, 1978, v. 23, №9, с. 2485.
- [7] *Forzatti P., Tittarerelly P.* // J.Solid State Chem., 1980, v.33, p.421.
- [8] *Slozhnsky J., Sliwa B.* // Z. Anorg. Allg. Chem., 1978, v.438, p.295.
- [9] International Center for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 release 2008, Version 2.0804, Pennsylvania, USA.
- [10] *Dimitriev Y., Dimitrov V., Arnaudov M.* // J. Mater. Sci., 1983, v. 18, p.1353.
- [11] *Reichelt W., Weber T., Sohnel T., Dabritz S.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, v.626, p.2020.
- [12] *Burger H., Kneipp K., Hobert H., Vogel W., Kozhukharov V., Neov S.* // J.Non-Cryst. Solids, 1992, v. 151, №1-2, p. 134.
- [13] *Nukui A., Taniguchi T., Miyata M.* // J.Non-Cryst. Solids, 2001, v. 293-295, p. 255.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 513.7+546.49

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РТУТИ(II)
С АЛЛИЛ- И ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАМИ
И ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В РТУТЬСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЕ**

Г. Г. ДАРБИНЯН, Ш. С. ЗАКАРЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. Алека Манукяна, 1
Факс: (37410) 570663; E-mail: gold@ysu.am

Поступило 24 VI 2008

Методом амперометрического титрования изучено взаимодействие ртути-иона с аллил- и фенилтиомочевинами. Определение ртути-иона осуществимо при кислотности 0,1-4,0 М по азотной и серной кислотам. Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале концентраций ртути (II) $4,0 \cdot 10^{-5} - 1,6 \cdot 10^{-3}$ М (0,008-0,32 мг/мл) при использовании аллилтиомочевины и $4,0 \cdot 10^{-5} - 4,0 \cdot 10^{-3}$ М (0,008-0,8 мг/мл) при титровании с помощью фенилтиомочевины. Молярное отношение реагирующих компонентов в обоих случаях $\text{Hg}^{2+} : \text{R} = 1 : 1$. Метод амперометрического титрования ртути-иона с использованием фенилтиомочевины применен для определения ртути в ртутьсодержащей руде.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

В аналитической химии ртути значительное место занимают электрохимические методы – кулонометрия, вольт-амперометрия и амперометрическое титрование. При определении ртути в почвах кулонометрическим методом ртуть электрохимически осаждают на пористом электроде с золотым покрытием, а затем осадок гальваностатически растворяют. Предел обнаружения 0,5 мкг/л [1].

Определение ртути в высокотемпературных сверхпроводниковых сплавах проводят методом потенциостатической кулонометрии. Погрешность определения не превышает 0,2% [2].

Метод вольт-амперометрии с использованием графитсодержащих сенсоров использован для определения тяжелых металлов, в том числе и ртути. Время накопления 6-7 мин. Прямая пропорциональная зависимость наблюдается в интервале концентраций ртути(II) $5,0 \cdot 10^{-8}$ – $1,0 \cdot 10^{-6}$ м/дм³ [3]. Для определения ртути в почвах применён тонкопленочный графитсодержащий электрод. Определяемая концентрация $2,0 \cdot 10^{-6}$ – $4,0 \cdot 10^{-5}$ % [4].

Метод инверсионной вольт-амперометрии использован для определения ртути в воздухе. Предложен состав раствора, позволяющий проводить экстракцию ртути из воздуха с накоплением на золотом электроде. Определяемая концентрация ртути до 100 мкг/м³ [5].

Вышеперечисленные методы, обладая довольно высокой чувствительностью, на наш взгляд, не имеют широкого практического применения из-за сложности техники выполнения.

Для амперометрического определения ртути применены йодид калия и большое число органических, в основном, серусодержащих реагентов. Многие из них малодоступны, что ограничивает их применение [6]. Определенный интерес представляет применение производных тиомочевины – аллил- и фенилтиомочевин (АТМ и ФТМ).

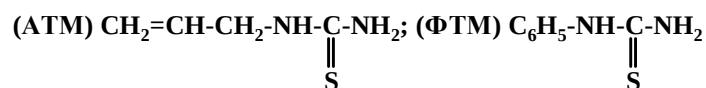
АТМ и ФТМ применены для определения палладия в электролитах палладирования [7]. Что касается взаимодействия АТМ и ФТМ с таким «тиофильным» элементом, каким является ртуть, то литературные данные об этом нам не известны.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ртути-иона с АТМ и ФТМ и разработке амперометрического метода определения ртути(II).

Экспериментальная часть

Рабочий раствор меркуринитрата готовили растворением соли в дистиллированной воде с добавлением азотной кислоты. Концентрацию устанавливали при помощи раствора хлорида натрия, приготовленного из фиксаля. Индикатор – дифенилкарбазид.

Растворы АТМ и ФТМ готовили растворением точной навески препарата соответственно в дистиллированной воде или этиловом спирте.

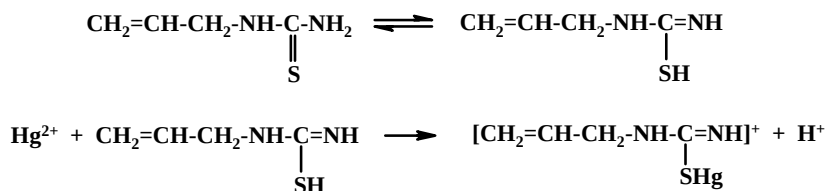


Использовали растворы серной и азотной кислот квалификации «ч.д.а.».

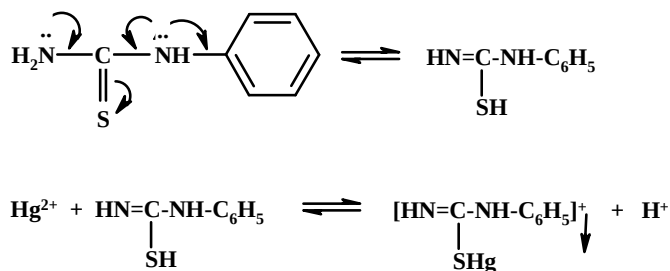
Амперометрическое титрование ртути(II) проводили на собранной амперометрической схеме. Индикаторным электродом служил платиновый микроэлектрод ($l = 4$ мм). Электрод сравнения – ртуть-йодидный ($E = +0,02$ В).

Известно, что ионы Hg^{2+} восстанавливаются на платиновом электроде, начиная с +0,7 В, а АТМ окисляется в интервале +1,0-1,6 В. Следовательно, амперометрическое титрование возможно как по току восстановления ртути-иона, так и по току окисления АТМ. В дальнейшем выяснилось, что данные, полученные при использовании тока анодного окисления АТМ, плохо воспроизводимы и не могут быть использованы. Известно, что как сера, так и аллильная группа, входящая в состав аллилтиомочевины, могут окисляться на платиновом

Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале концентраций ртути(II) $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$ М (0,008–0,32 мг/мл). Во всех случаях мольное отношение реагирующих компонентов $\text{Hg}^{2+}:\text{ATM}=1:1$, что можно представить следующей схемой:



Азот и сера, входящие в состав молекул использованных производных тиомочевины, являются потенциальными донорами. По Полингу, значения электроотрицательности азота и серы равны соответственно 3,0 и 2,6. Таким образом, можно сделать вывод о том, что упомянутые лиганды в комплексах ртути(II) должны координироваться преимущественно посредством атома серы, а не азота.



Полученные экспериментально данные позволили разработать метод амперометрического титрования ртути-ионов с помощью АТМ и ФТМ и применить его для определения ртути в ртутьсодержащей руде РУС-2 (Россия) (табл.).

Состав ртутисодержащей стандартной руды

Образец	Содержание элементов, %								
	As	Ag	Au	Sb	Se	Te	Tl	Hg	Zn
РУС-2	0.35	0.033	0.0006	0.044	0.0048	0.0031	6.3·10 ⁻⁴	0.043	2.2·10 ⁻⁴

Ход анализа. Навеску 10,0 г руды переносят в термостойкую колбу объемом 250 мл. Добавляют 35 мл концентрированной H_2SO_4 , через некоторое время – 4,0 г KNO_3 , и нагревают до полного растворения руды. После охлаждения добавляют 100 мл воды и нагревают до полного растворения основных солей. Раствор нейтрализуют аммиаком до появления слабого запаха (рН 6-7). Фильтруют и переносят в мерную колбу на 100 мл. Аликвотную часть полученного раствора титруют при помощи $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора ФТМ при потенциале +0,2 В в оптимальных по кислотности растворах H_2SO_4 .

При содержании ртути в стандартной руде 0,043% определено ($0,040 \pm 0,004\%$). Относительная ошибка определения находится в допустимых пределах и составляет 6,97%.

ԱՐԻԼ-ԵՎ ՖԵՆԻԼԹԻՈՄԻՋԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԵՏ ՄՆԴԻԿ(II)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄՆԴԻԿ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՆՔՈՒՄ

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Շ. Ս. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ուսումնասիրվել է մերկուրի-իոնի փոխազդեցությունը ալիլ- և ֆենիլթիոմիզանյութերի հետ: Մերկուրի-իոնի որոշումը հնարավոր է իրականացնել ըստ ազոտական և ծծմբական թթուների 0,1-4,0 Մ թթվության տիրույթում:

Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելը դիտվում է սնդիկ(II)-ի կոնցենտրացիաների $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$ Մ ($0,008$ – $0,32$ մգ/մլ) տիրույթում՝ ալիլթիոմիզանյութի օգտագործման դեպքում և $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$ Մ ($0,008$ – $0,8$ մգ/մլ)՝ ֆենիլթիոմիզանյութով տիտրման դեպքում: Փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերակցությունը երկու դեպքերում էլ կազմում է $Hg^{2+}:R = 1:1$: Ֆենիլթիոմիզանյութի օգտագործմամբ մերկուրի-իոնի ամպերաչափական տիտրման եղանակը կիրառվել է սնդիկ պարունակող հանքում նրա որոշման համար:

THE INTERACTION OF MERCURY(II) WITH ALLYL- AND PHENYLTHIOUREA AND ITS DETERMINATION IN MERCURY-CONTAINING ORE

H. H. DARBINYAN, Sh. S. ZAQARYAN,
G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University
1, Alek Manukian str., Yerevan, 0025, Armenia
Fax: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

The interaction of mercury-ion with allyl- and phenylthiourea has been studied by means of amperometric titration method. The determination of mercury-ion is possible to realize within the acidity range 0,1-4,0 *M* by nitric and sulfuric acids.

The conformity with the amperometry basic law adhered within the $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,6 \cdot 10^{-3}$ *M* (0,008–0,32 *mg/mL*) mercury(II) concentration when using allylthiourea as reagent and correspondingly $4,0 \cdot 10^{-5}$ – $4,0 \cdot 10^{-3}$ *M* (0,008–0,8 *mg/mL*) in case of titration by phenylthiourea.

The molar ratio of the acting components in both cases is $\text{Hg}^{2+}:\text{R} = 1:1$. The method of potentiometric titration using phenylthiourea has been applied for determination of mercury in ore.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kozakova E., Bodor R., Jursa I. // Chem. Pap., 2000, v. 54, №3, p.144. РЖХ 01.16.-19Г.202.
- [2] Денисова А.Е., Кабанова О.А. // Зав. лаб., 2000, т. 66, №11, с. 15. РЖХ 01.24.-19Г.151.
- [3] Курбатов Д.И., Булдакова Л. Ю.Пичугина // Зав. лаб., 2004, т. 70, №2, с. 8.
- [4] Стожко Н.Ю., Колядина Л.И., Шалыгина Ж.В., Комышов В.М., Брайнина Х.З. // Зав. лаб., 2003, т. 69, №7, с. 10. РЖХ 04.04.-19Г.224.
- [5] Аверяскина Е.О., Ермаков С.С., Москвин Л.Н. // Тезисы докладов Пятой Всероссийской научной конференции по анализу объектов окружающей среды “Экоаналитика”, Санкт-Петербург, 2003, с. 155. РЖХ 04.06-19Г.226.
- [6] Сонгина О.А., Захаров В.А. // Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с. 239
- [7] Мкртчян А.Р. Автореф. дисс. "Определение микроколичеств палладия(II) серосодержащими реагентами" канд. хим. наук. Ереван, 2007, 20 с.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի բնական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 543.422.3 + 546.562 + 547.435.4

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ(II) С МОНО-, ДИ-
И ТРИЭТАНОЛАМИНАМИ**

С. В. ВАРТАНЯН, А. М. БЕЙБУТЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А.Манукяна, 1
Факс: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

Поступило 20 X 2008

Спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие меди(II) с моно-, ди- и триэтанолaminaми. Выяснено, что все три соединения взаимодействуют с медью в щелочной среде, образуя окрашенные комплексы. Установлены оптимальные условия взаимодействия, определен интервал концентраций меди(II), подчиняющиеся основному закону фотометрии, изучено влияние ионов некоторых сопутствующих элементов на определение меди(II) с использованием триэтанолamina. Определены состав и заряд образующегося комплексного соединения меди(II) с триэтанолamiном $[Cu(R_3)_4]^{+2}$. Поскольку соединение меди(II) с триэтанолamiном характеризуется наибольшим значением молярного коэффициента светопоглощения, данный реагент предложен для определения меди в объектах со сравнительно высоким содержанием меди. Методика спектрофотометрического определения меди(II) с использованием триэтанолamina проста, экспрессна, не требует использования сложной дорогостоящей аппаратуры, характеризуется достаточной правильностью и воспроизводимостью результатов.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 12.

В литературе описан ряд органических соединений различных классов, которые используются в качестве реагентов для фотометрического определения меди(II) [1-11]. Некоторые из них характеризуются высокой чувствительностью, однако их синтез сложен, что делает их применение проблематичным [10-11], другие малоизбирательны [1-5] или взаимодействуют при некотором конкретном значении или в узком интервале значений pH, создание и поддержание которых затруднено [2, 8, 9].

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия меди(II) с моно- (R_1), ди- (R_2) и триэтанолaminaми (R_3). Эти соединения являются легкодоступными, недорогими и не изучены в качестве реагентов для определения меди(II).

Экспериментальная часть

Химические реагенты и растворы, использованная аппаратура.

Раствор меди(II) готовили растворением точной навески перекристаллизованного пентагидрата сульфата меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Растворы реагентов готовили растворением точных навесок свежеперегнанных реагентов в дистиллированной воде. Оптическую плотность (ОП) измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, pH растворов определяли при помощи pH-метра-милливольтметра “pH-121”.

Качественными опытами было установлено, что при добавлении к раствору меди(II) растворов R₁, R₂ и R₃ появляется соответственно фиолетовое, сине-фиолетовое и синее окрашивание. После чего были сняты спектры светопоглощения растворов меди(II), реагентов и образующихся соединений. Поскольку реагенты в видимой области не поглощают, а светопоглощение разбавленных растворов меди(II) незначительно, на рис. 1 представлены только спектры светопоглощения образующихся соединений.

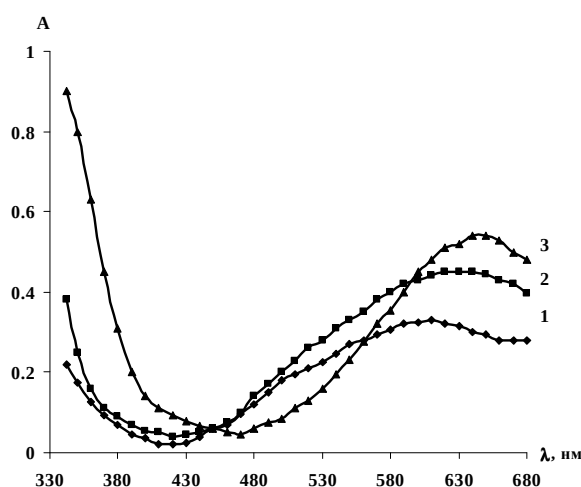


Рис. 1. Спектры светопоглощения образующихся соединений меди(II) с: а – реагентом R₁; б – реагентом R₂; в – реагентом R₃.

Как видно из приведенного рисунка, максимумы светопоглощения наблюдаются при 600, 630 и 650 *нм*, соответственно. Поскольку реагенты в указанной области не поглощают, в качестве раствора сравнения («холостого раствора») может быть использована дистиллированная вода.

Для установления оптимальных условий взаимодействия были изучены основные факторы, влияющие на протекание подобных реакций. Оптимальные концентрации реагентов, обеспечивающие максимальные и постоянные значения ОП образующихся соединений, соответствуют двукратному избытку по сравнению с концентрацией меди(II) при использовании R₁, четырехкратному избытку – при использовании R₂, и восьмикратному – при использовании R₃. Все три соединения образуются сразу после добавления растворов реагентов

к раствору меди(II). При этом значения ОП достигают максимума и остаются постоянными в течение 24 ч.

Все три реагента являются основаниями, поэтому предполагалось, что взаимодействие будет иметь место в слабощелочной среде. Выяснилось, что для образования соединений меди(II) с R₁ оптимальной является область pH 9.5-10.8; для R₂ – необходимо обеспечить концентрацию 0.2-1.0 моль/л NaOH; для R₃ – pH 6.6-12. Необходимые значения регулировали добавлением разбавленных растворов серной кислоты или гидроксида натрия.

Подчиняемость закону Бера наблюдается соответственно в интервале концентраций меди(II) 39-390 мкг/мл (R₁); 51-510 мкг/мл (R₂) и 13-260 мкг/мл (R₃). Молярные коэффициенты светопоглощения образующихся соединений равны соответственно 400 (R₁), 1000 (R₂) и 1200 (R₃) л·моль⁻¹·см⁻¹.

Молярное соотношение меди(II) и реагента в образующихся соединениях удалось определить только для R₃ методом изомолярных серий [12].

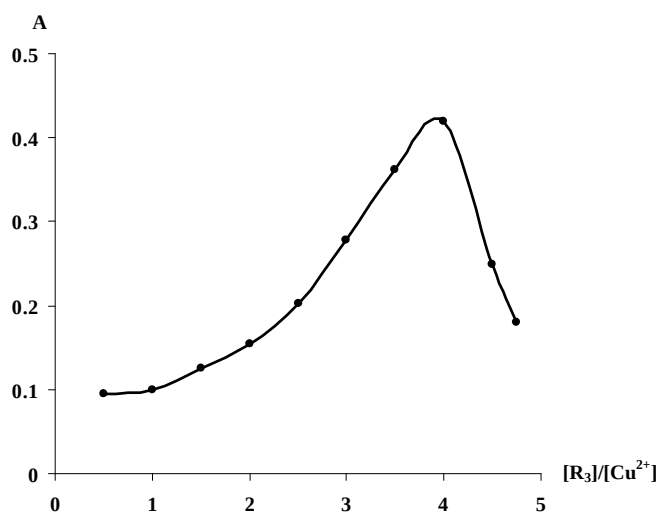
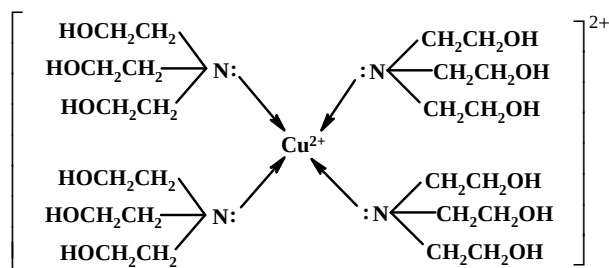


Рис. 2. Определение молярного отношения Cu(II):R₃: $C[Cu(II)] = C[R_3] = 1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $\lambda = 650$ нм; $l = 2$ см; $V_{\text{кочн.}} = 25$ мл.

Четко выраженный максимум значений ОП наблюдается при молярном соотношении $[Cu(II)] : [R_3] = 1 : 4$, на основании чего можно заключить, что образуется комплексное соединение состава Cu(R₃)₄.

Методом электрофореза определен заряд образующегося комплекса. Электрофорез проводили с медными электродами при напряжении $E = 110$ В, в качестве боковой жидкости использовали раствор гидроксида натрия. При помощи капилляра вводили окрашенный раствор образовавшегося комплекса меди(II). Через некоторое время после включения прибора наблюдалось медленное перемещение окрашенного раствора по направлению к аноду, на основании чего можно заключить, что комплексные частицы имеют положительный заряд. Это может иметь место, если комплексообразование идет по донорно-акцепторному механизму, при этом донором является атом азота аминной группы:



При исследовании влияния ионов, сопутствующих меди, выяснилось, что во всех трех случаях мешают Co^{2+} и Fe^{3+} – образуются осадки соответствующих гидроксидов, не исчезающие при добавлении маскирующих агентов. Не мешает десятикратный избыток дихромат-ионов; пятикратный избыток ионов Ni^{2+} не мешает только при использовании Rз; при работе в более щелочной среде (pH (10) не мешают Zn^{2+} и Al^{3+} ; при использовании Rз не мешает также Cd^{2+} (если измерять ОП раствора через 30 мин после центрифугирования осадка гидроксида кадмия).

Поскольку соединение меди(II) с триэтаноламином характеризуется наибольшим значением мольного коэффициента светопоглощения, данный реагент был использован для определения меди в стандартном образце бронзы № 831 с паспортным содержанием меди 65.55%. Найдено (65.55(0.07)%).

Некоторые экспериментальные данные приведены в таблице для сравнения реагентов и соответствующих выводов.

Экспериментальные данные по взаимодействию меди(II) с этаноламинами

Реагент	Формула	λ_{max} соедине- ния, нм	$\varepsilon_{\lambda_{\text{max}}}$	Кислотность. Область pH	Электронная плот- ность на атоме азота	$[\text{Cu}^{2+}]:[\text{R}]$
R ₁	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	600	400	9.5-10.8	-0.033	—
R ₂	$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	630	1000	0.2-1.0 M NaOH	-0.061	—
R ₃	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	650	1200	6.6-12.0	-0.065	1 : 4

Как видно из таблицы, при переходе от моноэтаноламина к триэтаноламину имеют место бато- и гиперхромный эффекты, т. е. углубление цвета и увеличение интенсивности окраски образующихся комплексных соединений.

По данным квантовохимического расчета молекул этаноламинов по методу PM-3 из пакета программ “HyperChem”, электронная плотность на атоме азота (его основность) также увеличивается в указанном ряду, что приводит к образованию более прочного комплекса в случае триэтаноламина.

Методика спектрофотометрического определения меди(II) с использованием триэтаноламина проста, экспрессна, не требует использования сложной дорогостоящей аппаратуры, характеризуется достаточной правильностью и воспроизводимостью результатов.

Таким образом, триэтаноламин может быть рекомендован для использования в качестве реагента для фотометрического определения сравнительно высоких содержаний меди(II).

**ՄՈՆՈ-, ԴԻ- ԵՎ ՏՐԻԷԹԱՆՈԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՊՂԻՆՁ(II)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՍՊԵԿՏՐԱԼՈՒՍԱԶՓԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Հ. Մ. ԲԵՅԲՈՒԹՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Սպեկտրալուսաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է պղինձ(II)-ի փոխազդեցությունը մոնո-, դի- և տրիէթանոլամինների հետ: Պարզվել է, որ դրանք փոխազդում են պղինձ(II)-ի հետ թույլ հիմնային միջավայրում, առաջացնելով գունավոր կոմպլեքսային միացություններ: Հաստատվել են փոխազդեցության օպտիմալ պայմանները, Բերի օրենքին ենթարկվելու պղինձ(II)-ի կոնցենտրացիոն սահմանները, պղնձին ուղեկցող մի շարք տարրերի իոնների ազդեցությունը պղինձ(II)-ի որոշման վրա և այլն:

Պարզվել է, որ նշված ռեագենտներից լուսակլանման մոլային գործակցի առավել բարձր արժեքներով բնութագրվում է տրիէթանոլամինը, որն էլ առաջարկվել է որպես ռեագենտ պղնձի համեմատաբար մեծ պարունակությամբ օբյեկտներում նրա որոշման համար: Մշակված մեթոդիկան աչքի է ընկնում պարզությամբ, արագ է և ապահովում է բավարար ճշտություն և վերարտադրելիություն:

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF COPPER(II) WITH MONO-, DI- AND TRIETHANOLAMINES

S. V. VARDANYAN, H. M. BEYBUTYAN and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University
1 Alek Manoukian St., 0049, Yerevan, Armenia
Fax: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

The interaction of copper(II) with mono-, di- and triethanolamines has been investigated by means of spectrophotometric method. It has been revealed that the three compounds interact with copper(II) in alkaline medium forming colored complexes. The optimal conditions of the interaction have been estimated, the range of copper(II) concentrations subjected to the photometry main law has been determined, the influence of some attendant ions on the copper(II) determination by triethanolamine has been studied. The composition and the charge value of the forming complex compound of copper(II) with triethanolamine – $[\text{Cu}(\text{R}_3)_4]^{+2}$ have been determined. So far as the copper(II)-triethanolamine compound possesses the highest value of adsorption molar coefficient the given reagent has been suggested for copper determination in the objects with comparatively high copper content. The technique of spectrophotometric determination of copper(II) using triethanolamine is simple, does not require complicated expensive instrumentation, is characterized by sufficient accuracy and reproducibility of the results.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Альбиот Л.А., Сердюк Л.С., Заверич М.М. // ЖАХ, 1974, т.38, №3, с.590.
- [2] Lidasy L.M., Plock C.E. // Talanta, 1969, v.16, p.414.
- [3] Narkhede D.A., Reghuvanshi M.S. // Nat. Acad. Sci. Lett., 1989, v.12, №5, p.144. (РЖХим, 13Г160 1990).
- [4] Rodriguez E.A., Barrera A.B. // Ann. Quim. / Real Soc. Esp. Quim., 1990, v.86, №4, p.436. (РЖХим, 5Г211 1991).
- [5] Атанасова Д., Шишкова А.Н. // Зав. лаб., 1991, т.57, №8, с.17.
- [6] Tang Tunlog, Chen Xinha, Zhang Zhiyne // J. Hongkong Union Nature Sci., 1990, Ed.17, №2, p.184. (РЖХим, 8В66 1991).
- [7] Lhou Yan-Mei, Li Li-Qing // Chem. J. Chin. Univ., 1999, v.20, Suppl, p.353. (РЖХим, 19Г149 0009).
- [8] Lhang Jiaoqiang et al. // J. North-West Polytechn. Univ., 2002, v.20, №1, p.151. (РЖХим, 19Г181 0222).
- [9] Singh Ishwar, Yadar Sanjiv // Ind. J. Chem. A, 2000, v.39, №7, p.784. (РЖХим, 19Г119 0113).
- [10] Lin Cai-Ping, Liang Hua-Ding // Chin. J. Spectroscop. Lab., 2000, v.17, №5, p.564. (РЖХим, 19Г167 0107).
- [11] Chen Jing-Hong // Chin. J. Spectroscop. Lab., 2001, v.18, №3, p.339. (РЖХим, 19Г12 0201).
- [12] Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л., Химия, 1986, с.241.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.97: 542.91 + 547.254.6

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНОКИСЛОТ С УКОРОЧЕННЫМ КОНТРОЛЕМ ВРЕМЕНИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОМПЛЕКСОВ Ni^{II} НА ОСНОВЕ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ХИРАЛЬНЫХ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

А. С. САГИЯН^а, А. С. ДАДАЯН^а, С. А. ДАДАЯН^а, Т. О. САРГСЯН^а,
А. В. ГЕОЛЧАНИЯН^а, В. Т. КОЧИКЯН, Г. А. ПАНОСЯН^б,
В. Н. ХРУСТАЛЕВ^в и В. И. МАЛЕЕВ^в

^аНаучно-исследовательский институт биотехнологии
Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14
Факс: (374-10)654183 E-mail: sagysu@netsys.am

^бЦентр исследования строения молекулы НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. Азатутян, 26

^вИнститут элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
Москва, 119991, ул. Вавилова 28

Синтезированы новые эффективные фторсодержащие хиральные вспомогательные реагенты (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(2-фторбензил)-, (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(3-фторбензил)-, и (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(4-фторбензил)пирролидин-2-карбоксамиды и комплексы Ni^{II} их оснований Шиффа с глицином и аланином. Показана возможность высокостереоселективного асимметрического синтеза (*S*)- α -аминокислот с укороченным контролем времени при их использовании.

Рис. 1, табл. 4, библиографических ссылок 24.

Асимметрический синтез энантиомерно чистых оптически активных α -аминокислот с применением различных хиральных вспомогательных реагентов и катализаторов является актуальным направлением современной биоорганической химии, что подтверждается разработкой новых методов синтеза аминокислот с использованием такого подхода и их интенсивным использованием [1-4], а также специализированный выпуск¹ журнала

¹ *Tetrahedron: Asymmetry*, 2008, 19, 24, Pages A707-A762, 2753-2930.

Tetrahedron: Asymmetry, посвященный аминокислотам]. Ранее для синтеза энантиомерно обогащенных аминокислот широко использовались [1, 2а-е] комплексы Ni^{II} оснований Шиффа аминокислот (или дегидроаминокислот) с хиральным вспомогательным реагентом (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-бензилпирролидин-2-карбоксамидом (ВРВ).

На начальных этапах в качестве хиральных реагентов использовались также (*S*)-*N*-(2-формилфенил)-1-бензилпирролидин-2-карбоксамид (ВРВА) и (*S*)-*N*-(2-ацетилфенил)-1-бензилпирролидин-2-карбоксамид (ВРА). В асимметрических реакциях С-алкилирования аминокислотных остатков (или присоединения нуклеофилов к дегидроаминокислотным) в комплексах на их основе обнаружено возрастание стереоселективности в ряду ВРВА → ВРА → ВРВ в среднем от 50 до 90% [5-7]. В ходе дальнейшего развития² были синтезированы хиральные вспомогательные реагенты, представляющие собой модифицированные аналоги ВРВ, содержащие заместители (как электронодонорные, так и электроноакцепторные) в фенильных группах аминокислотного [8,9] и *N*-бензилпролинового [10-14] остатков. В случае комплексов на основе хиральных вспомогательных реагентов, полученных из замещенных 2-аминобензофенонов, стереоселективность оказалась невысокой, что, по-видимому, является следствием появления атропоизомерии [9]. Для повышения стереодифференцирующей способности посредством увеличения внутрикомплексного стерического напряжения структура вспомогательного хирального реагента была модифицирована введением вместо бензильной группы нафтилметильной [15] или 2,4,6-триметилбензильной [16]. Хотя при этом и наблюдалось небольшое возрастание энантиоселективности, практического применения эти реагенты не нашли.

Наиболее перспективным направлением модификации оказалось введение галогенов в ароматическое кольцо бензильного фрагмента. Использование для асимметрического синтеза аминокислот модифицированных реагентов, содержащих атомы хлора в разных положениях ароматического кольца *N*-бензилпролинового остатка, позволило повысить стереоселективность и сократить время реакции синтеза аминокислот [17-18]. Наиболее высокие результаты (время алкилирования <15 мин, *ee* выделенных аминокислот >97%) были получены при использовании хирального реагента, содержащего атом хлора в *орто*-положении бензильной группы у атома азота пролинового фрагмента – (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(2-хлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид (2-СВРВ) [18].

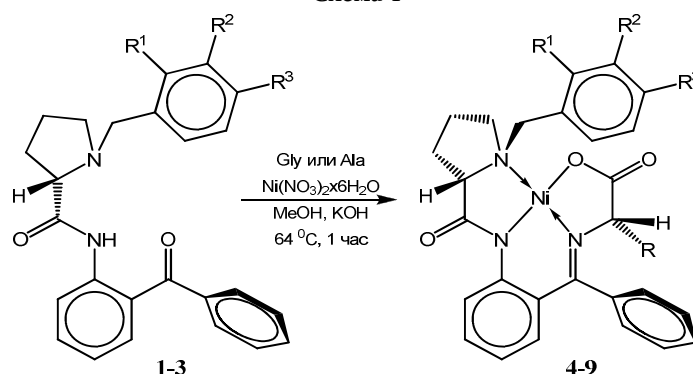
Необходимо отметить, что в последнее время чрезвычайно востребованными становятся изотопно-меченые (короткоживущими изотопами ^{18}F , ^{11}C и ^{16}N) аминокислоты, использующиеся в ПЭТ-диагностике различных заболеваний [1, 2, 19]. При этом особенно характерными параметрами метода получения таких аминокислот становятся высокая стереоселективность и короткое время синтеза.

В свете всего вышесказанного синтез и исследование новых хиральных вспомогательных реагентов для получения (особенно «быстрого») аминокислот в энантиомерно-обогащенной форме остаётся актуальной задачей.

² Работы проводились совместно ИНЭОС РАН и Институтом биотехнологии РА.

В настоящей работе по ранее разработанной методике [18] были получены хиральные вспомогательные реагенты (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(2-фторбензил)пирролидин-2-карбоксамид [(*S*)-2-FBPB] (**1**), (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(3-фторбензил)пирролидин-2-карбоксамид [(*S*)-3-FBPB] (**2**), (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-(4-фторбензил)пирролидин-2-карбоксамид [(*S*)-4-FBPB] (**3**) – аналоги (*S*)-BPB, содержащие атом фтора в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях бензильной группы при азоте пролинового фрагмента (см. схему 1). Они легко образуют комплексы Ni^{II} их оснований Шиффа с глицином и аланином – Ni^{II}-(*S*)-2-FBPB-Gly (**4**), Ni^{II}-(*S*)-2-FBPB-(*S*)-Ala (**5**), Ni^{II}-(*S*)-3-FBPB-Gly (**6**), Ni^{II}-(*S*)-3-FBPB-(*S*)-Ala (**7**), Ni^{II}-(*S*)-4-FBPB-Gly (**8**), Ni^{II}-(*S*)-4-FBPB-(*S*)-Ala (**9**) (схема 1).

Схема 1



R ₁ =F, R ₂ =R ₃ =H; (<i>S</i>)-2-FBPB (1)	Ni ^{II} -(<i>S</i>)-2-FBPB-Gly (R=H) (4)
	Ni ^{II} -(<i>S</i>)-2-FBPB-(<i>S</i>)-Ala (R=Me) (5)
R ₂ =F, R ₁ =R ₃ =H; (<i>S</i>)-3-FBPB (2)	Ni ^{II} -(<i>S</i>)-3-FBPB-Gly (R=H) (6)
	Ni ^{II} -(<i>S</i>)-3-FBPB-(<i>S</i>)-Ala (R=Me) (7)
R ₃ =F, R ₁ =R ₂ =H; (<i>S</i>)-4-FBPB (3)	Ni ^{II} -(<i>S</i>)-4-FBPB-Gly (R=H) (8)
	Ni ^{II} -(<i>S</i>)-4-FBPB-(<i>S</i>)-Ala (R=Me) (9)

При получении комплексов из хиральной аминокислоты аланина (комплексы **5**, **7** или **9**) образуется смесь двух диастереомеров с (*S,R*)- и (*S,S*)-абсолютными конфигурациями, в которой последний присутствует в значительном избытке. После получения комплексы выделяли осаждением водой и кристаллизовали из ацетона.

Для сравнительного анализа были синтезированы аналогично построенные хиральные реагенты и аминокислотные комплексы на основе (*R*)-пролина.

Соотношение (*S,R*)- и (*S,S*)-диастереомеров для комплексов аланина определялось анализом смеси диастереомерных комплексов методом ЯМР ¹H по соотношению интегралов сигналов метиленовых протонов *N*-бензилпролинового остатка в интервале 3,45–3,86 и 4,37–4,80 м.д., а также хиральным ГЖХ анализом аминокислот, выделенных после разложения

смеси диастереомерных комплексов, отделения исходного хирального реагента и деминерализации (табл. 1).

Таблица 1

Результаты комплексообразования фторсодержащих модифицированных хиральных реагентов в СН₃ОН в присутствии КОН при 55-60°C

Исходный хиральный реагент	Полученный комплекс ос-нования Шиффа аминокислоты	Химический выход, %	(<i>S,S</i>) / (<i>S,R</i>)*, %
(S)-2-FBPB (1)	Ni ^{II} -(S)-2-FBPB-Gly (4)	86,2	–
	Ni ^{II} -(S)-2-FBPB-(S)-Ala (5)	89,7	99,0 / 1,0
(S)-3-FBPB (2)	Ni ^{II} -(S)-3-FBPB-Gly (6)	78,4	–
	Ni ^{II} -(S)-3-FBPB-(S)-Ala (7)	81,5	97,5 / 2,5
(S)-4-FBPB (3)	Ni ^{II} -(S)-4-FBPB-Gly (8)	74,8	–
	Ni ^{II} -(S)-4-FBPB-(S)-Ala (9)	82,6	97,1 / 2,9

* – усредненные соотношения диастереомеров по данным ЯМР ¹H и хирального ГЖХ анализов.

Основные диастереомеры полученных комплексов были охарактеризованы физико-химическими методами – ЯМР ¹H спектрометрией, т.пл., элементным анализом.

Для установления абсолютной конфигурации α-углеродного атома аминокислотного остатка комплексов был использован метод поляриметрии. Ранее было показано, что при длине волны 589 нм (D-линия натрия) комплексы оснований Шиффа реагентов (*S*)-конфигурации и (*S*)-α-аминокислот имеют положительный знак вращения, а для (*R*)-α-аминокислот – отрицательный [14]. Поэтому измеренное положительное значение оптического вращения синтезированных основных диастереомерных комплексов **5**, **7**, **9** (см. экспериментальную часть) свидетельствует об их (*S,S*)-абсолютной конфигурации. Дополнительно (*S,S*)-абсолютная конфигурация некоторых комплексов была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Так, из комплексов **5**, **9** и Ni^{II}-(*R*)-3-FBPB-(*R*)-Ala (*энанти-7*) были получены подходящие кристаллы и их строение было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис.1). В кристаллах комплекса **5** обнаружено два атропоизомера (А и Б, как это представлено на рис. 1а). Нумерация атомов для комплексов *энанти-7* и **9** (рис. 1в, г) соответствует их нумерации в преобладающем атропоизомере комплекса **5** (рис 1б). По данным РСА, из-за введения заместителей в ароматическое ядро N-бензилпролинового остатка его бензильная группа меняет свое положение над координационной плоскостью никеля (табл. 2).

Таблица 2

Данные РСА для модифицированных фторсодержащих комплексов аланина

Комплекс Параметры	Ni ^{II} -(S)-2-CBPB- (S)-Ala ^a	5 ^b	энанти-7 ^b	9
расстояние Ni····га- логен	3,149	3,001 (4,651)	6,033/4.424 ^c	6,673
расстояние Ni····C(16)	3,403	3,052	3,122/3,087	3,372
торсионный угол Ni-N3-C15-C16	-69,16	-62,1 (-44.5)	51,52/48,36	-70,4
торсионный угол N3-C15-C16-C17	87,75	79,72 (86.25)	-88,81/-89,23	86,51
торсионный угол N1-C3-C23-C24	69,97	73,35	-92,89/-84,11	68,49

Установлено, что атом фтора в атропоизомере **4** комплекса **5** (рис. 16), в отличие от комплексов энанти-7 и 9, расположен непосредственно над ионом Ni^{II} и нельзя исключить возможность его апикальной координации с ионом металла. Это в свою очередь существенно изменяет распределение электронной плотности в комплексе. Можно предполагать, что повышение скорости реакции алкилирования с участием комплекса **5** связано именно с этим взаимодействием. Кроме этого, из-за приближения 2-фторбензильного фрагмента к иону никеля³ можно ожидать дальнейшего возрастания стереоселективности в реакциях алкилирования аминокислотных остатков при применении комплексов на основе хирального вспомогательного реагента (S)-2-FBPB по следующим трем соображениям.

1. Конформационный: атом галогена (хлор или фтор) в положении 2 бензильной группы обеспечивает, по-видимому, только фиксацию положения этой группы над амидной связью, располагаясь точно над никелем. В случае галогенов в положениях 3 и 4 не происходит фиксации бензильной группы над амидным фрагментом из-за слабого взаимодействия металл-галоген.

2. Электронный: атомы хлора и фтора являются заместителями, имеющими +M ($\sigma = 0,337$ для фтора и $\sigma = 0,373$ для хлора) эффект и -I эффект ($\sigma_I = 0,52$ для фтора и $\sigma_I = 0,47$ для хлора).

³ Как видно из данных табл. 2, в случае атропоизомера **4** расстояние Ni····F равно – 3,001Å, а Ni····C(16) 3,052Å, тогда как в комплексах **7** и **9** и ранее полученном [18] комплексе Ni^{II}-(S)-2-CBPB-(S)-Ala (с модифицированным хиральным реагентом (S)-2-CBPB) аналогичные расстояния больше.

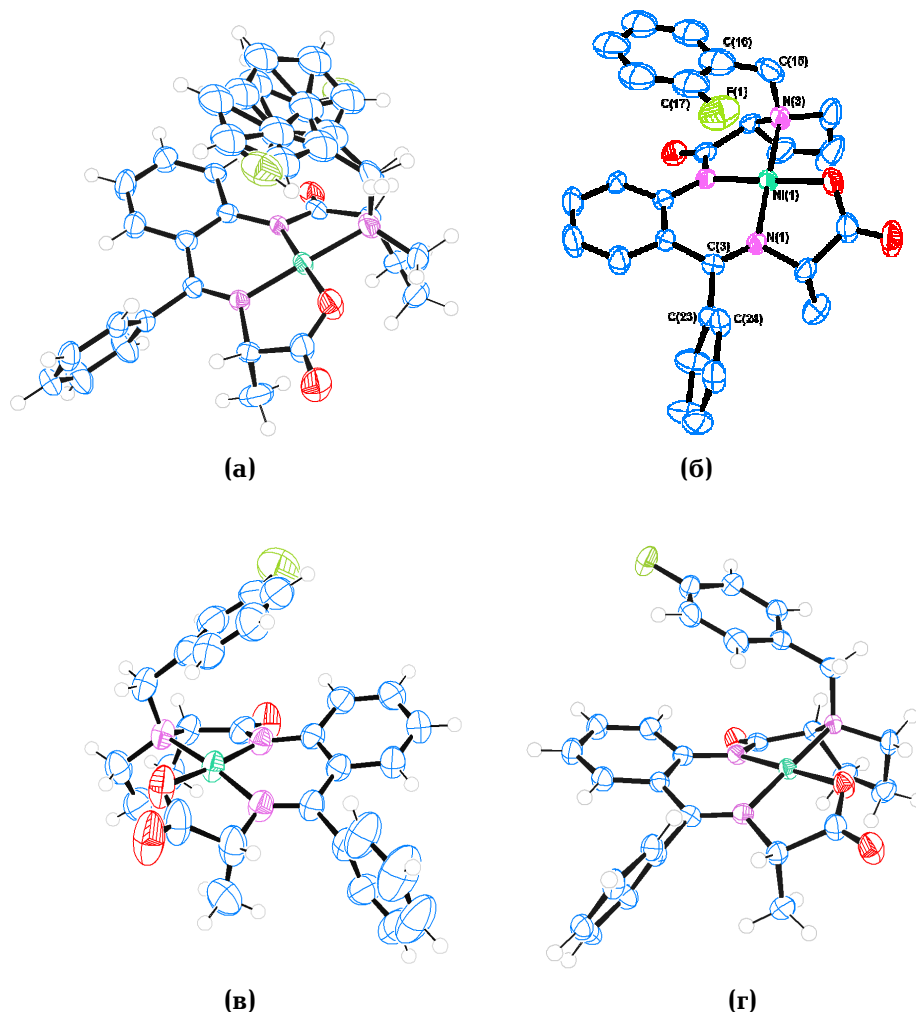


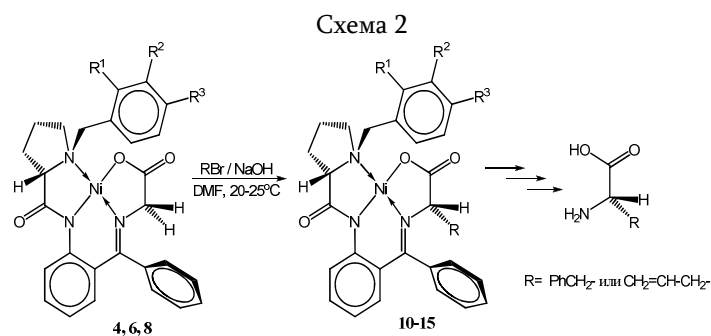
Рис. Структуры комплексов по данным рентгенодифракционного анализа: (а) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-FBPB-(S)-Ala}$ (смесь атропоизомеров А и Б); (б) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-FBPB-(S)-Ala}$ (атропоизомер А), водородные атомы для упрощения не приведены; (в) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(R)-3-FBPB-(R)-Ala}$; (г) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-4-FBPB-(S)-Ala}$.

3. Из-за *stacking*-взаимодействия ароматического кольца бензильной группы (сильнее обеднённого электронами в случае фтора, чем в любых других случаях) с системой ионизированного карбанилидного фрагмента, сопряженного с системой основания Шиффа, облегчается образование карбаниона за счет более эффективной делокализации отрицательного заряда с участием 2-фторбензильной группы.

На основании данных РСА, наилучших результатов как по стереоселективности, так и по продолжительности синтезов можно ожидать в случае использования комплексов на основе хирального вспомогательного реагента, содержащего атом фтора в *орто*-положении фенильной группы *N*-бензилпролинового остатка (2-FBPB). По сравнению с аналогично построенными комплексами на основе хирального реагента 2-СВРВ (в *орто*-положении фениль-

ной группы *N*-бензилпролинового остатка атом хлора), при использовании в реакциях алкилирования аминокислотных остатков комплексов на основе 2-FBPВ можно прогнозировать сокращение продолжительности синтезов из-за большего $-I$ эффекта фтора. На основании ранее обнаруженных закономерностей [18] сверхвысокую стереоселективность синтезов (*S*)- β -аминокислот можно было бы наблюдать в случае алкилирования комплексов на основе хирального реагента (*S*)-2-FBPВ, исходя из максимального приближения бензильной группы *N*-бензилпролинового остатка к центральному иону Ni^{II} . Однако из-за наличия в смеси, кроме атропоизомера **A**, еще и атропоизомера **B**, энантиоселективные эффекты которого должны быть примерно на уровне комплексов других фторсодержащих хиральных вспомогательных реагентов (*мета*- или *пара*-замещенных), можно в результате ожидать стереоселективность примерно 97-98% при проведении синтезов (*S*)- β -аминокислот.

Далее модифицированные комплексы глицина **4**, **6** и **8** были протестированы в модельных реакциях асимметрического α -алкилирования глицинового фрагмента с использованием в качестве алкилирующих агентов аллил- и бензилбромидов. В результате алкилирования комплексов в этих условиях за очень короткое время был осуществлен высокоселективный асимметрический синтез (*S*)-фенилаланина и (*S*)-аллилглицина с образованием диастереомерно чистых комплексов **10-15** (схема 2).



- $R_1 = F, R_2 = R_3 = H$ (**4**) $R_1 = F, R_2 = R_3 = H, R = C_6H_5CH_2-$, (**10**);
 $R_1 = R_3 = H, R_2 = F$, (**6**) , $R_1 = F, R_2 = R_3 = H, R = CH_2=CH-CH_2-$ (**11**);
 $R_1 = R_2 = H, R_3 = F$, (**8**) $R_1 = R_3 = H, R_2 = F, R = C_6H_5CH_2-$, (**12**);
 $R_1 = R_3 = H, R_2 = F, R = CH_2=CH-CH_2-$, (**13**);
 $R_1 = R_2 = H, R_3 = F, R = C_6H_5CH_2-$, (**14**);
 $R_1 = R_2 = H, R_3 = F, R = CH_2=CH-CH_2-$, (**15**);

После разложения полученной в результате алкилирования смеси диастереомерных комплексов и выделения аминокислот (фенилаланина и аллилглицина) с использованием ионообменной хроматографии определяли энантиомерную чистоту (табл. 3) последних, используя метод хирального ГЖХ анализа.

Таблица 3

Результаты алкилирования глицинового фрагмента комплексов на основе модифицированных фторсодержащих хиральных реагентов^а

Исходный комплекс	Алкилирующий агент	Время реакции, мин	Аминокислота, выделенная после алкилирования	ее, % ^б
(4)	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	3-5	(S)-Phe	>98,1
	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	7	(S)-Allyl-Gly	>99,0
(6)	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	12	(S)-Phe	92,3
	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	15	(S)-Allyl-Gly	93,5
(8)	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	15-20	(S)-Phe	93,7
	CH ₂ =CH-CH ₂ Br	18-20	(S)-Allyl-Gly	90,3

^аусловия реакции: 0,055 моля исходного комплекса, 15 мл ДМФ, 0,055 моля алкилбромида, 0,0825 моля NaOH, 20-25 °С, инертная атмосфера (аргон);

^бэнантиомерная чистота выделенной аминокислоты по данным хирального ГЖХ анализа

Из данных табл. 3 следует, что в реакциях асимметрического С-алкилирования комплексов, как и следовало ожидать, сверхвысокие показатели были зафиксированы в случае комплекса глицина на основе модифицированного хирального вспомогательного реагента (S)-2-FBPB.

Сравнение данных таблицы с ранее полученными аналогичными данными по алкилированию [18, 19] показывает, что стереоселективные эффекты при синтезе (S)-α-аминокислот в комплексах Ni^{II} возрастают в ряду хиральных вспомогательных реагентов (S)-3,4-DCBPB⁴, (S)-2-СВРВ⁵ и (S)-2-FBPB, соответственно.

Для сравнительного анализа было исследовано алкилирование аналогичных комплексов глицина с хиральным реагентом на основе (R)-пролина [Ni^{II}-(R)-2-FBPB-Gly, Ni^{II}-(R)-3-FBPB-Gly, Ni^{II}-(R)-4-FBPB-Gly] и показана возможность высокоселективного асимметрического синтеза (R)-α-аминокислот с такой же диастереоселективностью.

⁴ (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(3,4-дихлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид.

⁵ (S)-N-(2-бензоилфенил)-1-(2-хлорбензил)пирролидин-2-карбоксамид.

Таким образом, из вышеприведенных данных следует, что стереодифференцирующая способность хиральных Ni^{II} комплексов шифровых оснований аминокислот и хиральных вспомогательных реагентов в реакциях С-алкилирования аминокислотного остатка в значительной мере зависит от степени электроотрицательности галогена и положения заместителя фенильной группы *N*-бензилпролинового остатка модифицированного хирального вспомогательного реагента. Закономерно, что наилучшие результаты среди синтезированных хиральных вспомогательных реагентов на основе природной аминокислоты (*S*)-пролина были фиксированы в случае комплексов (*S*)-2-FBPВ.

Несомненно, синтезированный модифицированный хиральный вспомогательный реагент (*S*)-2-FBPВ можно рекомендовать для применения в препаративном производстве оптически активных α - и β -замещенных α -аминокислот.

Экспериментальная часть

Рентгеноструктурное исследование. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для соединений **5**, *энант-7* и **9** измерены на автоматических трехкружных дифрактометрах “Bruker SMART 1K CCD” ($\lambda\text{MoK}_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -сканирование) (соединения *энант-7* и **9**) и “Bruker SMART APEX II CCD” ($\lambda\text{MoK}_{\alpha}$ -излучение, графитовый монохроматор, φ - и ω -скан, рован, ϵ) (соединение **5**). Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе *SADABS* (версии 2.01 [20] в случае соединений *энант-7* и **9** и 2.03 [21] в случае соединения **5**). Основные кристаллоструктурные данные представлены в табл. 4. Структуры всех соединений определены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристалл соединения *энант-7* содержит сольватные молекулы хлороформа и воды. В соединении **5** выявлена статистическая разупорядоченность *орто*-фторфенильного фрагмента по двум положениям, связанным поворотом на 180° вокруг связи C(15)-C(16), с равными заселенностями. Атомы водорода сольватной молекулы воды в соединении *энант-7* выявлены в разностных фурье-синтезах и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными и тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{O})$) параметрами. Положения остальных атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены в изотропном приближении с фиксированными позиционными (модель «наездника») и тепловыми ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для CH_3 -групп и $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для всех остальных групп) параметрами. Все расчеты проведены с использованием комплекса программ *SHELXTL* [22]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных углов и анизотропных температурных параметров для соединений **5**, *энант-7* и **9** депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Таблица 4

**Основные кристаллографические данные и параметры уточнения
для соединений 5, энанти-7 и 9**

№ соединения	5	энанти-7×CHCl ₃ ×H ₂ O	9
брутто-формула	C ₂₈ H ₂₆ N ₃ O ₃ FNi	C _{28.5} H _{27.5} N ₃ O _{3.5} FC _{1.5} Cl _{1.5} Ni	C ₂₈ H ₂₆ N ₃ O ₃ FNi
молекулярная масса	530.23	598.92	530.23
T, К	100	293	120
сингония	ромбическая	моноклинная	ромбическая
пространственная группа	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a, Å	9.5229(4)	9.3442(3)	9.1541(7)
b, Å	9.9635(5)	24.0402(7)	10.2051(7)
c, Å	25.4816(11)	12.4545(4)	25.6532(18)
α, град.	90	90	90
β, град.	90	90.833(1)	90
γ, град.	90	90	90
V, Å ³	25.4816(11)	2797.44(15)	2396.5(3)
Z	4	4	4
d _c , г · см ⁻³	1.457	1.422	1.470
F(000)	1104	1240	1104
μ, мм ⁻¹	0.846	0.880	0.854
2θ _{max} , град.	60	57.5	60
число измеренных отражений	21155	33851	27317
число независимых отражений	7020	14468	6851
число наблюдаемых отражений с I > 2σ(I)	5844	11455	5788
число уточняемых параметров	317	690	326
R ₁ (I > 2σ(I))	0.0466	0.0373	0.0452
wR ₂ (все данные)	0.1159	0.0871	0.1092
GOF	1.016	1.002	1.003
параметр Флэка	0.01(5)	0.006(7)	0.045(13)
T _{min} ; T _{max}	0.842; 0.884	0.844; 0.844	0.784; 0.958

Спектры ЯМР ^1H регистрировались на приборе «Varian Mercury 300 VX». Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 341». В работе использовались аминокислоты, галоидные алкилы и другие реагенты фирмы «Aldrich».

Энантиомерный анализ аминокислот проводили методом хиральной ГЖХ с использованием высокотемпературной хиральной полисилоксановой диамидной неподвижной фазы типа "ChirasilVal" [23, 24]. Аминокислоты анализировали в виде их N-трифторацетильных производных *n*-пропиловых эфиров на кварцевой капиллярной колонке длиной 40 м (внутренний диаметр 0,28 мм) и толщиной пленки 0,12 мкм, при температуре колонок 125 °С, детектор пламенно-ионизационный (Carlo Erba), газ-носитель – гелий.

Исходные хиральные реагенты и комплексы (**1-9**) были синтезированы согласно методике [4].

(S)-2-FBPVCHCl, (1): Выход 81.5 % (24.12 г, 0.055 моля). $T_{\text{пл.}}$ 208-210 °С. $[\alpha]_D^{20} = -48.6^\circ$ (с 1.0, MeOH): Найдено, %: С 65.91; Н 5.15; N 6.14. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{FN}_2\text{O}_2 \times \text{HCl}$ (%): С 65.94; Н 5.31; N 6.15: Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., *J*, Гц: 1.40-2.10 (м, 3H, β -H Pro); 2.25-2.55 (м, 1H, β -H Pro); 3.25-3.45 (м, 4H, 2 $\square$ -H Pro, NCH_2Ar); 4.15-4.80 (м, 1H, $\square$ -H Pro); 7.00-7.59 (м, 11H, Ar); 7.77 (м, 2H, Ar).

(S)-3-FBPVCHCl, (2): Выход 70.3% (20.6 г, 0.047 моля). $T_{\text{пл.}}$ 200-202 °С. $[\alpha]_D^{20} = -40.2^\circ$ (с 1.0, MeOH): Найдено, %: С 65.91; Н 5.15; N 6.14. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{FN}_2\text{O}_2 \times \text{HCl}$ (%): С 65.94; Н 5.31; N 6.15: Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., *J*, Гц: 1.60 (м, 1H, β -H Pro); 1.84 (м, 1H, γ -H Pro); 2.03 (м, 1H, γ -H Pro); 2.43 (м, 1H, β -H Pro); 4.27- 4.90 (м, 5H, α -, 2 $\square$ -H Pro, NCH_2Ar); 7.20-7.59 (м, 9H, Ar); 7.46. (м, 2H, Ar); 7.78 (м, 2H, Ar).

(S)-4-FBPVCHCl, (3): Выход 75.2% (22.36 г, 0.051 моля). $T_{\text{пл.}}$ 203-205 °С. $[\alpha]_D^{20} = -40.2^\circ$ (с 1.0, MeOH): Найдено, %: С 65.91; Н 5.15; N 6.14. Вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{FN}_2\text{O}_2 \times \text{HCl}$ (%): С 65.94; Н 5.31; N 6.15: Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., *J*, Гц: 1.60 (м, 1H, β -H Pro); 1.84 (м, 1H, γ -H Pro); 2.03 (м, 1H, γ -H Pro); 2.43 (м, 1H, β -H Pro); 4.27- 4.90 (м, 5H, α -, 2 $\square$ -H Pro, NCH_2Ar); 7.20-7.59 (м, 9H, Ar); 7.46 (м, 2H, Ar); 7.78 (м, 2H, Ar).

Ni^{II}-(S)-2-FBPV-Gly (4). Выход 80.3% (28.5 г, 0.055 моля). $T_{\text{пл.}}$ 125 °С. $[\alpha]_D^{20} = +316^\circ$ (с 0.25, MeOH). Найдено, %: С 63.00; Н 4.71; N 8.10. Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{FN}_3\text{O}_3\text{Ni}$ (%): С 62.85; Н 4.65; N 8.14. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., *J*, Гц: 2.10-2.20 (м, 2H, γ -, β -H Pro); 2.42-2.75 (м, 2H, β -, γ -H Pro); 3.25 (м, 1H, δ -H Pro); 3.40 (дд, 1H, α -H Pro, $J_1 = 10.6$, $J_2 = 5.5$); 3.70 (м, 1H, δ -H Pro); 3.62 (д, 1H, N-CH₂-Ar, $J = 12.6$) и 4.50 (д, 1H, N-CH₂-Ar, $J = 12.6$); 3.65 (д, 1H, α -H Gly, $J = 20.0$) и 3.78 (д, 1H, α -H Gly, $J = 20.0$); 6.62 (ддд, 1H, Ar, $J_1 = 8.4$, $J_2 = 6.9$, $J_3 = 1.3$); 6.80 (дд, 1H Ar, $J_1 = 8.3$, $J_2 = 1.9$); 7.05 (тд, 1H, Ar, $J_1 = 8.4$, $J_2 = 2.8$); 7.15-7.20 (м, 5H-Ar); 7.45-7.65 (м, 3H-Ar); 8.25-8.45 (м, 2H-Ar).

Ni^{II}-(S)-2-FBPV-(S)-Ala (5). Выход 89.68% (26 г, 0.049 моля). $T_{\text{пл.}}$ 280-282 °С. $[\alpha]_D^{20} = +760^\circ$ (с 0.25, MeOH). Найдено, %: С 63.6; Н 5.00; N 7.98. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{F N}_3\text{O}_3\text{Ni}$ (%): С 63.45; Н 4.90; N 7.92 Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., *J*, Гц: 1.59 (д, 3H, CH₃-Ala, $J = 7.0$); 2.08 (ддд, 1H, γ -H Pro, $J_1 = 11.7$, $J_2 = 10.5$, $J_3 = 6$); 2.23 (м, 1H, β -H Pro); 2.58 (м, 1H, β -H Pro); 2.84 (м, 1H, γ -H Pro); 3.48 (дд, 1H, α -H Pro, $J_1 = 11.0$, $J_2 = 5.8$); 3.55 (дд, 1H, δ -H Pro, $J_1 = 10.4$, $J_2 = 6.2$); 3.72 (м, 1H, δ -H Pro); 3.86 (дд, 1H, N-CH₂-C₆H₄F, $J_1 = 12.9$, $J_2 = 1.3$) и 4.42 (дд, 1H, N-CH₂-C₆H₄F, $J_1 = 12.9$, $J_2 = 1.5$); 3.89 (к,

1H, α -H Ala, J = 7.0); 6.62-6.71 (м, 2H, Ar); 6.98 (м, 1H, Ar); 7.07 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 10.0, J₂ = 8.0, J₃ = 1.5); 7.14-7.30 (м, 5H, Ar); 7.44-7.57 (м, 2H, Ar); 8.17 (дд, 1H, Ar, J₁ = 8.7, J₂ = 1.2); 8.36 (тд, 1H, Ar, J₁ = 7.3, J₂ = 2.0).

Ni^{II}-(S)-3-FBPB-Gly (6). Выход 78.1% (8.0 г, 0.016 моля). Т_{пл.} 175-177 °С. $[\alpha]_D^{20} = +448^\circ$ (с 0.25, MeOH). Найдено, %: С 62.75; Н 5.75; N 8.12. Вычислено для C₂₇H₂₄FN₃O₃Ni (%): С 62.85; Н 4.65; N 8.14. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., J, Гц: 2.07 (м, 1H, γ -H Pro); 2.15 (тд, 1H, β -H Pro, J₁ = 10.7, J₂ = 6.0); 2.35-2.61 (м, 2H, β -H, γ -H Pro); 3.32 (м, 1H, δ -H Pro); 3.40 (дд, 1H, α -H Pro, J₁ = 10.7, J₂ = 5.4); 3.72 (м, 1H, δ -H Pro); 3.57 (д, 1H, N-CH₂-Ar, J = 12.6) и 4.40 (д, 1H, N-CH₂-Ar, J = 12.6); 3.65 (д, 1H, α -H Gly, J = 20.0) и 3.72 (д, 1H, α -H Gly, J = 20.0); 6.67 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 8.3, J₂ = 6.8, J₃ = 1.2); 6.76 (дд, 1H, Ar, J₁ = 8.3, J₂ = 1.9); 6.96 (тд, 1H, Ar, J₁ = 8.4, J₂ = 2.8); 7.10 (м, 1H, Ar); 7.8 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 8.8, J₂ = 6.8, J₃ = 1.9); 7.37 (тд, 1H, Ar, J₁ = 8.0, J₂ = 5.9); 7.45-7.56 (м, 4H, Ar); 7.78 (д, 1H, Ar, J = 7.7); 8.00 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 9.4, J₂ = 2.5, J₃ = 1.7); 8.33 (дд, 1H, Ar, J₁ = 8.8, J₂ = 1.1).

Ni^{II}-(S)-3-FBPB-(S)-Ala (7). Выход 72% (6.5 г, 0.012 моля). Т_{пл.} 298-300 °С. $[\alpha]_D^{20} = +554^\circ$ (с 0.25, MeOH). Найдено, %: С 63.75; Н 4.92; N 7.86. Вычислено для C₂₈H₂₆FN₃O₃Ni (%): С 63.45; Н 4.90; N 7.92. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., J, Гц: 1.59 (д, 3H, CH₃-Ala, J = 7.1); 2.08 (ддд, 1H, γ -H Pro, J₁ = 11.8, J₂ = 10.2, J₃ = 5.8); 2.25 (м, 1H, β -H Pro); 2.57 (м, 1H, β -H Pro) и 2.77 (м, 1H, γ -H Pro); 3.45 (дд, 1H, α -H Pro, J₁ = 11.1, J₂ = 5.5); 3.60 (м, 1H, δ -H Pro) и 3.73 (м, 1H, δ -H Pro); 3.50 (д, 1H, N-CH₂-Ar, J = 12.6) и 4.38 (д, 1H, N-CH₂-Ar, J = 12.6); 3.89 (к, 1H, α -H-Ala, J = 7.1); 6.60-6.70 (м, 2H, Ar); 6.87 (тдд, 1H, Ar, J₁ = 8.4, J₂ = 2.7, J₃ = 0.8); 6.96 (дт, 1H, Ar, J₁ = 6.9, J₂ = 1.8); 7.15 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 8.8, J₂ = 6.7, J₃ = 2.0); 7.27-7.37 (м, 2H, Ar); 7.43-7.57 (м, 3H, Ar); 7.80 (дт, 1H, Ar, J₁ = 7.7, J₂ = 1.2); 7.99 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 9.3, J₂ = 2.5, J₃ = 1.8); 8.19 (дд, 1H, Ar, J₁ = 8.8, J₂ = 1.2).

Ni^{II}-(S)-4-FBPB-Gly (8). Выход 81.2% (11 г, 0.021 моля). Т_{пл.} 118-120 °С. $[\alpha]_D^{20} = +760^\circ$ (с 0.25, MeOH). Найдено, %: С 63.00; Н 4.60; N 8.11. Вычислено для C₂₇H₂₄FN₃O₃Ni (%): С 62.85; Н 4.65; N 8.14. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., J, Гц: 2.10 (м, 1H, γ -H Pro); 2.17 (дт, 1H, β -H Pro, J₁ = 10.6, J₂ = 6.1); 2.38-2.65 (м, 2H, β -H, γ -H Pro); 3.35 (м, 1H, δ -H Pro); 3.42 (дд, 1H, α -H Pro, J₁ = 10.6, J₂ = 5.5) и 3.75 (м, 1H, δ -H Pro); 3.61 (д, 1H, N-CH₂-Ar, J = 12.7) и 4.48 (д, 1H, N-CH₂-Ar, J = 12.7); 3.67 (д, 1H, α -H Gly, J = 20.1) и 3.77 (д, 1H, α -H Gly, J = 20.7); 6.72 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 8.3, J₂ = 6.8, J₃ = 1.3); 6.81 (дд, 1H, Ar, J₁ = 8.3, J₂ = 1.8); 7.01 м. (1H, Ar); 7.13 м. (3H, Ar); 7.24 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 8.6, J₂ = 6.9, J₃ = 1.9); 7.48-7.59 (м, 3H, Ar); 8.07 (м, 2H, Ar) и 8.34 (дд, 1H, Ar, J₁ = 8.7, J₂ = 1.2).

Ni^{II}-(S)-4-FBPB-(S)-Ala (9). Выход 79.4% (21 г, 0.04 моля). Т_{пл.} 296-298 °С. $[\alpha]_D^{20} = +488^\circ$ (с 0.25, MeOH). Найдено, %: С 63.60; Н 4.85; N 7.92. Вычислено для C₂₈H₂₆FN₃O₃Ni (%): С 63.45; Н 4.90; N 7.92. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., J, Гц: 1.60 (д, 3H, CH₃-Ala, J = 7.0); 2.07 (ддд, 1H, γ -H Pro, J₁ = 11.9, J₂ = 10.4, J₃ = 5.9); 2.25 (м, 1H, β -H Pro); 2.56 (м, 1H, β -H Pro) и 2.76 (м, 1H, γ -H Pro); 3.42 (дд, 1H, α -H Pro, J₁ = 11.1, J₂ = 5.6); 3.49 (д, 1H, N-CH₂-Ar, J = 12.7) и 4.38 (д, 1H, N-CH₂-Ar, J = 12.7); 3.58 (дд, 1H, δ -H Pro, J₁ = 10.5, J₂ = 6.2) и 3.76 (м, 1H, δ -H Pro); 3.90 (к, 1H, α -H-Ala, J₁ = 7.0); 6.62 (дд, 1H, Ar, J₁ = 8.2, J₂ = 2.0); 6.68 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 8.2, J₂ = 6.7, J₃ = 1.3); 6.97 (м, 1H, Ar); 7.04 (м, 2H, Ar); 7.18 (ддд, 1H, Ar, J₁ = 8.7, J₂ = 6.7, J₃ = 2.0); 7.27 (м, 1H, Ar); 7.43-7.57 (м, 3H, Ar); 8.10 (м, 2H-Ar) и 8.14 (дд, 1H, Ar, J₁ = 8.7, J₂ = 1.2).

Общая методика алкилирования глицинового фрагмента в комплексах Ni^{II} его оснований Шиффа с модифицированными фторсодержащими реагентами (4, 6, 8.).

В колбу, заполненную аргоном, помещали 28.5 г (0.055 моля) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-FBPB-Gly}$ (4) или 28.5 г (0.055 моля) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-3-FBPB-Gly}$ (6), или 28.5 г (0.055 моля) $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-4-FBPB-Gly}$ (8), 15 мл ДМФА и 6.54 мл (0.055 моля) бензилбромид, или 4.76 мл (0.055 моля) аллилбромид и в атмосфере аргона добавляли 3.3 г (0.0825 моля) мелкоизмельченного NaOH. Смесь перемешивали в атмосфере аргона 3-10 мин. За ходом реакции следили методом ТСХ (SiO_2 , $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ / CHCl_3 = 3:1). После окончания реакции смесь нейтрализовывали CH_3COOH и добавляли 100 мл H_2O . Выпавшие осадки комплексов 10-15 отфильтровывали, кристаллы промывали водой и сушили под вакуумом при 60 °С. Соотношение (S,S) / (S,R)-диастереомерных комплексов определяли методом ЯМР ^1H . Выходы комплексов 10-15 составляют соответственно 26.62 % (80%), 24.26 % (79.5%), 26.1 % (78.5%), 23.74 % (77.8%), 26.78 % (80.5 %) и 24.35 % (79.8%).

$\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-FBPB-(S)-Phe}$ (10). Выход 80.0% (0.094 г, 0.155 ммоль). $T_{\text{пл}}$ 119-121 °С. $[\alpha]_D^{20} = +1101^\circ$ (с 0.25, CHCl_3). Найдено, %: С 65.51; Н 4.82; N 6.71. Вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{FN}_3\text{NiO}_3$ (%): С 65.57; Н 4.86; N 6.75. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 1.68 (м, 1H, β -H Pro); 1.90 (м, 1H, γ -H Pro); 2.25-2.39 (м, 3H, γ -, β -, δ -H Pro); 3.09 (м, 1H, δ -H Pro) и 3.27 (дд, 1H, α -H Pro, $J_1=9.6$, $J_2=7.1$); 2.81 (дд, 1H, $-\text{CHCH}_2\text{Phe}$, $J_1=13.7$, $J_2=5.6$) и 3.08 (дд, 1H, $-\text{CHCH}_2\text{Phe}$, $J_1=13.7$, $J_2=4.4$); 3.73 (дд, 1H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $J_1=12.9$, $J_2=1.1$) и 4.28 (дд, 1H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $J_1=12.9$, $J_2=1.4$); 4.24 (дд, 1H, α -H Phe, $J_1=5.6$, $J_2=4.4$); 6.65-6.71 (м, 2H, Ar); 6.88 (дт, 1H, Ar, $J_1=7.6$, $J_2=1.6$); 6.99 (ддд, 1H, Ar, $J_1=10.0$, $J_2=8.0$, $J_3=1.5$); 7.09-7.23 (м, 5H, Ar); 7.30-7.46 (м, 5H, Ar); 7.49-7.59 (м, 2H, Ar); 8.26-8.31 (м, 2H, Ar).

$\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-2-FBPB-(S)-}\alpha\text{-allyl-Gly}$ (11). Выход 79.5% (0.086 г, 0.154 ммоль). $T_{\text{пл}}$ 138-140 °С. $[\alpha]_D^{20} = +1188^\circ$ (с 0.03, CHCl_3). Найдено, %: С 64.78; Н 5.08; N 7.59. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{FN}_3\text{NiO}_3$ (%): С 64.75; Н 5.04; N 7.55. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 2.01-2.20 (м, 2H, β -, γ -H Pro); 2.32-2.64 (м, 3H, β -, γ -, δ -H Pro); 2.89 (м, 1H, δ -H Pro); 3.43 (дд, 1H, α -H Pro, $J_1=10.7$, $J_2=6.3$); 3.52 (м, 2H, β -H allyl-Gly); 3.88 (дд, 1H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $J_1=13.0$, $J_2=0.9$) и 4.43 (дд, 1H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $J_1=13.0$, $J_2=1.2$); 4.00 (дд, 1H, α -H allyl-Gly, $J_1=6.6$, $J_2=4.0$); 5.19 (дд, 1H, $=\text{CH}_2$, $J_1=17.2$, $J_2=1.5$) и 5.40 (1H, $=\text{CH}_2$, $J_1=9.9$, $J_2=1.5$); 6.44 (ддт, 1H, $-\text{CH}=$, $J_1=17.2$, $J_2=9.9$, $J_3=7.3$); 6.62-6.71 (м, 2H, Ar); 6.96-7.31 (м, 6H, Ar); 7.45-7.57 (м, 3H, Ar); 8.25 (д, 1H, Ar, $J=8.6$); 8.31 (тд, 1H, Ar, $J_1=7.3$, $J_2=2.0$);

$\text{Ni}^{\text{II}}\text{-(S)-3-FBPB-(S)-Phe}$ (12): Выход 78.5% (0.092 г, 0.152 ммоль). $T_{\text{пл}}$ 123-125 °С. $[\alpha]_D^{20} = +1117^\circ$ (с 0.25, CHCl_3). Найдено, %: С 65.50; Н 4.85; N 6.69. Вычислено для $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{FN}_3\text{NiO}_3$ (%): С 65.57; Н 4.86; N 6.75. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J , Гц: 1.68 (м, 1H, β -H Pro); 1.90 (м, 1H, γ -H Pro); 2.23-2.38 (м, 3H, γ -, β -, δ -H Pro); 3.12 (м, 1H, δ -H Pro); 3.27 (дд, 1H, α -H Pro, $J_1=9.6$, $J_2=7.1$); 2.79 (дд, 1H, $-\text{CHCH}_2\text{Phe}$, $J_1=13.7$, $J_2=4.4$) и 3.07 (дд, 1H, $-\text{CHCH}_2\text{Phe}$, $J_1=13.7$, $J_2=5.6$); 3.71 (дд, 1H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $J_1=12.9$, $J_2=1.4$) и 4.21 (дд, 1H, $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$, $J_1=12.9$, $J_2=1.1$); 4.24 (дд, 1H, α -H Phe, $J_1=5.6$, $J_2=4.4$); 6.63-6.69 (м, 2H, Ar); 6.88 (дт, 1H, Ar, $J_1=7.6$, $J_2=1.6$); 6.97 (ддд, 1H, Ar,

$J_1=10.0$, $J_2=8.0$, $J_3=1.5$); 7.05-7.19 (м, 5H, Ar); 7.27-7.45 (м, 5H, Ar); 7.49-7.59 (м, 2H, Ar); 8.26-8.31 (м, 2H, Ar).

Ni^{II}-(S)-3-FBPB-(S)- α -allyl-Gly (13). Выход 77.8% (0.0838 г, 0.1507 ммоль). $T_{пл}$ 143-144°C. $[\alpha]_D^{20} = +1996.08^0$ (с 0.03, CHCl₃). Найдено, %: C 64.83; H 4.90; N 7.34. C₃₀H₂₈FN₃NiO₃. Вычислено, %: C 64.75; H 5.04; N 7.55. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., J , Гц: 2.01-2.17 (м, 2H, β,γ -H Pro); 2.32-2.64 м. (3H, γ,β,δ -H Pro); 2.87 (м, 1H, δ -H Pro); 3.39 (дд, 1H, α -H Pro, $J_1=10.7$, $J_2=6.3$); 3.51 (м, 2H, -CH-CH₂ allyl); 3.87 (дд, 1H, NCH₂C₆H₄F, $J_1=13.0$, $J_2=0.9$); и 4.41 (дд, 1H, $J_1=13.0$, $J_2=1.2$, NCH₂C₆H₄F); 4.01 (дд, 1H, NCH $J_1=6.6$, $J_2=4.0$); 5.16 (дд, 1H, CH=CH₂, $J_1=17.1$, $J_2=1.4$) и 5.38 (дд, 1H, CH=CH₂, $J_1=9.8$, $J_2=1.4$); 6.44 (ддт, 1H, -CH₂-CH allyl, $J_1=17.2$, $J_2=9.9$, $J_3=7.3$); 6.62-6.69 (м, 2H, Ar); 6.93-7.29 (м, 6H, Ar); 7.45-7.57 (м, 3H, Ar); 8.23 (д, 1H, Ar, $J=8.6$); 8.30 (тд, 1H, Ar, $J_1=7.3$, $J_2=2.0$):

Ni^{II}-(S)-4-FBPB-(S)-Phe (14): Выход 80.5 % (0.09454 г, 0.1569 ммоль). $T_{пл}$ 117-120°C. $[\alpha]_D^{20} = +1108.21^0$ (с 0.2, CHCl₃). Найдено, %: C 64.88; H 4.91; N 6.71. C₃₄H₃₀FN₃NiO₃. Вычислено, %: C 65.37; H 4.86; N 6.75: Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., J , Гц: 1.65 (м, 1H, β -H Pro); 1.88 (м, 1H, γ -H Pro); 2.27-2.40 (м, 3H, γ -, β -, δ -H Pro); 3.06 (м, 1H, δ -H Pro); 3.29 (дд, 1H, α -H Pro, $J_1=9.6$, $J_2=7.1$); 2.80 (дд, 1H, $J_1=13.7$, $J_2=5.6$) и 3.06 (дд, 1H, $J_1=13.7$, $J_2=4.4$, CHCH₂Ph); 3.73 (дд, 1H, $J_1=12.9$, $J_2=1.1$); и 4.25 (дд, 1H, $J_1=12.9$, $J_2=1.4$, CH₂C₆H₄F); 4.24 (дд, 1H, $J_1=5.6$, $J_2=4.4$, CHCH₂); 6.63-6.70 (м, 2H, Ar); 6.86 (дт, $J_1=7.6$, $J_2=1.6$, 1H, Ar); 6.98 (ддд, $J_1=10.0$, $J_2=8.0$, $J_3=1.5$, 1H, Ar); 7.05-7.24 (м, 5H, Ar); 7.30-7.47 (м, 5H, Ar); 7.51-7.59 (м, 2H, Ar); 8.25-8.31. (м, 2H, Ar):

Ni^{II}-(S)-4-FBPB-(S)- α -allyl-Gly (15). Выход 79.8% (0.08598 г, 0.1546 ммоль). $T_{пл}$ 142-144°C. $[\alpha]_D^{20} = +2000.11^0$ (с 0.029, CHCl₃). Найдено, %: C 62.84; H 4.91; N 7.30: C₃₀H₂₈FN₃NiO₃. Вычислено, %: C 62.92; H 4.93; N 7.34. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., J , Гц: 2.02-2.22 (м, 2H, β,γ -H Pro); 2.32-2.63 (м, 3H, γ , β , δ -H Pro); 2.85 (м, 1H, δ -H Pro); 3.40 (дд, 1H, α -H Pro, $J_1=10.7$, $J_2=6.3$); 3.51 (м, 2H, -CH-CH₂ allyl); 3.84 (дд, 1H, NCH₂C₆H₄F, $J_1=13.0$, $J_2=0.9$); и 4.41 (дд, 1H, $J_1=13.0$, $J_2=1.2$, NCH₂C₆H₄F); 4.03 (дд, 1H, NCH $J_1=6.6$, $J_2=4.0$); 5.18 (дд, 1H, CH=CH₂, $J_1=16.9$, $J_2=1.3$) и 5.42 (дд, 1H, CH=CH₂, $J_1=9.7$, $J_2=1.3$); 6.41 (ддт, 1H, -CH₂-CH allyl, $J_1=17.2$, $J_2=9.9$, $J_3=7.3$); 6.62-6.73 (м, 2H, Ar); 6.97-7.30 (м, 6H, Ar); 7.44-7.57 (м, 3H, Ar); 8.24 (д, 1H, Ar, $J=8.6$); 8.32 (тд, 1H, Ar, $J_1=7.3$, $J_2=2.0$):

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTS A-1247).

**ԱՄԻՆԱԹՈՒՆԵՐԻ ԿԱՐՃԱԺԱՄԿԵՏ ԱՄԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶ՝ ՆՈՐ
ՖՏՈՐՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՔԻՐԱԼԱՅԻՆ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐՈՎ Ni^{II} -ԻՈՆԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱԾ
ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ**

**Ա. Ս. ՍԱՂԻՅԱՆ, Ա. Ս. ԴԱԴԱՅԱՆ, Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ, Տ. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ,
Ա. Վ. ԳԵՈՂՉԱՆՅԱՆ, Վ. Տ. ՂՈԶԻԿՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ,
Վ. Ն. ԽՐՈՒՍՏԱՆՅԱՆ և Վ. Ի. ՄԱԼԵՆՎ**

Սինթեզվել են նոր ֆտորտեղակալված քիրալային օժանդակ ռեագենտներ՝ (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(2-ֆտորբենզիլ)-, (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(3-ֆտորբենզիլ)-, (S)-N-(2-բենզոիլֆենիլ)-1-(4-ֆտորբենզիլ)պիրոլիդին-2 կարբօքսամիդներ և Ni^{2+} -իոնի հետ նրանց և գլիցինի ու ալանինի Շիֆֆի հիմքերի առաջացրած հարթ-քառակուսային կոմպլեքսներ: Սինթեզված գլիցինային կոմպլեքսների կիրառմամբ իրականացվել է բարձր ստերեոսելեկտիվությամբ ($ee > 97-98\%$) և արագընթաց (3-15 րոպե տևողությամբ) ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզ: Ցույց է տրվել, որ մոդիֆիկացված քիրալային ռեագենտների ու գլիցին ամինաթթվի Շիֆֆի հիմքի հետ Ni^{2+} -իոնի առաջացրած հարթ-քառակուսային կոմպլեքսների ալկիլհալոգենիդներով միջֆազային C-ալկիլման ասիմետրիկ ռեակցիաների ստերեոսելեկտիվությունն ու արդյունավետությունը կախված են այդ կոմպլեքսների N-բենզիլպրոլինային մնացորդում տեղակալված հալոգենի բնույթից և դիրքից: Առավել բարձր ստերեոսելեկտիվություն և արդյունավետություն է արձանագրվել N-բենզիլպրոլինային մնացորդի ֆենիլային օդակի օրթո-դիրքում F-տեղակալիչ պարունակող՝ **Ni^{II} -(S)-2-FBPB-Gly** գլիցինի մոդիֆիկացված կոմպլեքսի կիրառման ժամանակ:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF AMINO ACIDS WITH SHORTENED TIME MONITORING IN UTILIZATION OF Ni^{II} COMPLEXES BASED ON NEW F-CONTAINING CHIRAL AUXILIARIES

A. S. SAGHIYAN, A. S. DADAYAN, S. A. DADAYAN, T. H. SARGSYAN,
A. V. GEOLCHANYAN, V. T. GHOCHIKYAN, H. A. PANOSYAN,
V. N. KHRUSTALEV and V. I. MALEEV

Scientific Research Institute of Biotechnology
14 Gyurjyan str., Yerevan, 0056, Armenia
Fax: (374 10) 654183 E – mail: sagysu@netsys.am

A. L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan str., Yerevan, 0014, Armenia
E – mail: gyulgev@gmail.com

A. N. Nesmeyanov Institute of Organo – Element Compounds, RAS
28 Vavilov str., 119991, Moscow, Russia
E – mai: yubel@ineos.ac.ru

New effective fluorine-containing chiral auziliaries (*S*)-*N*-(2-benzoylphenyl)-1-(2-fluorobenzyl)-, (*S*)-*N*-(2- benzoylphenyl)-1-(3-fluorobenzyl)-, and (*S*)-*N*-(2- benzoylphenyl)-1-(4- fluorobenzyl)pyrrolidine-2-carboxamide and Ni^{II} complexes of their Schiff's bases with glycine and alanine have been synthesized. The modified glycine complexes were then tested in model reactions of the asymmetric C-alkylation of the glycine fragment when allyl- and benzyl bromides were used as alkylating agents. Alkylation of complexes within a short time period (3-15 min) resulted in highly selective (e.e > 97-98 %) asymmetric synthesis of (*S*)-phenylalanine and (*S*)-allylglycine with formation of diastereomerically pure complexes. In the reactions of asymmetric C-alkylation of complexes, as expected, superhigh indices were registered in the case of glycine complex based on the modified (*S*)-2-FBPB chiral auxiliary. For the contrastive analysis, alkylation of similar glycine complexes with (*R*)-proline-based chiral auxiliary [Ni^{II}-(*R*)-2-FBPB-Gly, Ni^{II}-(*R*)-3-FBPB-Gly, Ni^{II}-(*R*)-4-FBPB-Gly] has been studied and the possibility of highly selective asymmetric synthesis of (*R*)- α -amino acids with the same diastereoselectivity has been shown. It was established that the stereodifferential ability of the chiral Ni^{II} complexes of Schiff's bases of amino acids and chiral auxiliaries in the reactions of C-alkylation of amino acid moiety significantly depended on the degree of electron-negativity of halogen and the position of the phenyl group substituent in N-benzylproline moiety of the modified chiral auxiliary. Naturally, the best results among synthesized chiral auxiliaries based on the natural (*S*)-proline amino acid were registered in the case of (*S*)-2-FBPB complexes.

Undoubtedly, the synthesized modified (*S*)-2-FBPB chiral auxiliary might be recommended for application in preparative production of optically active α - and β -substituted α -amino acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Fasth K.J., Langstrom B.* // Acta Chimica Scandinavica, 1990, v. 44, p. 720.
- [2] *Naqren K.* // J. of Labelled Compounds und Radiopharmaceuticals, 1997, v. 40, p. 760.
- [2a] *Isaad A. Le., Barbetti C.F., Rovero P., D'Ursi A.M., Chelli M., Chorev M., Papini A.M.* // Eur. J. Org. Chem., 2008, p. 5308.
- [2b] *Debache A., Collet S., Bauchat P., Danion D., Euzenat L., Hercouet A., Carboni B.* // Tetrahedron: Asymmetry, 2001, v. 12, p. 761.

- [2c] *Collet S., Bauchat P., Danion-Bougot R., Danion D.* // Tetrahedron: Asymmetry, 1998, v. 9, p. 2121.
- [2e] *Hercouet A., Bessie`res B., Lecorre M.* // Tetrahedron: Asymmetry, 1996, v. 7, p. 283.
- [3] *Belokon' Y.N., North M., Churkina T.D., Ikonnikov N.S., V.I. Maleev.* // Tetrahedron, 2001, v. 57, p. 2491.
- [4] *Белоконь Ю.Н., Петросян А.А., Малеев В.И., Савельева Т.Ф., Грачев А.В., Иконников Н.С., Сагиян А.С.* // Изв. РАН, сер. хим., 2002, №11, с. 1931.
- [5] *Белоконь Ю.Н., Черноглазова Н.И., Гарбалинская Н.С., Рыжов М.Г., Бахмытов В.И., Сапоровская М.Б., Пасконова Е. А., Малеев В.И., Витт С.В., Беликов В.М.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, №4, с. 804.
- [6] *Belokon' Y.N., Maleev V.I., Vitt S. V., Ryzhov M.G., Kondrashov Y.N., Golubev S.N., Vauchskii Y.P., Kazika A.I., Dubchak I. L., Novicova M.I., Krasutskii P.A., Yurchenko A. G., Shklover V. E., Struchkov V.T., Bakhmutov V.I., Belikov V. M.* // Dalton Trans., 1985, v. 1, p. 17.
- [7] *Белоконь Ю.Н., Малеев В.И., Беликов В.М., Рыжов М.Г., Казика А.И., Ваучский Ю.П.* // Бюлл.изобр.1985, № 41, А.С. № 1189859.
- [8] *Белоконь Ю.Н., Малеев В.И., Петросян А.А., Савельева Т.Ф., Иконников Н.С., Перегудов А.С., Хрусталеv В.Н., Сагиян А.С.* // Изв. РАН, сер. хим., 2002, 8, 1464.
- [9] *Амбарцумян А.А., Сагиян А.С., Петросян А.А., Манасян Л.Л., Мкртчян Г.М., Аветисян А.А., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н.* // Ученые записки ЕГУ, 2004, №3, с. 75.
- [10] *Soloshonok V.A., Ohkura H., Sorochinsky A., Voloshin N., Markovsky A., Belik M., Yamazaki T.* // Tetrahedron Lett., 2002, v. 43, p. 5445.
- [11] *Belokon' Yu.N., Saghayan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M* // Tetrahedron, 1988, v 44, p. 5507.
- [12] *Belokon' Y.N.* // Pure and Appl. Chem., 1992, v. 64, p. 1917.
- [13] *Belokon' Y.N.* // Janssen Chim. Acta, 1992, v. 2, p. 4.
- [14] *Belokon' Yu.N., Saghayan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Struchkov Yu.T., Belikov V.M.* // J. Chem Soc., Pekin Trans. I, 1990, p.2301.
- [15] *Белоконь Ю.Н., Малеев В.И., Сапоровская М.Б., Бахмутов В.И., Тимофеева Т.В., Бацанов А.С., Стручков Ю.Т.* // Координац. химия, 1988, т. 11, с. 1565 [Sov. J. Coord. Chem., 1988, 11 (Engl. Transl.)]
- [16] *Popkov A., Gree A., Nbdvornik M., Lycka A.* // Transition Metal Chemistry, 2002, v. 27, p. 884.
- [17] *Сагиян А.С., Петросян А.А., Амбарцумян А.А., Малеев В.И., Белоконь Ю.Н.* // Хим ж. Армении, 2002, т. 55, №3, с. 150.
- [18] *Saghayan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Andreasyan S.A., Maleev V.I., Khrustalev V.N.* // Tetrahedron: Asymmetry, 2006, v.17, p. 455.
- [19] *Krasikova R.N., Kuznetsova O.F., Fedorova O.S., Mosevich I.K., Maleev V.I., Belokon' Yu.N., Saveleva T.F., Saghayan A.S., Dadayan S.A., and Petrosyan A.A.* // Radiochemistry, 2007, vol. 49, №5, p. 449.
- [20] *Sheldrick G.M., SADABS, v. 2.01, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program; Bruker AXS Inc., Madison, WI, 1998.*
- [21] *Sheldrick G.M., SADABS, v. 2.03, Bruker/Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS, Madison, Wisconsin, 2003.*
- [22] *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst., 2008, A64, p. 112.
- [23] *Сапоровская М.Б., Волкова Л.М., Павлов В.А.* // ЖАХ, 1989, т. 44, с. 425.
- [24] *Nicholson G.J., Frank H., Bayer E.J.* // High Resolut. Chromat. Commun., 1979, v. 28, p. 411.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.574 + 547.442.3 + 547.593.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ N-(4-ГИДРОКСИБУТИЛ)АРАЛЬДИМИНОВ С
АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

С. С. АЙОЦЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии

НАН Республики Армения

Институт органической химии

Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167а

Тел.: +37477903050, E-mail: sargis@hayotsyan.com

Поступило 23 XII 2008

Проведено взаимодействие N-(4-гидроксibuтил)аральдиминов с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром, приведшее к образованию 5-N-(4-гидроксibuтил)амино-3-арил-2,4-дикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-олов вследствие реакции карбоциклизации, в то время как в описанных аналогичных реакциях с использованием арилиденанилинов образуются соответствующие N-арилзамещенные 1,4-дигидропиридины. С целью исключения предположения о влиянии гидроксильной группы на ход реакции в реакцию с дикарбонильными соединениями был вовлечен N-(н-бутил)- бензальдимин. Установлено, что в этом случае также имеет место карбоциклизация.

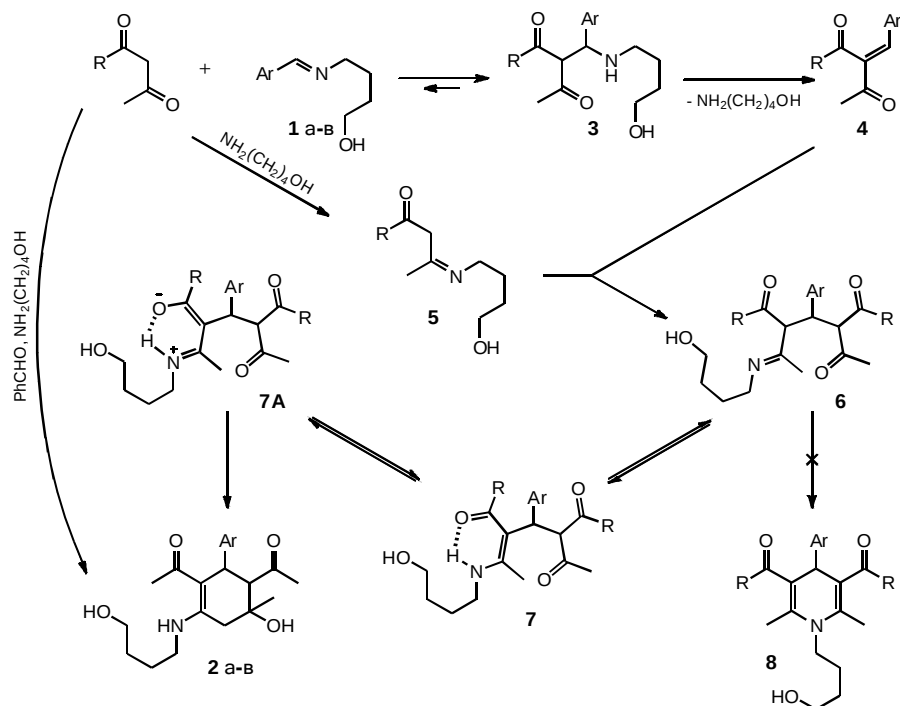
Библ. ссылок 5.

Известно, что анилин и его производные в условиях реакции Ганча ведут себя аналогично аммиаку, образуя N-замещенные-1,4-дигидропиридины [1]. Недавно нами было показано, что при трехкомпонентном взаимодействии первичных аминоспиртов, ацетоуксусного эфира и бензальдегида, вместо ожидаемой гетероциклизации с образованием замещенных 1,4-дигидропиридинов, происходит карбоциклизация, приводящая к 5-N-(ω-гидроксиалкил)амино-3-фенил-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-олам [2].

С целью выяснения такого необычного поведения первичных аминоспиртов и, имея в виду, что указанная реакция может идти через промежуточное образование имина [1], было исследовано взаимодействие N-(4-гидроксibuтил)аральдиминов (1) с ацетоуксусным эфиром и ацетилацетоном. Проведенные опыты показали, что реакция происходит в спирте при комнатной температуре с образованием продуктов карбоциклизации **2а-в**. Реакция, как и

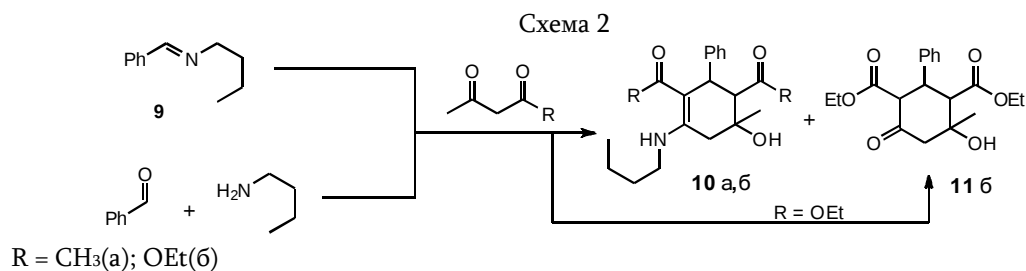
можно было предположить, происходит через образование промежуточных арилиденди-карбонильных соединений (халкон) **4** и непредельных аминокетонов (енаминов) **5** [3], что было показано отдельным опытом на примере ацетилаcetона. Соединение **26** получено также взаимодействием бутаноламина, бензальдегида и ацетилаcetона (схема 1).

Схема 1

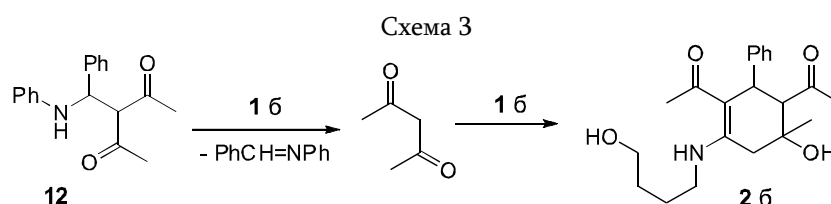


2a) Ar = Ph, R = OEt; **26)** Ar = Ph, R = CH₃; **2b)** Ar = *p*-O₂NPh, R = CH₃.

Для выяснения роли гидроксильной группы в реакции карбоциклизации исследовано взаимодействие N-бутилбензальдимины (**9**) с ацетилаcetоном и ацетоуксусным эфиром. Выяснилось, что при взаимодействии имина **9** с ацетилаcetоном также происходит карбоциклизация. Тот же продукт **10a** получается и при трехкомпонентной реакции бутиламина, бензальдегида и ацетилаcetона. Аналогичный результат получается и в случае ацетоуксусного эфира, лишь с той разницей, что параллельно образуется и 3-фенил-2,4-диэтоксикарбонил-5-гидрокси-5-метилциклогексанон (**11**).



Из сказанного следует, что при использовании первичных ω -гидроксиалкиламинов вместо анилинов на направление реакции влияет не гидроксильная, а алкильная группа. Это влияние, видимо, обусловлено тем, что в промежуточном соединении **6** (схема 1), через которое происходят и карбоциклизация, и гетероциклизация, в случае анилинов, из-за сопряжения между C=N связью и ароматическим кольцом, энергетический барьер трансформации иминной формы **6** в енамин **7** больше, и поэтому атом азота сохраняет нуклеофильные свойства и, участвуя в циклизации, ведет к образованию производных 1,4-дигидропиридинов **8**. В случае же алкиламинов изомеризация в **7** происходит быстро за счет образующегося сопряжения между карбонильной группой и двойной связью. Образующийся енамин **7** вследствие внутримолекулярной водородной связи может превратиться в цвиттер-ион **7A** [4], в котором реакционная способность атома азота подавлена, а нуклеофильность метильной группы в системе $>N^+=C-CH_3$ сильно увеличена, что и приводит к карбоциклизации. Следует отметить также, что наблюдаемую разницу между поведением анилинов и алкиламинов в условиях реакции Ганча невозможно объяснить разницей их основностей (нуклеофильностей), т. к. алкиламины более нуклеофильны, чем арилимины. Так, при взаимодействии бензальданилина с ацетилацетоном образуется только продукт присоединения **12** [5] (схема 3), т.е. из-за меньшей основности атома азота основной автокатализ не действует, и реакция не протекает по пути образования халкона, енамина и далее – аналогично схеме 1. При добавлении к **12** более основного имина **16** продуктом реакции становится **26**. Это означает, что, во-первых, соединение **12** в реакцию вступает с участием NH группы, вследствие чего образуется ацетилацетон, который с имином **16** дает продукт **26**, и во-вторых, стадия присоединения дикарбонильного соединения к имину обратима.



Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе “Specord 75 IR” в вазелиновом масле, спектры ЯМР – на спектрометре “Varian Mercury 300 VX” с рабочей частотой 300,077 МГц для ^1H и 75,462 МГц для ^{13}C в растворителе ДМСО- d_6 (внутренний стандарт – ТМС).

Взаимодействие N-(4-гидрокси)бутилбензальдимина (1a) с ацетоуксусным эфиром. Раствор 1,77 г (10 ммоль) **1a** и 2,6 г (20 ммоль) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. Через двое суток осевшие кристаллы отфильтровали, промыли абс. эфиром, получили 1,86 г (44,3%) 5-N-(4-гидроксibuтил)амино-3-фенил-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ола (**2a**), т.пл. 129-130°C [2].

5-N-(4-Гидроксibuтил)амино-3-фенил-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (2b). 1) Аналогичным образом из 1,77 г (10 ммоль) **1a** и 2 г (20 ммоль) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 2,29 г (64%) **2b**, т.пл. 158 °C (из этанола). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3300(OH); 3200-3150(NH); 1700(CO); 1590, 1530(C=C-C=O); 750, 740, 700(аром.). ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,16с (3H, 1-CH₃), 1,51с (3H, 4-Ас), 1,62м (4H, (CH₂)₂), 1,84с (3H, 2-Ас), 2,43д (1H, $J=17,1$) и 2,56д (1H, $J=17,1$, 6-CH₂), 2,60д (1H, $J=10,2$, 2-CH), 3,26м (2H, NCH₂), 3,48т (2H, CH₂O), 4,08с (1H, 1-OH), 4,10д (1H, $J=10,2$, 3-CH), 3,89-4,27ш (1H, CH₂OH), 7,02-7,24м (5H, Ph), 11,43т (1H, $J=5,5$, NH).

2) Раствор 2,25 г (12 ммоль) **4b** и 2,05 г (12 ммоль) **5b** в 6 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. Через двое суток осевшие кристаллы отфильтровали, промыли абс. эфиром, получили 2,31 г (64%) **2b** с т.пл. 157°C.

3) Раствор 0,53 г (5 ммоль) бензальдегида, 0,445 г (5 ммоль) бутаноламина, 1 г (10 ммоль) ацетилацетона в 6 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. Через неделю осевшие кристаллы отфильтровали, промыли абс. эфиром, получили 0,5 г (29,6%) **2b** с т.пл. 157-158 °C.

5-N-(4-Гидроксibuтил)амино-3-п-нитрофенил-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (2в). Из 1,74 г (7,8 ммоль) **1b** и 1,56 г (15,6 ммоль) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 1,05 г (33,6%) **2в**, т.пл. 161 °C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3350-3300(OH); 3200-3150(NH); 1690(CO); 1570, 1520(C=C-C=O); 1360-1320(NO₂) 860, 840(аром.). ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,18с (3H, 1-CH₃), 1,52с (3H, 4-Ас), 1,63м (4H, (CH₂)₂), 1,99с (3H, 2-Ас), 2,51д (1H, $J=17,1$) и 2,59д (1H, $J=17,1$, 6-CH₂), 2,60д (1H, $J=10,1$, 2-CH), 3,28м (2H, NCH₂), 3,49к (2H, $J=5,9$, CH₂O), 4,10т (1H, $J=5,2$, CH₂OH), 4,33д (1H, $J=10,1$, 3-CH), 4,35с (1H, 1-OH), 7,33м (2H) и 8,08м (2H, п-О₂NC₆H₄), 11,54т (1H, $J=5,3$, NH).

5-N-(н-Бутил)амино-3-фенил-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (10a). 1) Раствор 1,6 г (10 ммоль) N-(н-бутил)бензальдимина (**9**) и 2 г (20 ммоль) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. Осевшие кристаллы отфильтровали, промыли абс. эфиром, получили 1,2 г (35%) **10a** с т.пл. 155°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3450-3200(OH, NH); 1710(CO); 1590, 1540(C=C-C=O); 750, 740, 700(аром.). ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,00т (3H, $J=7,2$, CH₂CH₃), 1,15с (3H, 1-CH₃), 1,46м (2H, CH₂), 1,51с (3H, 4-Ас), 1,61м (2H, CH₂), 1,84с (3H, 2-Ас), 2,41д (1H, $J=17,3$) и 2,54д (1H, $J=17,3$, 6-CH₂), 2,60д (1H, $J=10,1$, 2-CH), 3,24м (2H, NCH₂), 4,08с (1H, 1-OH), 4,09д (1H, $J=10,1$, 2-CH), 7,02-7,13м (3H) и 7,17-7,24м (2H, Ph), 11,42т (1H, $J=5,2$, NH).

2) Раствор 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида, 0,73 г (10 ммоль) *n*-бутиламина и 2 г (20 ммоль) ацетилацетона в 5 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. На третий день осевшие кристаллы отфильтровали, промыли абс. эфиром, получили 2,1 г (61,2%) **10a** с т.пл. 154-155 °С.

Взаимодействие N-(*n*-бутил)бензальдимина и ацетоуксусного эфира. Раствор 1,3 г (8 ммоль) N-(*n*-бутил)бензальдимина (**9**) и 2,2 г (16 ммоль) ацетоуксусного эфира в 8 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. Через несколько дней отогнали растворитель, после охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли гексаном и получили 1,45 г продукта с т.пл 74-75°С, который, согласно данным ЯМР ¹H, содержит 1,25 г (37,5%) **10b** и 0,2 г (7,1%) 3-фенил-2,4-диэтоксикарбонил-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**11b**) [6]. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 0,65т (3H, *J*=7,1, 4-CH₃CH₂), 1,00т (3H, *J*=7,2, CH₃(Bu)), 1,03т (3H, *J*=7,1, 2-CH₃CH₂), 1,19с (3H, 1-CH₃), 1,53м (4H, (CH₂)₂), 2,34д (1H, *J*=10,7, 2-CH), 2,38д (1H, *J*=17,0) и 2,54д (1H, *J*=17,0, 6-CH₂), 3,21м (2H, NCH₂), 3,58кд (1H, *J*=7,1, 10,7) и 3,73кд (1H, *J*=7,1, 10,7, 4-CH₃CH₂O), 3,85с (1H, 1-OH), 3,93к (2H, 2-CH₃CH₂O), 4,01д (1H, *J*=10,7, 3-CH), 6,98-7,14м (5H, Ph), 8,90т (1H, *J*=5,3, NH).

Взаимодействие бензальдегида, *n*-бутиламина и ацетоуксусного эфира. Аналогичным образом из 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида, 0,73 г (10 ммоль) *n*-бутиламина и 2,6 г (20 ммоль) ацетоуксусного эфира получили 1,75 г продукта с т.пл. 73-74°С, содержащего, согласно данным ЯМР ¹H, 1,4 г (34,7%) **10b** и 0,35 г (10%) **11b**.

Взаимодействие 4-N-(фенил)амино-4-фенил-3-ацетилбутанона-2 (12) с N-(4-гидрокси)бутилбензальдимином (1a). Раствор 0,5 г (1,8 ммоль) **12**, 0,31 г (1,8 ммоль) **1a** в 5 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. Через два дня удалили растворитель, после охлаждения остатка выделившиеся кристаллы отфильтровали, промыли смесью абс. эфира и абс. этанола (2:1), получили 0,1 г (30,9%) **2b** с т.пл. 157°С.

N-(4-ՀԻԴՐՕՔՍԻԲՈՒՏԻԼ)ԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԵՏԻԼԱՅԵՏՈՆԻ ԵՎ ԱՅԵՏՈՔԱՑԱՆԱԹՎԻ ԷՍԹԵՐԻ ՀԵՏ

Ս. Ս. ՀԱՅՈՏՅԱՆ

Իրականացվել է N-(4-հիդրօքսիբուտիլ)արալդիմինների ռեակցիան ացետիլացետոնի և ացետոքացախաթթվի էսթերի հետ: Ցույց է տրվել, որ փոխազդեցությունը բերում է կարբոցիկլացման՝ 5-N-(4-հիդրօքսիբուտիլ)ամինո-3-ֆենիլ-2,4-դիկարբոնիլ-1-մեթիլ-4-ցիկլոհեքսեն-1-օլերի առաջացմամբ, ինչը հակասում է նախկինում նկարագրված նմանատիպ ռեակցիաներին, որոնց արդյունքում արիլիդենանիլինների օգտագործման դեպքում ռեակցիայի արգասիքներ են հանդիսանում համապատասխան N-արիլտեղակալված 1,4-դիհիդրոպիրիդինները: Երկու դեպքում էլ ռեակցիաները ընթանում են նմանատիպ ինտերմեդիատների առաջացմամբ: Հիդրօքսիլ խմբի ազդեցության տարբերակը բացառելու նպատակով անալոգ ռեակցիա է իրականացվել նաև N-(ն-բուտիլ)բենզալդիմինի հետ, և ցույց է տրվել, որ կարբոցիկլացումը պայմանավորում է հենց N-ալկիլ խումբը:

INTERACTION OF N-(4-HYDROXYBUTYL)ARALDIMINES WITH ACETYLACETONE AND ETHYL ACETOACETATE

S. S. HAYOTSYAN

The Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a, Z. Sarkavag str., Yerevan, 0091, Armenia
Tel.: +37477903050, E – mail: sargis@hayotsyan.com

The interaction of N-(4-hydroxybutyl)araldimines with acetylacetone and ethyl acetoacetate has been carried out. It is shown, that such interaction leads to the formation of 5-N-(4-hydroxybutyl)amino-3-aryl-2,4-dicarbonyl-1-methyl-4-cyclohexene-1-oles as carbocyclization products. The obtained results contradicted analogous reactions of arylideneanilines, leading to the corresponding N-aryl-1,4-dihydropyridines. In both cases reaction flows through the similarly structured intermediates. With the goal to exclude the version of hydroxyl group influence on the specificity of the reaction, analogous reactions have been carried out with N-(n-butyl)benzaldimines. It has been established that carbocyclization takes place in case of N-alkyl derivatives.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саусинь А.Э., Чекавичус Б.С., Лусис В.К., Дубур Г.Я. // ХГС, 1980, №4, с. 493.
- [2] Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г. // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №4, с. 504.
- [3] Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С. // ЖОХ, 2008, т. 78, №4, с. 698.
- [4] Iľzkar S., Blķ D., Yildırım L.T., Biricik N., Gьmgьm B. // J. Mol. Struct., 2004, v. 688, p. 207.
- [5] Schiff R. // Chem. Ber., 1898, BII, №31, s.1392.
- [6] Pandiarajan K., Sabapathy R.T., Gomathi R., Muthukumaran G. // Magn. Res. Chem., 2005, v. 43, p. 430.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.732:547.8

СИНТЕЗ 8-АМИНОПРОИЗВОДНЫХ 2,2,5-ТРИЗАМЕЩЕННЫХ
ПИРАНО[4'',3'':4',5']ПИРИДО[3',2':4,5]ТИЕНО[3,2-d]ПИРИМИДИНОВ

Е. Г. ПАРОНИКЯН, Ш. Ф. АКОПЯН и А. С. НОРАВЯН

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: shogikakopyan@rambler.ru

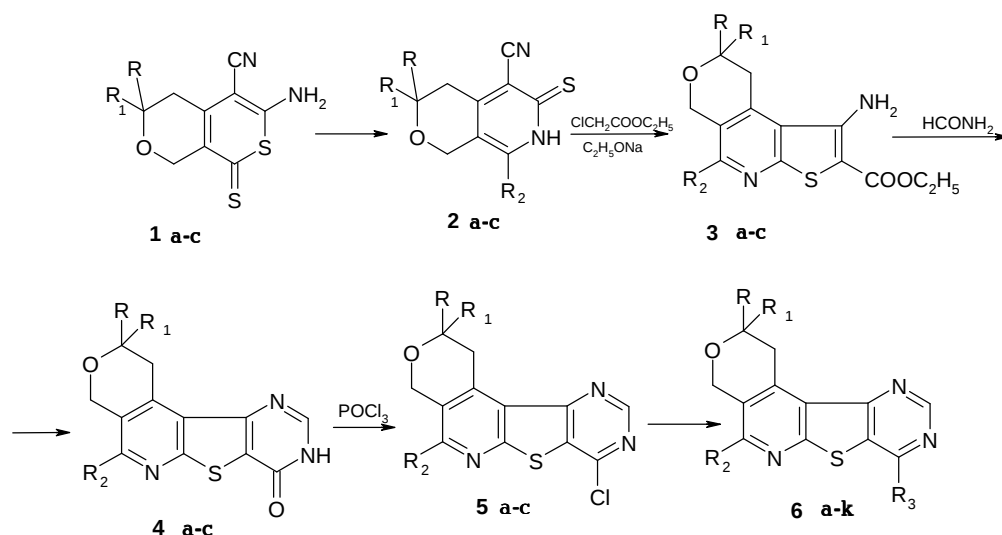
Поступило 16 VI 2008

Разработаны методы синтеза новых аминопроизводных конденсированных тиено[3,2-d] пиримидинов на основе производных пирано[3,4-с]тиопиран-8-тионов.

Библ. ссылок 7.

Тиенопиримидины являются структурными аналогами пуринов и их можно рассматривать как потенциальные биологически активные вещества. В продолжение исследований по созданию новых производных конденсированных тиено[3,2-d]пиримидинов [1-2] в настоящей работе осуществлен синтез их аминопроизводных. В качестве исходных соединений послужили производные пирано[3,4-с]тиопиран-8-тионов **1a-c** [3]. 6-Амино-3-изопропил-8-тиоксо-5-циан-4,8-дигидро-1Н,3Н-пирано[3,4-с]тиопиран (**1a**) получен из 2-изопропилтетрагидропиран-4-она [4].

Взаимодействие соединений **1** с морфолином (пирролидином) протекает по тиопирантионовому фрагменту с перегруппировкой, которая приводит к образованию конденсированных пиранопиридинов **2 a-c** [5]. Последние взаимодействием с этиловым эфиром хлоруксусной кислоты превращены в соответствующие конденсированные тиофены **3 a-c** [6,7]. Конденсацией соединений **3** с формамидом получены тиено[3,2-d]пиримидин-8-оны **4a-c**, которые с целью получения 8-хлорпроизводных **5a-c** введены во взаимодействие с хлорокисью фосфора. Соединения **5** под действием аминов превращены в 8-амино-тиенопиримидины **6a-k**.



1a: R=H, R₁=i-C₃H₇; **1b:** R=CH₃, R₁=C₂H₅; **1c:** R=R₁=CH₃; **2-5a:** R=H, R₁=i-C₃H₇, R₂=морфолил; **2-5b:** R=CH₃, R₁=C₂H₅, R₂=морфолил; **2-5c:** R=R₁=CH₃, R₂=пирролидил; **6a:** R=H, R₁=i-C₃H₇, R₂=морфолил, R₃=NHNH₂; **6b:** R=H, R₁=i-C₃H₇, R₂=морфолил, R₃=NHCH₂CH₂OH; **6c:** R=H, R₁=i-C₃H₇, R₂=морфолил, R₃=NH(CH₂)₃OH; **6d:** R=CH₃, R₁=C₂H₅, R₂=морфолил, R₃=NHNH₂; **6e:** R=CH₃, R₁=C₂H₅, R₂=морфолил, R₃=NHCH₂C₆H₅; **6f:** R=CH₃, R₁=C₂H₅, R₂=морфолил, R₃=NH(CH₂)₂N(CH₃)₂; **6g:** R=R₁=CH₃, R₂=пирролидил, R₃=NHNH₂; **6h:** R=R₁=CH₃, R₂=пирролидил, R₃=NHCH₂CH₂OH; **6i:** R=R₁=CH₃, R₂=пирролидил, R₃=NH(CH₂)₃OH; **6j:** R=R₁=CH₃, R₂=пирролидил, R₃=NH(CH₂)₂N(CH₃)₂; **6k:** R=R₁=CH₃, R₂=пирролидил, R₃=NHCH₂C₆H₅.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H – на приборе “Mercury 300” в ДМСО-d₆, масс-спектр – на приборе “MX-1320” с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системах ДМФА–эфир, 2:5 (**2 а-с**); этанол–хлороформ, 1:1 (**3 а-с**); хлороформ–пиридин, 3:1 (**4а-с**); хлороформ–этанол, 1:2 (**5а-с**); этанол–хлороформ, 2:3 (**6а-к**); проявитель – пары йода.

6-Амино-3-изопропил-8-тиоксо-5-циан-4,8-дигидро-1Н,3Н-пирано[3,4-с]-тиопиран (1а). К смеси 26.6 г (0.1 моля) 2-изопропилтетрагидропиран-4-она, 12 мл сероуглерода и 12 мл этанола при перемешивании добавляют порциями 6.6 г (0.1 моля) динитрила малоновой кислоты, по каплям 5 мл триэтиламина. Смесь оставляют при комнатной температуре (20°C) на 48 ч. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают. Перекристаллизовывают из этанола. Выход 74%, т.пл. 275-277 °C. R_f 0.54. Найдено, %: С 57.46; Н 5.48; N 11.41; S 25.51. C₁₂H₁₄N₂OS₂. Вычислено, %: С 57.60; Н 5.60; N 11.20; S 25.60. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3250 (NH₂); 2210 (CN); 1120 (C=S). Спектр ЯМР ¹H

(δ , м.д., Гц): 0.99 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.02 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.77 (окт, 1 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.7$); 2.46 (м, 2Н, CH_2), 3.19 (м, 1 Н, OCH); 4.20, 4.84 (оба д, по 1 Н, OCH_2 , $J = 15.2$); 8.57 (с, 2 Н, NH_2).

Синтез соединений **1b,c** приведен в работе [3].

3-Изопропил-8-морфолил-6-тиоксо-5-циано-3,4,6,7-тетрагидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин (2a). Смесь 2.66 г (0.01 моля) соединения **1a**, 5 мл морфолина в 10 мл этанола нагревают на водяной бане 5 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, перекристаллизовывают из этанола. Выход 78%, т.пл. 152–155°C. R_f 0.62. Найдено, %: С 60.34; Н 6.81; N 13.44; S 10.27. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 60.19; Н 6.58; N 13.17; S 10.03. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3550 (NH); 2220 (CN); 1160 (C=S). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.01 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.03 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.77 (окт, 1 Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.1$); 3.23 (м, 1 Н, OCH); 3.36 [м, 4 Н, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$]; 3.67 (м, 2 Н, CH_2); 3.69 [м, 4 Н, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$]; 3.74, 3.77 (оба д, по 1 Н, OCH_2 , $J = 15.1$); 4.62 (с, 1 Н, NH).

Соединение **2c** получают аналогично.

3,3-Диметил-8-тетрагидро-1Н-1-пирролил-6-тиоксо-5-циано-3,4,6,7-тетрагидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин (2c). Выход 87%, т.пл. 236–238°C. R_f 0.52. Найдено, %: С 62.56; Н 6.79; N 14.68; S 11.36. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{OS}$. Вычислено, %: С 62.28; Н 6.57; N 14.53; S 11.07. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3630 (NH); 2215 (CN); 1140 (C=S). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.13 (с, 6 Н, 2CH_3); 1.92 (м, 4Н, 2CH_2); 2.67 (м, 2 Н, CH_2); 3.71 [м, 4 Н, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$]; 4.72 (с, 2Н, OCH_2); 10.67 (с, 1 Н, NH).

Синтез соединений **2b** приведен в работе [7].

Этил-1-амино-8-изопропил-5-морфолил-8,9-дигидро-6Н-пирано[4,3-d]тиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксилат (3a). К раствору этилата натрия, приготовленному из 0.46 г (0.02 моля) натрия и 50 мл этанола, прибавляют 3.19 г (0.01 моля) пиридинтиона **2a**. Затем при перемешивании по каплям добавляют 1.22 г (0.01 моля) этилового эфира хлоруксусной кислоты. Смесь перемешивают при 60 °С 2 ч, охлаждают и разбавляют 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат, перекристаллизовывают из диоксана. Выход 75%, т.пл. 251–254°C. R_f 0.58. Найдено, %: С 59.54; Н 6.82; N 10.53; S 7.76. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: С 59.26; Н 6.67; N 10.37; S 7.90. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3120 (NH_2); 1670 (C=O); 1580 (C=Car). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.04 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.05 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.38 (т, 3 Н, CH_2CH_3 , $J = 7.1$); 1.83 (м, 1Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.03–3.13 (м, 3 Н); 3.18–3.31 (м, 3 Н); 3.37 (м, 1 Н, OCH); 3.66–3.73 (м, 2 Н) и 3.76–3.83 (м, 2 Н, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$); 4.28 (к, 2 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.1$); 4.57 (дт, 1 Н, $J^1 = 14.5$, $J^2 = 1.8$) и 4.74 (д, 1 Н, OCH_2 , $J = 14.5$); 6.56 (уш, 2 Н, NH_2).

Соединение **3c** получают аналогично.

Этил-1-амино-8,8-диметил-5-тетрагидро-1Н-1-пирролил-8,9-дигидро-6Н-пирано[4,3-d]тиено[2,3-b]пиридин-2-карбоксилат (3c). Выход 79%, т.пл. 248–250 °С. R_f 0.54. Найдено, %: С 60.68; Н 6.86; N 11.48; S 8.79. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 60.80; Н 6.67; N 11.20; S 8.53. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3140 (NH_2); 1650 (C=O); 1575 (C=Car). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.32 (с, 6Н, 2CH_3); 1.35 (м, 3Н, CH_2CH_3); 3.10 [м, 4 Н, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$]; 3.54 (м, 2 Н, CH_2); 4.22 [м, 4 Н, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$]; 4.26 (м, 2 Н, CH_2CH_3); 4.67 (с, 2 Н, OCH_2); 6.51 (с, 2 Н, NH_2).

Синтез соединений **3 б** приведен в работе [7].

2-Изопропил-5-морфолил-1,4,8,9-тетрагидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо [3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-он(4а). Смесь 4.05 г (0.01 моля) соединения **3а** и 30 мл формамида кипятят с обратным холодильником 6 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, этанолом и перекристаллизовывают из ДМФА. Выход 82%, т.пл. 350-354 °С, R_f 0.51. Найдено, %: С 59.37; Н 5.56; N 14.62; S 8.56. C₁₉H₂₂N₄O₃S. Вычислено, %: С 59.07; Н 5.70; N 14.51; S 8.29. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3170 (NH); 1650 (C=O); 1580 (C=C_{ар}). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 386 [M⁺] (100), 354 (32), 328 (26), 301 (40), 285 (14), 269 (12).

Соединения **4б,с** получают аналогично.

2-Этил-2-метил-5-морфолил-1,4,8,9-тетрагидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо [3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-он (4б). Выход 84%, т.пл. >360 °С. R_f 0.48. Найдено, %: С 59.24; Н 5.58; N 14.32; S 8.47. C₁₉H₂₂N₄O₃S. Вычислено, %: С 59.07; Н 5.70; N 14.51; S 8.29. Спектр ЯМР ¹Н (δ, м.д., Гц): 0.97 (т, 3 Н, CH₂CH₃); 1.26 (с, 3 Н, CH₃); 1.59 (окт, 2 Н, CH₂CH₃, J = 6.7); 3.21 [м, 4 Н, N(CH₂)₂]; 3.40 (с, 2 Н, CH₂); 3.77 [м, 4 Н, O(CH₂)₂]; 4.64 (с, 2 Н, OCH₂); 8.05 (с, 1 Н, NH); 12.62 (с, 1 Н, CH).

2,2-Диметил-5-тетрагидро-1Н-1-пирролил--1,4,8,9-тетрагидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-он (4с). Выход 79%, т.пл. >360 °С, R_f 0.46. Найдено, %: С 60.46; Н 5.89; N 15.58; S 8.87. C₁₈H₂₀N₄O₂S. Вычислено, %: С 60.67; Н 5.62; N 15.73; S 8.99. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3210 (NH); 1650 (C=O); 1580 (C=C_{ар}). Спектр ЯМР ¹Н (δ, м.д., Гц): 1.33 (с, 6 Н, 2CH₃); 1.96 (м, 4 Н, 2CH₂); 3.36 (с, 2 Н, CH₂); 3.60 [м, 4Н, N(CH₂)₂]; 4.76 (с, 2 Н, OCH₂); 7.98 (с, 1 Н, NH); 12.42 (с, 1 Н, CH).

2-Изопропил-5-морфолил-8-хлор-1,4-дигидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо [3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин (5а). Смесь 3.86 г (0.01 моля) соединения **4а**, 40 мл хлорокси фосфора и 0.5 мл пиридина кипятят с обратным холодильником 2 ч. Отгоняют избыток хлорокси фосфора, к остатку прибавляют 100 мл ледяной воды и нейтрализуют водным раствором аммиака. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из раствора хлороформ-этанол (4:1). Выход 96%, т.пл. 229-232 °С. R_f 0.52. Найдено, %: С 56.61; Н 5.35; N 13.76; S 7.82. C₁₉H₂₁ClN₄O₂S. Вычислено, %: С 56.37; Н 5.19; N 13.84; S 7.91. Спектр ЯМР ¹Н (δ, м.д., Гц): 1.07 (д, 3 Н, CH₃, J = 6.8); 1.08 (д, 3Н, CH₃, J = 6.78); 1.89 (окт, 1 Н, CH(CH₃)₂, J = 6.8); 3.22 (м, 1 Н, OCH); 3.43 [м, 4 Н, N(CH₂)₂]; 3.74 (м, 2 Н, CH₂); 3.87 [м, 4 Н, O(CH₂)₂]; 4.72 (с, 2Н, OCH₂); 8.94 (с, 1 Н, CH).

Соединения **5 б,с** получают аналогично.

2-Этил-2-метил-5-морфолил-8-хлор-1,4-дигидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5'] пиридо [3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин (5б). Выход 87%, т.пл. 249-250 °С. R_f 0.62. Найдено, %: С 56.68; Н 5.46; N 13.68; S 7.62. C₁₉H₂₁ClN₄O₂S. Вычислено, %: С 56.37; Н 5.19; N 13.84; S 7.91. Спектр ЯМР ¹Н (δ, м.д., Гц): 1.03 (т, 3 Н, CH₂CH₃, J = 7.2); 1.30 (с, 3 Н, CH₃); 1.66 (окт, 2 Н, CH₂CH₃, J = 7.6); 3.32 [м, 4 Н, N(CH₂)₂]; 3.45 (с, 2 Н, CH₂); 3.79 [м, 4 Н, O(CH₂)₂]; 4.64, 4.67 (оба д, по 1 Н, OCH₂, J = 15.2); 8.93 (с, 1 Н, CH).

2,2-Диметил-5-тетрагидро-1H-1-пирролил-8-хлор-1,4-дигидро-2H-пирано-[4'',3''':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин (5c). Выход 85%, т.пл. 220-222°C. R_f 0.56. Найдено, %: С 57.83; Н 5.33; N 14.76; S 8.68. $C_{18}H_{19}ClN_4OS$. Вычислено, %: С 57.67; Н 5.07; N 14.95; S 8.54. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.36 (с, 6 Н, $2CH_3$); 1.99 (м, 4 Н, $2CH_2$); 3.38 (с, 2 Н, CH_2); 3.69 [м, 4 Н, $N(CH_2)_2$]; 4.84 (с, 2 Н, OCH_2); 8.81 (с, 1 Н, CH).

2-Изопропил-5-морфолил-1,4-дигидро-2H-пирано-[4'',3''':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-илгидразин (6a). К смеси 4.04 г (0.01 моля) соединения **5 a** и 40 мл абсолютного этанола прибавляют 1.28 г (0.04 моля) гидразина. Смесь кипятят с обратным холодильником 5 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, этанолом и перекристаллизовывают из раствора хлороформ-этанол (2:1). Выход 96%, т.пл. 285-288°C. R_f 0.46. Найдено, %: С 57.24; Н 6.27; N 21.18; S 8.22. $C_{19}H_{24}N_6O_2S$. Вычислено, %: С 57.00; Н 6.00; N 21.00; S 8.00. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3420 (NH); 3310 (NH_2); 1580 ($C=Car$). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.07 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.08 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.86 (окт, 1 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 6.7$); 3.06-3.31 (м, 6 Н); 3.47 (м, 1 Н, OCH); 3.68-3.86 (м, 5 Н); 4.68 (дт, 1 Н, $J^1 = 14.7$, $J^2 = 1.7$) и 4.78 (д, 1 Н, OCH_2 , $J = 14.7$); 5.08 (ш, 2 Н, NH_2); 8.37 (с, 1Н, CH); 8.80 (ш, 1 Н, NH).

Соединения **6 b-k** получают аналогично.

2-(2-Изопропил-5-морфолил-1,4-дигидро-2H-пирано-[4'',3''':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-иламино)-1-этанол (6b). Выход 93%, т.пл. 250-253°C. R_f 0.48. Найдено, %: С 58.46; Н 6.52; N 16.46; S 7.61. $C_{21}H_{27}N_5O_3S$. Вычислено, %: С 58.74; Н 6.29; N 16.32; S 7.46. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.07 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 5.7$); 1.09 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 5.7$); 1.86 (окт, 1 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 5.7$); 3.09-3.16 (м, 5 Н); 3.24-3.27 (м, 1 Н); 3.30 (т, 2 Н, OCH_2CH_2 , $J = 6.0$); 3.62 (к, 2 Н, NCH_2 , $J = 6.1$); 3.69-3.76 (м, 5 Н); 4.67 (ш, 1 Н, OH); 4.78 (дт, 1 Н, $J^1 = 14.6$, $J^2 = 1.7$) и 4.83 (д, 1 Н, OCH_2 , $J = 14.6$); 7.17 (т, 1 Н, NH, $J = 6.0$); 8.45 (с, 1Н, CH).

3-(2-Изопропил-5-морфолил-1,4-дигидро-2H-пирано-[4'',3''':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-иламино)-1-пропанол (6c). Выход 90%, т.пл. 190-193°C. R_f 0.52. Найдено, %: С 59.74; Н 6.79; N 15.34; S 7.38. $C_{22}H_{29}N_5O_3S$. Вычислено, %: С 59.59; Н 6.55; N 15.18; S 7.22. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.08 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.10 (д, 3 Н, CH_3 , $J = 6.7$); 1.82 (квн, 2 Н, $CH_2CH_2CH_2$, $J = 6.3$); 1.88 (окт, 1 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 6.7$); 3.08-3.31 (м, 5 Н); 3.40-3.47 (м, 1 Н); 3.56 (т, 2 Н, OCH_2CH_2 , $J = 6.0$); 3.64 (к, 2Н, NCH_2 , $J = 6.4$); 3.70-3.87 (м, 5 Н); 4.18 (ш, 1 Н, OH); 4.65 (дт, 1 Н, $J^1 = 14.6$, $J^2 = 1.7$) и 4.81 (д, 1 Н, OCH_2 , $J = 14.6$); 7.26 (т, 1 Н, NH, $J = 6.0$); 8.45 (с, 1Н, CH).

2-Этил-2-метил-5-морфолил-1,4-дигидро-2H-пирано-[4'',3''':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-илгидразин (6d). Выход 88%, т.пл. 278-280°C. R_f 0.50. Найдено, %: С 57.18; Н 6.22; N 21.12; S 8.27. $C_{19}H_{24}N_6O_2S$. Вычислено, %: С 57.00; Н 6.00; N 21.00; S 8.00. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.02 (т, 3 Н, CH_2CH_3 , $J = 7.1$); 1.28 (с, 3 Н, CH_3); 1.62 (окт, 2 Н, CH_2CH_3 , $J = 8.2$); 3.19 [м, 4 Н, $N(CH_2)_2$]; 3.49 (с, 2 Н, CH_2); 3.78 [м, 4 Н, $O(CH_2)_2$]; 4.35 (с, 2Н, NH_2); 4.65 (с, 2 Н, OCH_2); 8.34 (с, 1Н, NH); 8.60 (с, 1 Н, CH).

Бензил(2-этил-2-метил-5-морфолил-1,4-дигидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-ил)амин (6e). Выход 86%, т.пл. 206-209°C. R_f 0.51. Найдено, %: С 65.83; Н 6.35; N 14.51; S 6.59. $C_{26}H_{29}N_5O_2S$. Вычислено, %: С 65.68; Н 6.11; N 14.74; S 6.74. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 0.99 (т, 3 Н, CH_2CH_3 , $J = 6.9$); 1.28 (с, 3 Н, CH_3); 1.65 (окт, 2 Н, CH_2CH_3 , $J = 8.1$); 3.21 [м, 4 Н, $N(CH_2)_2$]; 3.50 (с, 2 Н, CH_2); 3.77 [м, 4 Н, $O(CH_2)_2$]; 4.66 (с, 2Н, $NHCH_2$); 4.78 (д, 2 Н, OCH_2 , $J = 5.6$); 7.18-7.38 (м, 5 Н, Ph); 7.89 (с, 1Н, NH); 8.46 (с, 1 Н, CH).

2-Диметиламиноэтил(2-этил-2-метил-5-морфолил-1,4-дигидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-ил)амин (6f). Выход 92%, т.пл. 184-187°C. R_f 0.46. Найдено, %: С 60.23; Н 7.22; N 18.34; S 7.14. $C_{23}H_{32}N_6O_2S$. Вычислено, %: С 60.53; Н 7.02; N 18.42; S 7.02. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 1.02 (т, 3 Н, CH_2CH_3 , $J = 7.2$); 1.27 (с, 3 Н, CH_3); 1.65 (окт, 2 Н, CH_2CH_3 , $J = 8.3$); 2.31 (м, 6Н, $N(CH_3)_2$); 2.61 (с, 2 Н, $NHCH_2CH_2N$); 3.20 [м, 4 Н, $N(CH_2)_2$]; 3.50 (с, 2 Н, CH_2); 3.64, 3.67 (д, 2 Н, $NHCH_2CH_2N$, $J = 6.1$); 3.78 [м, 4 Н, $O(CH_2)_2$]; 4.66 (с, 2 Н, OCH_2); 7.06 (с, 1Н, NH); 8.45 (с, 1 Н, CH).

2,2-Диметил-5-тетрагидро-1Н-1-пирролил-1,4-дигидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5'] пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-илгидразин (6g). Выход 79%, т.пл. 281-282°C. R_f 0.64. Найдено, %: С 58.56; Н 5.68; N 22.54; S 8.49. $C_{18}H_{22}N_6OS$. Вычислено, %: С 58.38; Н 5.95; N 22.70; S 8.65. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 1.36 (с, 6 Н, $2CH_3$); 1.96 (м, 4 Н, $2CH_2$); 3.45 (с, 2 Н, CH_2); 3.69 [м, 4 Н, $N(CH_2)_2$]; 4.50 (с, 2 Н, NH_2); 4.76 (с, 2 Н, OCH_2); 8.29 (с, 1 Н, NH); 8.39 (с, 1 Н, CH).

2-(2,2-Диметил-5-тетрагидро-1Н-1-пирролил-1,4-дигидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-иламино)-1-этанол (6h). Выход 84%, т.пл. 246-249°C. R_f 0.62. Найдено, %: С 60.35; Н 6.56; N 17.37; S 8.26. $C_{20}H_{25}N_5O_2S$. Вычислено, %: С 60.15; Н 6.27; N 17.54; S 8.02. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 1.35 (с, 6 Н, $2CH_3$); 1.96 (м, 4 Н, $2CH_2$); 3.45 (м, 2Н, $NHCH_2CH_2OH$); 3.58 (с, 2 Н, CH_2); 3.63 (м, 2 Н, $NHCH_2CH_2OH$); 3.65 [м, 4 Н, $N(CH_2)_2$]; 4.62 (с, 1 Н, OH); 4.77 (с, 2 Н, OCH_2); 6.94 (с, 1 Н, NH); 8.39 (с, 1 Н, CH).

3-(2,2-Диметил-5-тетрагидро-1Н-1-пирролил-1,4-дигидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-иламино)-1-пропанол (6i). Выход 85%, т.пл. 223-225°C. R_f 0.54. Найдено, %: С 61.29; Н 6.79; N 16.87; S 7.58. $C_{21}H_{27}N_5O_2S$. Вычислено, %: С 61.02; Н 6.54; N 16.95; S 7.75. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 1.35 (с, 6 Н, $2CH_3$); 1.79 (м, 2Н, $NHCH_2CH_2CH_2OH$); 1.96 (с, 4 Н, $2CH_2$); 3.45 [м, 4 Н, $N(CH_2)_2$]; 3.52 (м, 2Н, $NHCH_2CH_2CH_2OH$); 3.56 (м, 2 Н, CH_2); 3.60 (м, 2Н, $NHCH_2CH_2CH_2OH$); 3.62 (м, 1 Н, OH); 4.76 (с, 2 Н, OCH_2); 7.04 (с, 1 Н, NH); 8.38 (с, 1 Н, CH).

2-Диметиламиноэтил(2,2-диметил-5-тетрагидро-1Н-1-пирролил-1,4-дигидро-2Н-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-ил)амин (6j). Выход 78%, т.пл. 162-164°C. R_f 0.48. Найдено, %: С 61.77; Н 7.25; N 19.67; S 7.79. $C_{22}H_{30}N_6OS$. Вычислено, %: С 61.97; Н 7.04; N 19.72; S 7.51. Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 1.34 (с, 6 Н, $2CH_3$); 1.96 (с, 6Н, $N(CH_3)_2$); 2.47 (с, 4 Н, $2CH_2$); 2.80 (с, 2Н, $NHCH_2CH_2N$); 3.43 [с, 4 Н, $N(CH_2)_2$]; 3.59

(с, 2H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.73 (с, 2 H, CH_2); 4.75 (с, 2 H, OCH_2); 7.03 (с, 1 H, NH); 8.39 (с, 1 H, CH).

Бензил(2,2-диметил-5-тетрагидро-1H-1-пирролил-1,4-дигидро-2H-пирано-[4'',3'':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидин-8-ил)амин (6k). Выход 76%, т.пл. 206-209°C. R_f 0.64. Найдено, %: C 67.68; H 6.34; N 15.46; S 7.38. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{OS}$. Вычислено, %: C 67.42; H 6.07; N 15.73; S 7.19. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., CDCl_3): 1.36 (с, 6 H, 2CH_3); 1.97 (с, 4 H, 2CH_2); 3.46 (м, 2 H, CH_2); 3.62 [м, 4 H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$]; 4.75 (м, 2H, NHCH_2); 4.78 (с, 2 H, OCH_2); 7.26-7.38 (м, 5H, Ph); 7.68 (с, 1 H, NH); 8.40 (с, 1 H, CH).

2,2,5-ԵՌՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐԱՆՈ [4'',3'':4',5']ՊԻՐՐՈՂԻՆ[3',2':4,5] ԹԻԵՆՈ[3,2-d]ՊԻՐԻՄԻԴԻՆՆԵՐԻ 8-ԱՄԻՆՈԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Շ. Ֆ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Պիրանո[3,4-с]թիոպիրան-8-թիոնների հիման վրա մշակվել են թիենո[3,2-d]պիրիմիդինների կոնդենսացված ամինոածանցյալների սինթեզի եղանակներ: Պիրանո[4'',3'':4',5']պիրիդո[3',2':4,5]թիենո[3,2-d]պիրիմիդինների շարքում հայտնաբերվել են նոր միացություններ:

SYNTHESIS OF NEW 8-AMINODERIVATIVES OF 2,2,5-TRISUBSTITUTED PYRANO[4'',3':4,5']PYRIDO[3',2':4,5] THIENO[3,2-D]PYRIMIDINES

E. G. PARONIKYAN, Sh. F. HAKOBYAN and A. S. NORAVYAN

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: shogikakopyan@rambler.ru

The thienopyrimidines are structural analogs of purines and they can be considered as potential biologically active compounds. On the basis of derivatives of pyrano[3,4-c]thiopyrano-8-thions the methods for synthesis of aminoderivatives of condensed thieno[3,2-d]pyrimidines are elaborated.

In the present work synthesis of 8-aminoderivatives of thieno[3,2-d]pyrimidines, in continuation of our work on creation of new derivatives of condensed thieno[3,2-d]pyrimidines is reported.

As starting compounds for the synthesis the derivatives of pyrano[3,4-c]thiopyran-8-thions served. The interaction of the latter with morpholine(pyrrolidine) proceeds on thiopyranthion fragment with rearrangement, which results in formation of condensed pyranopyridines. The latter by the interaction with ethyl 2-chloroacetate are transformed into corresponding condensed thiophenes.

By condensation of these compounds with formamide thieno[3,2-d]pyrimidin-8-ones are obtained which for the purpose of obtaining 8-chloroderivatives are introduced into the interaction with the phosphorus oxychloride. The latter under the action of amines are converted in 8-aminothienopyrimidines.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Акопян Ш.Ф. // Хим.ж.Армении, 2006, т.59, №3, с. 105.
- [2] Пароникян Е.Г., Норавян А.С., Акопян Ш.Ф., Джагацпаян И.А., Назарян И.М., Пароникян Р.Г. // Хим.-фарм.ж., 2007, т.41, №9, с. 14.
- [3] Пароникян Е.Г., Норавян А.С. // ХГС, 1999, №7, с. 914
- [4] Вартанян С. А., Норавян А.С., Жамагорцян В.И. // Известия АН Арм.ССР, 1965, №18, с. 124.
- [5] Пароникян Е.Г., Мирзоян Г.В., Норавян А.С., Авакимян Д.А., Тер-Захарян Ю.З. // Хим.-фарм. ж., 1993, №11, с. 29.
- [6] Пароникян Е.Г., Мирзоян Г.В., Норавян А.С., Арзанунц Э.М., Сукасян Р.С., Саркисян И.С., Назарян И.М., Джагацпаян И.А. // Хим.-фарм.ж., 1997, №10, с. 34.
- [7] Пароникян Е.Г., Норавян А.С. // Хим. ж. Армении, 2002, т.55, №4, с. 67.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 547.659.642

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 5,5-ДИЭТИЛ-2-ХЛОРМЕТИЛ-4-ОКСО-3,4,5,6-ТЕТРА-
ГИДРОБЕНЗО[Н]ХИНАЗОЛИНА. НЕКОТОРЫЕ
БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ**

А. И. МАРКОСЯН, С. А. ПОГОСЯН, Ф. Г. АРСЕНЯН и Р. С. СУКАСЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна

Армения, 0014, Ереван, пр Азатутян, 26

Факс: (374-10)285291 E-mail: markosyan@netsys.am

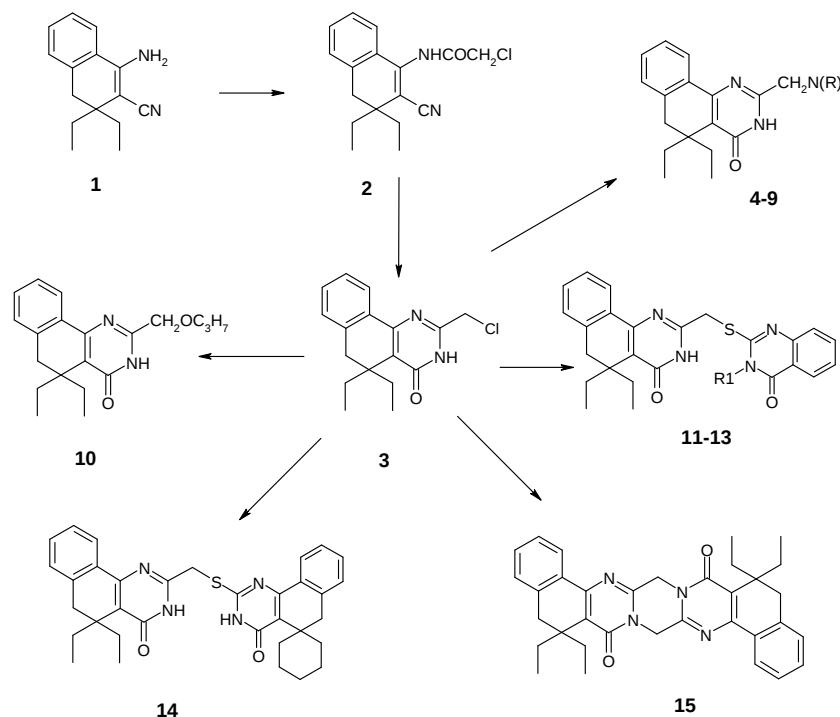
Поступило 20 VI 2008

Взаимодействием 1-амино-3,3-диэтил-2-циано-3,4-дигидронафталина с хлорангидридом хлоруксусной кислоты получен монозамещенный амид, циклизация которого дает 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[н]хиназолин. Конденсацией последнего со вторичными аминами и пропанолом синтезированы соответственно 2-аминометилзамещенные- и 2-пропоксиметилзамещенный бензо[н]хиназолины. Синтезированы также 2-метилсульфанилпроизводные 5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[н]хиназолина, содержащие хиназолиновые и бензо[н]хиназолиновые заместители. Межмолекулярной циклоконденсацией 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[н]хиназолина синтезирован бис-(5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[н]хиназолино)[a,d]пиперазин. Изучены противоопухолевые и антимоноаминоксидазные свойства синтезированных соединений.

Библ. ссылок 13.

Литературные данные свидетельствуют о том, что бензохиназолиновые соединения обладают психотропными и противоопухолевыми свойствами [1-5]. Нами уже сообщалось о синтезе и биологических свойствах некоторых производных бензо[н]хиназолинов, содержащих различные заместители в положениях 2 и 3 [6-12]. Представлялось интересным синтезировать производные бензо[н]хиназолинов, содержащие во втором положении замещенные аминотильные группы, для изучения их фармакологических свойств. С этой целью взаимодействием 1-амино-3,3-диэтил-2-циано-3,4-дигидронафталина (1) [13] с хлорангидридом монохлоруксусной кислоты получен 3,3-диэтил-1-хлора-

цетиламино-2-циано-3,4-дигидронафталин (**2**). Соединение **2** в присутствии хлористого водорода очень легко подвергается циклизации с образованием 5,5-диметил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолина [**3**]. Взаимодействием последнего со вторичными алифатическими и циклическими аминами с хорошими выходами синтезированы 2-замещенные аминометилтетрагидробензо[*h*]хиназолины **4-9**. Изучено также взаимодействие хлорметилхиназолина **3** с пропанолом и некоторыми 2-тиоксохиназолинами и 2-тиоксобензо[*h*]хиназолинами. В результате получены новые производные бензо[*h*]хиназолинов **10-14**, содержащие различные заместители во втором положении. При взаимодействии соединения **3** с фенолом в присутствии едкого кали вместо фенилового эфира бензохиназолинового ряда был выделен продукт димеризации **15**.



4. R=CH₃, **5.** R=C₂H₅, **6.** R=C₃H₇, **7.** R=C₄H₉, **8.** R=-(CH₂)₄-,
9. R=-(CH₂CH₂O)₂-, **11.** R₁=CH₃, **12.** R₁=C₂H₅, **13.** R₁=CH₂CH=CH₂

В опытах *in vitro* изучено влияние соединений **2-9** на активность моноаминоксидазы мозга крыс в концентрации 5 мкмоль/мл, в качестве субстрата использован серотонин. Установлено, что соединения **7** и **8** обладают умеренной антимоноаминоксидазной активностью (угнетение дезаминирования серотонина соответственно на 55 и 49%, *P*<0,05).

На моделях прививаемых опухолей мышей – асцитной карциноме Эрлиха (АКЭ) и саркоме 180, исследованы их противоопухолевые свойства. Выявлено, что соединения **2-4** и **8** обладают слабым противоопухолевым действием (ингибирование роста опухолей на 30-51%, *P*≤ 0,05).

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты в вазелиновом масле на приборах “UR-20” и “FT-IR NEXUS”. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе “Mercury-300” в DMSO, масс-спектры – на приборе “MX-1321A”(СССР) с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системе хлороформ-ацетон, 4:1, проявление – парами йода.

3,3-Диэтил-1-хлорацетиламино-2-циано-3,4-дигидронафталин (2). Смесь 5.6 г (0.025 моля) 1-амино-3,3-диэтил-2-циано-3,4-дигидронафталина (9), 100 мл абсолютного бензола и 2.8 г (0.025 моля) хлорангидрида хлоруксусной кислоты оставляют при комнатной температуре на 24 ч, затем кипятят 7 ч. После удаления растворителя на водяной бане остаток перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (2:1). Получают 5.7 г (75%) амида **2** с т.пл. 122-124°C. R_f 0.68. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1619 ($\text{C}=\text{C}$); 1686 ($\text{C}=\text{O}$); 2203 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 3241 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): 0.95 [т, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J=7.4$]; 1.57, 1.63 [2 дк, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J_1=14.0$, $J_2=7.4$]; 2.85 (с, 2H, 4- CH_2); 4.22 (с, 2H, CH_2Cl); 7.14-7.34 (м, 4H, аром), 10.07 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 67.40; H 6.42; Cl 11.90; N 9.38. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 67.43; H 6.32; Cl 11.71; N 9.25.

5,5-Диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (3). 3.02 г (0.01 моля) амида **2** в 50 мл абсолютного спирта при перемешивании нагревают до 70°C и пропускают ток сухого хлористого водорода в течение 2 ч. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2.6 г (86 %) хиназолина **3** с т.пл. 238-240°C. R_f 0.60. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1585 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1620 ($\text{C}=\text{N}$); 1635 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$); 3280 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): 0.78 [т, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J=7.4$]; 1.48, 2.15 [2 дк, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$]; 2.82 (с, 2H, 6- CH_2); 4.42 (с, 2H, CH_2Cl); 7.10 (м, 1H, 7-CH); 7.22 (м, 1H, 8-CH); 7.26 (м, 1H, 9-CH); 8.10 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.3$, $J_2=1.9$); 12.42 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 67.48; H 6.45; Cl 11.79; N 9.08. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 67.43; H 6.32; Cl 11.71; N 9.25.

2-Аминометилзамещенные 5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолины 4-9. Смесь 3.02 г (0,01 мол.) хиназолина **3**, 50 мл абсолютного этанола и 0.08 моля соответствующего амина слабо нагревают в течение 5 мин и оставляют при комнатной температуре на 48 ч. Смесь разбавляют 100 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

2-Диметиламинометил-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (4). Выход 83%, т.пл. 192-195°C. R_f 0.60. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1585 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1620 ($\text{C}=\text{N}$); 1636 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$); 3140 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): 0.78 [т, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J=7.4$], 1.47, 2.15 [2 дк, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$], 2.36 [с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$], 2.81 (с, 2H, 6- CH_2); 3.38 (с, 2H, NCH_2); 7.10 (дд, 1H, 7-CH, $J_1=6.9$, $J_2=1.9$); 7.20 (м, 1H, 8-CH); 7.25 (м, 1H, 9-CH); 8.09 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.3$, $J_2=2.0$); 11.48 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 73.21; H 8.12; N 13.55. $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$. Вычислено, %: C 73.27; H 8.09; N 13.49.

2-Диэтиламинометил-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (5). Выход 76%, т.пл.132-134°C. R_f 0.62. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1580 ($C=C_{аром}$); 1642 ($C=C-C=O$); 3140 (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Γ_u): 0.78 [т, 6H, $(CH_2CH_3)_2$, $J=7.4$], 1.09 [т, 6H, $N(CH_2CH_3)_2$, $J=7.1$], 1.47, 2.15 [2 дк, 4H, $(CH_2CH_3)_2$, $J_1=13.4$, $J_2=7.4$], 2.69 [к, 4H, $N(CH_2)_2$, $J=7.1$], 2.81 (с, 2H, 6- CH_2); 3.54 (с, 2H, NCH_2); 7.09 (м, 1H, 7-CH); 7.20 (м, 1H, 8-CH); 7.24 (м, 1H, 9-CH); 8.06 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.3$, $J_2=1.9$); 11.06 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 74.32; H 8.78; N 13.50. $C_{21}H_{29}N_3O$. Вычислено, %: C 74.30; H 8.61; N 13.28.

2-Дипропиламинометил-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (6). Выход 68%, т.пл.113-115°C. R_f 0.68. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1600 ($C=C_{аром}$); 1632 ($C=C-C=O$); 3180 (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Γ_u): 0.77 [т, 6H, $(CH_2CH_3)_2$, $J=7.4$], 0.91 [т, 6H, $N(CH_2CH_2CH_3)_2$, $J=7.3$], 1.51 [ск, 4H, $N(CH_2CH_2CH_3)_2$, $J=7.3$], 1.47, 2.15 [2 дк, 4H, $(CH_2CH_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$], 2.57 [м, 4H, $N(CH_2)_2$], 2.81 (с, 2H, 6- CH_2); 3.55 (с, 2H, NCH_2); 7.10 (дд, 1H, 7-CH, $J_1=7.0$, $J_2=1.7$); 7.20 (м, 1H, 8-CH); 7.25 (м, 1H, 9-CH); 8.06 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.4$, $J_2=1.9$); 11.05 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 75.22; H 9.15; N 11.28. $C_{23}H_{33}N_3O$. Вычислено, %: C 75.16; H 9.05; N 11.43.

2-Дибутиламинометил-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (7). Выход 65%, т.пл.118-120°C. R_f 0.66. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1600 ($C=C_{аром}$); 1620 ($C=N$); 1645 ($C=C-C=O$); 3400 (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Γ_u): 0.77 [т, 6H, $(CH_2CH_3)_2$, $J=7.4$], 0.91 [т, 6H, $N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$, $J=7.2$], 1.33 [м, 4H, $N(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$], 1.45 [м, 4H, $N(CH_2CH_2)_2$], 1.47, 2.15 [2 дк, 4H, $(CH_2CH_3)_2$, $J_1=13.4$, $J_2=7.4$], 2.59 м, 4H, $N(CH_2)_2$], 2.81 (с, 2H, 6- CH_2); 3.53 (с, 2H, NCH_2); 7.09 (м, 1H, 7-CH); 7.19 (м, 1H, 8-CH); 7.25 (м, 1H, 9-CH); 8.06 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.4$, $J_2=1.9$); 11.08 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 75.82; H 9.32; N 10.68. $C_{25}H_{37}N_3O$. Вычислено, %: C 75.90; H 9.43; N 10.62.

2-Пирролидинометил-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (8). Выход 75%, т.пл.158-160°C. R_f 0.65. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1585 ($C=C_{аром}$); 1615 ($C=N$); 1641 ($C=C-C=O$); 3180 (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Γ_u): 0.78 [т, 6H, $(CH_2CH_3)_2$, $J=7.4$], 1.47, 2.15 [2 дк, 4H, $(CH_2CH_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$], 1.83 (м, 4H, $NCH_2CH_2CH_2$); 2.72 [м, 2H, $N(CH_2)_2$], 2.81 (с, 2H, 6- CH_2); 3.59 (с, 2H, NCH_2); 7.09 (м, 1H, 7-CH); 7.20 (м, 1H, 8-CH); 7.24 (м, 1H, 9-CH); 8.09 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.2$, $J_2=2.0$); 11.50 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 74.88; H 7.89; N 12.25. $C_{21}H_{28}N_3O$. Вычислено, %: C 74.74; H 8.06; N 12.45.

2-Морфолинометил-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (9). Выход 78%, т.пл.176-178 °C. R_f 0.68. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1585 ($C=C_{аром}$); 1614 ($C=N$); 1638 ($C=C-C=O$); 3180 (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Γ_u): 0.78 [т, 6H, $(CH_2CH_3)_2$, $J=7.4$], 1.47, 2.15 [2 дк, 4H, $(CH_2CH_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$], 2.59 [т, 4H, $N(CH_2)_2$, $J=4.7$], 2.81 (с, 2H, 6- CH_2); 3.43 (с, 2H, NCH_2); 3.65 [т, 4H, $O(CH_2)_2$, $J=4$], 7.09 (м, 1H, 7-CH); 7.20 (м, 1H, 8-CH); 7.25 (м, 1H, 9-CH); 8.07 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.2$, $J_2=1.9$); 11.66 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 71.30; H 7.52; N 11.72. $C_{21}H_{28}N_3O_2$. Вычислено, %: C 71.33; H 7.70; N 11.89.

5,5-Диэтил-2-пропоксиметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (10). К 15 мл абс. пропанола добавляют 0.15 г (0,0065 моля) металлического натрия. К полученному раствору алкоголята прибавляют 1.5 г (0.005 моля) хиназолина **3** и кипятят в течение 1 ч. После охлаждения к реакционной смеси прибавляют 60 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из пропанола. Получают 1.1 г (67%) пропоксихиназолина **10** с т.пл. 135–137°C. R_f 0.50 (бензол-этанол, 9:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1585 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1625 ($\text{C}=\text{N}$); 1638 ($\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$); 3280 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., Γ_{H}): 0.78 [т, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J=7.4$]; 0.98 (т, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J=7.4$); 1.47, 2.15 [2 дк, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$]; 1.66 (кт, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J_1=7.4$, $J_2=6.6$); 2.81 (с, 2H, 6- CH_2); 3.55 (т, 2H, SCH_2 , $J=6.6$); 4.33 (с, 2H, OCH_2); 7.10 (м, 1H, 7-CH); 7.17–7.28 (м, 2H, 8-CH, 9-CH); 8.08 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.3$, $J_2=1.9$); 11.72 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 73.68; H 8.15; N 8.60. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73.59; H 8.03; N 8.58.

2-(3-Метил-4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-илсульфанилметил)-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (11). Смесь 0.96 г (0.005 моля) 3-метил-4-оксо-2-тиоксохиназолина, 1.5 г (0.005 моля) 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолина (**3**), 0.3 г (0.0053 моля) едкого кали, и 25 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником в течение 8 ч. Охлаждают, прибавляют 10 мл холодной воды. Выпавший осадок фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Получают 1.43 г (62 %) бензохиназолина **11** с т.пл. 253–255 °C. R_f 0,80 (хлороформ-ацетон, 4:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1634 ($\text{C}=\text{N}$); 1680 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., Γ_{H}): 0.76 [т, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J=7.4$]; 1.45, 2.14 [2 дк, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J_1=13.4$, $J_2=7.4$]; 2.79 (с, 2H, 6- CH_2); 3.62 (с, 3H, NCH_3); 4.47 (с, 2H, SCH_2); 7.08 (дд, 1H, 7-CH, $J_1=7.0$, $J_2=1.8$); 7.19 (тд, 1H, 8-CH, $J_1=7.3$, $J_2=1.8$); 7.24 (тд, 1H, 9-CH, $J_1=7.3$, $J_2=1.7$); 7.37 (ддд, 1H, 6'-CH, $J_1=7.9$, $J_2=7.0$, $J_3=1.3$); 7.58 (дд, 1H, 8'-CH, $J_1=8.3$, $J_2=1.2$); 7.70 (ддд, 1H, 7'-CH, $J_1=8.3$, $J_2=7.0$, $J_3=1.7$); 8.08 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.3$, $J_2=1.9$); 8.09 (дд, 1H, 5'-CH, $J_1=7.9$, $J_2=1.7$); 12.32 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 68.28; H 5.58; N 8.69; S 7.09. $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 68.10; H 5.71; N 8.58; S 6.99.

2-(3-Этил-4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-илсульфанилметил)-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин (12). Аналогично из 1.0 г (0.005 моля) 3-этил-4-оксо-2-тиоксохиназолина, 1.5 г (0,005 моля) 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолина (**3**) и 0.3 г (0,0053 моля) едкого кали получают 1.55 г (66 %) бензохиназолина **12** с т.пл. 232–234 °C. R_f 0.75 (хлороформ-ацетон, 9:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 ($\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$); 1635 ($\text{C}=\text{N}$); 1683 ($\text{C}=\text{O}$); 3270 (NH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д., Γ_{H}): 0.76 [т, 6H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J=7.4$]; 1.41 (т, 3H, NCH_2CH_3 , $J=7.1$); 1.45, 2.14 [2 дк, 4H, $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$]; 2.79 (с, 2H, 6- CH_2); 4.20 (к, 2H, NCH_2 , $J=7.1$); 4.45 (с, 2H, SCH_2); 7.07 (дд, 1H, 7-CH, $J_1=7.0$, $J_2=1.8$); 7.18 (тд, 1H, 8-CH, $J_1=7.5$, $J_2=1.8$); 7.23 (тд, 1H, 9-CH, $J_1=7.3$, $J_2=1.7$); 7.36 (ддд, 1H, 6'-CH, $J_1=8.0$, $J_2=7.0$, $J_3=1.3$); 7.56 (дд, 1H, 8'-CH, $J_1=8.2$, $J_2=1.2$); 7.69 (ддд, 1H, 7'-CH, $J_1=8.2$, $J_2=7.0$, $J_3=1.7$); 8.07 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.4$, $J_2=1.8$); 8.08 (дд, 1H, 5'-CH, $J_1=8.0$, $J_2=1.7$); 12.35 уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 68.48; H 5.85; N 11.70; S 6.89. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 68.62; H 5.97; N 11.86; S 6,78.

2-(3-Аллил-4-оксо-3,4-дигидрохиназолин-2-илсульфанилметил)-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин (13). Аналогично из 1.09 г (0.005 моля) 3-аллил-4-оксо-2-тиоксохиназолина, 1.5 г (0.005 моля) 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо(*h*)(хиназолина (**3**) и 0.3 г (0.0053 моля) едкого кали получают 1.62 г (67 %) бензохиназолина **13**. Т.пл. 231-232 °С. R_f 0.65 (хлороформ-ацетон, 8:2). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1605 ($C=C_{аром}$); 1631 ($C=N$); 1695 ($C=O$); 3260 (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): 0.76 [т, 6H, $(CH_2CH_3)_2$, $J=7.4$]; 1.45, 2.14 [2 дк, 4H, $(CH_2CH_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$]; 2.78 (с, 2H, 6- CH_2); 4.45 (с, 2H, SCH_2); 4.77 (дт, 2H, NCH_2 , $J_1=5.6$, $J_2=1.5$); 5.26 (дк, 1H, = CH_2 , $J_1=10.3$, $J_2=1.5$); 5.30 (дк, 1H, = CH_2 , $J_1=17.2$, $J_2=1.5$); 5.96 (ддт, 1H, =CH, $J_1=17.2$, $J_2=10.3$, $J_3=5.6$); 7.07 (дд, 1H, 7-CH, $J_1=7.1$, $J_2=1.5$); 7.17 (тд, 1H, 8-CH, $J_1=7.4$, $J_2=1.7$), 7.23 (тд, 1H, 9-CH, $J_1=7.3$, $J_2=1.7$), 7.37 (ддд, 1H, 6'-CH, $J_1=8.2$, $J_2=7.4$, $J_3=1.3$); 7.57 (дд, 1H, 8'-CH, $J_1=8.2$, $J_2=1.0$); 7.70 (ддд, 1H, 7'-CH, $J_1=8.2$, $J_2=7.1$, $J_3=1.6$); 8.05 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.5$, $J_2=1.8$); 8.09 (дд, 1H, 5'-CH, $J_1=7.9$, $J_2=1.6$); 12.34 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 68.27; H 5.65; N 11.42; S 6.46. $C_{28}H_{28}N_4O_2S$. Вычислено, %: C 69.40; H 5.82; N 11.56; S 6.62.

2-{4-Оксо-3,4,5,6-тетрагидроспиро(бензо(*h*)(хиназолин-5,1'-циклогексан)-2-илсульфанилметил)-5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин (14). Аналогично из 1.5 г (0.005 моля) 4-оксо-2-тиоксо-1,2,3,4,5,6-гексагидроспиро(бензо[*h*]хиназолина - 5,1'-циклогексана), 1.5 г (0.005 моля) 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолина (**3**) и 0.3 г (0.0053 моля) едкого кали получают 1.9 г (67%) бензохиназолина **14** с т.пл. 274-276 °С. R_f 0.55 (хлороформ-ацетон, 4:1). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1585 ($C=C_{аром}$); 1634 ($C=C-C=O$); 3280 (NH). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): 0.75 т [т, 6H, $(CH_2CH_3)_2$, $J=7.4$]; 1.31 (м, 3H, циклогексан); 1.46, 2.13 [2 дк, 4H, $(CH_2CH_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$]; 1.55 (м, 4H, циклогексан); 1.71 (м, 1H, циклогексан); 2.55 (м, 2H, циклогексан); 2.79, 2.96 с (оба с, по 2H, 6- CH_2 , 6'- CH_2); 4.93 (с, 2H, SCH_2); 7.07-7.29 (м, 6H, аром); 8.12 (дд, 1H, 10-CH, $J_1=7.6$, $J_2=1.6$); 8.17 (дд, 1H, 10'-CH, $J_1=7.7$, $J_2=1.6$); 12.30 (уш.с, 1H, NH); 12.45 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 72.50; H 6.62; N 10.06; S 5.84. $C_{34}H_{36}N_4O_2S$. Вычислено, %: C 72.31; H 6.43; N 9.92; S 5.68.

Бис-(5,5-диэтил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо(*h*)(хиназолино)[*a,d*]пиперазин (15). Смесь 1.5 г (0.005 моля) 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолина (**3**), 0.56 г (0.006 моля) фенола, 0.3 г (0.0053 моля) едкого кали и 25 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником в течение 10 ч. Охлаждают, прибавляют 20 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 1.1 г (41 %) пиперазина **15** с т.пл. 260-262 °С. R_f 0.83 (хлороформ-ацетон, 4:1). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1605 ($C=C_{аром}$); 1630 ($C=N$); 1654 ($C=C-C=O$). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): 0.80 [т, 12H, $(CH_2CH_3)_2$, $J=7.4$]; 1.52, 2.18 [2 дк, 4H, $(CH_2CH_3)_2$, $J_1=13.5$, $J_2=7.4$]; 2.86 (с, 4H, 6'- CH_2 , 6- CH_2); 5.23 (с, 4H, NCH_2); 7.14 (дд, 2H, 7-CH, 7'-CH, $J_1=7.0$, $J_2=1.8$); 7.23-7.32 (м, 4H, 8-CH, 8'-CH, 9-CH, 9'-CH); 8.17 (дд, 2H, 10-CH, 10'-CH, $J_1=7.5$, $J_2=1.8$). Найдено, %: C 73.67; H 6.98; N 10.37. $C_{34}H_{36}N_4O_2$. Вычислено, %: C 76.66; H 6.81; N 10.52.

**5,5-ԴԻԷԹԻԼ-2-ՔԼՈՐՄԵԹԻԼ-4-ՕՔՍՈ-3,4,5,6-ՏԵՏՐԱԶԻԴՐՈԲԵՆՁՈ[Ի] ԽԻՆԱԶՈՒԽՆԻ
ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ: ՍՏԱՑՎԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇ
ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ֆ. Հ. ԱՐՄԵՆՅԱՆ և Ռ. Ս. ՍՈՒՔԱՍՅԱՆ

1-Ամինո-3,3-դիէթիլ-2-ցիան-3,4-դիհիդրոնավթալինը փոխազդեցության մեջ դնելով քլորքացախաթթվի քլորանհիդրիդի հետ ստացվել է համապատասխան ամիդը, որի ցիկլուսը բերել է 5,5-դիէթիլ-2-քլորմեթիլ-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոբենզո[ի]խինազոլինի առաջացմանը: Վերջինս կոնդենսելով երկրորդային ամինների և պրոպանոլի հետ վերացվել է 2-ամինոմեթիլտեղակալված- և 2-պրոպօքսիմեթիլտեղակալված բենզո[ի]խինազոլինների: Սինթեզվել են նաև 5,5-դիէթիլ-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոբենզո[ի]խինազոլինի 2-մեթիլսուլֆանիլտեղակալված ածանցյալները, որոնք պարունակում են խինազոլինային և բենզո[ի]խինազոլինային տեղակալիչներ: 5,5-Դիէթիլ-2-քլորմեթիլ-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոբենզո[ի]խինազոլինի միջմոլեկուլային ցիկլոկոնդենսման արդյունքում ստացվել է բիս-(5,5-դիէթիլ-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոբենզո[ի]խինազոլինո)[a,d]պիպերազին: Ուսումնասիրված է ստացված միացությունների հակառուտոցային և հակամոնոամինօքսիդազային ակտիվությունը:

**SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF 2-CHLOROMETHYL-5,5-DIETHYL-4-
OXO-3,4,5,6-TETRAHYDROBENZO[H]QUINAZOLINES.
SOME BIOLOGICAL PROPERTIES OF THE SYNTHESIZED COMPOUNDS**

A. I. MARKOSYAN, S. H. POGHOSYAN, F. H. ARSENYAN and R. S. SUKASYAN

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: markosyan@netsys.am

By interaction of 1-amino-3,3-diethyl-2-cyano-3,4-dihydronaphthalene with chloroacetic acid chloride proper amide was obtained, cyclization of which resulted in 2-chloromethyl-5,5-diethyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazoline. The corresponding 2-aminomethyl substituted and 2-propoxymethyl substituted benzo[h]quinazolines were synthesized by condensation of the latter with secondary amines and propanol. 2-Methylsulfanyl substituted derivatives of 5,5-diethyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h] quinazolines were also synthesized, which contained quinazoline and benzo[h] quinazoline substituents. As a result of intramolecular cyclocondensation of 2-chloromethyl-5,5-diethyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h] quinazoline bis-(5,5-diethyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazolino)[a,d]piperazine was obtained. Antimonoaminoxidaze and antineoplastic properties of the synthesized compounds are studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Duch D.S., Dev IK Banks, Dicerson S., Ferone R., Heath L., Humphrees J., Knick V.* // Cancer Res., 1993, v. 53, №4, p. 810.
- [2] *Takaji K., Hideki H., Hirota T., Ohmori Sh., Ramato M.* // Chem. Pharm. Bull., 1975, № 23, p. 2015. // Chem.Abstr., 1976, 84, 5232.
- [3] *Gmeiner W.H.* // Current Med. Chemistry, 2005, v. 12, p. 191.
- [4] *Bruno O., Schenone S., Ranise A.* // Farmaco, 1999, v. 54, p. 95.
- [5] *Hanlon M., Ferone R.* // Cancer Res., 1996, v. 56, №14, p. 3301.
- [6] *Маркосян А.И., Диланян С.В., Куроян Р.А., Чачоян А.А., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 1995, т. 29, №4, с. 32.
- [7] *Маркосян А.И., Куроян Р.А., Оганисян М.Г., Джагацпаян И.А., Асрян А.Б., Зигильян С.Г.* // Хим.-фарм. ж., 1996, т. 30, 8, с.10.
- [8] *Маркосян А.И., Оганисян М.Г., Куроян Р.А., Сукасян Р.С., Арзанунц Э.М., Саркисян И.С.* // Хим.-фарм. ж., 1991, т. 25, №8, с. 26.
- [9] *Маркосян А.Н., Погосян С.А., Сафарян Р.С., Сукасян Р.С., Арсенян Ф.Г., Саркисян Н.С., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 2007, т. 41, №4, с. 193.
- [10] *Мамаев В.П., Седова В.Ф.* // ХГС, 1965, т. 1, №5, с. 533.
- [11] *Кизел В.М., Костурко Е.О., Ковтуненко В.А.* // ЧГС, 2002, т. 38, №8, с. 460.
- [12] *Маркосян А.И., Акопян Х.С., Арсенян Ф.С., Сукасян Р.С., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 2006, т. 40, №9, с. 18.
- [13] *Маркосян А.И., Погосян С.А., Сафарян М.С., Сукасян Р.С., Арсенян Ф.Г.* // Хим. ж. Армении 2007, т. 60, №3, с. 521.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.435 + 547.263

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВИЦИНАЛЬНЫХ АМИНОСПИРТОВ НА БАЗЕ
N-ГЛИЦИДИЛМОРФОЛИНА
И N-ГЛИЦИДИЛПИПЕРИДИНА

Э. Г. МЕСРОПЯН, А. С. ГАЛСТЯН, А. А. АВЕТИСЯН и Г. Б. АМБАРЦУМЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: mag_union@yahoo.com

Поступило 25 VII 2008

Осуществлен синтез новых производных вицинальных аминокспиртов на базе N-глицидилморфолина и N-глицидилпиперидина.

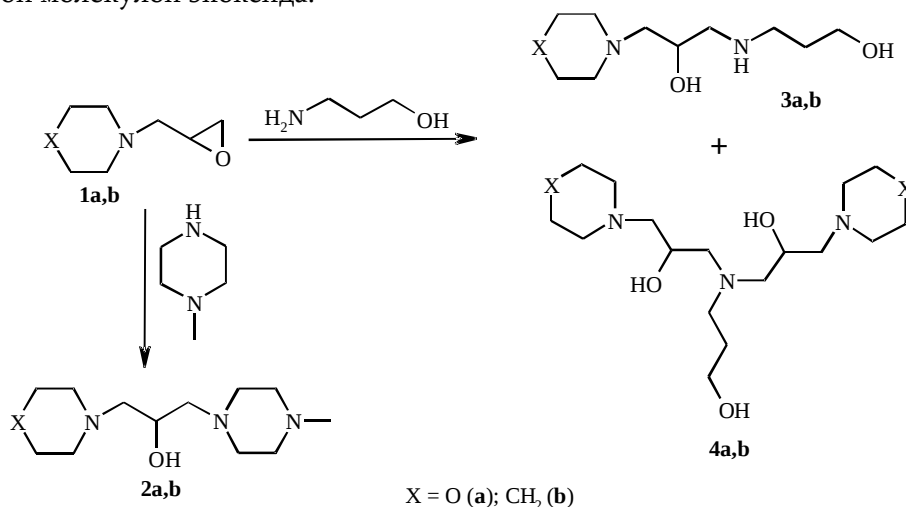
Библ. ссылок 15.

Изучение взаимодействия эпоксидов с аминами представляет интерес, т. к. может привести к новым производным вицинальных аминокспиртов, которые могут служить в качестве строительных блоков при конструировании новых молекул, в том числе и биологически активных [1-9].

Нами изучено взаимодействие N-глицидилморфолина (**1a**) и N-глицидилпиперидина (**1b**) с N-метилпиперазином и 3-аминопропанолом-1. Исследовано влияние температуры, природы растворителя, продолжительности реакции и соотношения концентраций исходных веществ на ход реакции, и разработаны оптимальные условия синтеза. Установлено, что раскрытие оксидного цикла, как и ожидалось [10-14], в результате взаимодействия оксидов **1a** и **1b** с N-метилпиперазином при мольном соотношении реагентов 1:1.5 в этаноле при температуре кипения растворителя протекает исключительно по правилу Красуского с образованием одного продукта реакции.

В аналогичных условиях изучено взаимодействие оксидов **1a** и **1b** с 3-аминопропанолом-1, приведшее к образованию как N-моно-, так и N,N-дизамещенных 3-аминопропанолов-1. Образование последних объясняется тем, что монозамещенный

продукт реакции не менее нуклеофилен, чем 3-аминопропанол-1, и легко реагирует со второй молекулой эпоксида.



В этом случае реакция протекает также по правилу Красуского, что установлено на основании данных спектров ЯМР ¹H и ¹³C.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получены при 30°C на спектрометре "Varian Mercury-300" (300 МГц (¹H) и 75 МГц (¹³C)) в ДМСО-d₆, внутренний стандарт – ГМДС. ИК-спектры сняты на спектрофотометре "Specord 75-IR" и "Nicolet FTIR NEXUS" в тонком слое. Индивидуальность и чистота полученных соединений установлены методом ТСХ на пластинах "Silufol UV-254", проявление – парами йода. Эпоксиды 1 и 2 получены по методике [15].

Общая методика синтеза аминспиртов. Смесь 0.03 моля соответствующего амина, 0.02 моля соответствующего эпоксида и 15 мл этанола нагревают 2-3 ч при 75-80°C. Избыток амина и этанола удаляют, остаток подвергают вакуумной перегонке.

1-(4-Метилпиперазин-1-ил)-3-морфолин-4-илпропанол-2 (2a). Выход 3.7 г (76.1 %), т.кип. 159-160 °C (3 мм рт.ст.), n_D^{22} 1.4950, R_f 0.55 (NH₃p-ор:EtOH – 1.2:0.2). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3400 (ОН). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 2.17 (с, 3 H, CH₃N); 2.13–2.72 (м, 16 H, CH₂N); 3.55 (уш.с., 1 H, ОН); 3.60 (м, 4 H, CH₂O); 3.69 (м, 1 H, CHОН). Найдено, %: С 58.98; Н 10.53; N 17.56. C₁₂H₂₅N₃O₂. Вычислено, %: С 59.23; Н 10.36; N 17.27.

1-(4-Метилпиперазин-1-ил)-3-пиперидин-1-илпропанол-2 (2b). Выход 3.8 г (78.8%), т.кип. 141 °C (2 мм рт.ст.), n_D^{21} 1.4963, R_f 0.73 (NH₃p-ор:EtOH:H₂O – 0.7:0.1:0.1). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3300–3400 (ОН). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д.): 1.35–1.68 (м, 6 H, CH₂CH₂CH₂); 2.17 (с, 3 H, CH₃N); 2.13–2.45 (м, 16 H, CH₂N); 3.43 (уш.с., 1 H, ОН); 3.69 (м, 1 H, CHОН). Спектр ЯМР ¹³C (δ, м.д.): 23.80; 25.48; 45.48; 52.90; 54.38; 54.52;

62.33; 63.05; 64.43. Найдено, %: С 64.88; Н 11.01; N 17.70. $C_{13}H_{27}N_3O$. Вычислено, %: С 64.69; Н 11.27; N 17.41.

3-(2-Гидрокси-3-морфолин-4-илпропиламино)пропанол-1 (3a) и 3-[N,N-бис(2-гидрокси-3-морфолин-4-илпропил)амино]пропанол-1 (4a). Выход аминоспирта **3a** 2.3 г (53%), т.кип. 205-208 °С (6 мм рт ст), n_D^{22} 1.4937, R_f 0.67 (NH_3 р-ор:EtOH:H₂O – 0.7:0.1:0.14). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3200–3500 (ОН, NH). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 1.58 (м, 2 Н, $\underline{CH_2}CH_2OH$); 2.28 (м, 2 Н, $\underline{CH_2}$ -морфолин); 2.43 (м, 4 Н, $\underline{CH_2}N$ в цикле); 2.55-2.75 (м, 4 Н, $\underline{CH_2}NH$); 2.78–3.15 (уш.с., 3 Н, ОН, NH); 3.51 (м, 2 Н, $\underline{CH_2}OH$); 3.58 (м, 4 Н, CH_2O в цикле); 3.68 (м, 1 Н, $\underline{CHOH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д.): 31.90; 47.35; 53.69; 53.88; 60.24; 62.85; 65.97; 66.04. Найдено, %: С 54.91; Н 9.88; N 13.04. $C_{10}H_{22}N_2O_3$. Вычислено, %: С 55.02; Н 10.16; N 12.83. Выход аминоспирта **4a** 0.4 г (11%), т.кип. 225-229 °С (4 мм рт ст), n_D^{22} 1.4950, R_f 0.70 (NH_3 р-ор:EtOH:H₂O – 0.7:0.1:0.14). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3200-3500 (ОН). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 1.58 (м, 2 Н, $\underline{CH_2}CH_2OH$); 2.29 (м, 4 Н, $\underline{CH_2}$ -морфолин); 2.45 (м, 8 Н, $\underline{CH_2}N$ в цикле); 2.50–2.85 (м, 8 Н, $\underline{CH_2}N$); 3.52 (м, 2 Н, $\underline{CH_2}OH$); 3.60 (м, 8 Н, $\underline{CH_2}O$ в цикле); 3.68 (м, 2 Н, $\underline{CHOH}$); 3.83 (уш.с., 1 Н, ОН); 4.11 (уш.с., 2 Н, ОН). Найдено, %: С 56.58; Н 10.04; N 11.40. $C_{17}H_{35}N_3O_5$. Вычислено, %: С 56.49; Н 9.76; N 11.62.

3-(2-Гидрокси-3-пиперидин-1-илпропиламино)пропанол-1 (3b) и 3-[N,N-бис(2-гидрокси-3-пиперидин-1-илпропил)амино]пропанол-1 (4b). Выход аминоспирта **3b** 2.7 г (63.7%), т.кип. 180-185 °С (2 мм рт ст), n_D^{23} 1.5002, R_f 0.53 (NH_3 р-ор:EtOH:H₂O – 0.7:0.1:0.14). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3200–3550 (ОН, NH). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 1.35-1.68 (м, 8 Н, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 2.03-2.75 (м, 10 Н, $\underline{CH_2}N$); 2.70-3.06 (уш.с., 3 Н, ОН, NH); 3.51 (м, 2 Н, $\underline{CH_2}OH$); 3.68 (м, 1 Н, $\underline{CHOH}$). Найдено, %: С 61.33; Н 11.44; N 12.69. $C_{11}H_{24}N_2O_2$. Вычислено, %: С 61.08; Н 11.18; N 12.95. Выход аминоспирта **4b** 0.45 г (12%), т.кип. 215-219 °С (2 мм рт ст), n_D^{23} 1.5019, R_f 0.59 (NH_3 р-ор:EtOH:H₂O – 0.7:0.1:0.14). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3270-3600 (ОН). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д.): 1.35-1.68 (м, 14 Н, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$); 2.13-2.75 (м, 18 Н, $\underline{CH_2}N$); 3.51 (м, 2 Н, $\underline{CH_2}OH$); 3.68 (м, 2 Н, $\underline{CHOH}$); 3.84 (уш.с., 1 Н, ОН); 4.12 (уш.с., 2 Н, ОН). Найдено, %: С 64.05; Н 11.28; N 11.49. $C_{19}H_{39}N_3O_3$. Вычислено, %: С 63.83; Н 10.99; N 11.75.

**ՎԻՑԻՆԱԼ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ
N-ԳԼԻՑԻԴԻԼՍՈՐՖՈԼԻՆԻ ԵՎ N-ԳԼԻՑԻԴԻԼՊԻՊԵՐԻԴԻՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ, Ա. Ս. ԳԱԼՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Գ. Բ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ

Իրականացվել է վիցինալ ամինասպիրտների նոր ածանցյալների սինթեզ N-գլիցիդիլ-մորֆոլինի և N-գլիցիդիլպիպերիդինի հիման վրա:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF VICINAL AMINOALCOHOLS ON THE BASIS OF N-GLYCIDYLMORPHOLINE AND N-GLYCIDYLPYPERIDINE

E. G. MESROPYAN, A. S. GALSTYAN,
A. A. AVETISSYAN and G. B. HAMBARDZUMYAN

Yerevan State University
1, Alek Manoukian str., Yerevan, 0025, Armenia
E – mail: mag_union@yahoo.com

Synthesis of new derivatives of vicinal aminoalcohols on the basis of N-glycidylmorpholine and N-glycidylpiperidine has been carried out. It has been shown that the interaction of the indicated oxides with N-methylpiperazine at the molar ratio of reagents 1:1.5 in ethanol at the solvent boiling temperature takes place exceptionally according to the Krasuskii rule with formation of 1-(4-methylpiperazin-1-yl)-3-morpholin-4-ylpropanol-2 and 1-(4-methylpiperazin-1-yl)-3-piperidin-1-ylpropanol-2, respectively. In the same conditions the reaction of mentioned oxides with 3-aminopropan-1-ol has been studied and it has been shown that as a result of interaction N-mono- and N,N-disubstituted 3-aminopropanols-1 are formed. In this case the reaction also takes place in accordance with the Krasuskii rule, that was proved by NMR ^1H and ^{13}C spectral data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С. // ЖОрХ, 2007, т. 43, с. 1182. [Russ. J. Org. Chem., 2007, 43, 1176 (Engl. Transl.).]
- [2] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р. // ЖОрХ, 2005, т. 41, с. 70. [Russ. J. Org. Chem., 2005, 41, 67 (Engl. Transl.).]
- [3] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Хачатрян А.Г. // ХГС, 2005, № 8, с. 1135. [Chem. Heterocycl. Compd., 2005, 41, 962 (Engl. Transl.).]
- [4] Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р., Шахназарян Г.А. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, № 2, с. 93.
- [5] Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А., Тер-Варданян Л. Р. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, № 2, с. 231.
- [6] Bergmeier S.C. // Tetrahedron, 2000, v. 56, p. 2561.
- [7] Karpf M., Trussardi R.J. // J. Org. Chem., 2001, v. 66, p. 2044.
- [8] Inaba T., Yamada Y., Abe H., Sagawa S., Cho H. // J. Org. Chem., 2000, v. 65, p. 1623.
- [9] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., Новая волна, 2002, т 1,2.
- [10] Barz M., Glas H., Thiel W.R. // Synthesis, 1998, p. 1269.
- [11] Красуский К.А. // ЖОХ, 1936, т. 6, с. 460. [J. Gen. Chem. USSR, 1936, 6, 460 (Engl. Transl.)]
- [12] Касьян Л.И., Батог А. Е., Касьян А.О., Гапонова Р.Г., Савельева О.В., Голодаева Е.А. // Вопросы химии и химической технологии, 2000, с. 204.
- [13] Lanier M., Le Blanc M., Pastor R. // Tetrahedron, 1996, v. .A., Галстян А.С., Арутюнова И.Р. // ЖОрХ, 2005, т. 41, с. 70. [Russ. J. Org. Chem., 2005, 41, 67 (Engl. Transl.).]
- [14] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Хачатрян А.Г. // ХГС, 2005, № 8, с. 1135. [Chem. Heterocycl. Compd., 2005, 41, 962 (Engl. Transl.).]
- [15] Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С., Арутюнова И.Р., Шахназарян Г.А. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №2, с. 93.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547. 473 + 547. 789.1

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА
1-АМИНО- 3-ЦИКЛОПЕНТИЛ -3,4-ДИГИДРО-2-
НАФТАЛИНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ.
АНТИДЕПРЕССИВНАЯ И ПРОТИВОСУДОРОЖНАЯ
АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. П. ГРИГОРЯН, Л. А. ТАРЗЯН, А. И. МАРКОСЯН,
Р. Г. ПАРОНИКЯН и Р. С. СУКАСЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, Азатутян, 26

E-mail: nver – 55@mail.ru

Поступило 25 VII 2007

На основе этилового эфира 1-амино-3-циклопентил-3,4-дигидро-2-нафталинкарбонической кислоты разработан метод синтеза 5-циклопентил-2-тиоксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназо- лин-4- она, который не вступает в реакции замещения с алкилгалогенидами, но реагирует с хлорангидридами кислот и бензоилизотиоцианатом.

Библ. ссылок 7.

Бензохиназолиновые соединения проявляют ценные биологические свойства (противоопухолевая, гипотензивная, антибактериальная, антидепрессивная, противовоспалительная, противосудорожная активность). Осуществлено большое число исследований по разработке методов синтеза бензо/h/-, бензо/f/- и бензо/g/хиназолинов, не содержащих в пятом положении заместителей [1-3]. Бензо/h/хиназолины, в которых в пятом положении циклогексановые и цикlopентановые кольца спiroсвязаны с нафталиновым ядром, проявляют противоопухолевую активность[4].

В настоящей работе разработан эффективный метод синтеза удобного ключевого соединения – β -аминоэфира дигидронафталинового ряда, содержащего в гидрированном кольце цикlopентановый заместитель. Указанный аминоэфир должен был

служить базой для синтеза ди-, тетра- и гексагидробензо[*h*]хиназолинов, содержащих в пятом положении циклопентановый заместитель.

Разработанный ранее метод синтеза аминокэфиров дигидронафталинового ряда, в которых в третьем положении циклогексановые и циклопентановые кольца спiroсвязаны с нафталиновым ядром [5], позволил нам получить на основе циклопентанкарбальдегида этиловый эфир 1-амино-3-циклопентил-3-, 4-дигидронафталинкарбоновой кислоты (**1**).

Синтез соединения **1** осуществлен сернокислотной циклизацией **3**, полученного взаимодействием продукта конденсации циклопентанкарбальдегида с циануксусным эфиром с бензилмагнийхлоридом.

Установлено, что этиловый эфир 1-амино-3-циклопентил-3,4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты (**1**) не реагирует с алкилгалогенидами, бензилхлоридом, пропаргилбромидом, а с хлорангидридами пропионовой, масляной, бензойной и фенилуксусной кислот в кипящем бензоле образует амиды **4-7**.

При более длительном нагревании аминокефира **1** с избытком бензоилхлорида образующийся амид **4** подвергается внутримолекулярной циклизации в бензоксазин **8**. Кипячением последнего с гидразингидратом получен 5-циклопентил-2-фенил-3-амино-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин-4-он (**9**). Из аминокефира **1** синтезированы также другие производные этой бициклической системы. Так, его взаимодействием с ортомуравьиным эфиром и последующей конденсацией промежуточно образовавшегося этоксиметиленового соединения с гидразингидратом получен амин **10**.

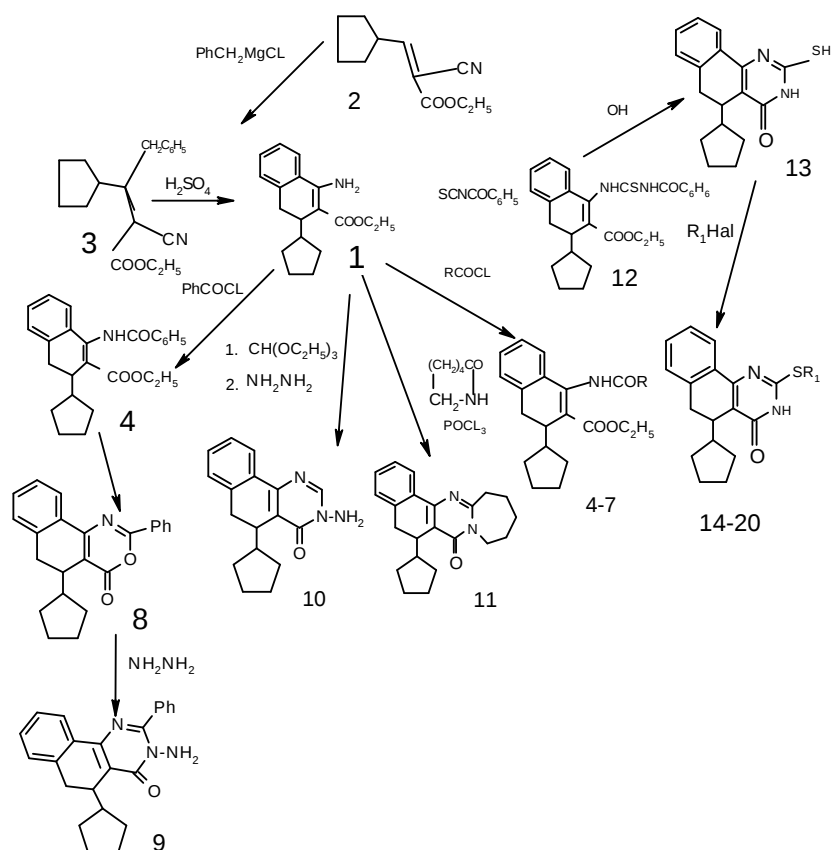
Из аминокефира **1** и капролактама в присутствии хлорокиси фосфора получено тетрациклическое производное **11**.

Нагреванием аминокефира **1** с бензоилизотиоцианатом получен этиловый эфир 3-циклопентил-1-бензоилтиоуреидо-3,4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты (**12**), циклизующийся под действием щелочи в 5-циклопентил-2-тиоксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]/хиназолин-4-он (**13**). Полученный бензо[*h*]/хиназолин **13** с алкилгалогенидами в среде абс. этанола образует алкилмеркаптозамещенные бензо[*h*]/хиназолины **14-20**.

Изучение противосудорожной активности соединений **14-20** проводили по антагонизму с коразолом на белых беспородных мышах обоих полов массой 18-22 г. Методы изучения противосудорожных свойств соединений описаны в [6]. Соединения вводили внутрибрюшинно в дозе 100 мг/кг во взвеси с карбоксиметилцеллюлозой до введения коразола (90 мг/кг подкожно).

Исследования показали, что соединения **14-20** не обладают антикоразоловой активностью, не предупреждают коразоловых клонических судорог и гибели животных. В опытах *in vitro* исследовалось влияние соединений **14-20** на активность моноаминоксидазы (МАО) мозга крыс. В качестве субстрата использовался серотонин (5-от).

Соединения **14-20** испытывали в концентрации 5 мкмоль/мл пробы. Активность MAO определяли в 50% гомогенатах мозга [6]. Полученные результаты обрабатывали статически по Стьюденту-Фишеру. Среди исследованных соединений только соединение **20** угнетало активность MAO на 50%, остальные соединения не проявляли заметной антимоноаминоксидазной активности.



4 $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$; **5** $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$; **6** $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$; **7** $\text{R}=-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; **14** $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$; **15** $\text{R}_1=\text{C}_4\text{H}_9$; **16** $\text{R}_1=\text{C}_6\text{H}_{13}$; **17** $\text{R}_1=\text{C}_7\text{H}_{15}$; **18** $\text{R}_1=-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; **19** $\text{R}_1=-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$; **20** $\text{R}_1=-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Антибактериальную активность соединений **14-20** изучали чашечным методом – методом диффузии в агар при микробной нагрузке $2 \cdot 10^6$ микробных тел на 1 мл среды [7]. В опытах использовали грамположительные стафилококки (209p, 93) и грамотрицательные палочки (Sh. Flexneri 6858, E. coli 0-55).

Исследования показали, что эти вещества не обладают антибактериальной активностью.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц) – на приборе “Mercury –300, Varian (300, 077 МГц)”, внутренний стандарт – ТМС. Тонкослойная хроматография проведена на пластинках “Silufol UV-254”, проявитель – пары йода. Температуры плавления определены на приборе “Boetius”.

Этиловый эфир 3-циклопентил-2-циан-4-фенилбутановой кислоты (3). К эфирному раствору бензилмагнийхлорида, полученному из 14.4 г (0.600 ммоль) Mg и 76 г (0.600 ммоль) бензилхлорида в 300 мл абс. эфира, при перемешивании и температуре 25...30°C добавляют по каплям раствор 74.8 г (0.390 ммоль) эфира **2** в 250 мл абс. эфира. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 5 ч, затем при 10...15°C. Добавляют по каплям 250 мл 10% HCl и перемешивают при комнатной температуре до полного разложения комплекса. Органический слой отделяют, промывают водой, сушат MgSO_4 . После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме, получают 95.58 г (82%) соединения **3**, т. кип. 195-196°C/3 Торр. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C, аром.); 1740 (C=O); 2250 (C=N). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.91-0.95 (т, 3H, OCH_2CH_3 , $J=7$ Гц); 1.34-2.37 (м, 9H, C_5H_9); 3.84-3.90 (к, 2H $J=7.1$ Гц); 7.07-7.14 (м, 5H, Ar); 2.93-2.99 (к, 2H $J=7$, 1 Гц); 4.28 (с, 1H); 3.14-3.16 (к, 2H); 3.19-3.23 (м, 1H). Найдено, %: C 75.98; H 8.30; N 5.00. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 75.76; H 8.12; N 4.91.

Этиловый эфир 1-амино-3-циклопентил-3, 4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты (1). К 22.80 г (80 ммоль) бензилцианоэфира **3** при перемешивании прикапывают 40 мл конц. серной кислоты, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале 25-30°C холодной водой. По окончании добавления кислоты смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 3 ч, после чего реакционную смесь выливают на 600 г льда. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, затем прибавляют 300 мл воды и 30 мл водного аммиака, экстрагируют эфиром. После отгонки эфира остаток перекристаллизовывают из смеси этанол-вода, 2:1. Получают 22.65 г (79, 5%) соединения **1**, т.пл. 45°C (из этанола). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C, Ar); 1750 (C=O); 3000-3300 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.29 (т, 3H, $J=7.1$ Гц); 1.03-1.61 (м, 9H, C_5H_9); 2.71 (м, 1H, 3-CH); 2.26-2.94 (м, 2H, 4-CH $_2$); 4.09-4.16 (дк, 2H, $J=10.8$ Гц, $J=7.1$ Гц); 7.13 (м 1H); 7.21-7.28 (м, 2H); 7.31 (ш, 2H, NH_2); 7.63 (м, 1H). Найдено, %: C 75.58; H 8.20; N 4.88. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}_2$. Вычислено, %: C 75.76; H 8.12; N 4.91.

Этиловый эфир 1-бензамид-3-циклопентил-3,4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты (4). Смесь 5.70 г (20 ммоль) аминоэфира **1**, 2.61 г (20 ммоль) бензоилхлорида и 30 мл бензола кипятят с обратным холодильником 4 ч. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из абс.этанола, получают 6.22 г (80%) амида **4**, т. пл. 143°C (этанол-вода, 2:1). R_f 0.56 (эфир-бензол, 1:3). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C, Ar); 1655 (C=O, амид.); 3230 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.00-1.80 (м, 9H, C_5H_9); 1, 20-1, 38 (т, 3H, $J=7$ Гц, OCH_2CH_3); 2.80 (м, 1H, 3-CH); 3.15 (с, 2H, 4-CH $_2$); 4.15-4.30 (к,

2H, $J=7$ Гц, OCH_2CH_3); 7.95-8.00 (м, 9H, Ar); 10.78 (ушс, 1H, NH). Найдено, %: С 76.99; Н 7.47; N 3.26. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 77.12; Н 6.94; N 3.59.

Этиловый эфир 1-пропионамид-3-циклопентил-3, 4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты (5). Аналогично из 5.70 г (20 ммоль) аминоэфира **1** и 1.85 г (20 ммоль) хлорангидрида пропионовой кислоты получают 5.47 г (79%) амида **5**, т.пл. 140°C (этанол-вода, 2:1). R_f 0.58 (этилацетат-нонан, 2:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C, аром.); 1660 (C=O, амид.); 1700 (C=O); 3220 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д: 0.98-1.01 (с, 3H); 1.02-1.20 (м, 9H, C_5H_9); 1.21-1.24 (т, 3H, $J=7$ Гц, OCH_2CH_3); 1.27-2.36 (м, 17H, 6CH₂, COCH_2CH_3); 2.93 (с, 2H); 3.00-3.05 (м, 1H); 4.07-4.12 (к, 2H, $J=7$ Гц, OCH_2CH_3); 7.15-7.29 (м, 4H, Ar); 10.43 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: С 74.99; Н 8.47; N 3, 74. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 73.90; Н 7.91; N 4.10.

Этиловый эфир 1-бутироамид-3-циклопентил-3, 4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты (6). Аналогично из 5.70 г (20 ммоль) аминоэфира **1** и 1.99 г (20 ммоль) хлорангидрида масляной кислоты получают 5.38 г (76%) соединения **6**, т.пл. 139-140°C (этанол-вода, 2:1). R_f 0.59 (этилацетат-нонан, 2:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C, аром.); 1655 (C=O, амид.); 1700 (C=O), 3220 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д: 0.93-0.95 (с, 3H); 1.04-1.22 (м, 9H, C_5H_9); 1.22-1.26 т (3H, $J=7$ Гц, OCH_2CH_3); 1.27-2.44 (м, 15H, OC_3H_7); 2.90 (с, 2H, 4-CH₂); 3.00-3.04 (м, 1H, 3-CH); 4.07-4.12 (к, 2H, $J=7$ Гц, OCH_2CH_3); 7.15-7.26 (м, 4H, Ar); 9.33 (ушс, 1H, NH). Найдено, %: С 74.84; Н 8.47; N 3.74. $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 74.36; Н 8.16; N 3.94.

Этиловый эфир 1-(2-фенилацетамид)-3-циклопентил-3, 4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты (7). Аналогично из 5.70 г (20 ммоль) аминоэфира **1** и 1.99 г (20 ммоль) хлорангидрида фенилуксусной кислоты получают 4.67 г (58%) амида **7**, т.пл. 141-142°C (этанол-вода, 2:1). R_f 0.59 (этилацетат-гексан, 1:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C, аром.); 1650 (C=O, амид.); 1700 (C=O); 3230 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д: 1.14-1.20 (м, 9H, C_5H_9); 1.21-1.24 (т, 3H, OCH_2CH_3 , $J=7$ Гц); 2.90-2.92 (с, 2H, 4-CH₂); 3.00-3.05 (м, 1H, 3-CH); 3.49 (с, 2H, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 4.07-4.12 (к, 2H, OCH_2CH_3 , $J=7$ Гц); 7.15-7.29 (м, 9H, Ar); 10.5 (ушс, 1H, NH). Найдено, %: С 77.00; Н 7.47; N 3.44. $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}_3$. Вычислено, %: С 76.84; Н 7.19; N 3.47.

5-Циклопентил-2-фенил-5,6-дигидро-4H-нафто[1,2-d][1,3]оксазин-4-он (8). Смесь 5.70 г (20 ммоль) аминоэфира **1**, 5.62 г (40 ммоль) бензоилхлорида и 30 мл бензола кипятят с обратным холодильником 25 ч. После отгонки бензола остаток перекристаллизовывают из абс.этанола. Получают 4.14 г (58%) бензоксазина **8**, т.пл. 153°C. R_f 0.59 (этилацетат-нонан, 1:3). ИК- спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C, аром.); 1720 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д: 1.34-2.48 м, 9H, C_5H_9); 2.81 (с, 2H, 6-CH₂); 3.14-3.19 (м, 1H, 5-CH); 7.30-8.11 (м, 9H, Ar). Найдено, %: С 80.43; Н 6.34; N 3.88. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{NO}_2$. Вычислено, %: С 80.46; Н 6.12; N 4.08.

3-Амино-5-циклопентил-2-фенил-5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он (9). Смесь 3.57 г (10 ммоль) бензоксазина **8**, 1 г (20 ммоль) гидразингидрата и 10 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником 7ч. Охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси диоксан-вода, 2:1. Получают, 1.9 г

(52%) аминохиназолина **9**, т.пл. 153°C. R_f 0.61 (этилацетат-нонан, 1:3). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C=C, аром.); 1640 (C=O); 3200-3280 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90-2.58 (м, 9H, C₅H₉); 1.91-1.95 (м, 1H, 5-CH); 3.00 (с, 2H, 6-CH₂); 5.75 (с, 2H, NH₂); 7.03-8.20 (м, 9H, аром.). Найдено, %: C 77.43; H 6.34; N 11.44. C₂₃H₂₃N₃O. Вычислено, % : C 77.31; H 6.44; N 11.76 .

3-Амино-5-циклопентил-5, 6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4 (3H)-он (10). Смесь 4.27 г (15 ммоль) аминозэфира **1**, 10.4 г (70 ммоль) ортомуравьиного эфира, 5-6 капель уксусного ангидрида и 20 мл бензола кипятят с обратным холодильником 7 ч. Отгоняют растворитель и избыток ортомуравьиного эфира, к остатку добавляют 4 г (0.80 ммоль) гидразингидрата и 20 мл абс. этанола. Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником 5 ч. Выпавшие при охлаждении кристаллы отфильтровывают, промывают холодным этанолом и перекристаллизовывают из бензола. Получают 1.40 г (50%) хиназолина **10**, т.пл. 157°C. R_f 0, 45 (эфир-бензол, 2:1). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1605 (C=C, аром.); 1640 (C=O); 3180-3310 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.94-2.59 (м, 9H, C₅H₉); 1.92-1.96 (м, 1H, 5-CH); 3.20 (с, 2H, 6-CH₂); 5, 25 (с, 2H, NH₂); 7.29-7.78 (м, 4H, аром.), 10, 45 (с, 1H, CH). Найдено, %: C 72.23; H 6.34; N 14.44. C₁₇H₁₉N₃O. Вычислено, %: C 72.59; H 6.76; N 14.94.

6-Циклопентил-5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13-октагидроазепино[2, 1-b]бензо[h]хиназолин-7-он (11). К раствору 2.5 г (22 ммоль) капролактама в 10 мл сухого дихлорэтана при 5...10°C добавляют 2 мл хлорокиси фосфора. Температуру реакционной смеси поднимают до 35°-40°C, перемешивают 10 мин, затем добавляют раствор 5.70 г (20 ммоль) аминозэфира **1** в 15 мл дихлорэтана. Реакционную смесь кипятят при перемешивании 6 ч, затем охлаждают, добавляют раствор 2, 5 г ацетата натрия в 15 мл воды и кипятят еще 20 мин. Органический слой отделяют, водный экстрагируют дихлорэтаном. Объединенные экстракты и органический слой промывают водой, сушат MgSO₄. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси этанол-вода, 3:1. Получают 0,5 г (15%) азапина **11**, т.пл. 132-134°C. R_f 0, 52 (этилацетат-гексан, 1:2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C=C, аром.); 1655 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 1.32-2.58 (м, 8H, 4-CH₂); 1.37-2.58 (м, 9H, C₅H₉); 2.08 (м, 1H); 4.05 (м, 2H, N-CH₂); 7.29-7.78 (м, 4H, аром.). Найдено, %: C 79.43; H 8.04; N 8.14. C₂₂H₂₆N₂O. Вычислено, %: C 79.04; H 7.78, N 8.38.

Этиловый эфир 3-циклопентил-1-бензоилтиоуреидо-3, 4-дигидро-2-нафталин-карбоновой кислоты (12). 2.85 г (100 ммоль) аминозэфира **1** растворяют в 150 мл этанола, прибавляют 16.3 г (100 ммоль) бензоилизотиоцианата и нагревают 18 ч. После охлаждения образовавшиеся желтые кристаллы отфильтровывают, промывают этанолом и сушат MgSO₄. Получают 29.56 г (66%) соединения **12**, т.пл. 120°C (этанол). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1605 (C=C, амид.); 1715 (C=O, сл. эфирн.); 3265 (NH). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д.: 0.90-1.30 (м, (9H, C₅H₉); 1.26 (т, 3H, J =7.1); 1.55- 1.95 (м, 6H); 2.64-3.00 (шд, 2H, J =15.3); 4.17 (м, 2H); 7.10-7.25 (м, 4H); 7.49 (м, 2H); 7.61 (т, 1H, J=7.3, J=1.2); 8.07

(м, 2H); 11.43 (ш, 1H, NH). $C_{26}H_{28}N_2O_3S$. Найдено, %: С 70.40; Н 6.84; N 6.00; S 6.80. Вычислено, %: С 69.64; Н 6.25; N 6.25; S 7.14.

5-Циклопентил-2-меркапто-5, 6-дигидробензо/н/хиназолин-4 (3H)-он (13). К 29.56 г (66 ммоль) соединения **12** прибавляют 11.2 г (200 ммоль) едкого кали в 150 мл воды и 150 мл этанола, кипятят с обратным холодильником в течение 5 ч. После охлаждения реакционную смесь подкисляют 10% раствором соляной кислоты до слабокислой реакции. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают водой и сушат. После перекристаллизации из абс. этанола получают 25.30 г (85%) соединения **13**, т.пл. 240°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1585 (C=C, аром.); 1615-1680 (C=O); 3300- 3450 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д: 1.13-1.69 (м, 9H, C_5H_9); 2.80-3.00 (м, 3H, 4-CH, 5-CH₂); 7.21-7.38 (м, 3H); 8.04 (дд, 1H, J= 7.7, J= 1.4); 11.95 (уш, 1H, NH); 12.14 (уш, 1H, SH). Найдено, %: С 69.00; Н 6.43; N 9.40; S 10.24. $C_{17}H_{18}N_2OS$. Вычислено, %: С 68.45; Н 6.04; N 9.39; S 10.73.

5-Циклопентил-2-этилтио-5, 6-дигидробензо/н/хиназолин-4 (3H)-он (14). Смесь 2.98 г (10 ммоль) бензо/н/хиназолина **13**, 10 ммоль едкого кали и 60мл абс.этанола кипятят с обратным холодильником 30 мин. Прибавляют 1.09 г (10 ммоль) этилбромид и продолжают кипение 8 ч. Охлаждают, прибавляют 10 мл воды, осадок фильтруют и перекристаллизовывают из абс. этанола. Получают 1,82 г (56%) соединения **14**, т.пл. 170°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C, аром.); 1630 (C=N); 1665 (C=O). Спектр ЯМР 1H (ДМ $SO+d_6$, δ , м.д., Гц). 1.46(с, 3H, J= 17.3 Гц); 1.34-1.74 (м, 9H, C_5H_9); 2.82-3.03 (м, 3H); 3.24 (к, 2H, J=7.3 Гц), 7.14-7.30 (м, 3H); 8.03 (м, 1H); 12.37(уш.с, 1H, NH). Найдено, %: С 69.70; Н 6.24; N 8.83; S 9.37. $C_{19}H_{22}N_2OS$. Вычислено, %: С 69.93; Н 6.744; N 8.58; S 9.81.

5-Циклопентил-2-бутилтио-5, 6-дигидробензо/н/хиназолин-4 (3H)-он (15). Аналогично из 2.98 г (10 ммоль) бензо/н/хиназолина **13**, 10 ммоль едкого кали и 1.37 г (10 ммоль) бутилбромид получают 1.72 г (49%) соединения **15**, т.пл. 160°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C, аром.); 1625 (C=N); 1670 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д: 1.00 (т, 3H, J= 7.3 Гц); 1.16-1.71(м, 9H, C_5H_9); 1.52-1.72(м, 2H); 2.82-3.02 (м, 3H); 3.23 (т, 2H, J=7.2 Гц); 7.14-7.30 (м, 3H); 8, 01 (м, 1H); 12.40 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: С 71.44; Н 7.78; N 7.81; S 9.74. $C_{21}H_{26}N_2OS$. Вычислено, %: С 71.18; Н 7.34; N 7.90; S 9.87.

5-Циклопентил-2-гексилтио-5, 6-дигидробензо/н/хиназолин-4 (3H)-он (16). Аналогично из 2.98 г (10 ммоль) бензо/н/хиназолина **13**, 10 ммоль едкого кали и 1.65 г (10 ммоль) гексилбромид получают 2.29 г (60%) соединения **16**, т.пл. 101°C. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (C=C, аром.); 1640 (C=N); 1660 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д: 0.91 (т, 3H, J= 7.1Гц); 1.15 (м, 17H); 2.82-3.02 (м, 3H); 3.21 (т, 2H, J= 7.3 Гц); 7.14-7.30 (м, 3H); 8.01(м, 1H); 12.38 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: С 72.40; Н 8.50; N 7.74; S 8.60. $C_{23}H_{30}N_2OS$. Вычислено, %: С 72.25; Н 7.85; N 7.32; S 8.37.

5-Циклопентил-2-гептилтио-5, 6-дигидробензо/н/хиназолин-4 (3H)-он (17). Аналогично из 2.98 г (10 ммоль) бензо/н/хиназолина **13**, 10 ммоль едкого кали и 1.79 г (10 ммоль) гептилилбромид получают 1.42 г (36%) соединения **17**, т.пл. 185°C. ИК-

спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C, аром.); 1645 (C=N); 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 0.89 (т, 3H, J= 7.68 Гц); 1.15-1.84 (м, 19H); 2.82-3.02 (м, 3H); 3.21 (т, 2H, J=7.3 Гц); 7.14-7.30 (м, 3H); 8.01 (м, 1H); 12.37 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 72.98; H 8.14; N 7.24; S 7.89. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 72.72; H 8.08; N 7.07; S 8.08.

5-Циклопентил-2-бензилтио-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4 (3H)-он (18). Аналогично из 2.98 г (10 ммоль) бензо[h]хиназолина **13**, 10 ммоль едкого кали и 1.26 г (10 ммоль) бензилхлорида получают 2.09 г (54%) соединения **18**, т.пл. 120°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C, аром.); 1645 (C=N); 1665 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.16-1.75 (м, 9H, C_5H_9); 2.83-3.04 (м, 3H, 5-CH, 6-CH₂); 4.47-4.55 (дд, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.16-7.32 (м, 6H); 7.42 (м, 2H); 8.01 (м, 1H). 12.47 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 74.43; H 6.34; N 7.45; S 8.43. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 74.22; H 6.18; N 7.27; S 8.24.

[(5-Циклопентил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-2-ил)тио] метилацетат (19). Аналогично из 2.98 г (10 ммоль) бензо[h]хиназолина **13**, 10 ммоль едкого кали и 1.53 г (10 ммоль) метилового эфира бромуксусной кислоты получают 2.56 г (76%) соединения **19**, т.пл. 170°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C, аром.); 1750 (C=O, сл.эфирн.); 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.15-1.73 (м, 9H, C_5H_9); 2.82-3.02 (м, 3H, 5-CH, 6-CH₂); 3.70 (с, 3H); 3.97-4.00 (дд, 2H, J=16.1 Гц); 7.15-8.00 (м, 4H, C_6H_4); 12.60 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 64.50; H 6.12; N 7.44; S 8.90. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 64.50; H 6.12; N 7.44; S 8.90.

5-Циклопентил-2-[(2-метилпроп-2-ен-1-ил)тио]-5, 6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он (20). Аналогично из 2.98 г (10 ммоль) бензо[h]хиназолина **13**, 10 ммоль едкого кали и 1.35 г (10 ммоль) метиллибромиды получают 2.25 г (64%) соединения **20**, т.пл. 166°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C, аром.); 1615 (C=C); 1750 (C=O); 1625 (C=N); 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.17-1.73 (м, 9H, C_5H_9); 1.88 (уш, 3H); 2.82-3.02 (м, 3H, 5-CH, 6-CH₂); 3.92-3.98 (дд, 2H, J= 13.5 Гц); 4.88 (квт, 1H, J= 1.6 Гц); 5.07 (уш, 1H); 7.16-8.05 (м, 4H, C_6H_4); 12.42. Найдено, %: C 71.10; H 6.68; N 7.64; S 9.36. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 71.59; H 6.81; N 7.95; S 9.09.

**1-ԱՄԻՆՈ-3-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԻԼ-3, 4-ԴԻԶԻԴՐՈ-2-ՆԱՖՏԱԼԻՆԿԱՐԲՈՆԱԹՅՈՒ
ԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ: ՆՐԱՆՑ ԱՆՏԻԴԵՊՐԵՍԻՎ
ԵՎ ՀԱԿԱՅՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ:**

**Ն. Պ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. ԹԱՐԶՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ,
Ռ. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ և Ռ. Ս. ՍՈՒԿԱՍՅԱՆ**

Մշակվել է 5-ցիկլոպենտիլ-2-մերկապտո-3, 4, 5, 6-տետրահիդրոբենզո-[h]սինազոլին-4-ոնի սինթեզման մեթոդ 1-ամինո-3-ցիկլոպենտիլ-3,4-դիհիդրո-2-նավթալինկարբոնաթթվի էթիլ էսթերի հիման վրա. Ցույց է տրվել, որ 1-ամինո-3-ցիկլոպենտիլ-3, 4-դիհիդրո-2-նավթալինկարբոնաթթվի էթիլ էսթերը օժտված է թույլ նուկլեոֆիլությամբ և չի մասնակցում նուկլեոֆիլ տեղակալման ռեակցիաների

ալկիլհալոդների հետ, բայց բուռն ձևով ռեակցվում է թթուների քլորանհիդրիդ- ների և բենզոհիլիդոթիոցիանատի հետ: Ապացուցվել է նաև, որ 1-ամինո-3-ցիկլոպենտիլ-3, 4-դիհիդրո-2-նավթալինկարբոնաթթվի էթիլ էսթերի ագիլացումը բենզոհիլիդոթիո- ավելցուկով և ռեակցիայի տևողության ավելացումը մինչև 25 ժ բերում է առաջացած ամիդի ներմուկեուլյար ցիկլման և բենզոքսազինի ստացմանը, իսկ վերջինիս տաքացումը հիդրազինհիդրատի հետ բերում է 5-ցիկլոպենտիլ-2-ֆենիլ-3-ամինո-3, 4, 5, 6-տետրահիդրոբենզո[h]սինազոլին-4-ոնի:

THE SYNTHESIS AND SOME TRANSFORMATIONS OF ETHYL ESTER OF 1-AMINO-3-CYCLOPENTYL-3,4-DIHYDRO-2-NAPHTALENECARBOXYLIC ACID. ANTIDEPRESSING AND ANTICONVULSIVE ACTIVITY OF RESULTING COMPOUNDS

**N. P. GRIGORYAN, L. A. TARZIAN, A. I. MARKOSYAN,
R. G. PARONIKYAN and R. S. SUKASYAN**

The Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A. L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan str., 0014, Yerevan, Armenia
E – mail: nver – 55@mail.ru

The method for the synthesis of 5-cyclopentyl-2-mercapto-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazolin-4-one on the basis of the ethyl ester of 1-amino-3-cyclopentyl-3,4-dihydro-2-naphtalenecarboxylic acid is elaborated. It is shown that ethyl ester of 1-amino-3-cyclopentyl-3,4-dihydro-2-naphtalenecarboxylic acid is a weak nucleophile and does not react with alkylhalides, but easily interacts with carboxylic acid chlorides and benzoylthiocyanate with formation of substitution products. It is also proved that by acylation of ethyl ester of 1-amino-3-cyclopentyl-3,4-dihydro-2-naphtalenecarboxylic acid with the excess of benzoylchloride and increase of the reaction time to 25 hours the resulting amide undergoes intramolecular cyclization into benzoxazine. As a result of heating of benzoxazine with hydrazinehydrate 5-cyclopentyl-2-phenyl-3-amino-3,4,5,6-tetrahydrobenzo [h]quinazolin-4-one is obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Lorand T., Foldesi A., Aradi F.* // Monatshefte fur Chemie, 1991, v. 122, p.209.
- [2] *Pal Perjesi, Andreas Foldesi, Jozsef Tamas* // Monatshefte fur Chemie, 1993, 124, p.167.
- [3] *Kobayashi K., Tanaka H., Takabatake H., Kitamura T., Nakahashi R., Morikawa O., Konishi H.*
// Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1999, v.72, №5, p.1071.
- [4] *Маркосян А.И., Куроян Р.А., Оганесян А.И., Джагацпаян И.А., Асрян А.Б., Загельян С.Г.* // Хим.-фарм. ж., 1996, №8, с.10.
- [5] *Куроян Р.А., Маркосян А.И., Оганесян А.И., Оганесян А.Ш.* // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №8, с.527.
- [6] *Сафразбекян Р.Р., Сукасян Р.С.* // Вопросы медицинской химии, 1970, №16, с. 623.
- [7] *Герольд М.* Антибиотики. М., Медицина, 1966, с. 95.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 547.466+ 547.435

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ N-[3-ГИДРОКСИ-3-(4'-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛ)-1-ПРОПИЛ]АМИНОКИСЛОТ

**А. Г. АГАБАБЯН¹, Г. А. ГЕВОРГЯН¹, Р. Г. ПАРОНИКЯН¹, С. С. МАРДАНИЯН²,
И. Г. ВЕРМИШЯН² и Г. А. ПАНОСЯН³**

¹ 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: gyulgev@gmail.com

² Институт биохимии им. Г.Х.Бунятына
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/1
E-mail: biochem@ipia.sci.am

³ Центр исследования строения молекулы НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

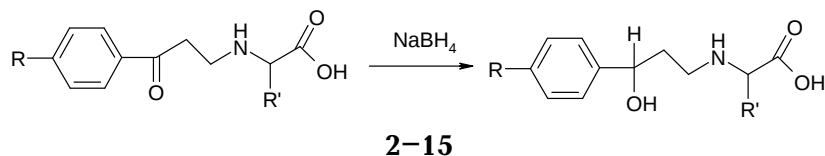
Поступило 12 XI 2008

Восстановлением N-[β-(4'-замещенных бензоил)этил]аминокислот синтезированы производные рацемических α-аминокислот, содержащих N-арилалифатические аминопропанольные заместители – N-[3-гидрокси-3-(4'-замещенные фенол)-1-пропил]глицин, -аланин, -валин, -лейцин, -метионин, -серин, -треонин. Изучение биологической активности соединений показало, что они обладают слабо выраженной противосудорожной активностью.

Библ. ссылок 11.

В последнее время возрос интерес к производным аминокислот благодаря их важной роли в физиологических и биологических процессах. Введение в молекулу биологически активного соединения фрагмента аминокислоты может привести к появлению новых биологических свойств, а также определенных преимуществ перед другими структурами [1, 2]. С другой стороны, известно, что арилалифатические аминоспирты проявляют широкий спектр биологической активности [3, 4]. Нами синтезированы новые аминопропанолы, содержащие фрагменты аминокислот, а также изучены их биологические свойства.

Синтез N-[3-гидрокси-3-(4'-замещенных фенил)-1-пропил]аминокислот(**2-15**) осуществлен восстановлением соответствующих N-[β-(4'-замещенных бензоил)этил]аминокислот (**1**) боргидридом натрия[5-7].



R=R'=H(**2**); R'=CH₃, R=CH₃O(**3**); R'=CH(CH₃)₂, R=H(**4**); R'=CH₂CH(CH₃)₂, R=H, CH₃O, C₂H₅O, C₃H₇O(**5-8**); R'=CH₂CH₂SCH₃, R=H, CH₃O, C₂H₅O, C₃H₇O(**9-12**); R'=CH₂OH, R=C₂H₅O, C₃H₇O(**13, 14**); R'=CH(OH)CH₃, R=C₂H₅O(**15**);

Строение соединений **2-15** подтверждено данными ИК-, ЯМР ¹H спектров, чистота – ТСХ и элементным анализом.

Изучение противосудорожной и центральной *m*-холинолитической активности соединений **3-8, 10, 15** проводили согласно [8]. Сделана также попытка оценить способность соединений **2-5, 9, 13, 14** ингибировать аденозиндезаминазу (АДА. К.Ф. 3.5.4.4) – один из ключевых ферментов пуринового обмена [9], по методике [10]. Ингибирующую эффективность соединения оценивали как концентрацию, необходимую для ингибирования АДА-активности на 50%(IC₅₀). Для определения IC₅₀ использовали нелинейную трансформацию компьютерной программы GraFit[11].

Результаты исследования биологической активности синтезированных соединений показали, что соединения **3-8, 10, 15** в дозе 100 мг/кг не предупреждают возникновения ареколинового тремора и судорог, вызываемых максимальным электрошоком. Некоторые из них (**4, 5** и **15**) предупреждают коразоловые клонические судороги у 25-40% животных. Исследуемые соединения **2-5, 9, 13, 14** не оказывают эффективного ингибирующего влияния на активность аденозиндезаминазы из легких крупного рогатого скота.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре “Specord 75-IR” и “FT-IR NEXUS”. Спектры ЯМР¹H зарегистрированы на приборе “Mercury 300 Varian”, рабочая частота – 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС.

Тонкослойная хроматография осуществлена на пластинках “Silufol UV-254” в системе *n*-бутанол(этанол(уксусная кислота (вода (8:2:1:3), проявление пятен (0,5% спиртовым раствором нингидрина. Температуры плавления определены на приборе “Boetius”.

N-[3-Гидрокси-3-(4'-замещенные фенил)-1-пропил]глицин, -аланин, -валин, -лейцин, -метионин, -серин, -треонин (**2-15**) (общая методика). К суспензии 0,005 мо-

ля аминокетона **1** в 10-12 мл этанола при перемешивании медленно прибавляют по каплям раствор 0,6 г (0,0158 моля) боргидрида натрия и 0,7 г (0,0051 моля) карбоната калия в 10 мл воды. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 6-7 ч, оставляют на ночь. Подкисляют разбавленной соляной кислотой (1:1) до pH 6-7, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из смеси этанол-вода.

N-[β-(4'-Замещенные бензоил)этил]глицин, -аланин, -валин, -лейцин, -серин, -треонин (**1**) синтезированы по [5], а соответствующие производные -метионина – по [6,7].

N-(3-Гидрокси-3-фенил-1-пропил)глицин (2). Выход 79.2%. Т.пл. 228-232°C; R_f 0.65. Найдено, %: N 6.79. C₁₁H₁₅NO₃. Вычислено, %: N 6.70. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3340(OH); 3080(NH₂⁺); 1580[COO⁻(as)]. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆ + CCl₄, δ, м.д., J, Гц): 1.88-2.01(2H, м, CH₂CH₂N), 3.04(2H, ш, CH₂CH₂N), 3.90(2H, уш., CH₂CO₂H), 4.68[1H, д.д., CH(OH), J = 7.5, J = 5.1], 4.70(1H, ш., CHOH), 7.22-7.38(5H, м., Ph), 8.87(2H, ш., NH и CO₂H).

N-[3-Гидрокси-3-(4'-метоксифенил)-1-пропил]-аланин (3). Выход 81.5%. Т.пл. 269-271°C; R_f 0.62. Найдено, %: N 5.41. C₁₃H₁₉NO₄. Вычислено, %: N 5.53. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3340±20(O-H); 3075(NH₂⁺); 1575[COO⁻(as)]. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆+CF₃COOD, δ, м.д., J, Гц): 1.47[(3H, д, CH(CH₃)], 1.87-1.99(2H, м, CH₂CH₂N), 2.97-3.12(2H, м, CH₂CH₂N), 3.73(3H, с., CH₃O), 3.91[1H, уш.к., CH(CH₃), J = 7.0], 4.61[1H, уш.т., CH(OH), 6.3], 6.81(2H, д., 3,5-Н_{арил}, J = 8.5), 7.22(2H, д., 2,6-Н_{аром}, J = 8.5).

N-(3-Гидрокси-3-фенил-1-пропил)-валин (4). Выход 75.5%. Т.пл. 204-206°C; R_f 0.64. Найдено, %: N 5.50. C₁₄H₂₁NO₃. Вычислено, %: N 5.57. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3350(O-H); 3080-3070(NH₂⁺); 1580[COO⁻(as)]. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆+CF₃COOD, δ, м.д., J, Гц): 1.00(3H, д, CH₃, J = 6.9), 1.08(2.4H, CH₃, J = 6.9) и 1.09(0.6H, д, CH₃, J = 6.9), 1.90-2.09(2H, м., CH₂CH₂N), 3.09(2H, т., CH₂CH₂N, J = 7.2); 4.70[0.2H, д.д., CHOH, J = 7.0; J = 4.4] и 4.72(0.8H, д.д., CHOH, J = 8.2, J = 4.2), 7.16-7.34(5H, м., Ph).

N-(3-Гидрокси-3-фенил-1-пропил)-лейцин (5). Выход 81.8%. Т.пл. 270-273°C; R_f 0.65. Найдено, %: N 5.50. C₁₄H₂₁NO₃. Вычислено, %: N 5.57. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3320±10(O-H); 3080(NH₂⁺); 1580[COO⁻(as).] Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆+CF₃COOD, δ, м.д., J, Гц): 0.91(6H, д, 2CH₃); 1.54-1.79[3H, м, CH₂CH(CH₃)₂]; 1.86-1.98(2H, м, CH₂CH₂N); 3.04(2H, уш., CH₂CH₂N); 3.70-3.76(1H, м., NCH); 4.67(0.5H, т., J = 4.0) и 4.96(0.5H, т., J = 4.0); 7.12-7.29(5H, м, C₆H₅).

N-[3-Гидрокси-3-(4'-метоксифенил)-1-пропил]-лейцин (6). Выход 75.6%. Т.пл. 218-220°C; R_f 0.64. Найдено, %: N 4.62. C₁₆H₂₅NO₄. Вычислено, %: N 4.74. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3300-3290(O-H); 3075(NH₂⁺); 1585 [COO⁻(as)]. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆+CCl₄, δ, м.д., J, Гц): 0.86(3H, д, CH₃, J = 6.6) и 0.86(3H, д, CH₃, J = 6.6); 1.39[1H, м, CH₂CH(CH₃)₂] и 1.53[1H, м, CH₂CH(CH₃)₂]; 1.78[1H, м, CH(CH₃)₂]; 1.84 (2H, м, CH₂CH₂N), 2.72-2.95(2H, м., CH₂CH₂N); 3.09(1H, т., CH, NH, J = 7.0); 3.73(3H, с., CH₃O); 4.60[1H, т., CH(OH), J = 6.3]; 6.88[2H, д., 3,5-Н_{аром}, J = 8.7]; 7.32 [2H, д., 2,6-Н_{аром}, J = 8.7].

N-[3-Гидрокси-3-(4'-этоксифенил)-1-пропил]-лейцин (7). Выход 77.8%. Т.пл. 250-252°C; R_f 0.64. Найдено, %: N 4.42. $C_{17}H_{27}NO_4$. Вычислено, %: N 4.53. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3400-3380(O-H); 3070(N^+H_2); 1580[COO^- (as)]. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$, δ , м.д., J, Γ): 0.91(3H, д, CH_3 , J = 6,5) и 0.93(3H, д, CH_3 , J = 6.5); 1.36(1H, т, $\underline{CH_2}CH_2O$, J = 6.9); 1.43(1H, м, $\underline{CH_2}CH$) и 1.55(1H, м, $\underline{CH_2}CH$); 1.81(1H, м, $\underline{CH}(CH_3)_2$); 1.83(2H, м., $\underline{CH_2}CH_2N$); 2.76(1H, м., $CH_2\underline{CH_2}N$) и 2.86(1H, м., $CH_2\underline{CH_2}N$); 2.86(1H, м., $CH_2\underline{CH_2}N$); 3,10(1H, т., $\underline{CH}NH$, J = 7.0); 4.00(1H, ш., $CH(OH)$); 6.81(2H, уш.д., 3,5- $H_{аром}$) и 7.21(2H, уш.д., 2,6- $H_{аром}$).

N-[3-Гидрокси-3-(4'-пропоксифенил)-1-пропил]-лейцин (8). Выход 78.5 %. Т.пл. 261-264°C; R_f 0.63. Найдено, %: N 4.03. $C_{18}H_{29}NO_4$. Вычислено, %: N 4.15. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3450-3400(O-H); 3080(NH_2^+). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6+CCl_4$, δ , м.д., J, Γ): 0.91(3H, д, CH_3 , J = 6,5) и 0.92(3H, д, CH_3 , J = 6.5); 1,02(3H, т, $\underline{CH_3}CH_2CH_2O$, J = 7.4); 1.40(1H, м, $\underline{CH_2}CH(CH_3)_2$) и 1.54(1H, м, $\underline{CH_2}CH(CH_3)_2$); 1.75(2H, скс, $CH_3CH_2CH_2O$, J = 7.0); 1.78-1.87(3H, м., $\underline{CH_2}CH_2N$ и $\underline{CH}(CH_3)_2$); 2.75(1H, м., $CH_2\underline{CH_2}N$) и 2.86(1H, м., $CH_2\underline{CH_2}N$); 3.09(1H, уш.т., NCH , J = 7.0); 3.89(2H, т., CH_2O , J = 6.5); 4.62(1H, ш.т., $\underline{CH}(OH)$); 6.82(2H, уш.д. 3,5- $H_{аром}$) и 7.21(2H, уш.д., 2,6- $H_{аром}$).

N-(3-Гидрокси-3-фенил-1-пропил)-метионин (9). Выход 95.0%. Т.пл. 235-238°C; R_f 0.60. Найдено, %: N 5.09, S 11.22. $C_{14}H_{21}NO_3S$. Вычислено, %: N 4.94, S 11.31. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3380-3370(O-H); 3080(NH_2^+) 1580[COO^- (as)]. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6+CF_3COOD$, δ , м.д., J, Γ): 1.89-2.04(2H, м, $\underline{CH_2}CH_2N$); 2.07(3H, с, CH_3S); 2.09-2.18(2H, м, $\underline{CH_2}CH_2S$); 2.52-2.69(2H, м, $CH_2\underline{CH_2}N$); 3.10 и 3.13(2H, т., $CH_2\underline{CH_2}S$, J = 7.1); 3.99(1H, д.д., $NHCH$, J = 7.0, J = 5.4); 4.71 и 4.73(1H, т., $\underline{CH}(OH)$, 3.8); 7.16-7.39(5H, м, C_6H_5).

N-[3-Гидрокси-3-(4'-метоксифенил)-1-пропил]-метионин (10). Выход 93.0%. Т.пл. 229-232°C; R_f 0.62. Найдено, %: N 4.61, S 10.44. $C_{15}H_{23}NO_4S$. Вычислено, %: N 4.47, S 10.23. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3380-3370(O-H); 3070(NH_2^+); 1580[COO^- (as)].

N-[3-Гидрокси-3-(4'-этоксифенил)-1-пропил]-метионин (11). Выход 83.5%. Т.пл. 189-191°C; R_f 0.62. Найдено, %: N 4.45, S 9.88. $C_{16}H_{25}NO_4S$. Вычислено, %: N 4.28, S 9.79. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3375 (O-H); 3070(NH_2^+); 1570[COO^- (as)]. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6+CF_3COOD$, δ , м.д., J, Γ): 1.35(3H, т, CH_3 , J = 7,0); 1.94(2H, м, $\underline{CH_2}CH_2N$); 2.05(3H, с, SCH_3); 2.11(2H, м, $NCH\underline{CH_2}$); 2.46÷2.67(2H, м, SCH_2); 3.05÷3.14(2H, м., $CH_2\underline{CH_2}N$); 3.96(2H,к., OCH_2 , J = 7.0); 3.98(1H, м., NCH); 4.64(1H, м., OCH); 6.78(2H, уш.д. 3,5- $H_{арил}$) и 7.20(2H, уш.д., 2,6- $H_{арил}$).

N-[3-Гидрокси-3-(4'-пропоксифенил)-1-пропил]-метионин (12). Выход 81.6%. Т.пл. 201-204°C; R_f 0.61. Найдено, %: N 4.30, S 9.60. $C_{17}H_{27}NO_4S$. Вычислено, %: N 4.10, S 9.39. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3388с (O-H); 3075(NH_2^+); 1570[COO^- (as)]. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6+CF_3COOD$, δ , м.д., J, Γ): 1.91-1.99(2H, м, $\underline{CH_2}CH_2N$); 2.07(3H, с, $CH_2\underline{CH_2}N$); 2.47÷2.69(2H, м); 3.04÷3.12(2H, м); 3.87(2H, т, OCH_2 , J = 6.5); 3.99(1H, т., NCH , J = 6.0); 4.65(1H,м., OCH); 6.80(2H, м., 3,5- $H_{арил}$); 7,21(2H, 2м, 2,6- $H_{арил}$).

N-[3-Гидрокси-3-(4'-этоксифенил)-1-пропил]-серин(13). Выход 91.5%. Т.пл. 178-182°C; R_f 0.56. Найдено, %: N 4.84. $C_{14}H_{21}NO_5$. Вычислено, %: N 4.94. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3310-3300; 3180 (O-H). Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6+CF_3COOD$, δ , м.д., J, Γ): 1.36(3H,

т, CH_3 , $J = 6.9$); 1.93-2.01(2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.09-3.18(2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.88-3.96(3H, м, CHN и CH_2OH); 3.97(2H, к., OCH_2 , 6.9); 4.67(1H, уш.т., CHOH , 6.1); 6.79(2H, д., 3,5- $\text{H}_{\text{арил}}$, 8.7); 7.21(2H, д., 2,6- $\text{H}_{\text{арил}}$).

N-[3-Гидрокси-3-(4'-пропоксифенил)-1-пропил]-серин(14). Выход 87.5%. Т.пл. 169-172°C; R_f 0.56. Найдено, %: N 4.63. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$. Вычислено, %: N 4.71. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3360-3350; 3220-3200 (О-Н). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6 , δ , м.д., J , Гц): 0.97(3H, т, CH_3 , 7.4); 1.71(2H, кт, CH_2CH_3 , 7.4, $J = 6.5$); 1.85-1.95(2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 2.88÷3.08(2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.21(2H, д.д., NCH , $J = 6.7$, $J = 4.2$); 3.45(2H, ш., NH и COOH); 3.65(1H, д.д.д., OCH_2 , $J = 11.5$, $J = 6.7$, $J = 4.1$); 3.77(1H, д.д., OCH_2 , $J = 11.5$, $J = 4.2$); 3.90(2H, т, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 6.5$); 4.62(1H, д.д., OCH , $J = 7.3$, $J = 6.0$); 5.22(2H, ш, OH); 6.87(2H, м, 3,5- $\text{H}_{\text{арил}}$); 7.23(2H, м., 2,6- $\text{H}_{\text{арил}}$).

N-[3-Гидрокси-3-(4'-этоксифенил)-1-пропил]-треонин (15). Выход 92.3%. Т.пл. 234-236 °C; R_f 0.57. Найдено, %: N 4.60. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$. Вычислено, %: N 4.71. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3420-3410; 3220-3305 (О-Н). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMCO-d}_6 + \text{CF}_3\text{COOD}$, δ , м.д., J , Гц): 1.30(3H, д, CH_3CH , $J = 6.4$); 1.36(3H, т, CH_3CH_2 , $J = 6.9$); 1.92-2.04(2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.06-3.23(2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 3.69(1H, д., CHNH , $J = 6.7$); 3.98(2H, к, CH_2O , $J = 6.9$); 4.04[1H, квн., $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $J = 6.4$]; 4.69 и 4.71(1H, т, CHOH); $J = 6.79$ (2H, д, 3,5- $\text{H}_{\text{арил}}$, $J = 8.7$); 7.21(2H, д., 2,6- $\text{H}_{\text{арил}}$, $J = 8.7$).

N-[3-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-3-(4'-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՖԵՆԻԼ)-1-ՊՐՈՊԻԼ] ԱՄԻՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ

Հ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ռ. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ս. Ս. ՄԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ի. Գ. ՎԵՐՄԻՇՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

N-[β -(4'-Տեղակալված քենզոիլ(էթիլ(ամինաթթուների վերականգնումով սինթեզվել են N-արիլալիֆատիկ տեղակալիչներ պարունակող ռացեմիկ α -ամինաթթուներ՝ N-[3-հիդրօքսի-3-(4'-տեղակալված ֆենիլ)-1-պրոպիլ]զիցինը, -ալանինը, -վալինը, -լեյցինը, -մեթիոնինը, -սերինը, -տրեոնինը: Սինթեզված միացությունների հակացնցումային ակտիվության ուսումնասիրությունները ցույց տվեցին, որ նրանք օժտված են թույլ արտահայտված ակտիվությամբ և էֆեկտիվորեն չեն ընկճում խոշոր եղջերավոր անասունի թոքից անջատած ադենոզինդեամինազի ակտիվությունը:

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF N-[3- HYDROXY-3-(4'-SUBSTITUTED PHENYL)-1-PROPYL]AMINO ACIDS

**H. G. AGABABYAN, G. A. GEVORGYAN, R. G. PARONIKYAN, S. S. MARDANYAN,
I. G. VERMISHYAN and H. A. PANOSYAN**

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: gyulgev@gmail.com.

H.K.Buniatyan Institute of Biochemistry
Molecular Structure Research Center

Arylaliphatic aminopropanols with amino acid fragments - N-[3 - hydroxy-3-(4'-substituted phenyl)-1-propyl]glycine, -alanine, -valine, -leucine, -methionine, -serine, -threonine were synthesized by reduction of corresponding N-[β -(4'-substituted benzoyl) ethyl]amino acids with sodium borohydride in ethanol-water with high yields. The results of biological tests showed that the synthesized compounds possessed no anticonvulsant activity on the arecoline convulsion and electroshock models. Some of the above-mentioned amino alcohols prevented corazole clonic convulsions on 25-40% of mice. The compounds did not suppress effectively the activity of adenosine deaminase from bovine lung.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Мнджоян О.Л. // Успехи химии, 1982, т.51, №4, с.678
- [2] Топузьян В.О., Несунц Н.С., Пароникян Р.Г., Дургарян Л.К., Акопян А.З., Шахбазян Л.В., Эдилян А.С., Герасимьян Д.А. // Хим.-фарм.ж., 1997, т.31, №1, с.21
- [3] Авакян О.М. Фармакологическая регуляция функции адренорецепторов. М., Медицина, 1988, 256с.
- [4] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., Новая волна, 2007
- [5] Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Мкртчян Л.М. // Хим.ж.Армении, 2003, т.56, №1-2, с.72
- [6] Агабабян А.Г., Исаханян А.У., Папоян О.А., Тумаджян А.Е., Баласанян А.С., Геворгян Г.А. // Хим.-фарм.ж., 2005, т.39, №7, с.26
- [7] Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Тумаджян А.Е., Акопян Р.А., Аристакесян С.А. // Хим.-фарм.ж., 2009, т.43, №1, с.14
- [8] Геворкян К.Л., Папаян Г.Л., Чшмаритян С.Г., Пароникян Р.Г. // Хим.-фарм.ж., 1987, т.21, N2, с.167
- [9] Wolfenden, R., Kaufman, J., Macon, J. // Biochemistry, 1969, v.8, p. 2412
- [10] Sharoyan S.G., Antonyan A.A., Mardanyan S.S. // Biochemistry (Moscow), 1994, v. 59, p. 239
- [11] Leatherbarrow R.J., GraFit Version 5, Erithacus Software Ltd., Horley, U.K. 2001.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07.(0.88.8)

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИАНАМИНО-1,3,5-ТРИАЗИНОВ С ЭФИРАМИ
И АМИДАМИ α -ГАЛОГЕНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И НЕКОТОРЫЕ
ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ**

Յ. Ն. ԱՄԲԱՐՇՄՅԱՆ, Ա. Տ. ՎՈՐՏԿԱՆՅԱՆ և Ա. Ս. ԵՆԳՅԱՆ

Государственный аграрный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 74
Факс: (+37410) 567079, E-mail: ayengoyan@mail.ru

Поступило 12 VII 2007

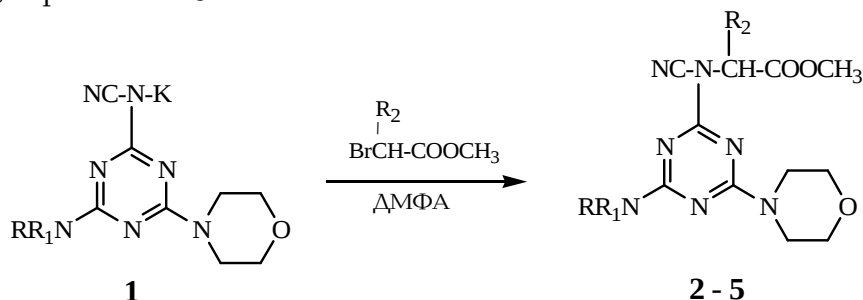
Взаимодействием калиевых солей морфолинозамещенных цианамино-1,3,5-триазинов с эфирами бромуксусной и α -бромпропановой кислот получены соответствующие 2-N-циан-N-метоксикарбонилалкиламино-4-алкил(диалкил)амино-6-морфолино-1,3,5-триазины. Установлено, что при спиртово-щелочном гидролизе эти соединения подвергаются гетероциклизации с образованием 2,4-диоксоимидазолидиновых циклов. Аналогичный процесс гетероциклизации происходит при аминолизе водным раствором метиламина, приводящем к 2-имино-4-оксоимидазолидиновым циклам.

Показано, что соли цианамино-1,3,5-триазинов с анилидами α -хлоркарбонновых кислот и этиловым эфиром хлорацетиламиноуксусной кислоты также образуют продукты гетероциклизации – 2-[2-имино-3-арил(этоксикарбонилметил)имидазолидин-4-он-1-ил]-4-диалкиламино(морфолино)-6-морфолино-1,3,5-триазины, а с амидами монохлоруксусной кислоты – ациклические производные – 2-N-циан-N-карбониламинодетиламино-4-алкил(диалкил)амино-6-морфолино-1,3,5-триазины.

Библ. ссылок 4.

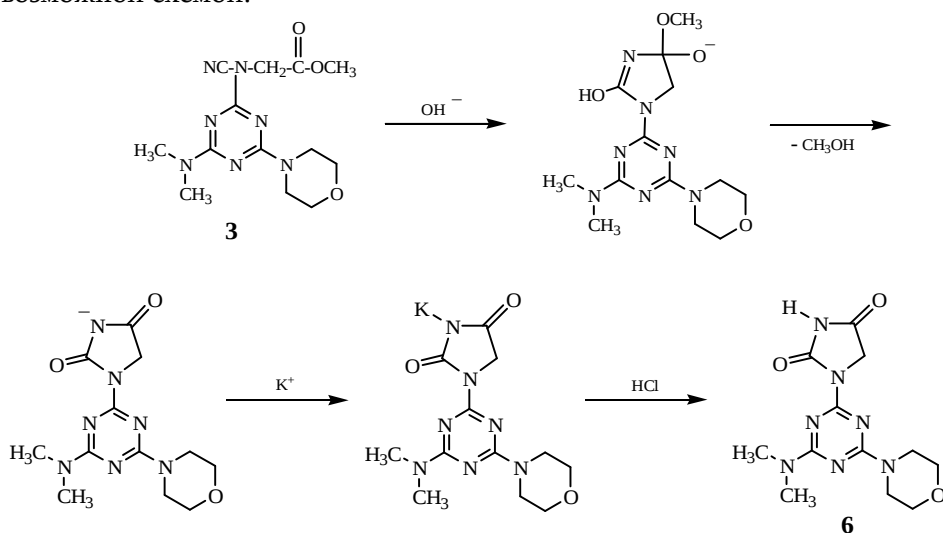
В продолжение исследований по изучению свойств морфолинозамещенных цианамино-1,3,5-триазинов представлялось интересным синтезировать сходные по строению соединения, содержащие в углеводородном радикале эфирную функцию. Наличие таких групп может положительно влиять на эффективность и селективность препаратов [1,2]. С этой целью изучено взаимодействие калиевых солей морфолинозамещенных цианамино-1,3,5-триазинов 1 с эфирами монобромуксусной и α -бромпропионовой кислот. Установлено, что указанная реакция протекает только при нагревании в ДМФА с образованием 2-N-циан-N-меток-

сикарбонилметил(этил)амино-4-алкил(диалкил)амино-6-морфолино-1,3,5-триазинов **2-5**.



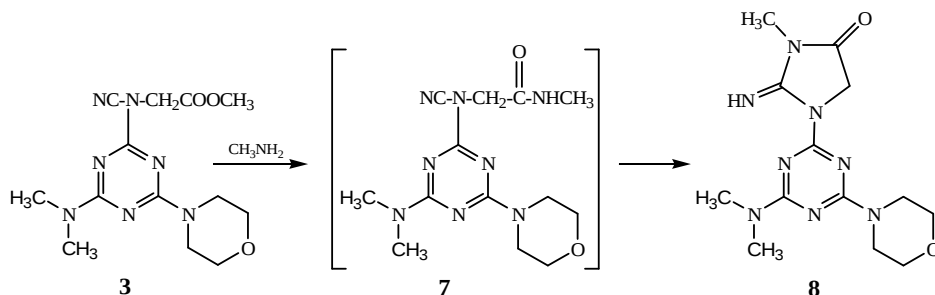
Изучен спиртово-щелочной гидролиз **2-5** на примере соединения **3**. На основании спектральных данных установлено, что при этом получается продукт внутримолекулярной циклизации – 2-(имидазолидин-2,4-дион-1-ил)-4-диметиламино-6-морфолино-1,3,5-триазин **6**. В ИК спектре **6** отсутствует полоса поглощения тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$, однако наблюдаются две полосы при 1780 и 1735 см^{-1} , соответствующие карбонильным группам имидазолидинового цикла.

Образование полученного продукта можно представить следующей возможной схемой:



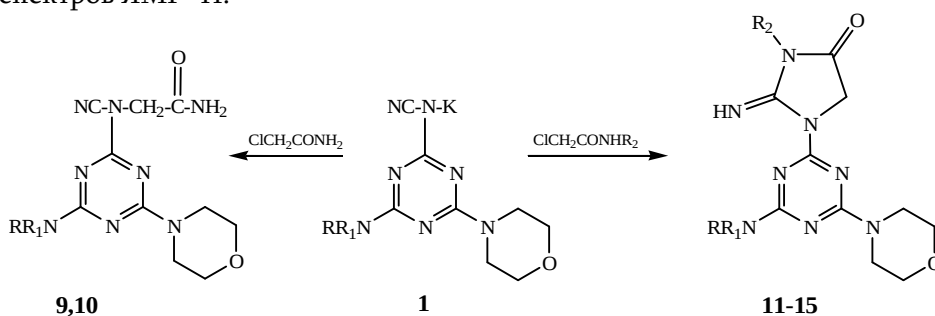
При аминоллизе соединения **3** гидроксидом аммония получается тот же триазин **6**, аминоллиз же соединения **3** водным раствором метиламина приводит к образованию 2-(2-имино-3-метилимидазолидин-4-он-1-ил)-4-диметиламино-6-морфолино-1,3,5-триазина (**8**). Реакция протекает с образованием промежуточного соединения **7**. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при аминоллизе соответствующего 4,6-бис-диме-

тиламинопроизводного триазина **3** [3] насыщенным раствором метиламина в метаноле образуется ациклический аналог со структурой **7**. В спектре ЯМР ^1H этого соединения наблюдаются квадруплетный сигнал при 9,53 и дублетный сигнал при 3,13 м.д., относящиеся соответственно к протонам групп NH и CH_3 амидного фрагмента **7**.



Легкость, с которой калиевые соли цианамино-1,3,5-триазинов реагируют с эфирами α -бромкарбоновых кислот, навела на мысль об осуществлении аналогичной реакции между указанными солями и амидами, а также анилидами α -хлоркарбоновых кислот. Было установлено, что с солями цианамино-1,3,5-триазинов **1** гладко реагирует амид йодуксусной кислоты. В случае соответствующего хлорпроизводного аналогичная реакция не отмечается. Реакция указанных солей с амидом α -хлоруксусной кислоты протекает в присутствии йодистого натрия, роль которого, по-видимому, заключается в замещении хлора на йод [4], и в результате образуются N-карбониламидометил-N-цианамино-1,3,5-триазины **9,10**. В случае же соответствующих 4-моноалкиламинозамещенных получают смеси продуктов, из которых целевые чистые вещества удается выделить лишь с довольно низкими выходами.

Аналогично протекает реакция указанных солей с анилидами α -хлоруксусной кислоты. Отсутствие в ИК-спектрах полученных соединений **11-13** характеристических полос поглощения группы $\text{C}\equiv\text{N}$ говорит в пользу внутримолекулярной циклизации в 2-имино-3-арилимидазолидин-4-он-1-ил-1,3,5-триазины, что подтверждается также данными спектров ЯМР ^1H .



Для сохранения в синтезированных соединениях липофильной сложноэфирной группы, влияющей на процесс транспорта молекул препаратов, изучено взаимодействие солей цианамино-1,3,5-триазинов **1** с алкиловыми эфирами N-хлорацетиламиноуксусной кислоты. Показано, что при этом также образуются продукты внутримолекулярной циклизации **14-15**, содержащие фрагмент эфира уксусной кислоты в имидазольном кольце.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на "Mercury-300" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО- d_6 + CCl_4 (1:3). ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", элюент – ацетон-гексан (1:4). Проявитель – смесь 2% AgNO_3 + 0,4% бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты.

2-N-Циан-N-метоксикарбонилалкиламино-4-алкил(диалкил)амино(морфолино)-6-морфолино-1,3,5-триазины 2-5. Смесь 0.01 моля калиевой соли 2-цианамино-4-алкил-(диалкил)-амино-6-морфолино-1,3,5-триазина (**1**) (полученного из 0.01 моля соответствующего цианамино-1,3,5-триазина и 0.66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 10 мл воды) и 0.11 моля метилового эфира монобромуксусной (α -бромпропионовой) кислоты нагревают в 8-10 мл ДМФА 5-6 ч при 65-70°C. Содержимое колбы выливают на ледяную воду, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон-вода (2:1).

Соединение **2** ($\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R} = \text{R}_2 = \text{H}$): т.пл.148-150°C, выход 83%. Найдено, %: С 49.15; Н 6.41; N 30.21. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_3$. Вычислено, %: С 48.59; Н 5.91; N 30.52. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.32 (т, 3Н, $\text{J}=7.0$, CH_3); 3.30 (м, 2Н, CH_3CH_2); 3.60-3.75 (м, 8Н, морф.); 3.75 (с, 3Н, OCH_3); 4.30 (с, 2Н, NCH_2CO); 7.00 (уш.с, 1Н, NH).

Соединение **3** ($\text{R} = \text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{H}$): т.пл.138-140°C, выход 90%. Найдено, %: С 48.19; Н 5.29; N 30.90. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_3$. Вычислено, %: С 48.59; Н 5.91; N 30.52. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1510,1600 ($\text{C}=\text{N}$ сопряж), 1750 ($\text{C}=\text{O}$), 2240 ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3,10 [с, 6Н, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3,58-3,77 (м 8Н, морф.); 3,75 (с, 3Н, OCH_3); 4,40 (с, 2Н, NCH_2CO).

Соединение **4** ($\text{RR}_1 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $\text{R}_2 = \text{H}$): т.пл.180-182°C, выход 86%. Найдено, %: С 50.25; Н 6.31; N 26.65. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_4$. Вычислено, %: С 49.58; Н 5.78; N 26.99. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3,60-3,77 (м, 16Н, морф.); 3,73 (с, 3Н, OCH_3); 4,35 (с, 2Н, NCH_2CO).

Соединение **5** ($\text{R} = \text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$): т.пл.150-152°C, выход 86%. Найдено, %: С 49.38; Н 6.95; N 29.60. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_3$. Вычислено, %: С 50.14; Н 6.26; N 29.25. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.12 (м, 3Н, CCH_3); 3,12 [с, 6Н, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3,58-3,77 (м 8Н, морф.); 3,75 (с, 3Н, OCH_3); 4,58 (м, 1Н, NCHCO).

2-(Имидазолидин-2,4-дион-1-ил)-4-диметиламино-6-морфолино-1,3,5-триазин (6). К раствору 0.14 г (0.0021 моля) 84% едкого кали в 5 мл метанола при перемешивании добавляют 0.64 г (0.002 моля) соединения **3**. Смесь нагревают 6-7 ч при 60°C, отгоняют спирт, остаток растворяют в 7-10 мл воды и подкисляют соляной кислотой до pH 6-7. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой. Выход 0,35 г (58%), т.пл. 288-290°C. Найдено, %: N 32.15. $C_{12}H_{17}N_7O_3$. Вычислено, %: N 31.92. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1520, 1575 (C=N сопряж), 1730 (C=O), 1785 (C=O), 3180 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.08 и 3.10 [оба с, по 3H, $N(CH_3)_2$]; 3.58-3.80 (м, 8H, морфолин); 4.28 (с 2H, $COCH_2$); 11.0 (ш.с, 1H, NH).

2-(2-Имино-3-метилимидазолидин-4-он-1-ил)-4-диметиламино-6-морфолино-1,3,5-триазин (8). В 2-3 мл метанола растворяют 0.64 г (0.002 моля) соединения **3**, прибавляют 4-5 мл 33% водного раствора метиламина и оставляют при комнатной температуре на 15-20 ч. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход 0.42 г (66%), т.пл. 209-211°C. Найдено, %: N 34.62. $C_{13}H_{20}N_8O_2$. Вычислено, %: N 35.0. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1525, 1575 (C=N сопряж), 1680 (C=N), 1750 (C=O), 3255, 3265 (NH). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.03 (с, 3H, NCH_3); 3.14 [с, 6H, $N(CH_3)_2$]; 3.62-3.78 (м, 8H, морф.); 4.23 (с, 2H, NCH_2); 8.67 (с, 1H, NH).

2-N-Циан-N-карбониламидометиламино-4-алкил(диалкил)амино-6-морфолино-1,3,5-триазины 9-10. К суспензии 0.01 моля калиевой соли цианамино-1,3,5-триазина **1** в 10 мл ДМФА прибавляют 1.0 г (0.011 моля) хлорацетамида, затем 2 г (0.011 моля) $NaJ \cdot 2H_2O$. Смесь нагревают при 60-70°C 7-8 ч. Удаляют часть растворителя, остаток обрабатывают водой, полученный кристаллический продукт отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из диоксана.

Соединение **9** ($R = H$, $R_1 = C_2H_5$): т.пл. 198-200°C, выход 65%. Найдено, %: C 47.61; H 6.35; N 36.25, $C_{12}H_{18}N_8O_2$. Вычислено, %: C 47.05; H 5.88; N 36.60. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1510, 1550, 1580 (C=N сопряж), 1680 (C=O), 2230 (C $\equiv$ N), 3190, 3350, 3420 (NH_2). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.30 (т, 3H, $J=7.0$, CH_3); 3.30 (м, 2H, CH_3CH_2); 3.60-3.77 (м, 8H, морф.); 4.23 (с, 2H, NCH_2CO); 7.00 (уш.с, 1H, NH); 7.37 и 7.40 (оба уш.с, по 1H, NH_2).

Соединение **10** ($R = R_1 = CH_3$): т.пл. 350-352°C, выход 85%. Найдено, %: C 46.81; H 5.21; N 36.91, $C_{12}H_{18}N_8O_2$. Вычислено, %: C 47.05; H 5.88; N 36.60. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1080, 1110 (C-O-C), 1500, 1510, 1580 (C=N сопряж), 1680 (C=O), 2230 (C $\equiv$ N), 3270, 3400 (NH_2); Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.10 и 3.13 [оба с, по 3H, $N(CH_3)_2$]; 3.60-3.77 (м, 8H, морф.); 4.25 (с, 2H, NCH_2CO); 6.97 и 7.40 (оба уш.с по 1H, NH_2).

2-[2-Имино-3-арил(этоксикарбонилметил)имидазолидин-4-он-1-ил]-4-диалкиламино(морфолино)-6-морфолино-1,3,5-триазины 11-15. Смесь 0.01 моля калиевых солей цианамино-1,3,5-триазинов **1**, 0,01 моля ариламидов монохлоруксусной кислоты (этилового эфира хлорацетиламиноуксусной кислоты) и 1.9 г (0,01 моля) йодистого натрия в 15 мл ДМФА нагревают 8 ч при 60-180

70°C. К смеси прибавляют 15-20 мл холодной воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают эфиром.

Соединение **11** ($R = R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$): т.пл. 218-220°C, выход 86%. Найдено, %: С 56.85; Н 6.35; N 29.01. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: С 56.54; Н 5.75; N 29.31. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3.10 [с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3.60-3.78 (м, 8H, морф.); 4.42 (с, 2H, NCH_2CO); 7.30-7.55 (м, 5H, C_6H_5); 8.90 (с, 1H, NH).

Соединение **12** ($R = R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$): т.пл. 170-172°C, выход 88%. Найдено, %: Cl 16.25; N 25.19. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2$. Вычислено, %: Cl 15.74; N 24.83. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1510, 1540, 1560 ($\text{C}=\text{N}$ сопряж.), 1660 ($\text{C}=\text{N}$), 1740 ($\text{C}=\text{O}$), 3290 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3.13 [с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3.62-3.78 (м, 8H, морф.); 4.40 (с, 2H, NCH_2CO); 7.40-7.70 (м, 3H, C_6H_3); 8.96 (с, 1H, NH).

Соединение **13** ($\text{RR}_1 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$): т.пл. 275-277°C, выход 84%. Найдено, %: С 57.31; Н 6.25; N 26.11, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_3$. Вычислено, %: С 56.60; Н 5.66; N 26.41. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1510, 1540, 1570 ($\text{C}=\text{N}$ сопряж.), 1680 ($\text{C}=\text{N}$), 1760 ($\text{C}=\text{O}$), 3270 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3.62-3.78 (м, 16H, морф.); 4.42 (с, 2H, NCH_2CO); 7.30-7.50 (м, 5H, C_6H_5); 8.82 (с, 1H, NH).

Соединение **14** ($R = R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$): т.пл. 178-180°C, выход 81%. Найдено, %: С 49.61; Н 6.85; N 28.21, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_4$. Вычислено, %: С 48.97; Н 6.12; N 28.57. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1520, 1580 ($\text{C}=\text{N}$ сопряж.), 1685 ($\text{C}=\text{N}$), 1750 ($\text{OC}=\text{O}$), 1765 ($\text{C}=\text{O}$ цикл), (3290 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.30 (т, 3H, $\text{J}=7.1$, CH_3); 3.12 [с, 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$]; 3.60-3.77 (м, 8H, морф.); 4.20 (к, 2H, $\text{J}=7.1$, CH_3CH_2); 4.23 (с, 2H, NCH_2CO); 4.36 (с, 2H, NCH_2COO); 8.65 (с, 1H, NH).

Соединение **15** ($\text{RR}_1 = (\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$, $R_2 = \text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$): т.пл. 225-227°C, выход 70%. Найдено, %: С 50.35; Н 6.58; N 26.10, $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_5$. Вычислено, %: С 49.76; Н 5.98; N 25.80. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1510, 1540 ($\text{C}=\text{N}$ сопряж.), 1680 ($\text{C}=\text{N}$), 1740 ($\text{OC}=\text{O}$), 1760 ($\text{C}=\text{O}$ цикл), (3290 (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.30 (т, 3H, $\text{J}=7.1$, CH_3); 3.60-3.78 (м, 8H, морф.); 4.18 (к, 2H, $\text{J}=7.1$, CH_3CH_2); 4.23 (с, 2H, NCH_2CO); 4.35 (с, 2H, NCH_2COO); 8.60 (с, 1H, NH).

**ՑԻԱՆԱՄԻՆԱ-1,3,5-ՏՐԻԱԶԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
α-ՀԱԼՈԳԵՆԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՂՆԵՐԻ
ՀԵՏ ՈՒ ՍՏԱՅՎԱԾ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ**

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՄԿԱՆՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Մորֆոլինատեղակալված ցիանամինա-1,3,5-տրիազինների կալիումական աղերի և α-հալոգենկարբոնաթթուների էսթերների փոխազդեցությամբ ստացվել են 2-N-ցիան-N-մեթոքսիկարբոնիլալկիլամինա-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-մորֆոլինա-1,3,5-տրիազիններ: Ստացված միացությունների սպիրտա-հիմնային հիդրոլիզը և ամինոլիզը ընթանում են հետերոցիկլամբ և արդյունքում ստացվում են իմիդազոլիդինիլ-1,3,5-տրիազիններ:

Ցույց է տրված, որ նշված ցիանամինա-1,2,3-տրիազինների ադերը α -հալոգեն-կարբոնաթթուների N-արիլամիդների հետ նույնպես առաջացնում են հետերոցիկլման արգասիքներ՝ 2-(2-իմինա-3-արիլ-4-օքսոիմիդազոլինիլ)-1,3,5-տրիազիններ, մինչդեռ քլոր(յոդ)ացետամիդի հետ փոխազդելիս գոյանում են համապատասխան 2-N-ցիան-N-կարբոնիլամիդմեթիլամինա-1,3,5-տրիազիններ: Վերջիններս գոյանում են նաև 2-N-ցիան-N-կարբոնիլամիդամեթիլամինա-4-ալկիլ(դիալկիլ)ամինա-6-մորֆոլինա-1,3,5-տրիազինների ամինոլիզով ամոնիումի հիդրօքսիդի խիտ լուծույթով:

INTERACTION OF CYANAMINO-[1,3,5]-TRIAZINES WITH ESTERS AND AMIDES OF α -HALOGENCARBOXYLIC ACIDS AND SOME TRANSFORMATIONS OF REACTION PRODUCTS

E. N. HAMBARDZUMYAN, A. S. VORSKANYAN and A. P. YENGOYAN

Armenian State Agrarian University
74 Teryan str., Yerevan, 0009, Armenia
Fax: (+37410) 567079, E – mail: ayengoyan@mail.ru

By interaction of potassium salts of morpholinosubstituted cyanamino-1,3,5-triazines with esters of bromoacetic and α -bromopropionic acids appropriate 2-N-cyano-N-carbomethoxyalkylamino-4-alkyl(dialkyl)amino-6-morpholino-1,3,5-triazines are obtained. It is established, that these compounds during the alcohol-alkaline hydrolysis undergo heterocyclization with formation of 2,4-dioxo-imidazolidine cycles. The similar heterocyclization process occurs at aminolysis by aqueous methylamine solution, resulting in 2-imino-4-oxoimidazolidine cycles, but in case of the amine sated solution the acyclic derivatives are formed.

It is shown, that cyanamino-1,3,5-triazine salts with anilides of 2-chlorocarboxylic acids and ethyl esters of chloroacetylaminacetic acid also form the products of heterocyclization – 2-[2'-imino-3'-aryl(carbethoxymethyl)-4-oxoimidazolidin-1-yl]-1,3,5-triazines, however with 2-chloro(iodo)acetamides the corresponding acyclic 2-N-cyano-N-carbonamidomethyl-1,3,5-triazines are formed. The latter products are also obtained by aminolysis of corresponding esters.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Khusli E., Gysin H.* // Advances in pest.cont.research, 1960, №3, p.289.
- [2] US Pat. 3347657(1967) // Chem.Abstr., 1968, v.68, p.105253.
- [3] *Довлатян В.В., Гюльбудагян Л.Л., Амбарцумян Э.Н.* // Арм.хим.ж., 1987, т.40, №11, с.714.
- [4] *Finkelstein H.* // Ber.Deutsch.Chem., 1910, v. 43, p.1531.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.314.491.728

НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 2-ЦИАН-3-МЕТИЛ-4,4-ЦИКЛО-
ПЕНТАМЕТИЛЕН-2-БУТЕН-4-ОЛИДА

А. А. АВЕТИСЯН, Л. А. ХАЧАТРЯН и Л. Ф. КАРАПЕТЯН

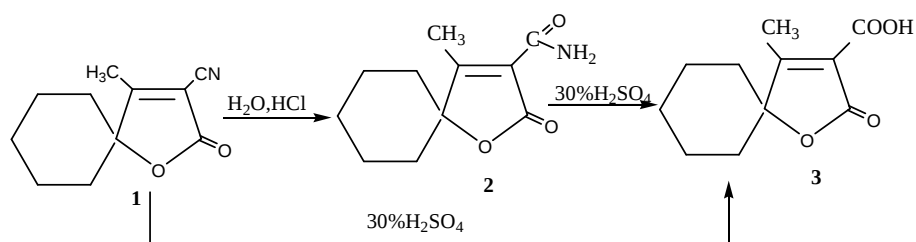
Ереванский государственный университет
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail:organkim@sun.ysu.am

Поступило 12 XII 2008

Осуществлен гидролиз 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида (**1**) под действием соляной и серной кислот. Взаимодействием хлорангидрида полученной кислоты с *o*-фенилендиамином и тиосемикарбазидом синтезированы 2-(бензимидазол-2-ил)- (**5**) и 2-(3-меркапто-1,2,4-триазол-3-ил)-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиды (**6**), а с бензальдегидом и салициловым альдегидом – 2-циан-3-(2'-фенил)-(**7**) и 2-циан-3-(2'-*o*-окси-фенил)-винил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиды (**8**).

Библ. ссылок 4.

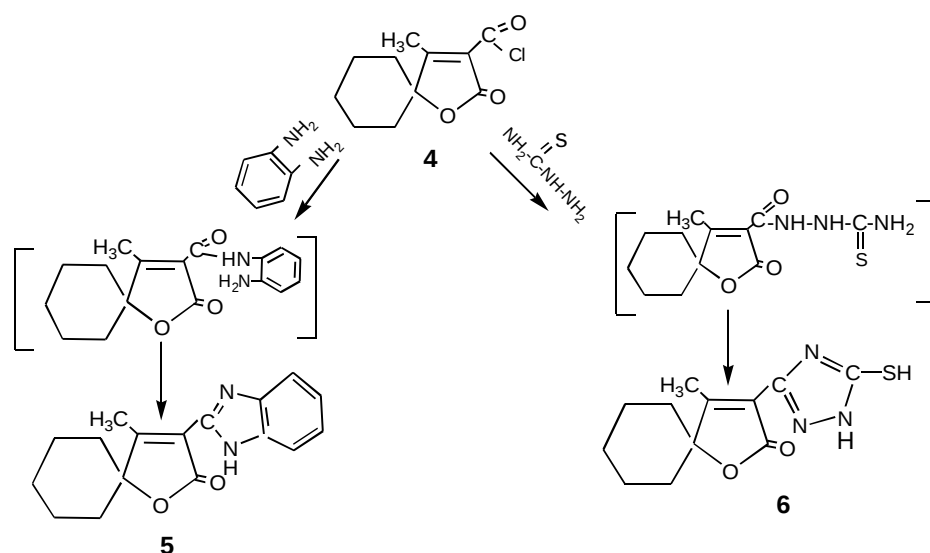
С целью синтеза новых потенциально биологически активных соединений, содержащих спиролактонный фрагмент, нами осуществлен ряд химических превращений лактона **1**. Показано, что при нагревании лактона **1** в мягких условиях (40 мин, 40-46°C) в присутствии HCl гидролиз CN-группы приводит к 2-амидо-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиду (**2**). В жестких условиях, при длительном кипячении в присутствии 30% серной кислоты как из продукта **2**, так и из лактона **1** образуется 2-карбоксипроизводное **3**.



Физико-химические константы карбоксилактона **3** совпадают с данными соединения, полученного гидролизом карбэтоксилактона [1].

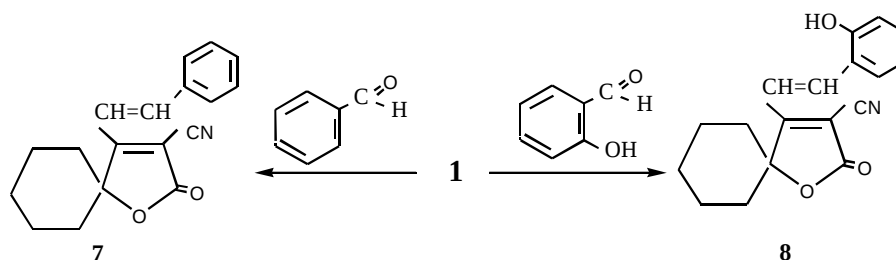
Наличие карбоксильной группы в соединении **3** дало возможность синтезировать ряд новых потенциально биологически активных производных, содержащих спиролактонный фрагмент.

Взаимодействием лактона **3** с хлористым тионилем в среде ДМСО получен 2-хлоркарбонил-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид **4**. Реакциями полученного соединения с *o*-фенилендиаминем и тиосемикарбазидом [2] синтезированы новые N-содержащие гетероциклические соединения – 2-(бензимидазол-2-ил) (5) и 2-(3-меркапто-1,2,4-триазол-3-ил)-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиды (6).



Данные элементного анализа и ИК-спектров, а также физико-химические константы соединения **5** совпадают с данными соединения, полученного непосредственно из **1** в жестких условиях.

Взаимодействием **1** с бензальдегидом и салициловым альдегидом синтезированы 2-циан-3-(2'-фенил)винил-(**7**) и 2-циан-3-(2'-*o*-оксифенил)винил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олиды (**8**), строение которых установлено на основании данных ИК- и ЯМР¹ Н спектров [3].



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹Н получены на спектрометре “Mercury-300” (фирмы Varian) с рабочей частотой 300 МГц, растворитель – ДМСО-*d*₆; T=30°. ИК-спектры жидких пленок веществ в вазелиновом масле сняты на приборах “UR-20” или “Nikolet FTIR NEXUS”. Индивидуальность и чистоту полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках “Silufol UV-254”, элюент – уксусная кислота-этанол (1:1), проявление – парами йода. Соединение **1** получено по методике [4].

2-Амидо-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (2). Смесь 1 г (0,0052 моля) соединения **1** и 4 мл конц. соляной кислоты перемешивали 20 мин при 40°C и 20 мин при 46°C. Реакционную смесь охлаждали и прикапывали 10 мл ледяной воды. Смесь выдерживали 1 ч, образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали ледяной водой. Получили 0,7 г (70 %) продукта с т.пл. 100°C (из спирта), R_f 0,76. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1450 (CH₂ циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас. γ-лакт), 1640 (C=O амидн).

2-Карбокси-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (3). а) 0,7 г (0,0033 моля) соединения **2** и 4 мл 30% серной кислоты кипятили 6 ч. После охлаждения образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из гептана. Получили 0,6 г (85 %) продукта с т.пл. 144°C. R_f 0,64. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1450 (CH₂ циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас. γ-лакт), 3500–2500 (ОН кислотн), 1680 (C=O кислотн).

б) 1 г (0,0052 моля) соединения **1** и 6 мл 30% серной кислоты кипятили 15 ч. После обработки аналогично предыдущей получили 0,9 г (81 %) продукта с т.пл. 144°C, R_f 0,64. Образцы соединения **3**, полученного из соединений **1** и **2**, не давали депрессии температуры плавления.

2-Хлоркарбонил-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (4) получен по методике [2].

2-(Бензимидазол-2-ил)-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олид (5). Смесь 0,9 г (0,004 моля) соединения **4**, 0,4 г (0,004 моля) *o*-фенилендиамин в 15 мл безводного пиридина нагревали на водяной бане 10-12 ч. После отгонки растворителя к остатку

добавляли 30 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получили 0,7 г (70%) соединения **5** с т.пл. 125°C (из воды), Rf 0.72. Найдено, %: С 71.31; Н 6.29; N 9.79. C₁₇H₁₈O₂N₂. Вычислено, %: С 72; Н 6.38; N 9.93. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1450 (CH₂ циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас. γ -лакт), 1680 (C=N), 1760 (N-H). Спектр ЯМР¹H, δ , м.г: 1.45-1.80 ш.м (10H, CH₂; 3H, CH₃), 5.00 с (1H, NH), 7.28т (2H, CH-аром), 7.60д (2H, CH-аром).

2-(3-Меркапто-1.2.4-триазол-3-ил)-3-метил-4,4-циклопентаметилден-2-бутен-4-олид (6) получали аналогично предыдущему из 0.8 г (0.0035 моля) хлорангидрида и 0.37 г (0.0035 моля) тиосемикарбазида в 14 мл пиридина. Получили 0.7 г (81%) продукта **6** с т.пл. 185°C (спирт-вода), Rf 0.7. Найдено, %: С 53.5; Н 5.57; N 15.6; S 11.89. C₁₂H₁₅N₃SO₂. Вычислено, %: С 54; Н 5.56; N 16; S 11.94. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1450 (CH₂ циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас. γ -лакт), 1680 (C=N), 1760 (N-H), 2600-2550 (S-H), 800-600 (C-S). Спектр ЯМР¹H, δ , м.г: 1.45-1.80 ш.м (10H, CH₂; 3H, CH₃), 3.00 с (1H, SH), 1.35с (1H, NH).

2-Циан-3-(2'-фенил)винил-4,4-циклопентаметилден-2-бутен-4-олид (7). Смесь 1 г (0.0052 моля) соединения **1**, 0.013 г гидроксида натрия и 0.6 г (0.0057 моля) бензальдегида в 4 мл абс. этанола при комнатной температуре перемешивали 5 ч. К реакционной смеси добавляли HCl (1:1) до pH 4-5. Выпавшие кристаллы отфильтровывали. Получили 1 г (71%) кристаллов соединения **7** с т.пл. 145°C (из спирта), Rf 0.8. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1450 (CH₂ циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас. γ -лакт), 2250 (CN), 1655 (C=C винильная). Спектр ЯМР¹H, δ , м.г: 6.83 1H, ддд, (J₁=7.9, J₂=7.2, J₃=1.1, 5-H_{арил}); 6.92 1H, дд, (J₁=8.3, J₂=1.1, 3-H_{арил}); 7.09 1H, д, (J=16.5, = CH); 7.23 1H, ддд, (J₁=8.3, J₂=7.2, J₃=1.7, 4-H_{арил}); 7.65 1H, дд, (J₁=7.9, J₂=1.7, 6-H_{арил}); 8.24 1H, д, (J=16.5, = CH);

2-Циан-3-(2'-о-оксифенил)винил-4,4-циклопентаметилден-2-бутенолид-4 (8). Аналогично предыдущему из 0.5 г (0.0026 моля) соединения **1**, 0.007 г гидроксида натрия, 0.35 г (0.0029 моля) салицилового альдегида и 2.1 мл этанола получили 0.58 г (75%) кристаллов соединения **8** с т.пл. 208°C (из спирта), Rf 0.7. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1450 (CH₂ циклогексан), 1660 (C=C), 1770 (C=O ненас. γ -лакт), 2250 (CN), 1655 (C=C винильная). Спектр ЯМР¹H, δ , м.г: 1.43 (1H, м), 1.63-1.88 (7H, м) и 2.04 (2H, м C₆H₁₀); 6.83 1H, ддд, (J₁=7.9, J₂=7.2, J₃=1.1, 5-H_{арил}); 6.92 1H, дд, (J₁=8.3, J₂=1.1, 3-H_{арил}); 7.09 1H, д, (J=16.5, = CH); 7.23 1H, ддд, (J₁=8.3, J₂=7.2, J₃=1.7, 4-H_{арил}); 7.65 1H, дд, (J₁=7.9, J₂=1.7, 6-H_{арил}); 8.24 1H, д, (J=16.5, = CH); 10.24(1H, с, OH).

2-ՑԻԱՆ-3-ՄԵԹԻԼ-4.4-ՑԻԿԼՈՊԵՆՏԱՄԵԹԻԼԵՆ-2-ԲՈՒՏԵՆ-4-ՕԼԻԴԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Լ. Ֆ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Իրականացվել է 2-ցիան-3-մեթիլ-4.4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդի հիդրոլիզը ծծմբական թթվի և աղաթթվի ներկայությամբ: Ստացված կարբոնաթթվի քլորանհիդրիդի փոխադեցությամբ օ-ֆենիլենդիամինի և թիոսեմիկարբազիդի հետ սինթեզվել են 2-(բենզիլմիդազոլ-2-իլ)- և 2-(3-մերկապտո-1,2,4-տրիազոլ-3-իլ)-3-մեթիլ-4.4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդները: 1 փոխադեցությամբ բենզալդեհիդի և սալիցիլալդեհիդի հետ ստացվել են 2-ցիան-3-(2'-ֆենիլ)վինիլ- և 2-ցիան-3-(2'-օ-օքսիֆենիլ)վինիլ-4.4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդները:

**STUDY OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS
OF 2-CYANO-3-METHYL-4,4-CYCLOPENTAMETHYLENE-2-BUTENE-4-OLIDES**

A. A. AVETISSYAN, L. A. KHACHATRYAN and L. F. KARAPETYAN

Yerevan State University
1, A. Manoukyan str., Yerevan, 0049, Armenia
E – mail: organkim@sun.ysu.am

The hydrolysis of 2-cyano-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olide in presence of hydrochloric and sulfuric acids has been realized. By interection of resulting acid chloride with *o*-phenylenediamine and thiosemicarbazide 2-(benzimidazole-2-yl)-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-buten-4-olide and 2-(3-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)- 3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-buten-4-olide have been synthesized.

By interaction of I with benzaldehyde and salicylaldehyde 2-cyano-3-(β -phenyl) vinyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olide and 2-cyano-3-(β -orthooxyphenyl) vinyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olide have been synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Аветисян А.А, Тадевосян Г.Е, Дангян М.Т.* // Арм. хим. ж., 1971, т. 26, №9, с. 778.
- [2] *Аветисян А.А, Галстян А.В, Меликян Г.С.* // Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №6, с. 357.
- [3] Collect. Czech. Chem. Commun. vob 54.1666 (1989); *Pasguinet E., Rocca P., Godart A., Marsais F., Quguiner G.J.*, Chem. Soc., Perkin Trans, 1998, 3807; *Джоуль Д., Миллс К.* Химия гетероциклических соединений. М., Мир, 2004, с. 132; Неницеску К.Д. Органическая химия. М., 1962, с. 643.
- [4] *Аветисян А.А, Токмаджян Г.Г, Карапетян Л.В.* // Ученые записки ЕГУ, 2005, №1, с. 84.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 577.15.004.14 + 577.15 + 577.151.02

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА ДИХОЛИНОВОГО ЭФИРА СЕ-
БАЦИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
СЫВОРОТОЧНОЙ БУТИРИЛХОЛИНЭСТЕРАЗЫ**

Մ. Ր. ՄՈՒՇԱԿԱՆՅԱՆ¹, Ա. Օ. ՊԱՊՅԱՆ¹, Վ. Ա. ՏԱՄՈՒՆՅԱՆ² և Գ. Ս. ԱԼԵԲՅԱՆ¹

¹ Научно-исследовательский институт биотехнологии

Армения, Ереван, 0056, ул. Гюрджяна 14

E-mail: ghukashalebyan@yahoo.com

² Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

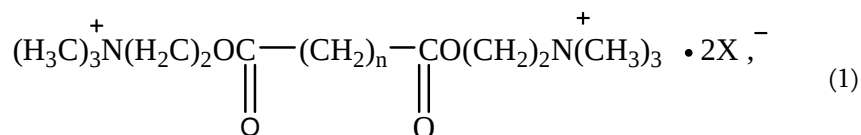
E-mail: sam43@mail.ru

Поступило 2 IV 2009

Приведены новые кинетические данные, подтверждающие факт нарушения чисто конкурентных отношений между дихолиновым эфиром себаценовой кислоты (ДХЭ) и монохолиновым эфиром себаценовой кислоты (МХЭ) при ферментативном гидролизе ДХЭ, под действием бутирилхолинэстеразы сыворотки крови человека (БХЭ). Параметры уравнения Михаэлиса-Ментен для ДХЭ и МХЭ определены с использованием индивидуальных веществ. Показано, что по сравнению с сукцинилдихолином и сукцинилмонохолином, для которых $K_m(\text{ДХЭ}) / K_m(\text{МХЭ}) \approx 10^{-2}$ и $\sim V_{\max}(\text{ДХЭ}) / V_{\max}(\text{МХЭ}) \approx 7$, кинетические параметры для ДХЭ ($K_m(\text{ДХЭ}) = (3.0 \pm 0.38) \times 10^{-5} \text{ М}$, $k_{\text{cat}}(\text{ДХЭ}) = (16.4 \pm 0.14) \times 10^3 \text{ мин}^{-1}$) и для МХЭ ($K_m(\text{МХЭ}) = (2.2 \pm 0.28) \times 10^{-4} \text{ М}$, $k_{\text{cat}}(\text{МХЭ}) = (6.09 \pm 0.91) \times 10^3 \text{ мин}^{-1}$) значительно ближе и их соотношения соответственно составляют $K_m(\text{ДХЭ}) / K_m(\text{МХЭ}) \approx 0.14$ и $\sim V_{\max}(\text{ДХЭ}) / V_{\max}(\text{МХЭ}) \approx 2.7$. Экспериментально определенные кинетические параметры для ДХЭ и МХЭ использованы для построения теоретических зависимостей изменения концентраций реагирующих веществ (исходных веществ и продуктов) от времени. Анализ полученных результатов свидетельствует, что индивидуальные параметры уравнения Михаэлиса-Ментен для ДХЭ и МХЭ при условии отсутствия отклонений от чисто конкурентного механизма не позволяют объяснить накопление обнаруженной концентрации себаценовой кислоты в реакционной среде ($1.7 \times 10^{-4} \text{ М}$ при исходной концентрации ДХЭ $5 \times 10^{-4} \text{ М}$) на первой стадии ферментативного гидролиза ДХЭ. Предложенная нами схема, объясняющая наблюдаемое явление отклонения от конкурентности, основана на предположении, что часть молекул МХЭ, образующаяся в результате гидролиза ДХЭ, “успевает” гидролизироваться из-за её замедленной диффузии в реакционную среду из области активного центра фермента.

Рис. 6, библиограф. ссылки 18.

Дихолиновые эфиры алифатических дикарбоновых кислот (ДХЭ) с общей формулой (1) являются биологически активными веществами. Они обладают избирательным действием на холинорецепторы (ХР) скелетных мышц, вызывая блок нервно-мышечной проводимости. Благодаря сравнительно низкой цене и доступности сукцинилдихолин (дитилин) (n=2) как миорелаксант короткого действия является препаратом выбора при интубации трахеи и широко применяется в медицинской практике [1-4].

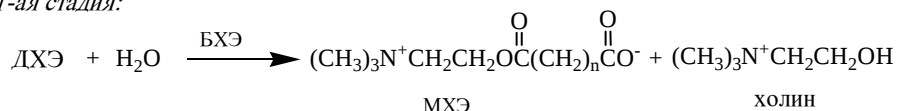


где X=Hal

Одной из важных фармакологических характеристик дитилина и других ДХЭ является кратковременность их действия на организм, что обусловлено быстрым ферментативным гидролизом ДХЭ под действием бутирилхолинэстеразы сыворотки крови (БХЭ, НФ 3.1.1.8) [5].

В работах [6-9] показано, что ферментативный гидролиз под действием БХЭ протекает в две последовательные стадии (схема 1). Сначала протекает гидролиз одной из сложноэфирных связей с образованием монохолинового эфира (МХЭ) и холина, далее расщепляется МХЭ, образуя дикарбоновую кислоту (ДК) и холин. Благодаря большой разнице в значениях K_m ДХЭ ($K_{m(ДХЭ)}$) и МХЭ ($K_{m(МХЭ)}$) вторая стадия ферментативного гидролиза начинается только после практически полного исчерпания в реакционной среде ДХЭ [10], и следовательно, ДК начинает накапливаться в реакционной среде только после исчерпания ДХЭ. Показано также, что максимальная скорость (V_{max}) ферментативного гидролиза МХЭ значительно ниже V_{max} ДХЭ той же кислоты. При этом разница в значениях кинетических параметров с удлинением полиметиленовой цепи в молекуле ДК постепенно уменьшается.

1-ая стадия:



2-ая стадия:

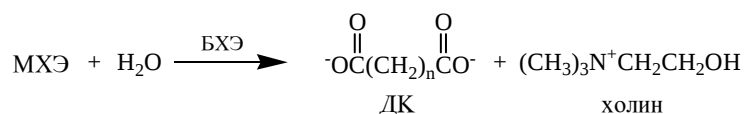


Схема 1. Двухстадийный ферментативный гидролиз ДХЭ под действием БХЭ

Нами было показано, что кинетика ферментативного гидролиза ДХЭ (n≥6) под действием БХЭ плазмы крови человека демонстрирует отклонение от описанной выше схемы. Суть отклонения – накопление в реакционной среде дикарбоновой кислоты на первой ста-

дии гидролиза [11]. Для объяснения наблюдаемого явления нами было предположено, что значительная часть молекул МХЭ, образующихся в результате гидролиза ДХЭ, успевает гидролизироваться на том же активном центре с образованием дикарбоновой кислоты, а другая часть их диффундирует в реакционную среду [11] (схема 2).

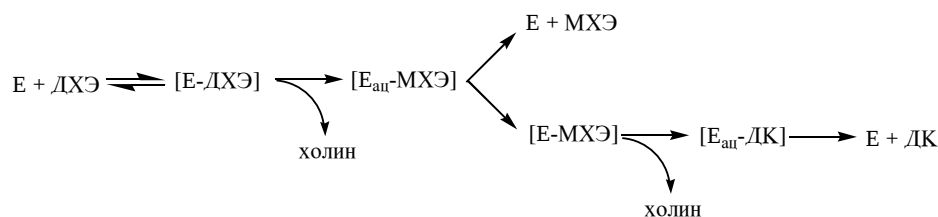


Схема 2. Возможный механизм первой стадии ферментативного гидролиза дихолиновых эфиров высших дикарбоновых кислот (для $n \geq 6$) под действием БХЭ. E – фермент.

Однако обнаруженное отклонение может иметь и более простое объяснение. Параметры уравнения Михаэлиса-Мэнтен (K_m , V_{max}) для ДХЭ и МХЭ высших дикарбоновых кислот не так сильно отличаются, как, например, для дитилина, для которого, согласно литературным данным, $-K_m(\text{ДХЭ}) / K_m(\text{МХЭ}) \sim 10^{-2}$ и $V_{max}(\text{ДХЭ}) / V_{max}(\text{МХЭ})$ (7 при гидролизе под действием БХЭ человека (БХЭ_ч) [12] и $\sim 10^{-3}$ и (15 под действием БХЭ лошади (БХЭ_л) [13]. В течение гидролиза ДХЭ параллельно может протекать конкурирующая реакция с молекулами МХЭ из раствора.

Цель данной работы – детальное исследование кинетики гидролиза ДХЭ и МХЭ себаценовой кислоты (ДХЭ₈ и МХЭ₈) под действием БХЭ_ч и БХЭ_л и определение механизма, приводящего к накоплению ДК на первой стадии ферментативного гидролиза ДХЭ₈.

Экспериментальная часть

Скорость ферментативного гидролиза ДХЭ₈ определяли методом прямого потенциометрического титрования образующихся при гидролизе кислотных продуктов в реакционной среде, содержащей 0.3 М KCl и 0.001 М фосфатного буфера на приборе pH-stat марки «Radiometer Analytical TitraLab854». Определения проводились в термостатируемой ячейке прибора при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и pH 7.6. Минимальная начальная концентрация субстратов в реакционной среде составляла $2.5 \cdot 10^{-4}$ М, а в качестве титранта использовали 0.015–0.02 М раствор NaOH.

Использованный препарат БХЭ_ч высокой степени очистки из сыворотки крови человека с удельной активностью 344 U/mg любезно предоставлен профессором О. Локридж (UNMC, Eppley Institute for Cancer Research, Omaha, NE, USA).

Синтез йодметилатов ди- и метиламиноэтиловых эфиров себаценовой кислоты (ДХЭ₈ и МХЭ₈) проведен согласно работам [1, 8].

Обсуждение результатов

Кинетика полного ферментативного гидролиза ДХЭ₈. На рис. 1 показана зависимость накопления “кислотного продукта” (рассчитанная исходя из расхода количества титранта – NaOH) в течение реакции холинэстеразного гидролиза ДХЭ₈ от времени. Здесь и далее при описании аналогичных кривых под “кислотным продуктом” подразумеваются как МХЭ, так и ДК, кислотные группы которых при данных значениях pH титруются одинаково и, следовательно, неразличимы. Согласно полученной кривой, на которой имеется выраженный излом, реакция протекает в две стадии, что в общих чертах согласуется с наблюдаемой картиной, характерной для сукцинилдихолина и других членов ряда [10]. Сначала накопление кислотного продукта в реакционной среде происходит монотонно, практически с постоянной скоростью. Линейное нарастание концентрации продукта наблюдается до накопления определенного количества продукта, равного $\sim 6.7 \times 10^{-4}$ М, при достижении которого кинетика реакции меняется, что выражается в резком снижении скорости реакции гидролиза и отклонении зависимости от линейной. Далее скорость реакции монотонно убывает и по достижении кислотного продукта (ДК₈), равного ожидаемому теоретическому количеству (два эквивалента на 1М ДХЭ₈), она приближается к нулю.

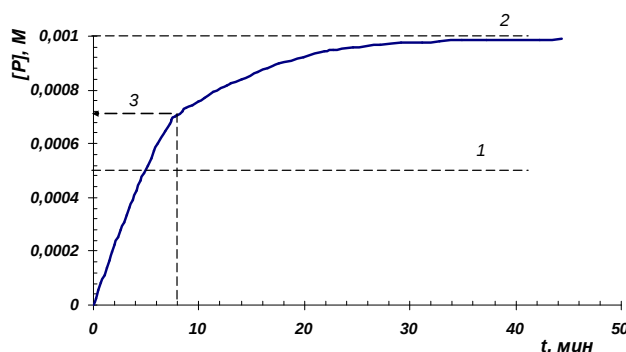


Рис. 1. Зависимость накопления кислотного продукта в реакции ферментативного гидролиза субстрата ДХЭ₈ под действием БХЭ от времени. Пунктирными линиями 1 и 2 указано ожидаемое количество кислотного продукта (согласно литературным данным) в конце первой и второй стадий реакции, а пунктирной линией 3 – наблюдаемое в эксперименте количество кислотного продукта в конце первой стадии. [ДХЭ₈] = $5 \cdot 10^{-4}$ М.

Таким образом, общая картина кинетического поведения гидролиза ДХЭ₈ соответствует описанному в литературе гидролизу ДХЭ_н. Однако ожидаемая концентрация кислотного продукта в конце первой стадии ферментативного гидролиза, вместо $5 \cdot 10^{-4}$ М, как показано для сукцинилдихолина и некоторых других членов ряда (БХЭч, БХЭл) [8, 10, 13], равна $\sim 7 \times 10^{-4}$ М.

Определение K_m и V_{max} ДХЭ₈. Определение параметров уравнения Михаэлиса-Мэнтен для ДХЭ₈ проводилось методом измерения начальных скоростей. Концентрационный интервал субстрата $2.5 \times 10^{-5} \div 5 \div 10^{-3}$ М подбирался исходя из литературных данных [12], согласно которым, $K_m(\text{ДХЭ}_2)$ равна 4.2×10^{-5} М. При этом использованное нами сравнительно высокое

значение нижнего предела концентрации ДХЭ₈ – $2.5 \cdot 10^{-5}$ М обусловлено буферной емкостью реакционной среды и ограниченной чувствительностью потенциметрического метода.

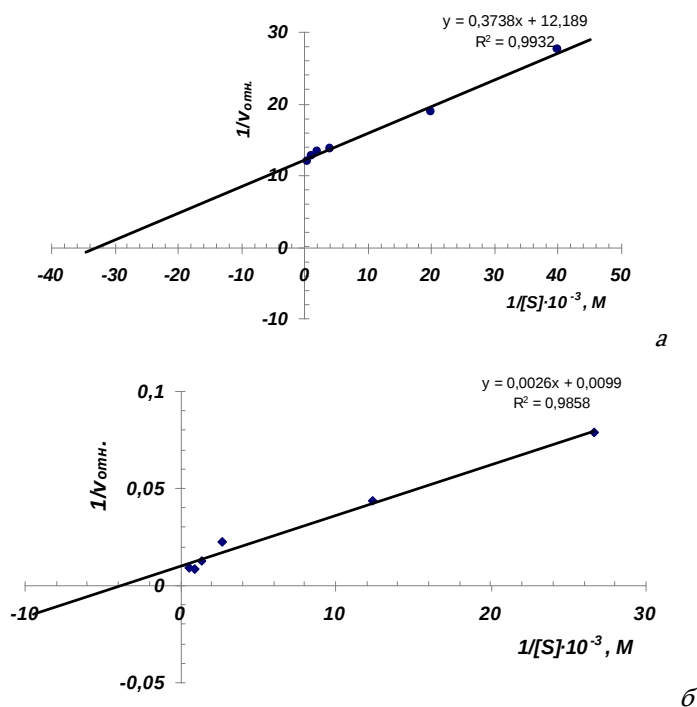


Рис. 2. График Лайнуивера – Бэрка для реакций гидролиза под действием БХЭч ДХЭ₈ (а) и МХЭ₈ (б).

Результаты проведенных измерений приведены на рис. 2а, из которого видно, что в координатах Лайнуивера-Бэрка наблюдается хорошая линейная зависимость (величина достоверности аппроксимации – $R^2=0.99$), а значение $K_{m(DHE8)}$ равно $(3.0 \pm 0.38) \times 10^{-5}$ М. Таким образом, полученное значение константы Михаэлиса для ДХЭ₈, практически совпадает со значением $K_{m(DHE2)}$.

Определение K_m и V_{max} МХЭ₈. Определение параметров уравнения Михаэлиса-Мэнтен для МХЭ₈ проводили как методом измерения начальных скоростей, так и исходя из кинетической кривой полного гидролиза субстрата. И в этом случае при выборе концентрационного интервала субстрата 3.75×10^{-4} М ч 2×10^{-3} М исходили из литературных данных [12], согласно которым, значение $K_{m(MHE2)}$ равно 8.4×10^{-3} М. Как видно из рис. 2б, в координатах Лайнуивера-Бэрка для МХЭ₈ также наблюдается хорошая линейная зависимость ($R^2 = 0.98$), а значение $K_{m(MHE8)}$ равно $(2.2 \cdot 0.28) \times 10^{-4}$ М. Таким образом, полученное значение константы Михаэлиса для МХЭ₈, значительно отличается от $K_{m(MHE2)}$.

Для повышения достоверности полученного значения $K_{m(MHE8)}$ нами проведено ее определение из кинетической кривой полного гидролиза субстрата при начальной концентрации 3.75×10^{-4} М (рис. 3), что соответствует нижнему пределу в предыдущей серии опытов. Как

показано на рисунке, накопление кислотного продукта при ферментативном гидролизе МХЭ₈, проведенном в аналогичных с ДХЭ₈ условиях, происходит по кривой, характерной для концентраций субстрата, близких к значению K_m . На рис. 4 полученные результаты приведены в виде графика в координатах Лайнуивера-Бэрка, где V и $[S]$ являются текущими значениями скорости реакции и соответствующей ей концентрации. Как видно из приведенных данных, и в этом случае наблюдается хорошая линейная зависимость ($R^2=0.999$), а значение $K_{m(МХЭ8)}$ равно $(2.02 \pm 0.26) \times 10^{-4}$ М, что практически не отличается от значения, полученного методом начальных скоростей. Таким образом, полученные результаты показывают, что гидролиз МХЭ₈ подчиняется кинетике Михаэлиса в широком концентрационном интервале.

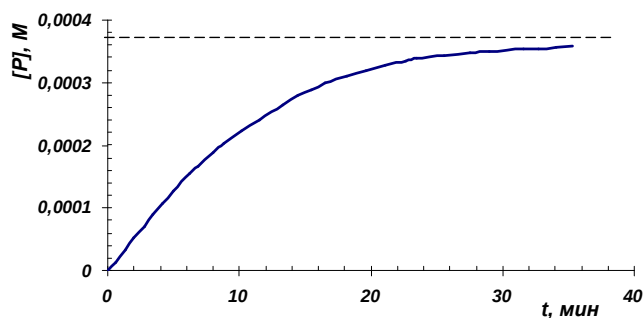


Рис. 3. Зависимость накопления кислотного продукта гидролиза субстрата МХЭ₈ от времени. Пунктирной линией указано ожидаемое количество дикислоты.

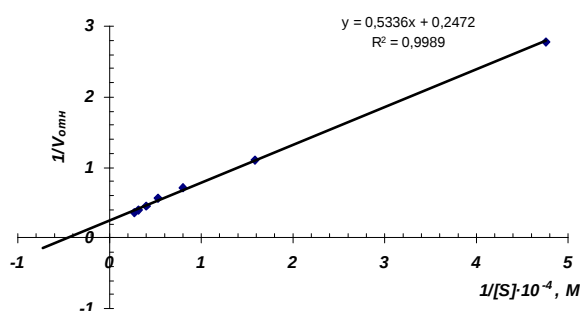


Рис. 4. График Лайнуивера – Бэрка для реакций гидролиза МХЭ₈ под действием БХЭч (из кинетической кривой полного гидролиза субстрата (МХЭ₈)).

Влияние холина на гидролиз ДХЭ₈ и МХЭ₈. Как указано в литературе, холин, который является продуктом реакции гидролиза холиновых эфиров, может выступать в роли обратимого ингибитора [14, 15]. Вероятно, данное явление может иметь место также в реакции гидролиза МХЭ₈. Однако необходимо учитывать, что ингибирующее действие холина может оказаться значимым только в тех случаях, если значение константы ингибирования (холина)

сравнимо или меньше константы Михаэлиса субстрата. Специальные опыты с добавлением холина в реакцию систему (МХЭ₈+БХЭ₄) в концентрациях, вдвое превышающих концентрацию МХЭ₈, показали, что начальная скорость реакции остается практически неизменной. Слабое торможение, т. е. падение начальной скорости на ~34%, наблюдается при концентрации холина, в двадцать раз превышающей концентрацию МХЭ₈. На основании результатов данных экспериментов нами рассчитана константа ингибирования холина. Для расчета значения константы ингибирования холина исходили из предположения о конкурентном типе ингибирования реакции гидролиза МХЭ₈ и соответственно использовали известное уравнение (2):

$$V_{(MXЭ)} = \frac{V_{max(MXЭ)}}{1 + \frac{K_{m(MXЭ)}}{[MXЭ]} \left(1 + \frac{[холин]}{K_i} \right)}, \quad (2)$$

где V – наблюдаемая начальная скорость реакции гидролиза МХЭ₈ в присутствии холина, K_i – константа ингибирования холина, $[холин]$ – концентрация холина в реакционной смеси. Определенное нами значение константы ингибирования холина равно 4.7×10^{-3} М, что хорошо согласуется с литературным данным, где значение константы ингибирования холина в реакции гидролиза бутирилтиохолина под действием БХЭ₄ при 37 °С равно $(11.004 \pm 0.766) \times 10^{-3}$ М [16].

Таким образом, значение константы ингибирования холина приблизительно в двадцать раз превышает значение $K_{m(MXЭ)}$, и больше чем в сто сорок раз значение $K_{m(ДХЭ)}$, и, следовательно, при гидролизе ДХЭ₈ и МХЭ₈ ингибирующим действием холина можно пренебречь.

Расчетные кривые двухстадийного ферментативного гидролиза ДХЭ₈. На основе описанных выше экспериментов можно констатировать, что значение $K_{m(ДХЭ)}$ равно $(3.33 \pm 0.38) \times 10^{-5}$ М; значение $K_{m(МХЭ)}$ равно $(2.2 \pm 0.28) \times 10^{-4}$ М и в 6.1 раза больше значения $K_{m(ДХЭ)}$; соотношение $V_{max(ДХЭ)}/V_{max(МХЭ)}$ равно 2.7; значение K_i для холина равно 4.7×10^{-3} М.

Экспериментально определенные параметры уравнения Михаэлиса-Мэнтен для ДХЭ₈ и МХЭ₈ нами использованы для построения теоретических зависимостей изменения концентраций реагирующих веществ от времени. При этом сделаны два допущения: отсутствие нарушения конкурентности между ДХЭ₈ и МХЭ₈ (схема 3), и отсутствие влияния холина на реакцию ферментативного гидролиза субстратов.

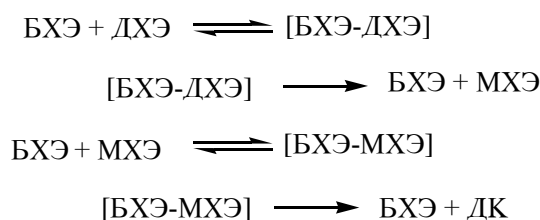


Схема 3. Последовательная реакция гидролиза ДХЭ под действием БХЭ.

Учитывая сделанные предположения для проведения расчетов, использованы известные уравнения (3-5), описывающие зависимость скорости реакций от концентраций двух конкурирующих субстратов [17].

$$V = V_{(MXЭ)} + V_{(ДХЭ)} = \frac{V_{\max(MXЭ)} \frac{[MXЭ]}{K_{m(MXЭ)}} + V_{\max(ДХЭ)} \frac{[ДХЭ]}{K_{m(ДХЭ)}}}{1 + \frac{[MXЭ]}{K_{m(MXЭ)}} + \frac{[ДХЭ]}{K_{m(ДХЭ)}}}, \quad (3)$$

$$V_{(MXЭ)} = \frac{V_{\max(MXЭ)}}{1 + \frac{K_{m(MXЭ)}}{[MXЭ]} \left(1 + \frac{[ДХЭ]}{K_{m(ДХЭ)}} \right)}, \quad (4)$$

$$V_{(ДХЭ)} = \frac{V_{\max(ДХЭ)}}{1 + \frac{K_{m(ДХЭ)}}{[ДХЭ]} \left(1 + \frac{[MXЭ]}{K_{m(MXЭ)}} \right)}, \quad (5)$$

где V – начальная скорость суммарной реакции для смеси, содержащей МХЭ₈ и ДХЭ₈; $V_{(MXЭ)}$ и $V_{(ДХЭ)}$ – скорости превращений МХЭ и ДХЭ в реакционной смеси субстратов, которые выражаются уравнениями (4) и (5), соответственно; $K_{m(MXЭ)}$ и $K_{m(ДХЭ)}$ – константы Михаэлиса; $V_{\max(ДХЭ)}$ и $V_{\max(MXЭ)}$ – максимальные скорости реакций гидролиза; $[MXЭ]$ и $[ДХЭ]$ – концентрации МХЭ₈ и ДХЭ₈, соответственно.

Для получения доступной проверки зависимости концентрации продукта $[P]$ от времени t применен численный метод. Расчет значений $[P]$ проведен с помощью компьютерной программы Microsoft Office Excel 2003. Для получения кривой $[P] = f(t)$ взяты промежутки времени $\Delta t = const$, а их число составляло не менее 50 точек.

Как видно из рис.5, на теоретической кривой также присутствует четкое разделение двух стадий. Хотя общая кинетическая картина аналогична полученной экспериментальной кривой (рис.1), в этом случае резкое снижение скорости накопления кислотного продукта наблюдается при количестве, приблизительно равном $\sim 5.4 \times 10^{-4}$ М.

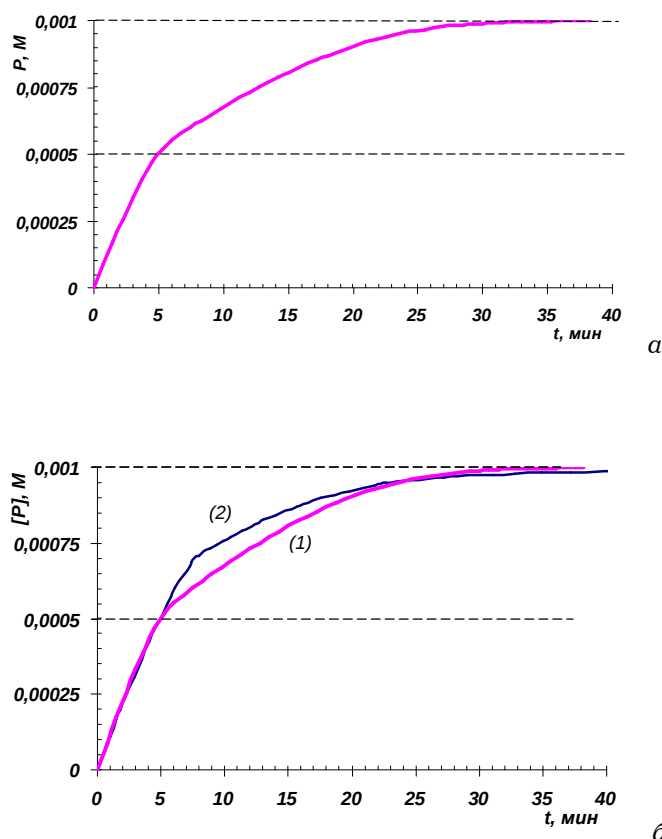


Рис. 5. а. Теоретическая кривая накопления кислотного продукта от времени при ферментативном гидролизе ДХЭ (при условии соблюдения чисто конкурентных отношений между субстратами ДХЭ и МХЭ). б. Наложение теоретической (1) и экспериментальной (2) кривых накопления кислотного продукта от времени при полном (по двум сложноэфирным связям) ферментативном гидролизе ДХЭ.

Наложение теоретической и экспериментальной кривых накопления кислотного продукта от времени при полном (по двум сложноэфирным связям) ферментативном гидролизе ДХЭ показано на рис. 5а, из которого видно, что до накопления кислотного продукта в реакционной среде $\sim 5.4 \times 10^{-4}$ М теоретическая кривая вполне удовлетворительно воспроизводит экспериментальную. Однако, начиная с указанной концентрации продукта, теоретическая кривая резко отклоняется от экспериментальной. На рис. 6 приведены теоретически рассчитанные кривые ($[ДХЭ] = f(t)$, $[МХЭ] = f(t)$, $[ДК] = f(t)$, $[холин] = f(t)$), откуда видно, что в точке, соответствующей излому на кривой $[P] = f(t)$ (рис. 5а и 5б), максимальная концентрация накапливаемой в реакционной среде МХЭ равна $\sim 4.6 \times 10^{-4}$ М, а соответствующее значение концентрации ДК соответственно равно $\sim 0.57 \times 10^{-4}$ М. Проведенные расчеты, направленные на смещение излома на теоретической кривой в сторону более высоких значений концентрации продукта, приводят к таким значениям параметров уравнения Михаэлиса-Мэнтен для

ДХЭ₈ и МХЭ₈, которые, по крайней мере, отличаются от экспериментально определенных более чем на 200%.

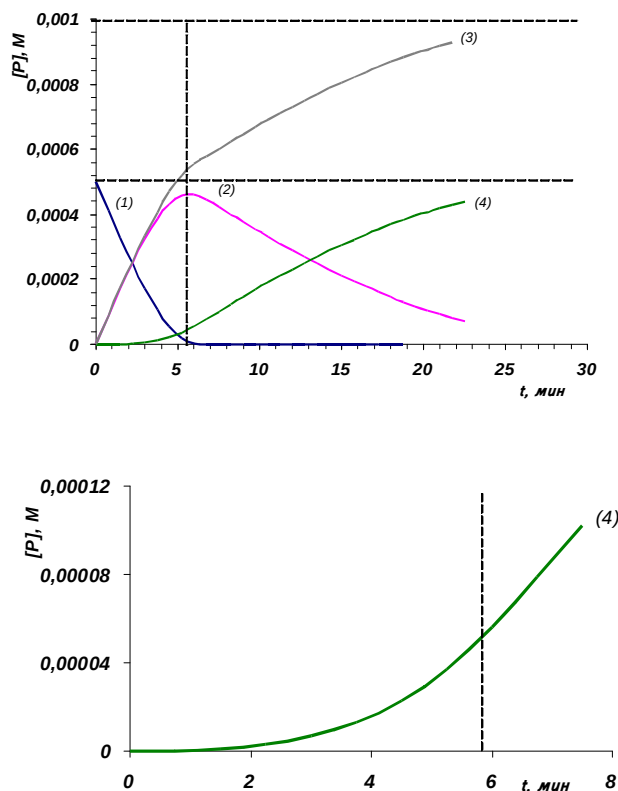


Рис. 6. Теоретически рассчитанные кривые зависимости концентраций субстрата и продуктов реакции от времени при ферментативном гидролизе ДХЭ (при условии соблюдения чисто конкурентных отношений между субстратами ДХЭ₈ и МХЭ₈): (1) – [ДХЭ₈], (2) – [МХЭ₈], (3) – [холин], (4) – [ДК₈].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что индивидуальные параметры уравнения Михаэлиса-Мэнтен для ДХЭ₈ и МХЭ₈, при условии отсутствия отклонений от чисто конкурентного механизма, не могут объяснить накопление в реакционной среде ДК₈ в концентрации 1.7×10^{-4} М на первой стадии ферментативного гидролиза ДХЭ₈. Следовательно, вероятнее всего, накопление ДК₈ в течение первой стадии гидролиза ДХЭ₈ протекает параллельно по двум, обсуждаемым выше, механизмам (схемы 2 и 3).

Ранее нами совместно с французскими коллегами проведено масс-спектрометрическое исследование кинетики ферментативного гидролиза ДХЭ₈ под действием БХЭ_ч [18]. С применением метода, позволяющего определение кинетики по всем компонентам реакционной системы, также показано образование ДК₈ в течение первой стадии гидролиза ДХЭ₈. При этом наблюдаемая кинетика накопления ДК₈ на первой стадии имеет практически линейный характер и этим отличается от кинетики, присущей для чисто конкурентных отношений между субстратами (рис. 6, кр. 4).

В заключение отметим, что согласно полученными нами предварительным данным, при исследовании гидролиза ДХЭ₈ под действием БХЭ₇ роль образования ДК₈ в течение первой стадии гидролиза по чисто конкурентному механизму незначительно мала.

**ԱՐՅԱՆ ՇԻՃՈՒԿԻ ԲՈՒԹԻՐԻԼԽՈՒԽՆԷՍԹԵՐԱԶԻ ՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅԱՄԲ
ՍԵԲԱՑԻՆԱԹԹՎԻ ԴԻՆՈՒԽՆԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐԻ ՀԻԴՐՈՒԼԻԶԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

Մ. Ռ. ՄՆԱՑԱԿԱՆՅԱՆ, Ա. Հ. ՊԱՊՈՅԱՆ, Վ. Ա. ՍԱՄՈՎԻՇ և Ղ. Պ. ՀԱԼԵԲՅԱՆ

Նկարագրված են կինետիկական նոր տվյալներ, որոնք հաստատում են մարդու արյան շիճուկի բութիրիլիտինէսթերազ ֆերմենտի (ԲԽԷ) ներգործությամբ սեբացինաթթվի դիլիտինային էսթերի (ԴԽԷ₈) հիդրոլիզի ընթացքում ԴԽԷ₈-ի և սեբացինաթթվի մոնոիլիտինային էսթերի (ՄԽԷ₈) միջև մրցակցային մեխանիզմի խախտման փաստը: Անհատական մաքուր միացությունների հետազոտմամբ որոշվել են ԴԽԷ₈-ի և ՄԽԷ₈-ի K_m և V_{max} կինետիկական պարամետրերը, որոնց օգտագործմամբ կառուցվել են ռեակտիվող նյութերի կոնցենտրացիաների կախման կինետիկական հաշվարկային կորերը: Ինչպես ցույց է տալիս ստացված արդյունքների վերլուծությունը, սուբստրատների միջև ֆերմենտային հիդրոլիզի մրցակցային մեխանիզմի խախտման բացակայության պայմանների ընդունման դեպքում, ԴԽԷ₈-ի և ՄԽԷ₈-ի K_m և V_{max} պարամետրերի ստացված արժեքները չեն բացատրում հիդրոլիզի առաջին փուլում ռեակցիոն միջավայրում սեբացինաթթվի քանակի կուտակումը: Մրցակցային հարաբերություններից դիտարկված շեղումը բացատրելու համար մեր կողմից առաջարկվող վարկածը հիմնված է այն ենթադրության վրա, որ ԴԽԷ₈-ի հիդրոլիզի արդյունքում առաջացած ՄԽԷ₈-ի մոլեկուլների մի մասը ֆերմենտի ակտիվ կենտրոնից դեպի լուծույթ դանդաղ դիֆուզիայի հետևանքով “հասցնում է” ենթարկվել հիդրոլիզի:

FEAUTURES OF ENZYMATIC HYDROLYSIS OF SEBACIC ACID DICHOLINE ESTER BY SERUM BUTYRYLCHOLINESTERASE

M. R. MNATSAKANYAN¹, A. H. PAPOYAN¹, V. A. SAMOKISH² and G. P. HALEBYAN²

¹ Institute of Biotechnology
14 Gyurjyan St., 0056, Yerevan, Armenia
E – mail: ghukashalebyan@yahoo.com

² Institute of Analytical Instrument Engineering RAS, St. Petersburg
E – mail: sam43@mail.ru

The new kinetic data confirming the derangement of competitive relations between two substrates DChE₈ and MChE₈ (dicholine and monocholine esters of sebacic acid respectively) during enzymatic hydrolysis of DChE₈ by human butyrylcholinesterase (BChE_h) are stated. The Michaelis-Menten parameters for DChE₈ and MChE₈ are determined using individual substances. It was shown that in contrast to succinylcholine and succinylmonocholine for which kinetic parameters correlate as follows: $K_{m(DChE)}/K_{m(MChE)} \approx 10^{-2}$ and $V_{max(DChE)}/V_{max(MChE)} \approx 7$, in case of DChE₈ ($K_{m(DChE)} = (3.0 \pm 0.38) \times 10^{-5}$ M, $k_{cat(DChE)} = (16.4 \pm 0.14) \times 10^3 \text{ min}^{-1}$) and MChE₈ ($K_{m(MChE)} = (2.2 \pm 0.28) \times 10^{-4}$ M, $k_{cat(MChE)} = (6.09 \pm 0.91) \times 10^3 \text{ min}^{-1}$) the values of these parameters were closer: $K_{m(DChE)}/K_{m(MChE)} \approx 0.15$ $V_{max(DChE)}/V_{max(MChE)} \approx 2.7$. The obtained parameters of Michaelis-Menten equation for DChE₈ and MChE₈ were applied for plotting theoretical dependences of all reactants concentration on time. As attested analysis of the obtained results, the individual parameters of Michaelis-Menten equation for DChE₈ and MChE₈ do not explain observed accumulation of sebacic acid in the reacting medium (which is nearly 1.7×10^{-4} M if substrate initial concentration is 5×10^{-4} M) in the first stage of reaction if there is no deviation from pure competitive mechanism of hydrolysis. The proposed scheme explaining the observed deviation from competitiveness is based on an assumption that the part of MChE₈ molecules (formed as a result of DChE₈ hydrolysis) manages to be hydrolyzed due to MChE₈ slow diffusion from active site of enzyme into reacting medium.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дитилин и опыт его клинического применения. / под ред. А. Л. Мнджояна, Изд-во АН АрмССР, Ереван, 1957, 7.
- [2] Brucke F. // Pharmacological revues, 1956, v.8, p.256.
- [3] Naguib M., Samarkandi A., Raid W., Alharby S.W. // Anesthesiology, 2003, v.99, p.1045.
- [4] Naguib M., Samarkandi A., El-Din M.E., Abdullah K., Khaled M. Alharby S.W. // Anesth. Analg., 2006, v.102, p.151.
- [5] Glick D. // J. Biol. Chem., 1941, v.137, p.357.
- [6] Foldes F.F., McNall P.G., Borrego-Hinojosa J.M. // New Engl. J. Med., 1952, v.247, p.596.
- [7] Tsuji F.J., Foldes F.F. // Fed. Proc., 1953, v.12, p.374.
- [8] Алебян Г.П., Григорян Н.А., Мнджоян О.Л., Самокиш В.А. // Биоорган. химия, 1977, т.3, № 9, с.1266.
- [9] Алебян Г.П., Мнджоян О.Л., Самокиш В.А. // Биотехнология, 1999, №1, с.80.
- [10] Whittaker V.P., Wijesundera S. // Biochem. J., 1952, v.52, p. 475.

- [11] *Мнацаканян М.Р., Акопян Л.М., Саркисян Ж.В., Самокиш В.А., Алебян Г.П.* // Биол. ж. Армении, 2007, т.59, № 3-4, с.239.
- [12] *Goedde H.W., Held K.R., Altland K.* // Mol. Pharmacol., 1968, v.4, p. 274.
- [13] *Волкова Р.И., Дмитриева Е.Н.* // Биохимия, 1976, т.41, с.264.
- [14] *Бресткин А.П., Иванова Л.А., Свечникова В.В.* // Биохимия, 1965, т.30, №1, с.137.
- [15] *Debord J., Verneuil B., Bollinger J.-C., Merle L., Dantoine Th.* // Analytical Biochemistry, 2006, v.354, p.299.
- [16] *Cengiz D., Zokuğraş A.N., Tezcan E.F.* // Journal of Protein Chemistry, 2002, v.21, № 3, p.145.
- [17] *Диксон М., Уэбб Э.* Ферменты. М., Мир, 1966, 816с. [Dixon M., Webb E. Enzymes. 2nd edn Longmans Green, London, 1964, 950 p.]
- [18] *Grygoryan H.A., Halebyan G., Lefebvre B., Brasme B., Masson P.* // Biochimica et Biophysica Acta, 2008, v.1784, p.1818.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 539.3:541.64

НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/ SiO₂ И ИХ СВОЙСТВА

А. О. ТОНОЯН¹, Н. Н. КИРАКОСЯН¹, А. Г. КЕТЯН¹,
КРИСТОФ ШИК² и С. П. ДАВТЯН¹

¹Государственный инженерный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул. Теряна, 105
e-mail: davyans@seua.am

²Ростокский университет, Институт физики
Германия, 18051, Росток, ул. Университетская, 3
e-mail: Cristoph.schick@pysik.uni-rostock.de

Поступило 19 VI 2008

Исследованы влияние добавок частиц SiO₂ разных количеств и размеров (10 нм, 0.6 мкм и 30 мкм) на макрокинетические закономерности неизотермической полимеризации метилметакрилата и теплофизические свойства получаемых нанокомпозигов. Показано, что размеры нанодобавок SiO₂ оказывают существенное влияние как на тепловые режимы неизотермической полимеризации, так и на свойства синтезированных полиметилметакрилат/SiO₂ композигов.

Рис. 6, библиограф. ссылок 20.

Одной из серьезных проблем синтеза дисперсно-наполненных полимерных композигов является неравномерность распределения наполнителя в полимерной матрице. Дело в том, что механическая смесь или взвесь неорганического наполнителя в мономерной среде, естественно, изначально не является однородно распределенной системой. В процессе полимеризации этой системы проблема усугубляется. На начальных стадиях полимеризации, когда вязкость системы еще не увеличилась и система достаточно разжижена, происходит оседание или всплывание добавленного порошка (в зависимости от его удельного веса). Эта проблема особенно ощутима для кристаллических порошкообразных мономеров, полимеризация которых происходит после их плавления. На практике с этим явлением принято бороться постоянным перемешиванием реагирующей массы в ходе превращения.

При получении полимерных нанокомпозитов, кроме перечисленных, возникает новая проблема. Очевидно, что при использовании добавок наноразмерного порошка происходит агломерация наночастиц уже в исходной мономерной среде и продолжается в процессе полимеризации. В результате агломерации происходит их укрупнение, следовательно, нарушение наноразмерности и соответственно потеря индивидуальных свойств наночастиц. В связи со сказанным при синтезе полимерных нанокомпозитов возникает необходимость разработки методов, препятствующих агломерации наночастиц как в исходной реагирующей смеси, так и в процессе полимеризации. В литературе известны различные методы деагломерации наночастиц [1-4]: использование акустических полей, «пассивация» наночастиц методом стабилизации коллоидных растворов, использование различных обволакивающих полимеров и т.д. Но здесь появляется другая проблема – сильная пассивация вследствие достаточно сильного взаимодействия [3-9] между поверхностью наночастиц и пассивирующим агентом в основном снижает активность наночастиц. С другой стороны, использование слабых пассивирующих агентов с образованием физических связей обеспечивает сохранение специфических свойств наночастиц благодаря образованию мицеллярных структур в исходной реакционной среде. Но при этом возникает проблема, связанная именно с нестабильностью этих структур, поскольку в процессе экзотермической полимеризации происходят их расщепление и дальнейшая агломерация высвободившихся наночастиц в полимеризующейся среде. Таким образом, до осуществления самого процесса синтеза полимерного нанокомпозита необходимо разработать метод пассивации наночастиц с их деагломерацией и равномерным распределением в исходной мономерной среде и при этом подобрать соответствующий тепловой режим полимеризации, обеспечивающий фиксацию исходного распределения и препятствующий агломерации наночастиц уже в процессе полимеризации.

В работах [3,4] нами было показано, что относительная теплоемкость нанокомпозитов, полученных эмульсионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии различных количеств нанодобавок SiO_2 , не подчиняется закону аддитивности. Подобная ситуация была объяснена достаточно сильным взаимодействием между полимерными цепями и поверхностью наночастиц, приводящим к формированию на их поверхности твердой аморфной фракции (ТАФ). При этом наличие ТАФ на 5-6° увеличивает [3,4,7,8] температуру стеклования синтезированных нанокомпозитов. Ранее [9-11] было показано формирование ТАФ для различных полимеризующихся сред с нанонаполнителями разной природы.

Цели данной работы – синтез нанокомпозитов фронтальной полимеризацией метилметакрилата (ММА) в присутствии нано- и микроразмерных добавок SiO_2 , а также исследование закономерностей фронтальной полимеризации, теплофизических свойств синтезированных нанокомпозитов и влияния различных количеств нано- и микродобавок SiO_2 на процессы агломерации в ходе фронтальной полимеризации.

Экспериментальная часть

В качестве мономеров использовали метилметакрилат (ММА) фирмы Алдريدж без предварительной очистки. Инициаторы полимеризации – дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК) и пероксид третичного бутила (ПТБ), использовали после двухкратной перекристаллизации из этилового спирта. Далее ДЦПК и ПТБ сушили в вакуум-шкафу при комнатной температуре до постоянного веса.

В качестве наполнителей процесса полимеризации использовали порошкообразный SiO_2 . Средние размеры частиц использованных наполнителей составляли: 10 нм (фирма Алдريدж), 0.6 и 30 мкм для наполнителя SiO_2 , соответственно.

Фронтальную полимеризацию метилметакрилата с соответствующими добавками наполнителей проводили в вертикально установленных стеклянных ампулах диаметром 10 и 5 мм, длиной 100 мм. Фронт полимеризации инициировали с верхней части реакционных ампул приложением горячей ($\sim 200^\circ\text{C}$) металлической поверхности к реакционной среде.

Известно [12,13], что при фронтальной полимеризации акриловой кислоты [12] и ММА [13], распространяющейся вертикально сверху вниз, наблюдается гравитационный конвективный массоперенос из зоны реакции в мономерную среду. Для предотвращения этого явления [13] в исходном ММА растворяли 8-10% собственного полимера (полиметилметакрилата). Необходимо также добавить, что для достижения высоких глубин превращения фронтальную полимеризацию проводили с использованием смеси двух инициаторов [14-16] – ДЦПК и ПТБ. Начальные концентрации инициаторов выбирались так [16], чтобы температурные профили фронта полимеризации не расщеплялись на две составляющие, соответственно для ДЦПК и ПТБ.

Во всех экспериментах исходная реакционная смесь готовилась следующим образом: сначала в мономер вводили наполнитель, затем в условиях перемешивания растворяли полиметилметакрилат (ПММА), и лишь после этого вводили необходимое количество смеси инициаторов. Температурные профили и скорость распространения фронта полимеризации определяли по показаниям двух медь-константановых термопар. Спаи термопар располагались в серединной части ампул на расстоянии 20 мм друг от друга.

Выход ПММА определяли гравиметрическим методом после завершения фронтальной полимеризации. Теплостойкость полиметилметакрилатных нанокомпозитов исследовали на приборе “Diamond DSC” фирмы Перкин-Эльмер, а температуру стеклования определяли dilatометрическим методом. Полимерные композиты, полученные с нано- и микроразмерными добавками SiO_2 , исследовались на трансмиссионном и сканирующем электронных микроскопах.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Фронтальная полимеризация метилметакрилата в присутствии добавок SiO_2

Температурные профили, полученные фронтальной полимеризацией метилметакрилата под действием смеси инициаторов ДЦПК+ПТБ в присутствии разных количеств наночастиц

SiO₂, представлены на рис. 1. Из кр. 1-4 видно, что добавки наночастиц влияют как на структуру тепловых полимеризационных волн, так и на предельную температуру разогрева ($T_{пр}$). Интересно, что до достаточно высоких степеней наполнения ($\sim 30\div 35\%$) наночастицами SiO₂ температурный интервал изменения тепловых полимеризационных волн охватывает область распада ДЦПК и ПТБ. Характер изменения температурных профилей (рис. 1, кр.1-3) позволяет предположить, что в температурном интервале $\sim 100\div 120^\circ\text{C}$ в формировании фронтальных режимов участвуют радикалы, образованные распадом обоих инициаторов. Этим обстоятельством можно объяснить наблюдаемую простую структуру полимеризационных тепловых волн, т. е. наличие лишь одной точки перегиба на температурных профилях.

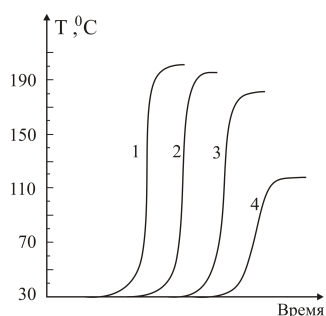


Рис. 1. Температурные профили фронтальной полимеризации метилметакрилата под действием смеси инициаторов ДЦПК и ПТБ. $T_0=30^\circ\text{C}$, ДЦПК+ПТБ = $0.0015+0.0015$ (моль·л⁻¹), ПММА 10масс. % от исходного количества мономера. SiO₂ (масс. %): 10 – 1; 20 – 2; 30 – 3; 45 – 4.

Как видно из рис. 1, добавки наночастиц выше 35% приводят к резкому снижению величины $T_{пр}$ (кр. 4, рис. 1). Здесь, по всей вероятности, формирование и распространение фронта полимеризации ММА осуществляется лишь под действием ДЦПК. Действительно, проведение фронтальной полимеризации ММА при тех же начальных условиях, но под действием разных количеств ($0.0015\div 0.003$) моль·л⁻¹ ДЦПК показывает, что значения $T_{пр}$ меняются от ~ 120 до 125°C . Интересно, что достаточно широкое варьирование количества добавляемого в полимеризационную среду наночастиц SiO₂ ($0\div 45\%$) практически не влияет на выход ПММА, который меняется соответственно в интервале $92\div 95\%$ в зависимости от исходной концентрации мономера.

Необходимо отметить, что значения величины $T_{пр}$ уменьшаются не пропорционально количеству нанонаполнителя SiO₂. Действительно, из кр. 1 рис. 2 видно, что до степеней наполнения 30-35% величина $T_{пр}$ уменьшается достаточно медленно, а затем более резко. Медленное уменьшение величины $T_{пр}$, по всей вероятности, обусловлено вкладом в значения $T_{пр}$ теплоты экзотермического взаимодействия [9] макромолекул связующего с поверхностью зерен наночастиц. При больших же количествах нанодобавок (выше 30-35%) имеет место их агломерация, приводящая к уменьшению интенсивности взаимодействия макромолекул связующего с поверхностью укрупненных частиц.

Введение в исходную полимеризационную среду разных количеств добавок порошка SiO₂ со средним размером частиц 0.6 мкм (кр. 2 рис. 2) приводит к более резкому уменьшению значений предельной температуры тепловых волн. В данном случае наличие в порошке крупноразмерных фракций SiO₂, очевидно, снижает эффективность взаимодействия макромо-

лекул связующего с поверхностью зерен SiO_2 , что и является причиной более резкого уменьшения величины $T_{\text{пр}}$ от количества SiO_2 .

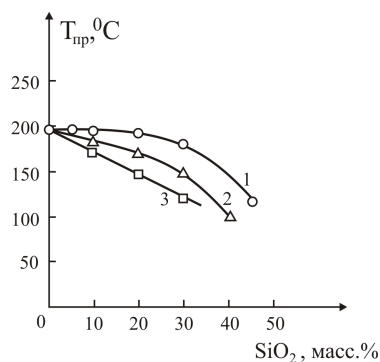


Рис. 2. Зависимость предельных температур тепловых волн от количества добавок SiO_2 . Размер частиц: 10 нм - 1; 0.6 мкм - 2; 30 мкм - 3.

Из рис. 2 видно, что, когда средний размер частиц наполнителя составляет 30 мкм, величина $T_{\text{пр}}$ уменьшается пропорционально введенному количеству SiO_2 (кр. 3). В данном случае в ходе фронтальной полимеризации взаимодействие между макромолекулами ПММА и поверхностью зерен SiO_2 имеет чисто физическую природу.

Необходимо отметить, что увеличение добавок SiO_2 выше предельных значений, (45, 40 и 30%) отмеченных на кр. 1-3 рис. 2, приводит к вырождению фронтальных режимов.

Интересно, что зависимость скорости фронта (u) от количества добавленного SiO_2 меняется аналогично поведению предельной температуры тепловых волн. Действительно, как видно из рис. 3, при добавлении в реакционную среду наноразмерного SiO_2 (кр.1) величина u вначале практически меняется незначительно и лишь после 30-35% наполнения начинает уменьшаться достаточно интенсивно. Тогда как добавки SiO_2 со средними размерами частиц 0.6 и 30 мкм приводят к уменьшению величины u начиная с малых количеств наполнителя (кр. 2,3). При этом в последнем случае (кр.3) скорость фронта уменьшается пропорционально количеству добавок SiO_2 .

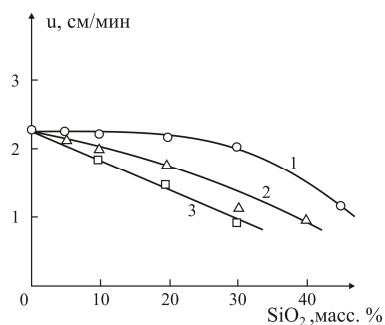


Рис. 3. Зависимость скорости распространения фронта от количества добавок SiO₂.
Размер частиц: 10 нм - 1; 0.6 мкм - 2; 30 мкм - 3.

Теплофизические характеристики образцов нанокомпозитов

Неаддитивное изменение относительной теплоемкости нанокомпозитов с ПММ-вым связующим, как уже было отмечено, являлось результатом [9,10,17-19] формирования ТАФ полимера на поверхности наночастиц SiO₂, лапонита и др. При этом формирование ТАФ было объяснено достаточно сильным взаимодействием поверхности наночастиц с макромолекулами связующего. Возникает естественный вопрос – является ли формирование ТАФ результатом высокой поверхностной энергии натяжения наночастиц или ТАФ может образоваться и на поверхности частиц (например SiO₂), существенно превышающих (~ 10-100 раз) наноразмерность? Для ответа на поставленный вопрос синтезированные полимерные композиты с добавками SiO₂ со средним размером частиц 10 нм, 0.6 мкм и 30 мкм были использованы для исследования теплофизических свойств.

На рис. 4 представлено изменение относительной теплоемкости композитов в зависимости от количества введенного наполнителя. Как видно (кр.3, рис. 4), при введении в систему SiO₂ со средним размером частиц 30 мкм относительная теплоемкость подчиняется закону аддитивности, т.е.

$$\Delta C_p = \frac{m_1 C_{p1} + m_2 C_{p2}}{m_1 + m_2} - C_{p \text{ обр.}}$$

Здесь $\Delta C_{p \text{ полим.}} = C_{p \text{ полим.}}$, $\Delta C_{p \text{ нап.}} = C_{p \text{ нап.}}$, $C_{p \text{ полим.}}$, $C_{p \text{ нап.}}$ – теплоемкости полимера и наполнителя, а m_1 , m_2 – их количества, соответственно. Этот факт свидетельствует о том, что в данном случае на границе раздела фаз не формируется ТАФ, и взаимодействие между поверхностью наполнителя и макромолекулами полиметилметакрилата, в лучшем случае, имеет чисто физическую природу.

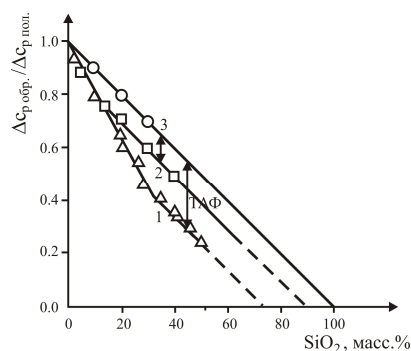


Рис. 4. Зависимость величины $\Delta C_{p\text{обр.}}/\Delta C_{p\text{пол.}}$ от количества введенного в полимеризационную среду SiO_2 . Размеры частиц: 1-10 нм; 2- 0.6 мкм; 3-30 мкм.

Уменьшение размеров наполнителя до 0.6 мкм приводит к изменению формы зависимости величины $\Delta C_{p\text{обр.}}/\Delta C_{p\text{пол.}}$ от количества наполнителя (кр. 2, рис. 4). В этом случае отношение $\Delta C_{p\text{обр.}}/\Delta C_{p\text{пол.}}$ уменьшается быстрее по сравнению с зависимостью кр.1 и лишь при степенях наполнения 15-20 масс. % и выше меняется параллельно прямой 1. Использование наночастиц (10 нм) приводит к более резкой зависимости величины $\Delta C_{p\text{обр.}}/\Delta C_{p\text{пол.}}$ от добавленных количеств наночастиц (кр.3). Здесь участок параллельного изменения относительной теплоемкости с прямой 1 наступает при сравнительно высоких степенях наполнения (30-35%). Форма зависимостей для последних двух случаев (кр.2,3) свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии макромолекул полимерного связующего с поверхностью наночастиц. При этом меньшее отклонение для частиц со средними размерами 0.6 мкм связано с малым содержанием наноразмерной фракции SiO_2 в исходном порошке.

По расстоянию между прямыми 1, 2 и 1, 3 можно определить [19,20] зависимость радиуса величины ТАФ от степени наполнения. Полученные результаты представлены на рис. 5, где кр. 1 соответствует нанодобавкам SiO_2 (10 нм), а кр. 2 – нанодобавкам SiO_2 (0.6 мкм).

В работах [3,4] нами было показано, что для нанокомпозитов ПММА/ SiO_2 , полученных разными способами (эмульсионная и микроэмульсионная полимеризации из растворов ПММА с добавками SiO_2 – 10 нм), величина ТАФ составляет 2 нм. Более высокое значение величины ТАФ для нанокомпозитов ПММА/ SiO_2 , полученных фронтальной полимеризацией, свидетельствует о том, что под воздействием тепловой волны происходит частичная деагломерация агломерированных частиц, находящихся перед фронтом реакции. На основе данных рис. 4 были рассчитаны [19,20] зависимости величины ТАФ от степени наполнения (рис.5). Действительно, как видно из рис. 5, в случае наночастиц SiO_2 со средними размерами 10 нм (кр.1) предельное значение величины ТАФ составляет 2.4 нм, тогда как для частиц 0.6 мкм – 1 нм (кр.2).

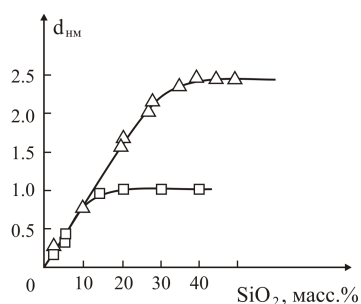


Рис.5. Зависимость величины ТАФ от степени наполнения SiO₂, Размер частиц: 10 нм - 1; 0.6 мкм - 2.

Необходимо отметить, что параллельный участок между кр. 1, 2 и 3, как уже было отмечено, связан с агрегацией наночастиц. Укрупнение частиц приводит к потере присущей наноразмерности энергии поверхностного натяжения и тем самым к нивелированию взаимодействия макромолекул связующего с их поверхностью. Сделанное предположение было проверено исследованием на трансмиссионном (рис.6 а,б) и сканирующем (рис. 6 в) электронных микроскопах образцов нанокомпозитов с разным содержанием SiO₂ (10 нм). Результаты представлены на рис. 6. Действительно, как видно (рис. 6а), до степеней наполнения 30-35% наночастицы SiO₂ равномерно распределены в полимерной матрице. Увеличение количества нанонаполнителя до 40% (рис. 6б) приводит к их агрегации, а дальнейшее увеличение их количества (50%) (рис. 6в) существенно влияет на размеры агрегированных частиц.

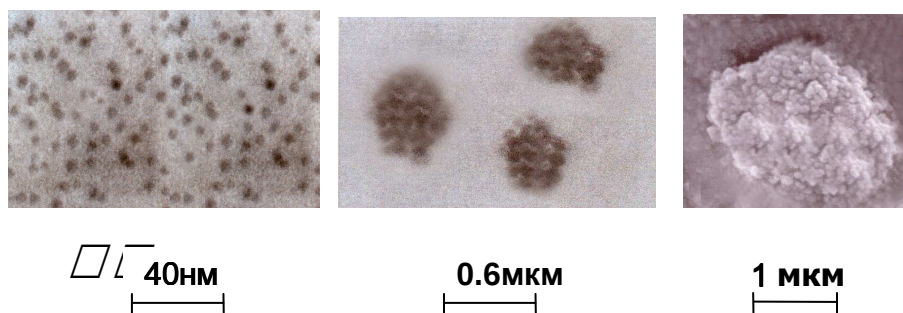


Рис. 6. Трансмиссионный (а,б) и сканирующий(в) электронно-микроскопические микрофотографии. Равномерное распределение наночастиц SiO₂ (а) и их агрегация(б,в) в полимерной матрице.

Образцы нанокомпозитов, полученных фронтальной полимеризацией, исследовались на предмет влияния количества наночастиц SiO₂ на температуру стеклования (Т_{ст.}). Как и следовало ожидать, с увеличением количества введенного в полимерную матрицу SiO₂ температура стеклования (рис. 7) возрастает (6-7°), а при степенях наполнения выше 40% величина Т_{ст.} уже не зависит от количества SiO₂.

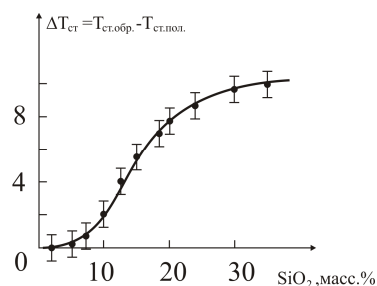


Рис. 7. Изменение температуры стеклования нанокомпозитов с ПММА связующим в зависимости от количества наноразмерного SiO₂.

Характер изменения величины $T_{ст}$ от количества SiO₂ также подтверждает предположение о том, что при определенных размерах агломерированных частиц прочное взаимодействие между макромолекулами ПММ и их поверхностью не наблюдается.

Таким образом, анализ структуры температурных профилей, предельных температур разогрева, скорости фронта, а также теплофизических характеристик образцов композитов, полученных фронтальной полимеризацией метилметакрилата в присутствии разных количеств и размеров SiO₂, показал следующее.

Фронтальная полимеризация способствует фиксации исходного распределения наночастиц в уже полученном полимерном композите и является позитивным фактором с точки зрения деагломерации агломерированных наночастиц.

В ходе фронтальной полимеризации, в силу вышесказанного, наблюдается достаточно сильное взаимодействие макромолекул полиметилметакрилата с поверхностью наночастиц. В результате на границе раздела фаз формируется ТАФ, приводящая к достаточно сильному изменению относительной теплоемкости и температуры стеклования нанокомпозитов в зависимости от степени наполнения.

Работа выполнена в рамках программы BRAU 01-05. Авторы выражают благодарность CRDF, NFSAT, Министерству образования и науки РА и ГИУА.

**ՊՈԼԻՄԵԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏ/ SiO₂ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐ ԵՎ ՆՐԱՆՑ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ն.Ն. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՔԵԹՅԱՆ,
ՔՐԻՍՏՕՖ ՇԻԿ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է տարբեր քանակի և չափսերի (10 նմ, 0,6 մկմ և 30 մկմ) փոշենման SiO₂ հատիկների ազդեցությունը մեթիլմեթակրիլատի ոչ իզոթերմիկ պոլիմերացման մակրոկինետիկական օրինաչափությունների, ինչպես նաև ստացված նանոկոմպոզիտների ջերմաֆիզիկական հատկությունների վրա: Ցույց է տրվել, որ SiO₂ նանոհավելյարների չափսերը էական ազդեցություն են ունենում ինչպես ոչ իզոթերմիկ պոլիմերացման ջերմային ռեժիմների, այնպես էլ սինթեզված պոլիմեթիլմեթակրիլատ/ SiO₂ կոմպոզիտների վրա:

**POLYMETHYLMETHACRYLATE/SiO₂ NANO-COMPOSITES -
SYNTHESIS AND PROPERTIES**

**A. O. TONoyAN¹, N. N. KIRAKOSYAN¹, A. G. KETYAN¹,
KRISTOPH SHICKH² and S. P. DAVTYAN¹**

¹ State Engineering University of Armenia
105 Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
e – mail: davtyans@seua.am

² University of Rostock, Institute of Physics,
Universitätsplatz 3, Rostock, 18051, Germany
e – mail: Cristoph.schick@pysik.uni – rostock.de

Influence of different quantities and different sizes (10nm, 0,6μm and 30μm) of SiO₂ particles of nano-additives on macro-kinetic laws for non-isothermal polymerization of methylmethacrylate and on thermo-physical properties of obtained nano-composites are investigated. It is shown, that the sizes of SiO₂ nano-additives have essential impact both on thermal modes and on properties of synthesized polymethylmethacrylate/SiO₂ composites.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Манукян Л.С., Киракосян Н.Н., Давтян С.П.* // Известия НАН РА и ГИУА, Сер. ТН, 2003, т.56, №2, с.20.
- [2] *Kalogeras I.M., Neagu N.R.* // Eur. Phys. J. E, 2004, v.14, p.193.
- [3] *Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.* // NATAS 2006, Bowling Green, CO, USA, p.102.
- [4] *Sargsyan A.G., Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Schick C.* // Europ. Polym. J., 2007, №8, p.3113.
- [5] *Tabtiang A., Lumlong S., Venables R.A.* // Europ. Polym. J., 2000, v.36, N12, p.2559.
- [6] *Bershtein V.A., Egorova L.M., Yakushev P.N., Pissis P., Sysel P., Bokobza L.* // J. Polym. Sci., B: Polym. Phys., 2002, v.40, p.1056.
- [7] *Fragiadakis D., Pissis P., Bokobza L.* // Polymer, 2005, v.46, p.6001.
- [8] *Xia H., Song M.* // Thermochim. Acta, 2005, v.429, p.1.
- [9] *Dobbertin J., Hensel A., Schick C.* // J. Therm. Anal., 1996, v.47, №4, p.1027.

- [10] *Schick C.* // J. Therm. Anal., 1997, v.49, №1, p.499.
- [11] *Amerio E., Sangermano M., Malucelli G., Priola A., Voit B.* // Polymer, 2005, v.46, p.11241.
- [12] *Masere J., Pojman J.A.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998, v.94, N7, p.919.
- [13] *Davtyan D.S., Bagdasaryan A.E., Tonoyan A.O., Karapetyan Z.A., Davtyan S.P.* // Polymer Sci, 2000A, v.42, №11, p.1197.
- [14] *Тоноян А.О., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1974, т.А16 , с.1005.
- [15] *Жирков П.В., Вольфсон С.А., Давтян С.П.* // Успехи химии, 1984, №2, с.251.
- [16] *Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А., Давтян С.П.* // Арм. хим. ж., 1996, т. 49, №4, с.39.
- [17] *Schick C., Wurm A., Mohammed A.* // Colloid Polym. Sci., 2001, v.279, p.800.
- [18] *Wunderlich B.* // Progr.Polym. Sci., 2003, v.28, p.383.
- [19] *Privalko V.P., Lipatov Y.S., Kercha Y.Y.* // Polymer Sci. U.S.S.R., 1970. v.12, №6, p.1520.
- [20] *Lipatov Y.S., Privalko V.P.* // Polymer Sci. U.S.S.R., 1972. v.14, №7, p.1843.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.64 : 542.952

**МОДИФИКАЦИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ПОРФИРИН- И МЕТАЛЛОПОРФИРИНСОДЕР-
ЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ**

Г. Г. БАЛАЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, А. Г. БАЛЕКАЕВ и Л. Э. ТКАЧЕНКО

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (374-10)285291, E-mail: balg@arminco.com

Поступило 30 III 2009

Осуществлена модификация силикагеля полиакрилоилхлоридом с целью дальнейшей функционализации хелатообразующими порфиринсодержащими группами. Изучены радикальная полимеризация акрилоилхлорида на силикагеле и дальнейшие реакции иммобилизованного полиакрилоилхлорида с нуклеофильными реагентами: анилином, метанолом и мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирин тетрахлоридом. Исследована модификация силикагеля полимеризацией многофункциональных мономеров акрилатного типа, полученных реакцией мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина и его металлокомплексов с Cu^{2+} и Zn^{2+} с акрилоилхлоридом. Впервые осуществлены полимеризация порфиринов в присутствии йода и модификация силикагеля полученными полимерами. На основании данных ИК- и ЭПР-спектров показано, что полученные полимерные комплексы с йодом имеют полисопряженную структуру. Полученные композитные сорбенты тестированы на задержку ионов меди.

Рис. 2, библ. ссылок 13.

Порфирины и металлопорфирины содержат сопряженную систему π -связей, благодаря чему, обладая фоточувствительностью и электронной проводимостью, они являются перспективными материалами для оптоэлектроники. Однако в последние годы возрос интерес к порфиринам как потенциальным материалам для разделения нуклеиновых кислот в биохроматографии [1-3]. Так как порфирины—относительно дорогостоящие соединения, практическое их применение в хроматографии возможно в виде фиксированной с подложкой (неорганической или полимерной) фазой.

Известно, что молекулы порфиринов имеют плоскую структуру и обычно ассоциированы вследствие образования водородных связей. Фиксация порфирина на поверхности подложки, в частности силикагеля, вероятно, происходит за счет образования многоцентровых водородных связей между молекулами порфирина и силанольными группами, и поэтому наиболее прочно связанными с подложкой оказываются молекулы порфиринов, находящиеся в мономолекулярном слое. При отмывке сорбента имеет место вымывание неассоциированных или слабо ассоциированных с поверхностью силикагеля молекул порфиринов. По этой причине получение композитов, включающих неорганическую подложку и полипорфириновые молекулы, прочно связанные с подложкой через ковалентные связи или физадсорбцией, представляется интересной и актуальной задачей.

Известно, что порфирины и металлопорфирины – ароматические структуры, и их полимеризация представляет собой сложную задачу. В литературе известны немногочисленные примеры получения полимеров порфирина, например, электрохимической полимеризацией тетра(2-аминофенил)порфирина [4], фотополимеризацией металлопорфиринов типа М-тетракис(х-аминофенил)порфирина, где х=2, 3 или 4, М= Zn(II) или Ni(II), протекающей по катион-радикальному механизму [5], или получение координационного полимера, содержащего ~80 элементарных звеньев бис(имидазолпорфирина), связанных друг с другом через цинк-имидазол координационные связи [6].

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза порфирин- и металлопорфиринсодержащих полимеров и создание композитных сорбентов модификацией силикагеля полученными полимерами.

Экспериментальная часть

Мезо-тетра(4-пиридил)порфирин, мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил) порфирин тетрахлорид, мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина тетрахлорид и металлокомплексы порфиринов с Cu^{2+} и Zn^{2+} были синтезированы по методике [7,8]*. Использовали свежеперегнанный акрилоилхлорид фирмы Aldrich. Очистку и получение безводных ДМФ, диоксана и метанола проводили по известным методикам [9]. Полимеризацию акрилоилхлорида проводили в сухом диоксане в присутствии азоизобутиронитрила (АИБН) по методике, описанной в [10]. Раствор полиакрилоилхлорида в диоксане использовали без выделения полимера во избежание гидролиза полиакрилоилхлорида на воздухе. Использовали силикагель со средним размером частиц 100-160 μm , с удельным объемом пор по бензолу 0.92 cm^3/g и удельной поверхностью ~70 m^2/g . Задержку ионов меди композитными сорбентами определяли по методике, описанной нами ранее [11]. ИК-спектры снимали на спектрометре "FTIR Avatar Nicolet", спектры ЭПР – на "E-3 Varian". Эталон служил дифенилпикрил-гидразил.

Нанесение полиакрилоилхлорида на силикагель. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 10 г силикагеля и 100 мл сухого диоксана и добавляли раствор ~2 г полиакрилоилхлорида ($[\eta]=0.21$ дл/г, хлороформ, 30°C) в 3 мл диоксана. Смесь перемешивали при 80°C в течение 5 ч. Затем содержимое колбы переносили в роторный испаритель и испаряли диоксан в вакууме 200 мм рт ст при температуре водяной бани 60-70°C. Полученный композит во избежание гидролиза хранили в эксикаторе над хлористым кальцием.

Полимеризация акрилоилхлорида на силикагеле. 2 г силикагеля помещали в раствор 12 мл диоксана, содержащий 1.5 мл акрилоилхлорида и 0.0083 г АИБН, нагревали в колбе с обратным холодильником в атмосфере инертного газа (аргона) при 70-80°C в течение 8 ч. Затем раствор диоксана сливали, модифицированный силикагель быстро промывали (2(10 мл) сухим петролейным эфиром и сушили в вакууме при 50°C/10 мм рт ст.

Модификация силикагеля реакцией иммобилизованного на подложке полиакрилоилхлорида с нуклеофильными реагентами. В раствор сухого ДМФ с 2 г силикагеля с иммобилизованным полиакрилоилхлоридом, полученным по одной из вышеописанных методик, прибавляли 0.065 г мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина тетрахлорида или 5 мл перегнанного анилина/метанола и 1.5 мл триэтиламина (в случае анилина). Смесь выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре. По истечении этого времени модифицированный силикагель отфильтровывали, отмывали выдержкой 24 ч в метаноле, затем отмывали дистиллированной водой, этанолом и сушили в сушильном шкафу при 100°C до постоянного веса.

Модификация силикагеля полимеризацией мономеров акрилатного типа, содержащих порфириновый и металлопорфириновый циклы. В колбу Эрленмейера, снабженную обратным холодильником, помещали 60 мл сухого ДМФ и при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 0.150 г мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина тетрахлорида или его металлокомплекса с Cu^{2+} или Zn^{2+} , 3.0 мл акрилоилхлорида и перемешивали в течение 5 ч при 30-40°C. Затем реакцию смесь перенесли в круглодонную колбу, отгоняли непрореагировавший акрилоилхлорид в вакууме 200 мм рт ст при 40°C.

5 г силикагеля помещали в 50 мл полученной смеси, добавляли 0.1 г перекиси бензоила (ПБ) и нагревали в колбе с обратным холодильником при 80-100°C в течение 7 ч. Модифицированный силикагель отфильтровывали и нагревали в термощкафу при 180-190°C в течение 10 ч и затем отмывали спиртом, ДМФ, спиртом, дистиллированной водой и снова спиртом. Полученный сорбент сушили в сушильном шкафу при 100°C до постоянного веса.

Полимеризация мезо-тетра(4-пиридил)порфирина. 0.065 г мезо-тетра(4-пиридил)порфирина и 0.65 г йода растворили при перемешивании на магнитной мешалке в 50 мл метанола. Затем реакцию смесь перенесли в фарфоровую чашку и на во-

дяной бане выпаривали метанол, затем возгоняли избыток йода. После этого остаток нагревали в термощкафу при 180°C в течение 12 ч. Затем отмывали этанолом (2x20 мл) и сушили при 100°C до постоянного веса. Полимер получен в виде порошка черного цвета.

Полимеризация мезо-тетра(4-пиридил)порфирина на силикагеле. 0.065 г мезо-тетра(4-пиридил)порфирина и 0.60 г йода растворили при перемешивании на магнитной мешалке в 100 мл метанола. Затем реакционную смесь перенесли в фарфоровую чашку и поместили в раствор 2 г силикагеля. На водяной бане выпаривали метанол, затем возгоняли избыток йода. После этого модифицированный силикагель нагревали в термощкафу при 100-110°C 2 ч при 120-180°C в течение 2 ч и при 180-190°C в течение 15 ч, отмывали горячим спиртом, дистиллированной водой и снова спиртом. Полученный сорбент сушили в термощкафу при 100°C до постоянного веса.

Полимеризация мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина. 0.120 г мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина и 1.350 г йода растворили при перемешивании на магнитной мешалке в 120 мл метанола. Затем 30 мл реакционной смеси перенесли в фарфоровую чашку, и на водяной бане выпаривали метанол, затем возгоняли избыток йода. После этого остаток нагревали в термощкафу при 160-200°C в течение 10 ч. Затем отмывали этанолом (2x20 мл) и сушили при 100°C до постоянного веса. Полимер получен в виде порошка черного цвета.

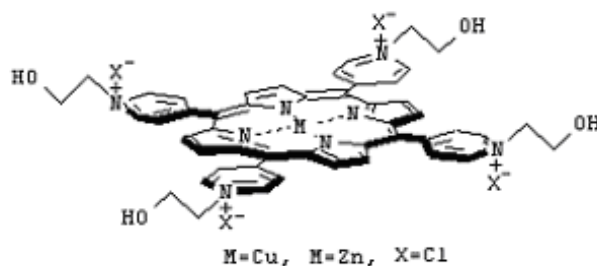
Полимеризация мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина на силикагеле. В остаток реакционной смеси из предыдущего опыта (90 мл) помещали 2 г силикагеля и на водяной бане выпаривали метанол, затем возгоняли избыток йода. После этого модифицированный силикагель нагревали в термощкафу при 180-190°C в течение 12 ч, отмывали горячим спиртом, дистиллированной водой и снова спиртом. Полученный сорбент сушили в термощкафу при 100°C до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

Для получения силикагелей, содержащих иммобилизованные полипорфириновые молекулы, нами выбраны три направления: (1) получение порфирин- и металлопорфиринсодержащих многофункциональных полимеризационноспособных мономеров, содержащих акрилатные группы; (2) нанесение поли(акрилоилхлорида) на поверхность силикагеля или полимеризация мономерного акрилоилхлорида на поверхности силикагеля и дальнейшая реакция полимера, иммобилизованного на поверхности матрицы, с гидроксилсодержащими порфиринами по механизму нуклеофильного замещения; (3) полимеризация порфиринов на поверхности силикагеля в присутствии йода с образованием полимерных комплексов с переносом заряда с га-логеном.

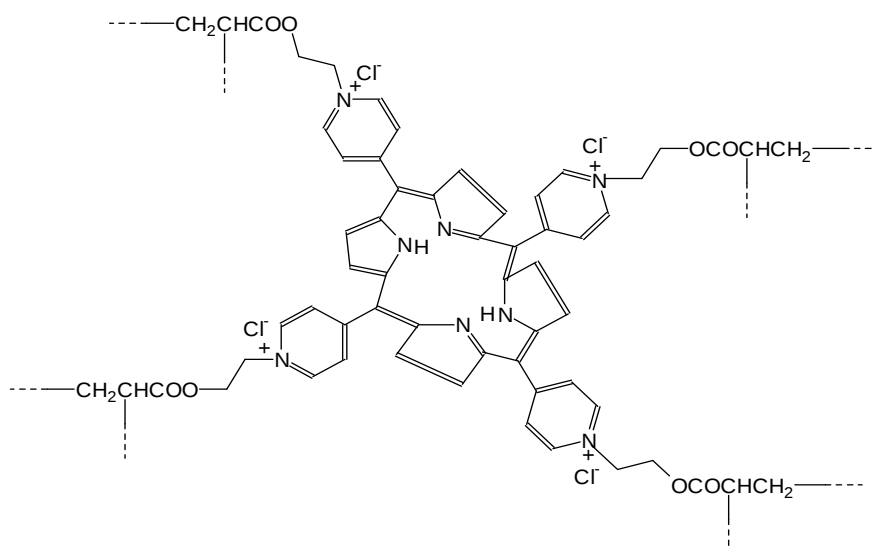
В работе использовали мезо-тетра(4-пиридил)-, мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)-, мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфины и металлокомплексы порфиринов с Cu^{2+} и Zn^{2+} .

С целью получения полимеризационноспособных многофункциональных мономеров акрилатного типа, содержащих порфириновый и металлопорфириновые циклы, и дальнейшей модификации силикагеля полимерами на их основе, проведены реакции акрилоилхлорида в среде сухого ДМФ с мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирином тетрахлоридом и его металлокомплексами (структура приведена ниже), являющимися нуклеофильными реагентами.



Затем в полученный раствор добавляли инициатор полимеризации –перекись бензоила, и при 80-100°C проводили полимеризацию образовавшегося акрилатного производного порфирина. Аналогичным образом проводили полимеризацию полученного акрилатного производного порфирина на силикагеле. По окончании полимеризации полученный композит подвергали термообработке при 180-190°C для дальнейшей полимеризации и сушки от растворителя, а затем отмывали последовательно этанолом, ДМФ, этанолом, дистиллированной водой, снова этанолом и окончательно сушили при 100°C до постоянного веса. В ИК-спектре полимера присутствуют сильная полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$ связи сложноэфирной группы в области 1720 см^{-1} , полоса поглощения, характерная для порфиринового цикла в области 1630 см^{-1} , которая присутствует также в спектре исходного мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина. В спектре мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфина присутствует полоса поглощения OH -группы в области 3300-3400 см^{-1} и полоса поглощения $\text{N}-\text{H}$ на широкой полосе $\text{O}-\text{H}$ в области 3320 см^{-1} . В случае полимера присутствие значительно более слабой полосы поглощения OH -групп связано с остаточными оксиэтильными группами, не вступившими во взаимодействие с акрилоилхлоридом.

Тестирование композитного сорбента в Н-форме показало 80% задержку ионов меди. Возможная структура полимера представлена ниже.



Другим методом модификации силикагеля порфириносодержащими полимерами является нанесение полиакрилоилхлорида на поверхность силикагеля (случай а) или полимеризация мономерного акрилоилхлорида на поверхности силикагеля (случай б) и дальнейшая реакция полимера, фиксированного на поверхности матрицы, с мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфин тетрахлоридом по механизму нуклеофильного замещения. Радикальную полимеризацию акрилоилхлорида, в том числе на силикагеле, проводили в среде сухого диоксана в присутствии АИБН в качестве инициатора.

В обоих случаях имела место реакция полимерного хлорангидрида с силанольными группами силикагеля с образованием привитого к поверхности силикагеля полиакрилоилхлорида. Схема получения силикагеля с привитым полимером приведена на рис. 1:

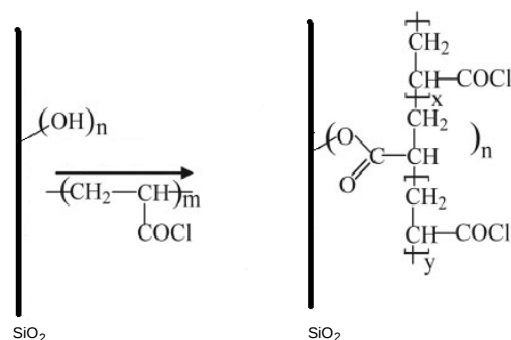


Рис. 1. Схема прививки полиакрилоилхлорида к поверхности силикагеля.

Проведена реакция ненанесенного на силикагель полиакрилоилхлорида с нуклеофильными реагентами – метанолом и анилином. В ИК-спектре полимера на ос-

нове полиакрилоилхлорида, который был подвергнут дальнейшей реакции функционализации с анилином, присутствуют полосы поглощения замещенного бензольного кольца в областях $1598, 758\text{ см}^{-1}$, полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ и амидной групп в областях 1716 и 1598 см^{-1} (рис. 2).

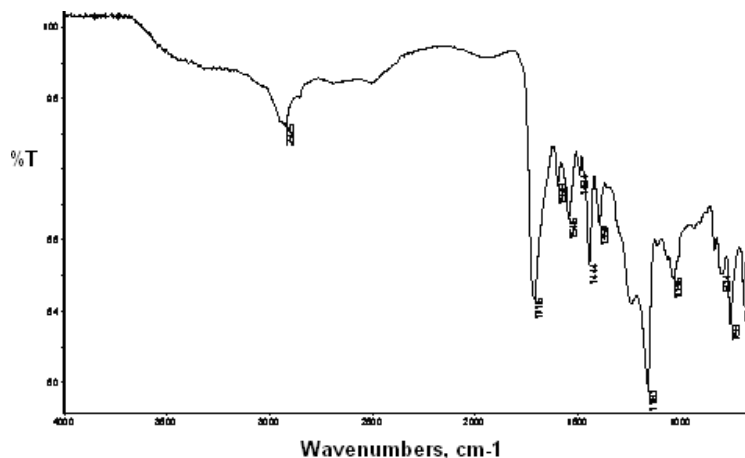
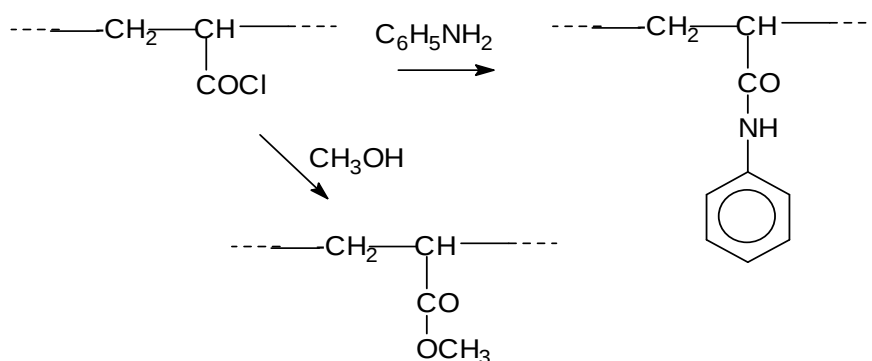


Рис. 2 ИК-спектр с Фурье преобразованием функционализованного анилином полиакрилоилхлорида, иммобилизованного на силикагеле.

Схема реакции приводится ниже.



Реакция полиакрилоилхлорида, полученного в растворе диоксана, с метанолом с образованием полиметилакрилата использована для определения выхода и молекулярной массы полиакрилоилхлорида. По величине средневязкостной молекулярной массы полиметилакрилата по уравнению Марка-Хаувинка $[\eta] = 3.221 \cdot 10^{-4} M^{0.678}$ оценивали молекулярную массу полиакрилоилхлорида (30°C , хлороформ), которая составляла ~ 15000 [12]. Полученные данные свидетельствуют о том, что иммобилизованный полиакрилоилхлорид на керамической подложке может служить хорошей и активной матрицей для дальнейшей функционализации хелатообразующими лиганда-

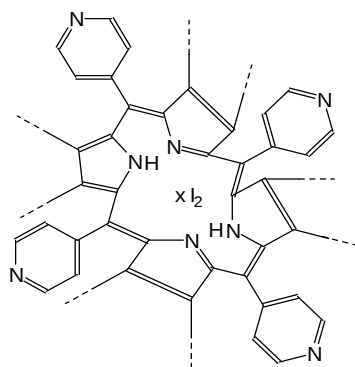
ми, в том числе порфиринами, содержащими нуклеофильные группы, в частности спиртовый гидроксил.

Реакцию полиакрилоилхлорида, иммобилизованного на поверхности силикагеля, с мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирин тетрахлоридом проводили в растворе сухого ДМФ. По окончании реакции полученный композит отмывали метанолом, дистиллированной водой, спиртом и сушили до постоянного веса. В результате реакции получали композит со структурой, близкой к структуре композита, полученного на основе мономера, синтезированного по реакции мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфин тетрахлорида с акрилоилхлоридом. В ИК-спектре полимера, как и в спектре исходного мезо-тетра(4-N-оксиэтилпиридил)порфирина, присутствуют полосы поглощения, характерная для порфиринового цикла в области 1630 см^{-1} , сильная полоса поглощения C=O связи сложноэфирной группы в области 1722 см^{-1} , полоса поглощения OH-групп в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$, полоса поглощения N-H на широкой полосе O-H в области 3320 см^{-1} . Присутствие полосы поглощения OH-групп связано с остаточными OH-группами исходного порфирина, не вступившими во взаимодействие с полиакрилоилхлоридом. Тестирование композитного сорбента в Н-форме показало 75-80% задержку ионов меди.

Проведена модификация поверхности силикагеля полипорфиринами полимеризацией порфиринов в присутствии йода с образованием полимерных комплексов с переносом заряда (КПЗ) с йодом. Для исследования полимеризации и модификации подложки полипорфиринами использовали мезо-тетра(4-пиридил)порфирин и мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина тетрахлорид.

Ранее Матнишяном и сотр. была показана возможность полимеризации ароматических соединений и, в частности пиррола, в присутствии йода с образованием полимерных КПЗ с йодом [13]. Поскольку порфирины содержат сопряженные в цикле пиррольные фрагменты, естественно было предположить, что полимеризация вышеуказанных порфиринов в присутствии йода будет протекать довольно активно. Полимеризацию порфиринов, в том числе и на силикагеле, осуществляли в присутствии многократного избытка йода при 180°C с дальнейшей тщательной отмывкой полученного полимерного КПЗ диметилформамидом, этанолом и дистиллированной водой от непрореагировавшего порфирина и йода.

Возможная структура полисопряженного полимера мезо-тетрапиридилпорфирина в виде КПЗ с йодом представлена ниже. В пользу полисопряженной структуры полимера говорит присутствие в полученном полимерном композите одиночного узкого сигнала ЭПР ($\Delta H=12.5\text{ Ое}$, с g фактором, близким к значению для свободного электрона 2.0023) и значительное увеличение концентрации неспаренных электронов с $2.4\cdot 10^{16}$ до $5.7\cdot 10^{18}\text{ спин/г}$ в полимере по сравнению с исходным мезо-тетра(4-пиридил)порфирином. По данным анализа содержания йода в полимере, на одно элементарное звено в среднем приходится четыре атома йода.



Тестирование полученного композитного сорбента в Н-форме показало 65-70% задержку ионов меди.

Аналогично проводили полимеризацию мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина тетрахлорида в присутствии йода. При сравнении ИК- спектров исходного мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина тетрахлорида и его полимерного комплекса с йодом обнаружено почти полное исчезновение сильной полосы поглощения C=C связей аллильной группы в области 1633 см^{-1} и появление в спектре полимера слабой размытой полосы поглощения сопряженных двойных связей с максимумом в области 1620 см^{-1} . Полосы поглощения в областях 1594 , 972 и 722 см^{-1} более слабо выражены, чем в спектре исходного мономера, причем спектр полимера имеет сильное фоновое поглощение, что, вероятно, связано с образованием комплекса с переносом заряда йода с образовавшимся в результате полимеризации полисопряженным полимером. По всей вероятности, высокотемпературная полимеризация мезо-тетра(4-N-аллилпиридил)порфирина тетрахлорида в присутствии йода также протекает по механизму с участием пиррольных групп порфиринового цикла с образованием сопряженных полипорфириновых структур, о чем также свидетельствует повышение на два порядка концентрации парамагнитных центров в ЭПР спектре полимера по сравнению с исходным мономером. Исчезновение полосы поглощения C=C связей аллильной группы свидетельствует о параллельном протекании полимеризации с раскрытием двойных связей аллильной группы, приводящей, по всей вероятности, к дополнительному упрочнению полимерных покрытий. Тестирование сорбента в Н-форме показало 80% задержку ионов меди.

Авторы выражают признательность Р.Казаряну, любезно предоставившему исходные порфирины для исследований.

ՍԻԼԻԿԱԺԵԼԻ ՍՈՂԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ՊՈՐՖԻՐԻՆ ԵՎ ՄԵՏԱԴՊՈՐՖԻՐԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐՈՎ

Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԲԱԼԵԿԱԵՎ և Լ. Է. ՏԿԱՉԵՆԿՈ

Կատարված է սիլիկաժելի մոդիֆիկացումը պոլիակրիլոիլքլորիդով, նպատակ ունենալով հետագա ֆունկցիանալիզացիան քելատոյացնող պորֆիրին պարունակող խմբերի հետ: Ուսումնասիրված է սիլիկաժելի մոդիֆիկացիան բազմաֆունկցիոնալ ակրիլատ տիպի մոնոմերների պոլիմերիզացիայով, որոնք ստացված են եղել մեզո-տետրա(4-N-օքսիէթիլպիրիդիլ)պորֆիրինի և վերջինիս Cu^{2+} և Zn^{2+} պարունակող մետաղակոմպլեքսների ռեակցիայով ակրիլոիլ քլորիդի հետ: Առաջին անգամ իրականացվել է պորֆիրինների պոլիմերիզացիան յոդի առկայությամբ և սիլիկաժելի մոդիֆիկացիան ստացված պոլիմերներով: ԻԿ և ԷՊՐ սպեկտրալ տվյալների հիման վրա ցույց է տրված, որ ստացված պոլիմերներն ունեն պոլիգուգորդված կառուցվածք: Ստացված կոմպոզիտ սորբենտները թեստավորված են նրանց պղնձի իոնների պահելու ունակությամբ:

SILICA GEL MODIFICATION BY PORPHYRIN- AND METALLOPORPHYRIN-CONTAINING POLYMERS

H. G. BALAYAN, S. G. GRIGORYAN, A. G. BALEKAYEV and L. E. TKACHENKO

The Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan ave., Yerevan, 0014, Armenia
Fax: (374 – 10)285291, E – mail: balg@arminco.com

Silica gel modification with poly(acryloylchloride) was carried out for further functionalization by porphyrin containing chelating groups. Acryloyl chloride radical polymerization on silica gel and further reactions of the resultant poly(acryloylchloride) with nucleophilic reagents: aniline, methanol and meso-tetra(4-N-hydroxyethylpyridyl) porphyrin tetrachloride have been studied. Silica gel modification was carried out by polymerization of acrylate type multifunctional monomers obtained by the reaction of meso-tetra(4-N-hydroxyethylpyridyl)porphyrin and its Cu^{2+} and Zn^{2+} metal complexes with acryloyl chloride. For the first time porphyrins polymerization in the presence of iodine and silica gel modification by the synthesized polymers were carried out. On the basis of FTIR and ESR spectral data it has been shown that the obtained polymer complexes with iodine have polyconjugated structure. The synthesized composite sorbents were tested on copper ions retention.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Uno T., Hamasaki K., Tanigawa M., Shimbayashi S. // Inorg. Chem., 1997, v. 36, p.1676.
- [2] Amirshahi N., Orlova M. // Chromatographia, 2008, v. 68, №3-4, p. 295.
- [3] Morales-Royas H., Kool E. // Org. Letters, 2002, v.25, №4, p. 4377.
- [4] Bettelheim A., Soifer L., Korin E. // J. Electroanalytical Chemistry, 2004, v.571, p. 265.
- [5] Armijo F., Ferraudi G., Isaacs F., Aguirre M.J., Costamagna J. // Inorg. Chim. Acta, 2006, v. 359, p. 2281.
- [6] US Patent 6429310, 2002.

- [7] *Longo F.R., Finarelli M.G., Kim J.B.* // J.Heterocycl.Chem., 1969, v. 6, p. 927.
- [8] Патент РА №1714, 2006.
- [9] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М., Мир, 1972, с. 437.
- [10] *Сёренсен У., Кемпбел Т.* Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 220.
- [11] *Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Мартиросян Р.С., Айвазян Г.М., Ткаченко Л.Э.* // ЖПХ, 2008, т.81, №5, с. 809.
- [12].*Егорова Г.Г., Мигунова И.И., Мухина И.В., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю.* // ЖПХ, 2002, т. 75, №1, с. 125.
- [13] *Матнишян А.А., Григорян С.Г., Арзуманян А.М., Никогосов В.Н., Григорян Л.С., Арутюнян И.Л., Асатрян Р.С., Айвазян Т.М., Манукян А.Л., Матевосян Р.О.* // Арм.хим.ж., 1985, т.38, №9, с.590.

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1–2, 2009** Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 661.887.27:536.717

**СИНТЕЗ НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$
В СИСТЕМЕ $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$**

Исследования щелочно-земельных висмут боратов находятся в центре внимания различных известных международных исследовательских групп благодаря их ценным свойствам. BaBiBO_4 – первый бариевый висмут борат, обнаружили и описали в 2005 г. Барбье с соавторами [1]. Егорышева с соавторами синтезировали и охарактеризовали в 2006 г. еще три бариевых висмут бората – $\text{BaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$, $\text{Ba}_3\text{BiB}_3\text{O}_9$ и $\text{BaBiB}_{11}\text{O}_{19}$ [2]. Как результат исследования диаграмм стеклообразования и состояния системы $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ – синтезированный нами в 2008 г. пятый бариевый висмут борат $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. В продолжение исследования системы $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ нами были изучены составы, содержащие (мол.%) 25-50 B_2O_3 , 0-25 BaO и 50-70 Bi_2O_3 . Из исходных реактивов “х.ч.” и “ос.ч.” BaCO_3 , H_3BO_3 и Bi_2O_3 в электрической печи при 900°C были сварены стёкла в тиглях из прозрачного кварцевого стекла и проведен их дериватографический анализ. На температурах максимумов экзотермических эффектов проведены термообработки порошков стекол и РФА продуктов их кристаллизации. Установлено наличие максимума на кривой температуры ликвидуса для состава, содержащего (мол.%) BaO -11.1, Bi_2O_3 -55.5, B_2O_3 -33.3, свидетельствующего об образовании химического соединения, плавящегося конгруэнтно при 690°C . Кристаллизацией стекла данного состава по режиму 640°C в течение 24 ч было синтезировано и идентифицировано новое соединение $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ (табл.).

Таблица

Рентгеновские характеристики $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$

№	dexp.	J/J ₀	№	dexp.	J/J ₀	№	dexp.	J/J ₀	№	dexp.	J/J ₀
1	5,491	21	7	3,581	25	13	3,044	72	19	2,485	22
2	5.125	10	8	3,558	14	14	2,988	33	20	2,452	16
3	4.262	12	9	3,378	13	15	2,932	12	21	2,352	15
4	3.965	17	10	3,307	32	16	2,838	14	22	1,984	16
5	3.934	21	11	3,179	17	17	2,530	13	23	1,973	23
6	3.876	27	12	3,098	100	18	2,517	22	24	1,838	28

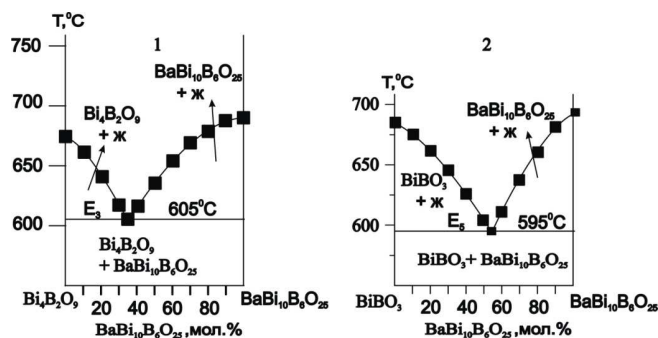


Рис. Фазовые диаграммы псевдобинарных систем $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ (1) и $\text{BiBO}_3\text{-BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ (2).

Построенные фазовые диаграммы в псевдобинарных системах $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ и $\text{BiBO}_3\text{-BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ подтвердили наличие нового соединения $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$.

ՆՈՐ $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ ՄԻԱՑՈՒԹՅԱՆ ՄԻՆԵՐԱՅ $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Մ. Ռ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

$\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ և $\text{BiBO}_3\text{-BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ կեղծ բինար համակարգերի հետազոտման արդյունքում բացահայտվել է նոր եռկոմպոնենտ միացություն՝ $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$:

SYNTHESIS OF NEW $\text{BaBi}_{10}\text{BO}_{25}$ COMPOUND IN THE $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

M. R. HOVHANNISYAN

Scientific Production Enterprise of Material Science
17 Charents st., 0025, Yerevan, Armenia
Fax: (374-10)551801, E-mail: martun_h@yahoo.com

New ternary $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ compound has been revealed as result of the pseudo-binary $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9\text{-BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ and $\text{BiBO}_3\text{-BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ systems phase diagrams investigation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Barbier, J., Penin, N., Denoyer, A., Cranswick, L. M.D. // Solid State Science, 2005, v.7, p.1055.
- [2] Егорышева А.В., Скориков В.М., Володин В.Д., Мыслицкий О.Е., Каргин Ю.Ф. // ЖНХ, 2007, т.52, №11, с. 1774.

Научно-исследовательское
и производственное предприятие материаловедения
Армения, 0025, Ереван, ул.Чаренца, 17
Факс: (374-10)551801, E-mail: hovhannisyana@netsys.am

М. Р. ОГАНЕСЯН

Поступило 2 IV 2009

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.26"118

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПИРИДИНА
К ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫМ СОЛЯМ

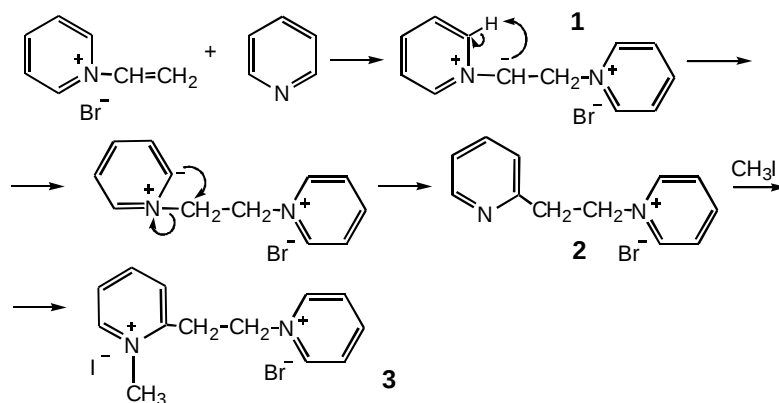
Известно, что винилфосфониевые и -сульфониевые соли легко реагируют с нуклеофилами с образованием соединений с β -замещенной этильной группой. Об аналогичных реакциях в виниламмониевых солях в литературе до последнего времени не было достоверных данных. Инертность виниламмониевых солей в этих реакциях объяснялась с точки зрения d-орбитального резонанса, т.е. стабилизацией промежуточно образующихся α -карбанионов в случае производных фосфония и сульфония мезомерной иленовой формой, что в случае виниламмониевых соединений невозможно [1].

Недавно нами было установлено, что трифенилфосфин присоединяется по двойной связи винилпиридиневого солей с образованием в результате дальнейших трансформаций 1,2-бис(трифенилфосфонийгалогенидо)этанов, а в случае винил-3,5-дибромпиридинийгалогенидов – также продуктов стивенсовской перегруппировки с участием двойных связей пиридиневого кольца [2].

Была осуществлена также реакция винилпиридинийгалогенидов с пиридином в ацетонитриле, приведшая к 3-пиридинийгалогенидоакриловым кислотам. Для ее образования были предложены две схемы, одна из которых включала нуклеофильное присоединение, вторая – образование пиридиневого бетаина с отрицательным зарядом в β -положении винильной группы [2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе в продуктах реакции винилпиридиний бромида с пиридином были обнаружены илид, образовавшийся в результате нуклеофильного присоединения пиридина на первой стадии реакции, и продукт его стивенсовской перегруппировки.

При добавлении к полученной смеси йодистого метила и нагревании был получен йодметилат продукта стивенсовской перегруппировки согласно схеме:



В продуктах реакции не был обнаружен продукт С-йодметилирования илида. Отсутствие продукта С-алкилирования илида находится в полном соответствии с литературными данными об инертности пиридиновых илидов в этих реакциях [3].

Полученные данные однозначно свидетельствуют в пользу приведенной выше схемы нуклеофильного присоединения и в случае пиридина. Таким образом, нами впервые получены достоверные экспериментальные данные в пользу возможности нуклеофильного присоединения пиридина к винилпиридиновым солям.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы «Varian Mercury –300» с частотой 300 МГц на ядре ^1H при температуре 303 К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС как внутреннего стандарта для ЯМР ^1H спектров.

Взаимодействие винилпиридиний бромида с пиридином. Смесь 0,56 г (0,003 моля) винилпиридиний бромида и 0,24 г (0,003 моля) пиридина в 5 мл ацетонитрила кипятили в течение 40 ч. Из реакционной смеси после фильтрования β -пиридинийбромидакриловой кислоты ацетонитрильный фильтрат выливали в эфир, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром, высушивали в вакууме.

Получили 0,5 г смеси илида **1** и продукта его стивенсовской перегруппировки **2** в соотношении 1:1.

Спектр ЯМР ^1H илида ($\text{DMCO-d}_6/\text{CCl}_4$, 1:3), δ , м. д., J, Гц: 4.55 д. д (1H, CH, $J=13.1$ и 6.5), 4.80 д. д (H, CH_2 , $J=9.0$ и 4.6), 5.10 д. д (H, CH_2 , $J=13.1$ и 4.6), 8.22 д. д. (2H, $J=7.8$ и 6.4, *мета*-H, пиридин), 8.27 д. д. (2H, $J=7.8$ и 6.4, *орто*-H, пиридин), 8.68 т. т (1H, $J=7.8$ и 1.2, *пара*-H, пиридин), 8.72 т. т (1H, $J=7.8$ и 1.2, *пара*-H, пиридин), 9.34 д. д. (2H, $J=6.4$ и 1.1, *орто*-H, пиридин), 9.40 д. д. (2H, $J=6.4$ и 1.1, *орто*-H, пиридин).

Спектр ЯМР ^1H продукта стивенсовской перегруппировки **2** ($\text{DMCO-d}_6/\text{CCl}_4$, 1:3), δ , м. д., J, Гц: 2.60 д (2H, CH_2 , $J=7.1$), 3.90 т (2H, CH_2 , $J=7.1$), 7.08-8,0 м (3H, 3-, 4- и 5-H, пиридин), 8.25 д. д (2H, $J=7.8$ и 6.4, *орто*-H, пиридин), 8.55 д. д (1H, $J=6.0$ и 1.5, 6-H, пиридин), 8.76 т. т (1H, $J=7.8$ и 1.2, *пара*-H, пиридин), 9.33 д. д. (2H, $J=6.4$ и 1.1, *орто*-H, пиридин).

Взаимодействие смеси, полученной из винилпиридиний бромида и пиридина, с метилйодидом. К 0,5 г смеси добавляли тройное мольное количество раствора метилйодида в ацетонитриле, кипятили 6-7 ч. Ацетонитрильный фильтрат выливали в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали эфиром, высушивали в вакууме. Получили 0,3 г смеси соединений **1** и **3**. Спектр ЯМР ^1H илида совпадает с приведенным выше.

Спектр ЯМР ^1H соединения **3** ($\text{DMCO-d}_6/\text{CCl}_4$, 1:3), δ , м. д., J, Гц: 3.18 д (2H, CH_2 , $J=7.1$), 4.35 с (3H, CH_3), 4.80 т (2H, CH_2 , $J=7.1$), 8.17-8.75 м (3H, 3-, 4- и 5-Н, пиридин и *орто*-Н, пиридин), 8.79 т. т (1H, $J=7.8$ и 1.2, *пара*-Н, пиридин), 9.35 д. д (2H, $J=6.4$ и 1.1, *орто*-Н, пиридин), 9.41 д. д (1H, $J=6.0$ и 1.5, 6-Н, пиридин).

ՊԻՐԻԴԻՆԻ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼՊԻՐԻԴԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻՆ

Ռ. Ջ. ԽԱՇԻԿՅԱՆ, Գ. Վ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ, Մ. Հ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ և Հ. Հ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Վինիլպիրիդինիումային հալոգենիդերին պիրիդինի նուկլեոֆիլ միացման օգտին ստացվել են ճշգրիտ էքսպերիմենտալ տվյալներ:

NUCLEOPHILIC JOINING OF PYRIDINE TO VINYL PYRIDINIUM SALTS

R. J. KHACHIKYAN, G. V. ASATRYAN, M. H. INJIKIAN and H. H. SIMONYAN

The Scientific Technological Center
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA

Institute of Organic Chemistry
167^a Z. Sarkavag str., Yerevan, 0091, Armenia

Reliable experimental data have been obtained in support of nucleophilic joining of pyridine to vinylpyridiniumbromide.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Von Doering W.E., Schreiber K.C. // J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 514.
- [2] Хачикян Р. Дж., Давтян С. Л., Инджикян М. Г. // ЖОХ, 2008, т. 78, вып. 7, с. 1219.
- [3] Krohake F., Gerlach K., Schnatke K.E. // Chem. Ber., 1962, v. 95, p. 1118.

Научно-технологический центр
органической и фармацевтической
химии НАН Республики Армения

Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167^a

Поступило 26 XII 2008

Ր. ԺՋ. ԽԱՇԻԿՅԱՆ
Գ. Վ. ԱՍԱՏՐՅԱՆ
Մ. Գ. ԻՆԺԻԿՅԱՆ
Ա. Գ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

УДК 547.491.8+547.872

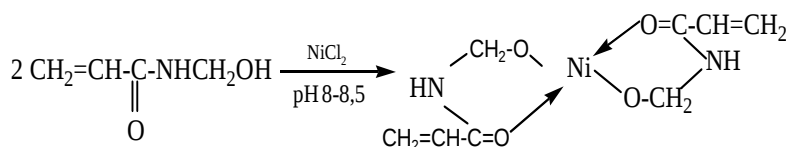
НОВЫЙ ХЕЛАТНЫЙ КОМПЛЕКС Ni (II)

Интерес к металлсодержащим мономерам прежде всего обусловлен тем, что полимеры, полученные на их основе, обладают высокой тепло- и морозостойкостью. Многие их представители отличаются также фунгицидностью, бактерицидностью и могут быть носителями каталитических систем при органическом синтезе.

В литературе известны [1-3] металлсодержащие мономеры ионного типа. Синтезированные на их основе полимеры являются полиэлектролитами анионного типа и, в частности, находят применение при очистке сточных вод от ионов металлов постоянной и переменной валентности.

В литературе практически отсутствуют работы по водорастворимым металлсодержащим хелатным комплексам, которые могут совместно с водорастворимыми мономерами использоваться при получении сшитых водонабухающих экологически чистых полимеров прикладного назначения.

Нами впервые в водной среде синтезирован хелатный комплекс Ni(II), содержащий ненасыщенные группы, путем взаимодействия монометилоакриламида с NiCl₂ в реакционной среде с рН 8,0(8,5 при температуре 55-60°C. Время взаимодействия вышеуказанных реагентов – 2,5-3 ч.



Комплекс (бис-метоксиакриламидилникель) выделяли из водной среды вакуумной перегонкой (2,5-3 мм рт ст) при 30÷35°C. Полученную зеленую массу неоднократно промывали спирто-ацетоновой (1:1) смесью и высушивали в вакуумном сушильном шкафу (1,5-2 мм рт ст) при 50÷55°C. Следует отметить, что при плавлении идет термическая полимеризация комплекса с образованием пространственно сшитого полимера. Комплекс растворяется в воде, этиловом спирте, ДМФА, ДМСО и др.

Вышеуказанный комплекс исследован ИК-, ЯМР-спектроскопией и элементным анализом. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 550-620 (Ni-O); 1150-1230 (-CH₂O-); 1645-1650 (CH₂=CH-); 1685-

1705 ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}-$); 2980 ($-\text{CH}_2-$); 3470 ($-\text{NH}-$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. ($\text{DMSO}-d_6$): 4.2-4.35 и 4.43-4.57 т (4H, 2 $>\text{NCH}_2\text{O}$); 6.46-6.5 и 6.57-6.68 с (2H, 2 $>\text{NH}-$); 5.0-5.36 м (4H; 2 $=\text{CH}_2$). Найдено, %: C 36.9; H 4.7; N 10.7; Ni 22.9. Вычислено, %: C 37.06; H 4.63; N 10.81; Ni 22.8.

Ni (II) ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՆՈՐ ԽԵԼԱՏՍԱՑԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍ

Գ. Վ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Մոնոմեթիլոլակրիլամիդի և Ni (II) հիման վրա սինթեզվել է նոր տիպի խելատային կոմպլեքս: Ստացված կոմպլեքսը ուսումնասիրվել է ԻԿ-, ՄՄՌ-սպեկտրոսկոպիկ և էլեմենտների անալիզի մեթոդներով:

THE NEW CHELATE COMPLEX ON THE BASIS OF Ni (II)

G. V. HAKOBYAN

Kh. Abovyan Armenian State Pedagogical University
5 Khanjan str., Yerevan, 0010, Armenia
E – mail: Hakobyanlusi@yahoo.com

On the basis of monomethylolacrylamide and Ni (II) complex of chelate type has been synthesized. The synthesized complex was investigated by IR, NMR-spectra and elemental analysis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Zurakowska-Orszagh J., Skupinska J., Sushan K.* // Polymery, 1985, v.30, 15, p.185.
- [2] *Порай-Кошиц М.А.* Итоги науки и техники. М., Кристаллохимия, ВИНТИ, 1981, т.15, с.3.
- [3] *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С.* Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М., Химия, 1988, с.36.

Армянский государственный
педагогический университет им. Х.Абовяна
Армения, 0010, Ереван, ул. Ханджяна, 5
E-mail: Hakobyanlusi@yahoo.com

Դ. Վ. ԱԿՈՅԱՆ

Поступило 30 III 2009

Вниманию авторов!

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

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Общие положения

1.1. 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. Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются.

1.2. **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; объем письма в редакцию — не более 3 страниц машинописного текста. Редакция оставляет за собой право сокращать статьи независимо от их объема.

1.3. В разделе **Информация** публикуются сообщения о деятельности академических отделений и учреждений химического профиля, материалы о конференциях по химии, национальных и международных фондах поддержки фундаментальной науки, научных и научно-технических программах, конкурсах и премиях по химии, международном сотрудничестве в области химии.

1.4. Журнал публикует работы независимо от гражданства и ведомственной принадлежности авторов.

1.5. 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.) (см. пп. 2.1, 2.2 и Приложение 1);
- 4) графический реферат (в 2-х экз., см. п. 2.4 и Приложение 2);
- 5) файлы всех материалов (предоставляются на дискете, компакт- или флэш-диске или направляются по электронной почте по адресу: chemjournal@sci.am, см. Приложения 3 и 4);

1.6. Авторам со дня поступления рукописи в редакцию направляется уведомление о ее получении с указанием даты поступления и регистрационного номера статьи.

1.7. Статья должна быть написана сжато, аккуратно оформлена и тщательно отредактирована. Не допускается дублирование одних и тех же данных в таблицах, на схемах и рисунках.

1.8. Автор несет полную ответственность за достоверность экспериментальных данных, приводимых в статье.

1.9. Все статьи, направляемые в редакцию, подвергаются рецензированию и научному редактированию.

1.10. Статья, направленная авторам на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде **вместе с ее первоначальным вариантом** в максимально короткие сроки. К переработанной рукописи необходимо приложить **письмо от авторов**, содержащее ответы на все замечания и комментарии и поясняющее все внесенные изменения, а также файлы переработанного варианта статьи. **Статья, задержанная на исправлении более двух месяцев или требующая повторной переработки, рассматривается как вновь поступившая.**

В публикуемой статье приводятся **первоначальная дата** поступления рукописи в редакцию и дата принятия рукописи к печати **после переработки**.

1.11. Редакция посылает автору перед набором для проверки отредактированный экземпляр статьи, корректуру, а также верстку. **Изменения и дополнения в верстке не допускаются.**

2. Структура публикаций

2.1. 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.

2.2. 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. В конце статьи на отдельных страницах даются список литературы, рисунки, подписи к ним и таблицы. Рисунки с подрисовочными подписями и таблицы также 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 на русском и английском языках.

2.3. Графический реферат прилагается на отдельной странице 120x55 мм и представляет собой **информативную иллюстрацию** (ключевую схему, структуру соединения, уравнение реакции, график и т.п.), которая отражает суть статьи в **графическом** виде (см. Приложение 2). Текст в графическом реферате допускается только в случае крайней необходимости, при этом следует избегать дублирования названия статьи и текста аннотации.

2.4. Кроме русского текста, на отдельной странице приводятся инициалы и фамилии авторов в английской транскрипции.

При несоблюдении указанных выше правил статья может быть возвращена авторам.

Приложение 1

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

УДК.....

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β -ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫХ L- α -АМИНОКИСЛОТ

А. С. Сагиян,^a Ю. Н. Белоконов^b и К. Фишер^a

^a Ереванский государственный университет,
Армения, 0049, 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

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

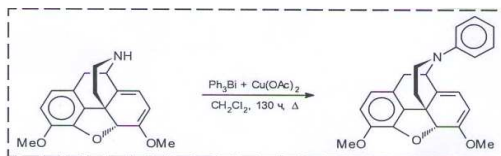
Разработан новый эффективный метод асимметрического синтеза β -гетероциклически замещенных L- α -аминокислот посредством присоединения 3-амино-1,2,4-тиадиазола и 5-меркапто-1,2,4-триазолов, содержащих различные заместители в положениях 3 и 4, к C=C связи Ni(II) комплекса с основанием Шиффа дегидроаланина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

Элемент содержания журнала, включающий графический реферат

Синтез *N*-фенилзамещенных производных морфиновых алкалоидов

С. К. Моисеев, И. В. Баханова,
Г. Шмидхаммер, В. Н. Калинин

Хим.ж.Армении, 2008,
с.595



т. 61, №. 2,

Правила подготовки файлов статей на компьютере

При подготовке материалов для журнала с использованием компьютера рекомендуются следующие программы и форматы файлов:

Текстовые редакторы: Microsoft Word for Windows.

Графические материалы: Растровые рисунки должны предоставляться в формате TIFF с разрешением не менее 300 dpi для черно-белых фотографий (256 оттенков серого, grayscale) и не менее 600 dpi для тоновых рисунков (black and white, bilevel). Векторные рисунки (не диаграммы) обязательно должны предоставляться в формате WMF, EPS, CorelDraw (предпочтительно в формате версии 9.0), Adobe Illustrator.

Диаграммы предоставляются в формате SigmaPlot (версии 5.00 или более ранние), Microsoft Excel, Origin для Windows (до версии 5.0).

Химические структуры: ChemWindow, ISIS Draw, ChemDraw — только встроенные в текст, без приложения отдельных файлов.

Пространственные структуры по данным PCA: в формате HPGL строго без каких-либо текстовых надписей.

Не рекомендуется пользоваться при работе программой Microsoft Graph (поставляется с Microsoft Word) из-за низкого качества.

Нельзя пользоваться программами PaintBrush из Windows или Paint из Windows 95, Microsoft Draw (поставляется с Microsoft Word). Для подготовки публикации редакции **необходим** авторский файл рукописи (и файлы **всех** ее последующих модификаций) с вставленными иллюстрациями. Для предотвращения возможного несовпадения шрифтов и исключения проблем при чтении рисунков электронную версию желательно **также** дополнить файлом в **формате PDF**, полученным с включением всех шрифтов и иллюстраций. В случае большого объема файлов принимаются архивированные файлы в форматах ZIP или RAR. Не следует присылать самораспаковывающиеся архивы, так как они могут быть не пропущены почтовой программой и требуют обязательной проверки антивирусными средствами. **Имена файлов** рекомендуется присваивать по правилам DOS: с использованием **только латинских** букв и цифр, 8 символов — имя и три — расширение. Шифры соединений имеют начертание **Bold**, все переменные — начертание *Italic*.

Описание дискеты

Номер статьи: _____ (заполняется в редакции)

Автор, отвечающий за переписку: _____

Телефон: _____

Факс: _____

E-mail: _____

Программа Версия

Текстовые редакторы:

- ☐ Microsoft Word for Windows _____
- ☐ Microsoft Word for DOS _____
- ☐ Word Perfect for DOS _____
- ☐ Word Perfect for Windows _____
- ☐ Другая _____

Графические программы:

- ☐ CorelDraw _____
- ☐ Adobe Illustrator _____
- ☐ Free Hand _____
- ☐ Microgafx Designer _____
- ☐ AutoCAD _____
- ☐ Другая _____

Диаграммы:

- ☐ SigmaPlot _____
- ☐ Microsoft Excel _____
- ☐ Origin для Windows _____
- ☐ Другая _____

Химические структуры:

- ☐ ChemWindow _____
- ☐ ISIS Draw _____
- ☐ ChemDraw _____
- ☐ Другая _____

Имена файлов: _____

На данной дискете находятся файлы с окончательной версией статьи; их содержание в точности соответствует напечатанной версии статьи. Дискета проверена программой-антивирусом _____, версия _____.

Дата: _____

Подпись: _____.

Приложение 5

Оформление статей в «Химическом журнале Армении»

1. Текст статьи печатается **через 1,5 интервала** (без помарок и вставок) на белой бумаге стандартного размера (формат А4, 210x297 мм) с полями 3 см с левой стороны, 1,5 см с правой стороны, 2,5 см сверху, 2,5 см снизу, **размер шрифта — 12**.

2. Наряду с напечатанным текстом **в редакцию предоставляется текст статьи на IBM-совместимой дискете любого формата**. В названии файлов используются **только латинские буквы**. Основные рекомендации для компьютерной подготовки статей авторами приведены в Приложении 3; форма с описанием содержимого дискеты (имена файлов, использованные программы и номера их версий) — в Приложении 4.

3. Все страницы рукописи, включая список литературы, таблицы, подписи к рисункам и графический реферат, нумеруются.

4. Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются **в порядке их упоминания в тексте**.

5. Рисунки прилагаются отдельно (или в тексте) в 2-х экз. Полутоновые фотографии предоставляются **на белой глянцевой бумаге**. Для рисунков, подготовленных с использованием компьютера, необходимо предоставить **графические файлы** (см. Приложения 3 и 4). Обозначения осей координат и все надписи на рисунках даются на русском или английском языках. На обороте рисунков простым карандашом указываются фамилии авторов, номер рисунка и номер соответствующей ему страницы в рукописи, а в тексте рукописи на полях — место соответствующего рисунка. Не следует приводить в виде рисунков данные, которые могут быть кратко отображены в таблице или тексте (спектральные частоты, максимумы поглощения, химические сдвиги и т.п.), а также не несущие специальной смысловой нагрузки обзорные спектры. **Рисунки необходимых спектров не должны быть выполнены от руки**.

6. Химические и физико-математические символы должны быть **набраны на компьютере**.

Структурные формулы химических соединений должны быть изображены максимально четко.

На схемах в структурных формулах рекомендуется приводить нумерацию тех атомов, которые обсуждаются в тексте; для родственных соединений достаточно пронумеровать атомы на одной из структур.

7. Для обозначения стандартных физико-химических методов исследования и некоторых терминов (например, константа спин-спинового взаимодействия) используются аббревиатуры из заглавных букв русского алфавита. Исчерпывающий список английских и русских аббревиатур для обозначения общепотребительных терминов, реагентов и растворителей, не требующих расшифровки в тексте статьи, приведен в Приложении 6. Все остальные сокращения расшифровываются в тексте статьи **при их первом упоминании**.

8. Для химических соединений, впервые описанных в статье, а также для сложных соединений, являющихся основным объектом исследования, помимо формулы, приводится **полное название** (обычно в Экспериментальной части). **При этом следует пользоваться номенклатурой IUPAC** (металлоорганические комплексы могут быть названы по номенклатуре *Chemical Abstracts*).

Соединения, упоминаемые более одного раза, как правило, шифруются арабскими цифрами, которые в тексте и на схемах необходимо набирать полужирным начертанием (**Bold**). При полном названии соединения шифр дается в скобках, в прочих случаях — без них. При сочетании цифровых шифров с буквенными индексами используются буквы латинского алфавита. **Порядок возрастания номеров соединений должен строго соответствовать порядку их упоминания в тексте**. На схемах соединения нумеруются слева направо и сверху вниз.

Вместо громоздких названий несложных химических соединений рекомендуется давать их простые формулы или условные обозначения — например, NaBr вместо «бромид натрия», AcOH вместо «уксусная кислота»; для аминокислот и углеводов — использовать принятые условные обозначения (Ala, Glc и т.п.). Обозначения изомеров, стереохимические символы, а также атомы, по которым происходит замещение в молекулах органических соединений, набираются курсивом (*italic*), например: *трет*-бутил, *п*-ксилол, (*S*)-изопропил- α -метилбензиламин ((*S*)-**1a**), *N*-оксид, 1-*O*-метил-*sn*-глицерин.

9. **Физические величины следует приводить в международной системе единиц (СИ)** (см.: *Химическая энциклопедия*, Советская энциклопедия, Москва, 1988, 1). Следует обратить внимание на то, что **десятичные разряды отделяются точкой!**

Символы переменных физических величин и единицы их измерения должны быть набраны *курсивом (italic)*.

10. **Спектральные данные** рекомендуется приводить в Экспериментальной части в следующем виде. **УФ-спектр** (EtOH), ($\lambda_{\max}$, нм (П(или lg ϵ)): 239 (6900), 305 (1200). **ИК-спектр** (CCl₄), ν , см⁻¹: 3310 (C—H); 1722 (C=O). При описании **спектров ЯМР** приводятся химические сдвиги, мультиплетность, интегральная интенсивность, отнесение, КССВ, например: спектр ЯМР ¹H (ацетон-d₆, δ , м.д., Гц): 1.00, 1.15 (оба с, по 3 H, C(4)Me, C(9)Me); 4.77, 4.53 (оба д, по 1 H, H(4), H(5), $J = 7.5$); 3.78 (с, 3 H, OMe); 4.01 (д.д., 1 H, H(7), $J = 7.5$, $J = 2.2$), 6.21 (уш.д, 1 H, NH, $J = 9.5$), 7.40—8.00 (м, 5 H, Ar).

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C, полученных на приборах с частотой ниже 400 МГц (100 МГц для ¹³C), следует приводить с точностью до сотых и десятых долей, соответственно; КССВ, измеренные на таких приборах, надо приводить с точностью до десятых долей.

Если все спектры получены при одинаковой температуре и в одном и том же растворителе, химические сдвиги измерены в (—) шкале и даны в миллионных долях, а КССВ — в Герцах, то всю повторяющуюся информацию желательно привести один раз в преамбуле к Экспериментальной части.

Если в тексте комментируются отдельные спектральные данные, то их рекомендуется приводить в следующем виде: (н 3.78 и с 51.2 м.д.

Параметры спектров ЯМР на ядрах ¹³C, ³¹P и других элементов записываются в соответствии с правилами IUPAC (см. *Pure and Appl. Chem.*, 1972, **29**, 627): сдвиг в слабое поле от эталона — со знаком «+», в сильное — со знаком «—».

Для нумерации протонов, атомов углерода и др. атомов авторам предлагается использовать следующие обозначения: H(3), C(3), H₂C(3). Протоны в составе сложных групп, к которым относится конкретный сигнал, следует подчеркивать снизу (например: CH₂CH₂CH₃). Если какой-либо сигнал в спектре описывается как дублет, триплет и т.п. (а не синглет или мультиплет), то необходимо привести соответствующее число КССВ (одну для дублета, триплет и т.п., две для дублета дублетов и дублета триплетов, три для дублета дублетов и т.д.).

Параметры **спектров ЭПР** записываются следующим образом: $g = 2.0645$, $a\text{H}(1\text{ H}) = 1.9\text{ мТл}$.

Масс-спектры приводятся в виде числовых значений m/z и относительных величин ионного тока в построчной записи или в виде таблицы. Необходимо указывать использованную разновидность метода ионизации, энергию ионизации, массовые числа характеристических ионов, их генезис и интенсивность по отношению к основному иону. Примеры записи: Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (Ютн, %): 386 [M]⁺ (36), 368 [M – H₂O]⁺ (100), 353 [M – H₂O – Me]⁺ (23) и т.д. Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z (Ютн, %): 387 [M + H]⁺ (100), 369 [M + H – H₂O]⁺ (23) и т.д. В статьях по масс-спектрометрии спектры следует приводить в форме, рекомендуемой журналом *Org. Mass Spectrom.*, 1979, **14**, 1.

Пример записи данных масс-спектра высокого разрешения: Найдено: m/z 376.2020 [M]⁺. C₂₂H₃₂O₃S. Вычислено: M = 376.2072.

Для хиральных соединений (не рацематов) необходимо приводить величины удельного вращения, которые рекомендуется вычислять по формуле

$$[\alpha]_{\lambda}^{\text{temp}} = \frac{\alpha_{\text{набл}} \cdot 100}{c \cdot l},$$

где $\alpha_{\text{набл}}$ — измеренное вращение в град, c — концентрация в г/100 мл, l — длина кюветы в дм. При этом в преамбуле к Экспериментальной части необходимо указать, что «удельное вращение выражено в (град·мл)·(г·дм)⁻¹, а концентрация раствора — в г·(100 мл)⁻¹». Следует также привести использовавшийся растворитель, длину волны и температуру, при которых проводились измерения. Например: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} + 35.8$ (с 1.1, MeOH).

Для впервые синтезированных хиральных молекул необходимо указать абсолютную конфигурацию и степень оптической чистоты с указанием метода их определения (ХГЖХ, ХВЖХ, ЯМР, РСА и др.).

11. В Экспериментальной части необходимо указать либо **источники использованных нетривиальных реагентов** (например, «коммерческие препараты, название фирмы»), либо дать ссылки на **методики их получения**, а также привести **условия дополнительной подготовки** использованных реагентов и растворителей (или дать соответствующие литературные ссылки). Для всех **впервые синтезированных соединений**, описываемых в Экспериментальной части, необходимо привести **доказательства** приписываемого им **строения** и данные, позволяющие судить об их **индивидуальности и степени чистоты**. В частности, должны быть представлены **данные элементного анализа, масс-спектры высокого разрешения** или иные данные, **однозначно** подтверждающие **состав** вещества. Для известных веществ литературные данные следует приводить только в случае значительных расхождений найденных величин с приведенными в литературе значениями (например, т.пл. 68 °С; ср. лит.[5]: т.пл. 97 °С). В эмпирических брутто-формулах элементы располагают по системе *Chemical Abstract*: С, Н и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и оиевых солей записывают с использованием точки (например, $C_6H_{12}N_2 \cdot 2HCl$).

Пример записи основных констант и данных элементного анализа для впервые полученного соединения (десятичные разряды отделяются точкой!): т.пл. 16—17.5 °С (из пентана), т.кип. 197—198 °С (1.5 *Topp*), d_4^{20} 0.9980, n_D^{20} 1.4935. Найдено, %: С 39.74; Н 4.07; Cl 43.68; N 5.71. $C_8H_{10}Cl_3NO$. Вычислено, %: С 39.62; Н 4.16; Cl 43.85; N 5.78.

12. **Данные рентгеноструктурного исследования** должны соответствовать рекомендациям Commission of Crystallographic Data of the International Union of Crystallography (*Acta Crystallogr., Sect. A*, 1983, **39**, 174), для публикации их следует предоставлять 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). Полные таблицы координат атомов, температурные факторы, полные таблицы длин связей и валентных углов в статьях не публикуются, а депонируются: для органических соединений — в Кембриджском банке структурных данных (CSDb), для неорганических соединений — в Банке данных структур неорганических кристаллов (ICSD, Gmelin Institute, Karlsruhe). Для этого, помимо **распечатанных** в качестве приложения к статье **полных таблиц**, необходимо представить на отдельной дискете файлы **filename.res** или **filename.cif**, отвечающие окончательному уточнению структур, с комментариями о том, какой структуре в тексте соответствует тот или иной файл (filename.res должен содержать погрешности в атомных координатах, значениях длин связей и валентных углов). При этом нумерация атомов в файлах и на рисунках в статье должна быть одинаковой. Кристаллографические данные (параметры элементарной ячейки, пространственная группа и т.д., а также детали эксперимента и уточнения структур) приводятся в Экспериментальной части или в таблицах. В Экспериментальной части последовательно приводятся условия выращивания кристаллов, тип дифрактометра, монохроматор, излучение, температура эксперимента, тип сканирования, учет поглощения, метод расшифровки структуры, уточнение позиций и температурных параметров неводородных атомов, особенности уточнения атомов водорода, использованный комплекс программ.

Пример записи: монокристаллы комплекса **1** получали кристаллизацией из хлороформа. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на дифрактометре «Siemens РЗ/РС» (графитовый монохроматор, $\lambda(Mo+K\alpha)=0.71073 \text{ \AA}$, температура 153 К, $\theta/2\theta$ +сканирование). Кристаллографические данные и основные параметры уточнения для соединения **1** приведены в табл. 1. Учет поглощения проведен по экспериментальным кривым азимутального сканирования      Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. В кристаллической структуре **1** выявлена сольватная молекула растворителя. Фрагмент молекулы разупорядочен по двум положениям с равной заселенностью. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS 5.

Таблица «Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента» должна включать в себя следующие строки: «формула», «молекулярная масса», «сингония», «пространственная группа», $a/\text{\AA}$, $b/\text{\AA}$, $c/\text{\AA}$, $\alpha/\text{град}$, $\beta/\text{град}$, $\gamma/\text{град}$, $V/\text{\AA}^3$, Z , $d_{\text{выч}}/\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\mu/\text{см}^{-1}$, «область сканирования», «количество измеренных отражений (R_{int})», «количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ », «число уточняемых параметров», $R1(I \geq 2\sigma(I))$, $wR2$ (по всем отражениям).

13. **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** (не допускаются записи *и др.*, *et al.*).

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. Хилла К. М. 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.

Приложение 6

Перечень русских и английских аббревиатур и сокращений, не требующих расшифровки в статье

Стандартные физико-химические методы анализа и термины: АО — атомная(ые) орбиталь(и), БАА — бомбардировка быстрыми атомами, ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь, ВЭЖХ — высокоэффективная жидкостная хроматография, ГЖХ — газожидкостная хроматография, ГХ — газовая хроматография, ГЖХ/МС и ГХ/МС — хромато-масс-спектрометрия, ГПХ — гелепроникающая хроматография, ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия, ДТА — дифференциальный термический анализ, ДТГ — дифференциальная термогравиметрия, ИК — инфракрасный, КД — круговой дихроизм, КР — комбинационное рассеяние, КССВ — константа спин-спинового взаимодействия, МНК — метод наименьших квадратов, МО — молекулярная(ые) орбиталь(и), МОС — металлоорганическое соединение, МС — масс-спектрометрия, НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь, НЭП — неподеленная электронная пара, ПТСХ — препаративная тонкослойная хроматография, РСА — рентгеноструктурный анализ, РФА — рентгенофазовый анализ, РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, СТВ — сверхтонкое взаимодействие, СТМ — сканирующая туннельная микроскопия, СТС — сверхтонкая структура, ТГА — термогравиметрический анализ, ТСХ — тонкослойная хроматография, ХИ — химическая ионизация, УФ — ультрафиолетовый, ЭПР — электронный парамагнитный резонанс, ЭСП — электронные спектры поглощения, ЭУ — электронный удар, ЯГР — ядерный гамма-резонанс, ЯКР — ядерный квадрупольный резонанс, ЯМР — ядерный магнитный резонанс; ЯЭО — ядерный эффект Оверхаузера; *de* — избыток диастереомера; *ee* — избыток энантиомера; EXAFS — спектроскопия (Extended X-ray Absorption Fine Structure) — метод структурного анализа, основанный на обработке протяженной тонкой структуры, наблюдаемой в рентгеновских спектрах поглощения твердых тел или молекул, MALDI+TOF — масс-спектрометрия с лазерно-десорбционной ионизацией в присутствии матрицы и с времяпролетным масс-анализатором, ESI — ионизация электрораспылением, **двумерные гомоядер-**

ные методики: COSY (Correlated Spectroscopy), TOCSY (Total Correlation Spectroscopy), NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy), ROESY (Rotating Frame Overhauser Effect Spectroscopy), **двумерные гетероядерные методики:** HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence), HMBC (Heteronuclear Multi-Bond Correlation), COLOC (Correlation Spectroscopy via Long Range Coupling).

Русские аббревиатуры для обозначения химических соединений (используются только в тексте): БСИ — *N*-бромсукцинимид, ГМДС — гексаметилдисилоксан, ГМФА — гексаметилфосфотриамид (гексаметапол), ДИБАГ — диизобутилалюминийгидрид, ДМСО — диметилсульфоксид, ДМФА — диметилформамид, ТГФ — тетрагидрофуран.

Растворители, реагенты, радикалы, лиганды, защитные группы: Ас — ацетил; асас — ацетилацетонат; АсОН — уксусная кислота; Ас₂О — уксусный ангидрид; АсОEt — этилацетат; Ad — адамантил; AIBN — азобис (изобутиронитрил); Alk — алкил; All — аллил; Ar — арил; arene — арен; 9-BBN 9-борабицикло[3.3.1]нонан; Bn — бензил (PhCH₂); Boc — *трет*-бутилоксикарбонил; бру — 2,2'-бипиридил; Bu — *n*-бутил; Buⁱ — изобутил; Bus — *втор*-бутиловый спирт; But — *трет*-бутил; BuOH (или BunOH) — бутиловый спирт; BusOH — *втор*-бутиловый спирт; ButOH — *трет*-бутиловый спирт; Bz — бензоил (PhCO); Cp — циклопентадиенил; Cp* — пентаметилпентадиенил; CSA — (±)-камфор-10-сульфоновая кислота; DABCO — 1,4-диазабисцикло [2.2.2]октан; DBU — 1,8-дизабицикло[5.4.0]ундец-7-ен; DCC — дициклогексилкарбодимид; DDQ — 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон; DEAD — диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты; DIBAH — диизобутилалюминийгидрид; dien — диэтилентриамин; DMAP — 4-диметиламинопиридин; DME — 1,2-диметоксизтан (моногим); DMF — диметилформамид; DMSO — диметилсульфоксид; en — этилендиамин (только как лиганд); Et — этил; EtOH — этиловый спирт; Et₂O — диэтиловый эфир; Ger — геранил; Far — фарнезил; Fc — ферроценил; Hасас — ацетил-ацетон; Hal — галоген; H₄edta — этилендиаминтетрауксусная кислота; HMPA — гексаметилфосфотриамид (гексаметапол); Het — гетарил; hmta — гексаметилентетрамин; LDA — лития диизопропиламид; MCPBA — *m*-хлорпербензойная кислота; Me — метил; MEM — 2-метоксизтоксиметил (в производных типа AlkOMEM); MeCN — ацетонитрил; Me₂CO — ацетон; MeOH — метиловый спирт; Mes — мезитил (2,4,6-триметилфенил); MOM — метоксиметил; MPPA — монопдфталевая кислота; Ms — метансульфонил (мезил); MTPA — α-метокси-α-трифторметил-фенилуксусная кислота; NAD — никотинадениндинуклеотид; NADH — восстановленная форма NAD; NBS — *N*-бромсукцинимид; NCS — *N*-хлорсукцинимид; NIS — *N*-иодсукцинимид; PCC — хлорхромат пиридиния; PDC — дихромат пиридиния; Ph — фенил; pp — пропилендиамин; PPTS — пиридиния *пара*-толуолсульфонат; Pr — *n*-пропил; Pri — изопропил; PriOH — изопропиловый спирт; Py — пиридин; py — пиридил; Puz — пирозолил; TBS — *трет*-бутилдиметилсилил; TEMPO — тетраметил-пиперидиноксил; Tf — трифторметансульфонил (например, трифлат меди — Cu(OTf)₂); TFA — трифторуксусная кислота; TFAA — трифторуксусной кислоты ангидрид; THF — тетрагидрофуран; THP — тетрагидропиран-2-ил (в производных типа AlkOTHP); TMEDA — *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин; TMS — триметилсилил (но не тетраметилсилан!); Tol — толил; TPS — *трет*-бутилдифенилсилил; Tr — трифенилметил (тритил); Tris — трис(гидроксиметил)аминометан [2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол]; Ts — *пара*-толуолсульфонил (тозил).

Приложение 7

Перечень сокращений, принятых для названий журналов, издаваемых на русском языке**

Биоорганическая химия [Sov. J. Bioorg. Chem.; с 1992 г. — Russ. J. Bioorg. Chem. (Engl. Transl.)]
Биофизика [Biophysics (Engl. Transl.)]
Биохимия [Biochemistry (USSR); с 1994 г. — Biochemistry (Moscow) (Engl. Transl.)]
Вестник МГУ, Серия 2. Химия [Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim. (Engl. Transl.)]
Высокомолекулярные соединения, ВМС; с 1967 г. — **Серия А** или **В** [Polym. Sci. USSR; с 1967 г. — Ser. A or B; с 1992 г. — Polym. Sci., Ser. A или B (Engl. Transl.)]
Генетика [Sov. Genetics (Engl. Transl.)]
Геохимия [Geochemistry (Engl. Transl.)]
Доклады АН СССР, ДАН СССР; с 1992. — **Доклады АН** [Dokl. Chem. (or Dokl. Biochem. Phys. Chem.; Dokl. Chem. Technol.; Dokl. Phys. Chem.) (Engl. Transl.)], **ДНАН Армении**
Журнал аналитической химии, ЖАХ [J. Anal. Chem. USSR; с 1992. — J. Anal. Chem. (Engl. Transl.)]

Журнал Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева, ЖВХО им Менделеева.
 [Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.)]
Журнал неорганической химии, ЖНХ [J. Inorg. Chem. USSR; с 1992 — Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал общей химии, ЖОХ [J. Gen. Chem. USSR; с 1992. — Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал органической химии, ЖОРХ [J. Org. Chem. USSR; с 1992 г. — Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал прикладной спектроскопии, ЖПС [J. Appl. Spectr. (Engl. Transl.)]
Журнал прикладной химии, ЖПХ [J. Appl. Chem. USSR; с 1992. — Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал структурной химии, ЖСХ [J. Struct. Chem. (USSR); с 1992 г. — Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал физической химии, ЖФХ [Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал экспериментальной и теоретической физики [J. Exp. Theor. Phys. (Engl. Transl.)]
Заводская лаборатория, Завлаб [Ind. Lab. (Engl. Transl.)]
Известия АН СССР, Сер. хим. [Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)] (до 1992 г.); с 1992. —
 —
Известия АН, Сер. хим. [1992 — Bull. Russ. Acad. Sci., Div. Chem. Sci.; с 1993. — Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.); с 2000 г. — Russ. Chem. Bull., Int. Ed.].
Известия АН СССР, Неорг. материалы, с 1991 г. — **Неорганические материалы** [Inorg. Mater. (Engl. Transl.)]
Известия АН СССР, Сер. физ.; с 1992 г. —
Известия АН, Сер. физ. [Bull. Russ. Acad. Sci., Physics (Engl. Transl.)]
Известия вузов. Химия и химическая технология [Izv. Vuz. Khim. Khim. Tekhnol. (in Russian)]
Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук [Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (Engl. Transl.)]
Кинетика и катализ [Kinet. Catal. (Engl. Transl.)]
Коллоидный журнал [Colloid J. USSR; с 1992. — Colloid J. (Engl. Transl.)]
Координационная химия [Sov. J. Coord. Chem.; с 1992 г. — Russ. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)]
Кристаллография [Sov. Phys. Crystallogr.; с 1994 г. — Crystallogr. Repts. (Engl. Transl.)]
Металлоорганическая химия [Organomet. Chem. USSR (Engl. Transl.)]
Микробиология [Microbiology (Engl. Transl.)]
Молекулярная биология [Mol. Biol. (Engl. Transl.)]
Нефтехимия [Petroleum Chemistry (Engl. Transl.)]
Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики [JETP Lett. (Engl. Transl.)]
Радиохимия [Sov. Radiochem. (Engl. Transl.)]
Теоретическая и экспериментальная химия [Theor. Exp. Chem. (Engl. Transl.)]
Теоретические основы химической технологии [Theor. Foundations Chem. Technol. (Engl. Transl.)]
Укр. хим. ж. [Ukr. Khim. Zh. (in Russian)]
Успехи химии [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)]
Физика горения и взрыва [Comb., Explos., and Shock Waves (Engl. Transl.)]
Физика твердого тела [Sov. Phys. Sol. State (Engl. Transl.)]
Химико-фармацевтический журнал, Хим.-фарм. ж. [Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.)]
Химия высоких энергий [High Energy Chem. (Engl. Transl.)]
Химия гетероциклических соединений, ХГС [Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)]
Химический журнал Армении, Хим. ж. Армении
Химия и технология топлив и масел [Chem. Technol. Fuels and Oils (Engl. Transl.)]
Химия природных соединений, ХПС [Chem. Nat. Compd. (Engl. Transl.)]
Электрохимия [Sov. Electrochem.; с 1992 г. — Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)]

**Перечень сокращений, принятых
 для названий зарубежных журналов**

Accounts of Chemical Research
Acta Biochimica et Biophysica Academiae Scientiarum Hungaricae
Acta Chemica Scandinavica. Series A
Acta Chemica Scandinavica. Series B
Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae

Acta Chimica (Budapest)
Acta Crystallographica (1948—1967 rr.)
Acta Crystallographica, Section A (c 1968 r.)
Acta Crystallographica, Section B (c 1968 r.)
Acta Crystallographica, Section C (c 1968 r.)
Acta Vitaminologica et Enzymologica
Advanced Materials
Advances in Alicyclic Chemistry
Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry
Advances in Chemical Physics
Advances in Chromatography
Advances in Colloid and Interface Science
Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology
Advances in Free-Radical Chemistry
Advances in Heterocyclic Chemistry
Advances in Immunology
Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry
Advances in Lipid Research
Advances in Macromolecular Chemistry
Advances in Magnetic Resonance
Advances in Mass Spectrometry
Advances in Organic Chemistry
Advances in Organometallic Chemistry
Advances in Photochemistry
Advances in Protein Chemistry
Advances in Structure Research by Diffraction Methods
Afinidad
Agricultural and Biological Chemistry
AIChE Journal
AIChE Monograph Series
AIChE Papers
American Journal of Pharmacy (and the Sciences Supporting Public Health)
American Journal of Science
Analyst (London)
Analytical Biochemistry
Analytical Chemistry
Analytica Chimica Acta
Analytical Letters
Angewandte Chemie
Angewandte Chemie, International Edition in English (c 1962)
Angewandte Chemie, Supplement
Annales de Chimie (Paris)
Annales de Microbiologie (Paris)
Annales Pharmaceutiques Francaises
Annual Reports in Medicinal Chemistry
Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section A,
Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section B
Annual Review of Biochemistry
Annual Review of NMR Spectroscopy
Antibiotics Annual (1953—1959 rr.)
Antibiotics and Chemotherapy (Basel)
Antibiotics and Chemotherapy (Washington, DC)
Antimicrobial Agents Annual (1960 r.)
Antimicrobial Agents and Chemotherapy (c 1961 r.)
Applied Spectroscopy
Archives of Biochemistry (1942—1951 rr.)

Archives of Biochemistry and Biophysics
Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (no 1971 r.)
Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany) (c 1972 r.)
Arkiv för Kemi (no 1970 r.)
Arzneimittel-Forschung
Australian Journal of Biological Sciences
Australian Journal of Chemistry
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie (c 1963 r.)
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (no 1946 r.)
Biochemical and Biophysical Research Communications
Biochemistry
Biochemical Journal
Biochemical Pharmacology
Biochemical Preparations
Biochemical Reviews
Biochemical Society Transactions
Biochemische Zeitschrift
Biochimica et Biophysica Acta
Bioinorganic Chemistry
Biological Chemistry Hoppe-Seyler (c 1985 r.)
Biomedical Mass Spectrometry
Bioorganic Chemistry
Biopolymers
British Journal of Industrial Medicine
British Journal of Pharmacology and Chemotherapy (no 1967 r.)
British Journal of Pharmacology (c 1968 r.)
Bulletin de Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques
Bulletin of the Chemical Society of Japan
Bulletin des Sociétés Chimiques Belges
Bulletin de la Société Chimique de France
Cancer Research
Canadian Journal of Biochemistry
Canadian Journal of Chemistry
Canadian Journal of Pharmaceutical Sciences
Canadian Journal of Spectroscopy
Carbohydrate Chemistry
Carbohydrate Research
Catalysis Letters
Chemica Scripta (c 1971 r.)
Chemical Abstracts
Chemical Communications (no 1969 r.)
Chemical Engineer (London)
Chemical and Engineering News
Chemical Engineering (New York)
Chemische Berichte (c 1947 r.)
Chemistry in Britain
Chemistry of Heterocyclic Compounds
Chemische Industrie (Düsseldorf)
Chemistry and Industry (London)
Chemie-Ingenieur-Technik
Chemistry Letters
Chemicke Listy
Chemistry in New Zealand
Chemical and Pharmaceutical Bulletin
Chemical Physics

Chemistry and Physics of Carbon
Chemical Physics Letters
Chemistry and Physics of Lipids
Chemical Reviews
Chemische Rundschau
Chemical Society Reviews
Chemie in Unserer Zeit
Chemisches Zentralblatt
Chemiker-Zeitung
Chimia
Chimie et Industrie (Paris)
Chromatographia
Chromatographic Reviews
Collection of Czechoslovak Chemical Communications
Colloid and Polymer Science
Computer Programs for Chemistry
Computers in Chemistry and Instrumentation
Computing Reviews
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences (по 1965 г.)
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Serie A
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Serie B
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Serie C
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Serie D
Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie et de Ses Filiales
Coordination Chemistry Reviews
Croatica Chemica Acta
Current Science
Drug Metabolism Reviews
Egyptian Journal of Chemistry
Electrochimica Acta
European Journal of Biochemistry
European Polymer Journal
Experientia
Faraday Discussions of the Chemical Society
Faraday Symposia of the Chemical Society
Farmacia (Bucharest)
Farmaco (Pavia)
Farmacia y Química
FEBS (Federation of European Biochemical Societies) Letters
FEBS Proceedings of the Meetings
Fortschritte der Chemischen Forschung (1949—1973 гг.); c 1974 г. — *Top. Curr. Chem.*
Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe (1938—1979 гг.); c 1980 г. — *Prog. Chem. Org. Prod.*
Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie (c 1947 г.)
Gazzetta Chimica Italiana
Giornale di Biochimica
Giornale di Microbiologia
Helvetica Chimica Acta
Heterocycles
Heterocyclic Compounds
Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie (по 1984 г.)
Industrial and Engineering Chemistry

Indian Journal of Biochemistry (no 1970 r.)
Indian Journal of Biochemistry and Biophysics (c 1971 r.)
Indian Journal of Chemistry (no 1975)
Indian Journal of Chemistry, Section A (c 1976 r.)
Indian Journal of Chemistry, Section B (c 1976 r.)
Inorganic Chemistry
Inorganica Chimica Acta
Inorganica Chimica Acta, Reviews
Inorganic and Nuclear Chemistry Letters
Inorganic Synthesis
International Chemical Engineering
International Journal of Biochemistry
International Journal of Peptide and Protein Research
International Journal of Protein Research
International Journal of Sulfur Chemistry
Ion Exchange and Solvent Extraction
Israel Journal of Chemistry
Italian Journal of Biochemistry
J. of Agricultural and Food Chemistry
J. of the American Chemical Society
J. of the American Leather Chemists' Association
J. of the American Leather Chemists' Association, Supplement
J. of the American Oil Chemists' Society
J. of the American Pharmaceutical Association
J. of Antibiotics, Series A
J. of Antibiotics, Series B
J. of Applied Chemistry
J. of Applied Chemistry and Biotechnology
J. of Applied Crystallography
J. of Biochemistry (Tokyo)
J. of Biological Chemistry
J. of Carbohydrates, Nucleosides, Nucleotides
J. of Chemical Education
J. of Chemical Engineering Education
J. of Chemical Engineering of Japan
J. of Chemical Physics
J. of Chemical Research (Miniprint)
J. of Chemical Research (Synopsis)
J. of the Chemical Society (no 1965)
J. of the Chemical Society [Section] A (1966—1971 rr.)
J. of the Chemical Society [Section] B (1966—1971 rr.)
J. of the Chemical Society [Section] C (1966—1971 rr.)
J. of the Chemical Society [Section] D (1970—1971 rr.)
J. of the Chemical Society, Chemical Communications
(c 1972r.)
J. of the Chemical Society, Dalton Transactions (c 1972 r.)
J. of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 (c 1972)
J. of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 (c 1972 r.)
J. of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (c 1972 r.)
J. of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (c 1972 r.)
J. of the Chemical Society, Transactions
J. of the Chinese Biochemical Society
J. of the Chinese Chemical Society (Peking)
J. of the Chinese Chemical Society (Taipei)
J. of Chromatography
J. of Chromatographic Science
J. of Crystal Growth

J. of Crystal and Molecular Structure
J. of Drug Research
J. of the Electrochemical Society
J. of Endocrinology
J. of Food Science
J. of Gas Chromatography
J. of Heterocyclic Chemistry
J. of Immunology
J. of the Indian Chemical Society
J. of Inorganic and Nuclear Chemistry
J. of Labelled Compounds
J. of Life Sciences
J. of Macromolecular Chemistry (c 1966 r.)
J. of Macromolecular Science [Part A] Chemistry (c 1967 r.)
J. of Magnetic Resonance
J. of Medicinal Chemistry
J. of Molecular Biology
J. of Molecular Spectroscopy
J. of Molecular Structure
J. of the Natural Products (c 1979 r.)
J. of the New Zealand Institute of Chemistry
J. of Organic Chemistry
J. of Organometallic Chemistry
J. of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. of Pharmacy and Pharmacology
J. of Photochemistry
J. of Physical Chemistry
J. of Physical and Chemical Reference Data
J. of Physical and Colloid Chemistry
J. für Praktische Chemie
J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer
J. of Raman Spectroscopy
J. of Research of the National Bureau of Standards
J. of Research of the National Bureau of Standards, Section A, Physics and Chemistry
Journal of Science of the Hiroshima University, Series A, Mathematics, Physics, Chemistry
J. of Science of the Hiroshima University, Series A-2, Physics and Chemistry
J. of the Society of Chemical Industry, London
J. of the Society of Chemical Industry, London, Abstracts
J. of the Society of Chemical Industry, London, Review Section
J. of the Society of Chemical Industry, London, Transactions and Communications
J. of the Society of Leather Technologists and Chemists
J. of Steroid Biochemistry
Justus Liebigs Annalen der Chemie (no 1978 r.)
Kagaku Kagaku (Abridged Edition in English)
Kemija u Industriji
Kemia-Kemi
Kemisk Tidskrift
Khimiya u Industriya (Sofia)
Kjemi
Kobunshi Kagaku (no 1974r.)
Kobunshi Ronbunshu (c 1975r.)
Kogyo Kagaku Zasshi (no 1972r.)
Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere
Lancet
Laser Chemistry
Liebigs Annalen der Chemie (c 1979 r.)

Lipids
Liquid Crystals
Macromolecular Chemistry
Macromolecular Synthesis
Macromolecules
Magnetic Resonance in Chemistry (c 1985 r.)
Magyar Kémiai Folyóirat
Magyar Kémikusok Lapja
Makromolekulare Chemie
Mass Spectrometry
Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University, Series C
Memoirs of the Institute for Protein Research, Osaka University
Methods of Biochemical Analysis
Methods in Carbohydrate Chemistry
Methods in Enzymology
Microchemical Journal
Microchemical Journal, Symposium Series
Microchimica Acta
Molecular Crystals and Liquid Crystals
Molecular Physics
Molecular Spectroscopy
Molecular Structure by Diffraction Methods
Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
Monatshefte für Chemie
Nachrichten aus Chemie und Technik (по 1976 r.)
Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium (c1977 r.)
National Academy of Sciences National Research Council Division of Chemistry and Chemical Technology Annual Report
Nature (London)
Nature (Paris)
Naturwissenschaften
New Journal of Chemistry (c 1987 r.)
Nippon Kagaku Kaishi (c 1972 r.)
Nippon Kagaku Zasshi
Organic Magnetic Resonance (по 1984 r.)
Organic Mass Spectrometry
Organic Photochemistry
Organic Preparations and Procedures International
Organic Reactions
Organic Reaction Mechanisms
Organic Sulfur Compounds
Organic Syntheses
Organometallic Chemistry
Organometallic Chemistry Reviews, Section A,
Organometallic Chemistry Reviews, Section B,
Organometallic Reactions
Organometallics
Österreichische Chemiker-Zeitung
Pesticides
Pesticide Science
Pharmaceutical Journal
Pharmazie
Phosphorus
Phosphorus and Sulfur (по 1975 r.)
Phosphorus, Sulfur, and Related Elements (1976—1988 rr.)

Phosphorus, Sulfur, Silicon, and Related Elements (c 1989r.)
Photochemistry
Photochemistry and Photobiology
Physical Review
Physical Review Letters
Phytochemistry
Polish Journal of Chemistry (c 1978 r.)
Polish Journal of Pharmacology and Pharmacy
Proceedings of the Chemical Society, London
Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section A
Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section B
Proceedings of the Japan Academy
Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Series B
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Proceedings of the Royal Society of London, Series A
Proceedings of the Royal Society of London, Series B
Progress in Bioorganic Chemistry
Progress in the Chemistry of Organic Natural Products (c 1980 r.)
Progress in Inorganic Chemistry
Progress in Medicinal Chemistry
Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology
Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
Progress in Physical Organic Chemistry
Progress in Stereochemistry
Progress in Thin-Layer Chromatography and Related Methods
Pure and Applied Chemistry
Quarterly Reviews, Chemical Society
Quimica (Barcelona)
Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds
Recherches
Record of Chemical Progress
Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
Revista Brasileira de Química
Review of the Polish Academy of Sciences
Reviews of Pure and Applied Chemistry
Revue de Chimie, Academia de la Republique Populaire Roumaine
Revue Roumaine de Biochimie
Revue Roumaine de Chimie
Roczniki Chemii (no 1977 r.)
Schweizerische Apotheker-Zeitung
Science
Sciences (New York Academy of Sciences)
Sciences (Paris)
South African Journal of Chemistry
Spectrochimica Acta, Part A
Spectrochimica Acta, Part B
Spectroscopy Letters
Steroids
Steroids and Lipids Research
Structure and Bonding (Berlin)
Synlett
Synthesis
Synthetic Communications
Synthetic Metals
Talanta

Tetrahedron
Tetrahedron Asymmetry (1990 г.)
Tetrahedron Letters (1980 г.)
Topics in Current Chemistry (1974 г.)
Topics in Stereochemistry
Transactions of the Faraday Society
Transition Metal Chemistry
Transition Metal Chemistry (Weinheim, Germany)
Trends in Biochemistry Sciences
Xenobiotica
X-Ray Spectrometry
Yakugaku Zasshi (Journal of Pharmaceutical Society of Japan)
Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi
Zeitschrift für Analytische Chemie (по 1944 г.)
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie
Zeitschrift für Chemie
Zeitschrift für Elektrochemie (1952—1962 гг.)
Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie (по 1951 г.)
Zeitschrift für Kristallographie (1978 г.)
Zeitschrift für Naturforschung, Teil A
Zeitschrift für Naturforschung, Teil B
Zeitschrift für Naturforschung, Teil C
Zeitschrift für Physikalische Chemie (Frankfurt am Main)
Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)
Zeitschrift für Physikalische Chemie (München)
Zeitschrift für Physikalische Chemie (Wiesbaden)

Памятка для авторов

Что нужно не забыть при подготовке статьи к публикации

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

Общие положения

1. Материалы, представляемые в редакцию:

☐ 1.1. 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.

☐ 1.2. Направление от организации.

☐ 1.3. Экспертное заключение (для граждан РА).

☐ 1.4. Текст статьи, аннотация на русском, английском и армянском языках, на отдельных страницах (либо в тексте) рисунки и таблицы (все в 2 экземплярах) (см. пп. 2.1—2.3, Правил для авторов и Приложение 1).

☐ 1.5. Графический реферат (см. п. 2.3 Правил для авторов и Приложение 2).

☐ 1.6. Файлы всех представляемых материалов на дискете (см. Правила для авторов и Приложение 3 и п. 2 Приложение 5).

☐ 2. Только для кратких сообщений и писем в редакцию: объем рукописи не должен превышать 5 и 2 страниц машинописного текста, соответственно.

☐ 3. 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 (на отдельной странице)
- ☐ далее прилагаются другие материалы, перечисленные в п. 1 Памятки.

Требования к оформлению и подготовке рукописи

☐4. 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 (см. п. 11 Приложение 5).

☐5. Для всех синтезированных соединений следует дать **названия по номенклатуре IUPAC**. Металлоорганические комплексы могут быть названы по системе *Chemical Abstracts* (см. п. 8 Приложение 5).

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

☐7. На осях графиков должны быть указаны **наименования и единицы измерения** соответствующих величин.

☐8. Рисунки спектров не должны быть выполнены от руки.

☐9. Все используемые **аббревиатуры и сокращения** должны соответствовать приведенному в Правилах для авторов списку (см. Приложение 6) или расшифровываться при первом упоминании.

☐10. 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).

☐11. В файлах статьи (см. Приложение 5 к Правилам для авторов) для основного текста желательно использовать шрифт Times New Roman, для греческих букв — шрифт Symbol.

Избегайте использования автоматических систем упорядочения ссылок/сносок. Напечатанный текст статьи должен быть **точной** копией электронной версии. Следует различать следующие символы: латинскую букву “эль” (*l*) и цифру один (1), большую букву *O* и цифру ноль (0).

Будьте внимательны и не смешивайте в одном слове русские и латинские символы. Таблицы являются частью текста и не должны создаваться как графические объекты. Нежелательно использование клавиши пробела для выравнивания элементов таблиц.

☐12. Текст статьи печатается **через 1,5 интервала** (без помарок и вставок) на белой бумаге стандартного размера (формат A4, 210x297 мм) с полями 3 см с левой стороны, 1,5 см с правой стороны, 2,5 см сверху, 2,5 см снизу, **размер шрифта — 12**.

☐13. 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*).

☐14. В тексте статьи должны быть упомянуты **все ссылки**, приведенные в списке литературы. **Ссылки** в тексте даются в квадратных скобках строго **в порядке их упоминания**.

☐15. В **списке литературы** должны использоваться только стандартные сокращения названий журналов (см. Приложение 7).

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Ազիզյան Ա.Ս. Ազոտի օքսիդի ցածրջերմաստիճանային փոխազդեցությունը մեզո-տետրաֆենիլպորֆիրինատո երկաթի միկրոծակոտկեն թաղանթների հետ	11
Արսենտև Ս.Դ. Մեթանի օքսիդացումը ջրային լուծույթում կալիտացիայի պայմաններում	18
Գրիգորյան Ե.Գ. Պղնձի և մոլիբդենի սուլֆիդների (Cu_2S և MoS_2) ծծմբազրկումը անօրգանական օքսիդիչների ներկայությամբ	23
Աղամյան Ծ.Ա., Կիրակոսյան Ա.Դ., Խառատյան Ա.Ս., Չատիլյան Հ.Ա., Խառատյան Ս.Լ. Նիոբիումի բարձրջերմաստիճանային կարբիդացման առանձնահատկությունները ոչ իզոթերմ պայմաններում	30
<u>Ղարիբյան Թ.Ա., Մինասյան Վ.Թ., Վարտիկյան Լ.Ա., Մալխասյան Ռ.Թ., Գրիգորյան Ս.Լ.</u> Նանոչափ ամորֆ Mo-ի փոշիների օգտագործումը ցիկլոհեքսանի դեհիդրման պրոցեսում	41
Գրիգորյան Ռ.Ռ., Վարտիկյան Լ.Ա., Ղարիբյան Թ.Ա., Գրիգորյան Ս.Լ., Մալխասյան Ռ.Թ. Կատալիզատորների մասնիկների չափերի և ամորֆ վիճակի ազդեցությունը մեթանոլի փոխարկման պրոցեսի վրա	49
Գրիգորյան Գ.Լ., Բեգլարյան Հ.Ա. Ցինկի միացությունների ցածրջերմաստիճանային քիմիական տեղափոխությունը ջրի գոլորշու միջոցով	57
Գրիգորյան Գ.Գ., Հովհաննիսյան Գ.Ռ., Զուլումյան Ն.Հ. Pt/SiO ₂ համակարգի սինթեզը և ԻԿ սպեկտրաչափական ուսումնասիրությունը ն-հեպտանի հիդրոգենոլիզի պրոցեսում	64

Անօրգանական քիմիա

Խաչատրյան Լ.Ա. Գերբարակ ջերմակայուն շերտավոր ֆիլոսիլիկատներ ար-հեստական մագնիտումի սիլիկատի երկհիդրատից	74
Խաչատրյան Հ.Ռ., Կալպական Ա.Ս. Շիրակի մոդիֆիկացված մորդենիտի վրա C_{1-4} սահմանային ածխաջրածինների ադսորբցիայի թերմոդինամիկական մեծությունների հաշվումը	85
Խանամիրովա Ա.Ա., Հադիմոսյան Հ.Ռ., Ապրեսյան Լ.Պ., Չիլինգարյան Լ.Ա. Մաշակայուն կորունդային խեցեղենի ելային բաղադրամասերի սինթեզ	93
Հովհաննիսյան Մ.Ռ., Հովհաննիսյան Ռ.Ս., Կնյազյան Ն.Բ. ZnO-MoO ₃ -TeO ₂ համակարգի Te ₂ MoO ₇ - ZnMoO ₄ կտրվածքի լիքվիդուսի ջերմաստիճանը, բյուրեղական ֆազաները և ապակիների հատկությունները	100

Անալիտիկ քիմիա

Դարբինյան Հ.Հ., Զաքարյան Շ.Ս., Շապոշնիկովա Գ.Ն., Խաչատրյան Հ.Գ. Ալիլ- և ֆենիլթիոմիզանյութերի հետ սնդիկ(II)-ի փոխազդեցությունը և նրա որոշումը սնդիկ պարունակող հանքում	106
Վարդանյան Ս.Վ., Բեյբության Հ.Ս., Խաչատրյան Հ.Գ. Մոնո-, դի- և տրիէթանոլամինների հետ պղինձ(II)-ի փոխազդեցության սպեկտրալուսաչափական ուսումնասիրումը	111

Օրգանական քիմիա

Սադիյան Ա.Ս., Դադայան Ա.Ս., Դադայան Ս.Ա., Սարգսյան Տ.Հ., Գեոլյանյան Ա.Վ., Ղոչիկյան Վ.Տ., Փանոսյան Հ.Ա., Խրոստալով Վ.Ն., Մալեև Վ.Ի. Ամինաթթուների կարճաժամկետ ասիմետրիկ սինթեզ՝ նոր ֆտորտեղակաված քիրալային ռեագենտներով Ni ^{II} -իոնի առաջացրած կոմպլեքսների կիրառմամբ	117
Հայոցյան Ս.Ս. N-(4-հիդրօքսիբուտիլ)արալդիմինների փոխազդեցությունը ալկոհոլալիզմի և ալկոհոլալիզմի էսթերի հետ	134

Պարոնիկյան Ե.Գ., Հակոբյան Շ.Ֆ., Նորավան Ա.Ս. 2,2,5-Եռտեղակալված պիրանո [4',3':4',5']պիրիդոլ[3',2':4,5]թիենո [3,2-d]պիրիմիդինների 8-ամինոածանցյալների սինթեզ.....	140
Մարկոսյան Ա.Բ., Պողոսյան Ս.Հ., Արսենյան Ֆ.Հ., Սուքասյան Ռ.Ս. 5,5-Դիէթիլ-2-քլորմեթիլ-4-օքսո-3,4,5,6-տետրահիդրոբենզո[h] խինազոլինի սինթեզը և փոխարկումները: Ստացված միացությունների որոշ կենսաբանական հատկությունները.....	148
Մեսրոպյան Է.Գ., Գալստյան Ա.Ս., Ավետիսյան Ա.Ա., Համբարձումյան Գ.Բ. Վիցինալ ամինասպիրտների նոր ածանցյալների սինթեզ N-գլիցիդիլմորֆոլինի և N-գլիցիդիլպիպերիդինի հիման վրա.....	156
Գրիգորյան Ն.Պ., Թարգյան Լ.Ա., Մարկոսյան Ա.Բ., Պարոնիկյան Ռ.Գ., Սուկասյան Ռ.Ս. 1-Ամինո-3-ցիկլոպենտիլ-3, 4-դիհիդրո-2-նաֆտալինկարբոնաթթվի էթիլէսթերի սինթեզը և որոշ փոխարկումները: Նրանց անտիդեպրեսսիվ և հակացնցումային ակտիվությունը.....	160
Աղաբաբյան Հ.Գ., Գևորգյան Գ.Ա., Պարոնիկյան Ռ.Գ., Մարդանյան Ս.Ս., Վերմիշյան Ի.Գ., Փանոսյան Հ.Ա. N-[3-հիդրօքսի-3-(4'-տեղակալված ֆենիլ)-1-պրոպիլ] ամինաթթուների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը...	170
Համբարձումյան Է.Ն., Որսկանյան Ա.Ս., Ենգոյան Ա.Փ. Ցիանամինա-1,3,5-տրիազինների փոխազդեցությունը α-հալոգենկարբոնաթթուների էսթերների և ամիդների հետ ու ստացված արգասիքների որոշ փոխարկումներ.....	176
Ավետիսյան Ա.Ա., Խաչատրյան Լ.Ա., Կարապետյան Լ.Ֆ. 2-Ցիան-3-մեթիլ-4.4-ցիկլոպենտամեթիլեն-2-բուտեն-4-օլիդի մի քանի քիմիական փոխարկումները.....	183
Մնացականյան Մ.Ռ., Պապոյան Ա.Հ., Սամոկիշ Վ.Ա., Հալեբյան Ղ.Պ. Արյան շիճուկի բուրբիրիլիտինէսթերազի ներգործությամբ սեբացինաթթվի դիսոլինային էսթերի հիդրոլիզի կինետիկական առանձնահատկությունները.	188

Պոլիմերային քիմիա

Տոնոյան Ա.Հ., Կիրակոսյան Ն.Ն., Քեթյան Ա.Գ., Քրիստոֆ Շիկ, Դավթյան Ս.Պ. Պոլիմեթիլմեթակրիլատ/ SiO ₂ նանոկոմպոզիտներ և նրանց հատկությունները.....	201
Բալայան Հ.Գ., Գրիգորյան Ս.Գ., Բալեկան Ա.Գ., Տկաչենկո Լ.Է. Սիլիկաժելի մոդիֆիկացումը պորֆիրին և մետաղապորֆիրին պարունակող պոլիմերներով.....	212

Նամակներ խմբագրությանը

Հովհաննիսյան Մ.Ռ. Նոր BaBi ₁₀ B ₆ O ₂₅ միացության սինթեզ BaO-Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ համակարգում.....	223
Խաչիկյան Ռ.Զ., Ասատրյան Գ.Վ., Բնճիկյան Մ.Հ., Սիմոնյան Հ.Հ. Պիրիդինի նուկլեոֆիլ միացումը վինիլպիրիդինիումային աղերին.....	225
Հակոբյան Գ.Վ. Ni (II) հիման վրա նոր խելատային կոմպլեքս.....	228

Կանոններ հեղինակների համար.....	230
---------------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Азизян А.С.</i> Низкотемпературное взаимодействие окиси азота с микропористыми слоями мезо-тетрафенилпорфирина железа(II)	11
<i>Арсентьев С.Д.</i> Окисление метана в водных растворах в условиях кавитации	18
<i>Григорьян Е.Г.</i> Десульфуризация сульфидов меди и молибдена (Cu_2S и MoS_2) в присутствии неорганического окислителя	23
<i>Адамян Ц.А., Киракосян А.Г., Харатян А.С., Чатилан А.А., Харатян С.Л.</i> Особенности высокотемпературной карбидизации ниобия в неизотермических условиях	30
<i>Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Вартикян Л.А., Малхасян Р.Т., Григорян С.Л.</i> Применение наноразмерных аморфных порошков Mo в процессе дегидрогенизации циклогексана	41
<i>Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Григорян С.Л., Малхасян Р.Т.</i> Влияние аморфности и размера частиц катализаторов на превращение метанола	49
<i>Григорян Г.Л., Бегларян А.А.</i> Низкотемпературный химический перенос соединений цинка с помощью паров воды	57
<i>Григорян Г.Г., Оганнисян Г.Р., Зулумян Н.О.</i> Синтез и ИК-спектроскопическое исследование системы Pt/SiO_2 в процессе гидрогенолиза <i>n</i> -гептана	64

Неорганическая химия

<i>Хачатрян Л.А.</i> Ультратонкие термостабильные слоистые филлосиликаты из синтетического дигидрата силиката магния	74
<i>Хачатрян А.Р., Калпакян А.М.</i> Расчет термодинамических величин адсорбции легких $\text{C}_1\div\text{C}_4$ насыщенных углеводородов на модифицированном ширакском мордените	85
<i>Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П., Чилингарян Л.А.</i> Синтез исходных компонентов износостойкой корундовой керамики	93
<i>Оганесян М.Р., Оганесян Р.М., Князян И.Б.</i> Температура ликвидуса, кристаллические фазы и свойства стекол по разрезу $\text{Te}_2\text{MoO}_7 - \text{ZnMoO}_4$ системы $\text{ZnO}-\text{MoO}_3-\text{TeO}_2$	100

Аналитическая химия

<i>Дарбинян Г.Г., Закарян Ш.С., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.</i> Взаимодействие ртути(II) с аллил- и фенилтиомочевинами и ее определение в ртутьсодержащей руде	106
<i>Вартанян С.В., Бейбутян А.М., Хачатрян А.Г.</i> Спектрофотометрическое исследование взаимодействия меди(II) с моно-, ди- и триэтаноламинами	111

Органическая химия

<i>Сагиян А.С., Дадаян А.С., Дадаян С.А., Саргсян Т.О., Геолчанян А.В., Кочикян В.Т., Паносян Г.А., Хрусталева В.Н., Малеев В.И.</i> Асимметрический синтез аминокислот	
---	--

с укороченным контролем времени при использовании комплексов Ni^{II} на основе новых фторсодержащих хиральных вспомогательных реагентов ..	117
<i>Айоян С.С.</i> Взаимодействие N-(4-гидроксибутил)аральдиминов с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром	134
<i>Пароникян Е.Г., Аюпян Ш.Ф., Нораян А.С.</i> Синтез 8-аминопроизводных 2,2,5-тризамещенных пирано[4'',3''':4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидинов	140
<i>Маркосян А.И., Погосян С.А., Арсенян Ф.Г., Сукасян Р.С.</i> Синтез и превращения 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h] хиназолина. Некоторые биологические свойства синтезированных соединений	148
<i>Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А., Амбарцумян Г.Б.</i> Синтез новых производных вицинальных аминспиртов на базе N-глицидилморфолина и N-глицидилпиперидина	156
<i>Григорян Н.П., Тарзян Л.А., Маркосян А.И., Пароникян Р.Г., Сукасян Р.С.</i> Синтез и некоторые превращения этилового эфира 1-амино-3-циклопентил-3,4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты. Антидепрессивная и противосудорожная активность полученных соединений	160
<i>Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Пароникян Р.Г., Мардарян С.С., Вермишян И.Г., Паносян Г.А.</i> Синтез и биологическая активность N-[3-гидрокси-3-(4'-замещенных фенил)-1-пропил]аминокислот.....	170
<i>Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П.</i> Взаимодействие цианамино-1,3,5-триазинов с эфирами и амидами α -галогенкарбоновых кислот и некоторые превращения полученных продуктов	176
<i>Аветисян А.А., Хачатрян Л.А., Карапетян Л.Ф.</i> Некоторые химические превращения 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметил-2-бутен-4-олида.....	183
<i>Мнацаканян М.Р., Папоян А.О., Самокиш В.А., Алебян Г.П.</i> Кинетические особенности гидролиза дихолинового эфира себаценовой кислоты под действием сывороточной бутирилхолинэстеразы	188
Химия полимеров	
<i>Тоноян А.О., Киракосян Н.Н., Кетян А.Г., Кристоф Шик, Давтян С.П.</i> Наноккомпозиты полиметилметакрилат/ SiO_2 и их свойства	201
<i>Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Балекаев А.Г., Ткаченко Л.Э.</i> Модификация силикагеля порфирина- и металлопорфиринсодержащими полимерами	212
Письма в редакцию	
<i>Оганесян М.Р.</i> Синтез нового соединения $BaBi_{10}B_6O_{25}$ в системе $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$	223
<i>Хачикян Р.Дж., Асатрян Г.В., Инджикян М.Г., Симонян А.Г.</i> Нуклеофильное присоединение пиридина к винилпиридиниевым солям	225
<i>Аюпян Г.В.</i> Новый хелатный комплекс $Ni(II)$	228
Правила для авторов	230

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Azizyan A.S.</i> Low-temperature interaction of nitric oxide with microporous layers of <i>meso</i> -tetraphenylporphyrinato iron (II).....	11
<i>Arsentiev S.D.</i> Oxidation of methane in water solutions under the effect of cavitation	18
<i>Grigoryan Y.G.</i> Desulphurization of copper and molybdenum sulfides (Cu_2S and MoS_2) in the presence of inorganic oxidizer.....	23
<i>Adamyany Ts.A., Kirakosyan A.G., Kharatyan A.S., Chatilyan H.A., Kharatyan S.L.</i> Kinetic features of niobium high temperature carbidizing under the nonisothermal conditions	30
<i>Gharibyan T.A., Minasyan V.T., Vartikyan L.A., Malkhasyan R.T., Grigoryan S.L.</i> Application of nanosize amorphous powders of Mo in the process of cyclohexane dehydrogenation	41
<i>Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Gharibyan T.A., Grigoryan S.L., Malkhasyan R.T.</i> The influence of the amorfism and size of the catalysts particles on the transformation of methanol	49
<i>Grigoryan G.L., Beglaryan H.A.</i> Low-temperature chemical transportation of zinc compounds by means of water vapors.....	57
<i>Grigoryan G.G., Hovhannisyan G.R., Zulumyan N.H.</i> Synthesis and IR spectroscopic study of Pt/SiO ₂ system in the process of hydrogenolysis of <i>n</i> -heptane	64

Anorganic Chemistry

<i>Khachatryan L.A.</i> Ultrafine thermostable layered fillosilicates from the synthetic dihydrate of magnesium silicate	74
<i>Khachatryan H.R., Kalpakyan A.M.</i> Gas-chromatography determination of thermodynamic characteristics of saturated hydrocarbons on Shirak mordenite of Armenia	85
<i>Khanamirova A.A., Hadimosyan H.R., Apresyan L.P., Chilingaryan L.A.</i> Synthesis of initial components for wearproof corundum ceramics	93
<i>Hovhannisyan M.R., Hovhannisyan R.M., Knyazyan N.B.</i> Liquidus temperature, crystalline phases and glass properties of the $\text{Te}_2\text{MoO}_7 - \text{ZnMoO}_4$ section of the $\text{ZnO}-\text{MoO}_3-\text{TeO}_2$ system.....	100

Analytic Chemistry

<i>Darbinyan H.H., Zaqaryan Sh.S., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.</i> The interaction of mercury(II) with allyl- and phenylthiourea and its determination in mercury-containing ore	106
<i>Vardanyan S.V., Beybutyan H.M., Khachatryan H.G.</i> Spectrophotometric investigation of the interaction of copper(II) with mono-, di- and triethanolamines	111

Organic Chemistry

<i>Saghiyan A.S., Dadayan A.S., Dadayan S.A., Sargsyan T.H., Geolchanyan A.V., Ghochikyan V.T., Panosyan H.A., Khrustalev V.N., Maleev V.I.</i> Asymmetric synthesis of amino acids with shortened time monitoring in utilization of Ni^{II} complexes based on new F-containing chiral auxiliaries	117
<i>Hayotsyan S.S.</i> Interaction of N-(4-hydroxybutyl)araldimines with acetylacetone and ethyl acetoacetate	134
<i>Paronikyan E.G., Hakobyan Sh.F., Noravyan A.S.</i> Synthesis of new 8-aminoderivatives of 2,2,5-trisubstituted pyrano[4",3":4',5']pyrido [3',2':4,5] thieno[3,2-d]pyrimidines	140

<i>Markosyan A.I., Poghosyan S.H., Arsenyan F.H., Sukasyan R.S.</i> Synthesis and transformations of 2-chloromethyl-5,5-diethyl-4-oxo-3,4,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazolines. Some biological properties of the synthesized compounds.....	148
<i>Mesropyan E.G., Galstyan A.S., Avetissyan A.A., Hambardzumyan G.B.</i> Synthesis of new derivatives of vicinal aminoalcohols on the basis of N-glycidylmorpholine and N-glycidylpiperidine.....	156
<i>Grigoryan N.P., Tarzyan L.A., Markosyan A.I., Paronikyan R.G., Sukasyan R.S.</i> The synthesis and some transformations of ethyl ester of 1-amino-3-cyclopentyl-3,4-dihydro-2-naphthalenecarboxylic acid. Antidepressing and anticonvulsive activity of resulting compounds	160
<i>Agababyan H.G., Gevorgyan G.A., Paronikyan R.G., Mardanyan S.S., Vermishyan I.G., Panosyan H.A.</i> Synthesis and biological activity of N-[3- hydroxy-3-(4'-substituted phenyl)-1-propyl]amino acids	170
<i>Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Yengoyan A.P.</i> Interaction of cyanamino-[1,3,5]-triazines with esters and amides of α -halogencarboxylic acids and some transformations of reaction products	176
<i>Avetissyan A.A., Khachatryan L.A., Karapetyan L.F.</i> Study of chemical transformations of 2-cyano-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olides.....	183
<i>Mnatsakanyan M.R., Papoyan A.H., Samokish V.A., Halebyan G.P.</i> Features of enzymatic hydrolysis of sebacic acid dicholine ester by serum butyrylcholinesterase	188

Polymeric Chemistry

<i>Tonoyan A.O., Kirakosyan N.N., Ketyan A.G., Kristoph Shickh, Davtyan S.P.</i> Polymethylmethacrylate/SiO ₂ nano-composites – synthesis and properties	201
<i>Balayan H.G., Grigoryan S.G., Balekayev A.G., Tkachenko L.E.</i> Silica gel modification by porphyrin- and metalloporphyrin-containing polymers	212

Letters to Editors

<i>Hovhannisyan M.R.</i> Synthesis of new BaBi ₁₀ B ₆ O ₂₅ compound in the BaO-Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ system	223
<i>Khachikyan R.J., Asatryan G.V., Injikian M.H., Simonyan H.H.</i> Nucleophilic joining of pyridine to vinylpyridinium salts.....	225
<i>Hakobyan G.V.</i> The new chelate complex on the basis of Ni (II)	228

Rules for Authors	230
--------------------------------	-----