



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 Ս.Լ.	– գլխավոր խմբագրի տեղակալ
Սահակյան Ս.Ս.	– պատասխանատու քարտուղար
Գեոլչանյան Ա.Վ.	– գործավար

ԽՍԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Արսենտև Ս.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.Մ. (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
Геолчаниян 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
Injikyan 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).*

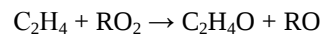
<http://chemjournal.sci.am>

ГРАФИЧЕСКИЕ РЕФЕРАТЫ

Эпоксидирование этилена, инициированное реакцией термического газофазного окисления метана. Влияние температуры.

Р. Р. Григорян,
С. Д. Арсентьев,
А. А. Мантасян

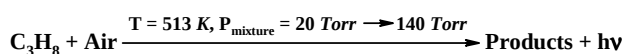
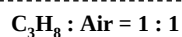
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 276*



Методика исследования цепных газофазных процессов в поточном реакторе полного перемешивания с регистрацией излучения реакционной смеси

Г. Н. Саргсян

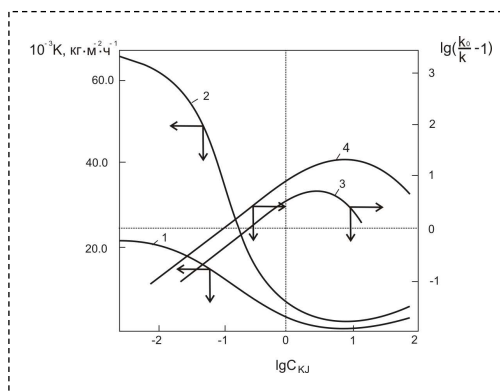
*Хим. ж. Армении,
2009,
т. 62, №3-4, с. 283*



Влияние способа получения металлического титана на его коррозионное поведение в 40% растворе H_2SO_4

Э. А. Хачатрян,
А. Г. Казарян

*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 291*



Структура тепловых волн для двустадийных последовательных и параллельных реакций в потоке

А. Р. Хачатрян,
А. О. Тоноян,
С. П. Давтян

Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 298

$$u^2 = u_c^2 \equiv \frac{2k}{(g_1 + g_2)^2} \left(g_1 \int_{T_c}^{T_c} k_1(T) dT + g_2 \int_{T_c}^{T_c} k_2(T) dT \right)$$

$$u^2 = u_{cc}^2 \equiv \frac{2k \left[\psi_1 \int_{T_c}^{T_c} k_1(T) dT + \psi_2 \int_{T_c}^{T_c} k_2(T) dT \right]^2}{\left[g_1 \psi_1 \int_{T_c}^{T_c} k_1(T) dT + g_2 \psi_2 \int_{T_c}^{T_c} k_2(T) dT \right]}$$

Сравнительные характеристики реакций окисления пропана и циклогексана в области холодных пламён

П. С. Гукасян

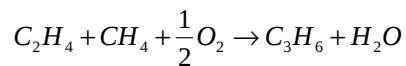
Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 309

1. *цикло*-C₆H₁₁ → *н*-C₆H₁₁ → бета-распад
(продукты крекинга)
2. C₆H₁₁ + O₂ → C₆H₁₁O₂
3. C₆H₁₁O₂ → C₆H₁₀O₂H → C₆H₁₀O₂H → бета-распад
(продукты окисления)

Совместное газофазное окисление метана и этилена

Н. М. Погосян,
М. Дж. Погосян

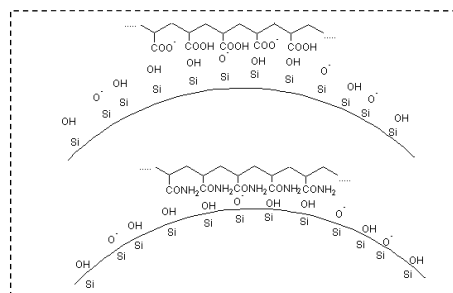
Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 316



Исследование некоторых закономерностей сорбции белков на полимерсодержащих силикагелях

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

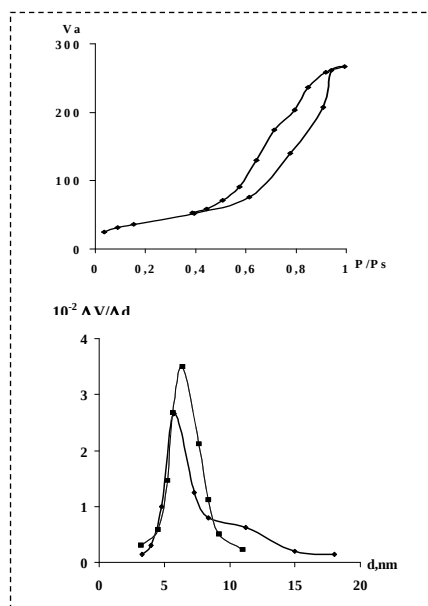
Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 324



Микросферические сорбенты и носители с магнитными свойствами

С. С. Айрапетян,
Г. А. Аветисян,
А. Г. Хачатрян

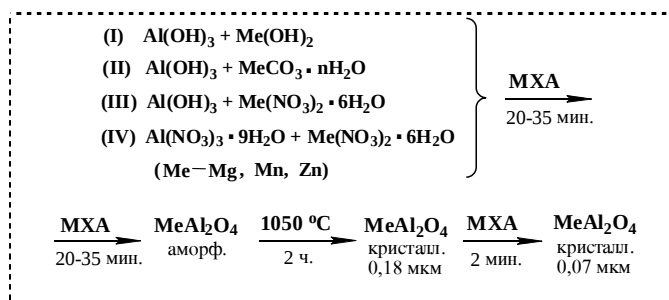
Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 330



Механохимический твердофазный синтез субмикрористаллического модифицированного корунда

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

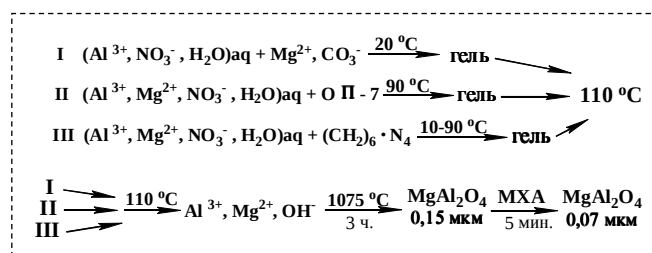
Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 339



Разработка различных способов получения ультрадисперсной алюмомагниево-шпинели

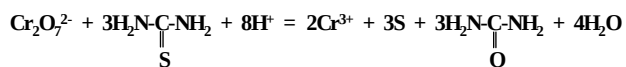
А. А. Ханамирова,
А. Р. Адимосян,
Л. П. Апресян

Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 347



**Изучение взаимодействия хрома (VI) с тиомочевинной методами
потенциометрии, спектрофотометрии, амперометрии и его определение
в хромсодержащей руде**

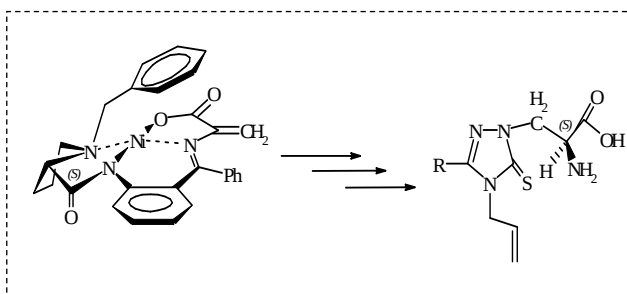
Г. Г. Дарбинян,
Г. Н. Шапошникова,
А. Г. Хачатрян



*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 355*

**Асимметрический синтез гетероциклически замещенных α-аминокислот (S)-
β-[4-аллил-3-(пиридин-3 или 4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-α-аланинов**

А. С. Сагиян,
А. М. Симонян,
К. В. Акопян,
А. Г. Товмасян,
А. В. Геолчанян,
В. Т. Кочикян

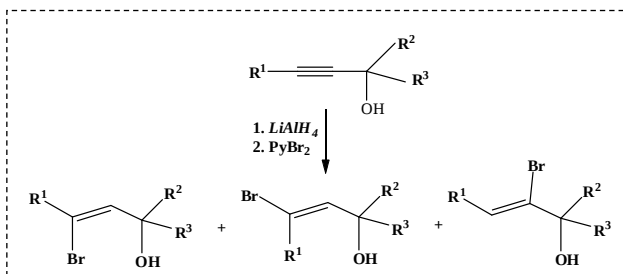


*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 362*

Гидроалюминирование-бромирование ацетиленовых α-спиртов

О. А. Гарибян,
Г. М. Макарян,
Ф. С. Киноян,
Ж. А. Чобанян

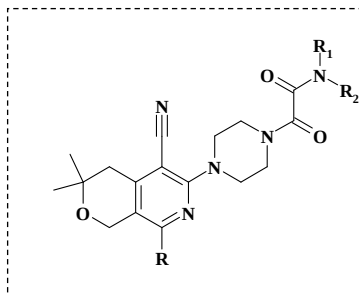
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 369*



Синтез новых производных пиперазинозамещенных пирано[3,4-с]пиридинов

С. Н. Сиракян,
Е. Г. Пароникян,
М. С. Гукасян,
А. С. Норавян

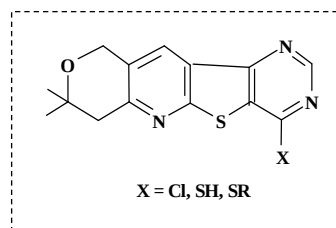
Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 378



**Синтез новых конденсированных производных
пиранопиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидина**

В. В. Дабаева,
М. Р. Багдасарян,
А. С. Норавян,
Р. Г. Пароникян

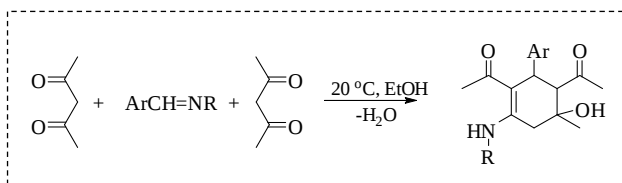
Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 386



**Взаимодействие аральдиминов с ацетилацетоном.
Новая реакция шиффовых оснований.**

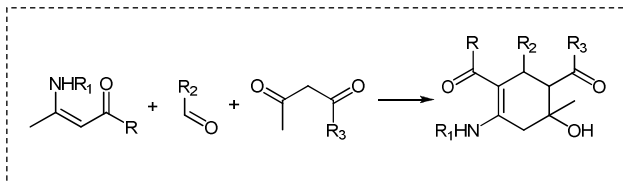
М. С. Саргсян,
С. С. Айоцян,
А. Х. Хачатрян,
А. Э. Бадасян,
С. Г. Конькова

Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 392



**Синтез производных 5-N-алкиламино-4-циклогексен-1-олов посредством
трехкомпонентной домино реакции с участием альдегидов, β-
дикарбонильных соединений и их енаминов**

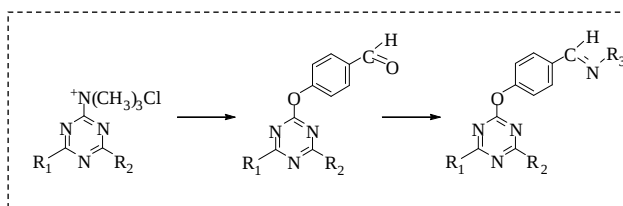
С. Г. Конькова,
С. С. Айоцян,
А. Х. Хачатрян,
А. Э. Бадасян,
Ф. С. Киноян,
М. С. Саргсян



*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 401*

Синтез и превращения азинилоксибензальдегидов

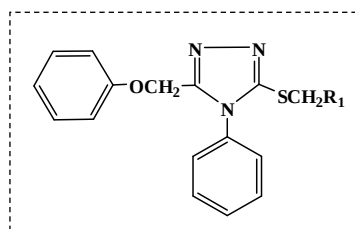
Э. Н. Амбарцумян,
А. С. Ворсканян,
А. П. Енговян



*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 408*

**Синтез и изучение антибактериальной активности S-замещенных
3-феноксиметил-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазолов**

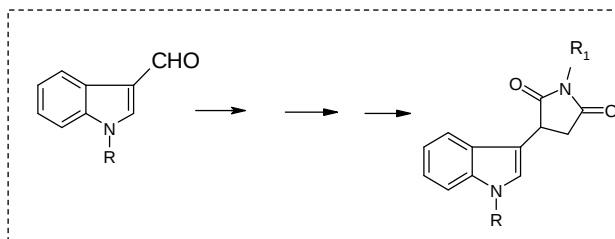
М. А. Ирадян,
Н. С. Ирадян,
Р. В. Пароникян



*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 415*

**Синтез и биологическая активность
новых N-метил(н)индолил-3-сукцинимидов**

С. А. Погосян,
А. И. Маркосян,
Г. А. Паносян,
Р. С. Сукасян

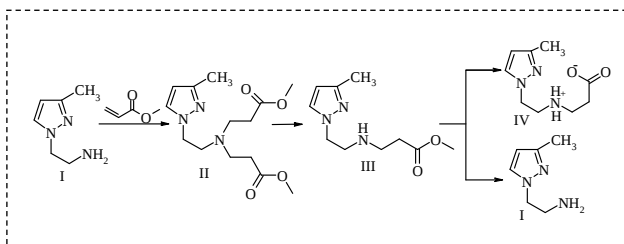


*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 425*

Термическое расщепление метилового эфира 3-[2-(3-метоксикарбонилэтил)-(2-пиразол-3-метил-1-илэтил)амино]пропионовой кислоты

О. С. Агтарян

*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 432*



Синтез монодисперсных латексов в гетерогенной системе хлоропрен – вода в отсутствие эмульгатора

А. А. Оганесян,
Г. М. Мурадян,
Г. К. Григорян,
А. Г. Надарян

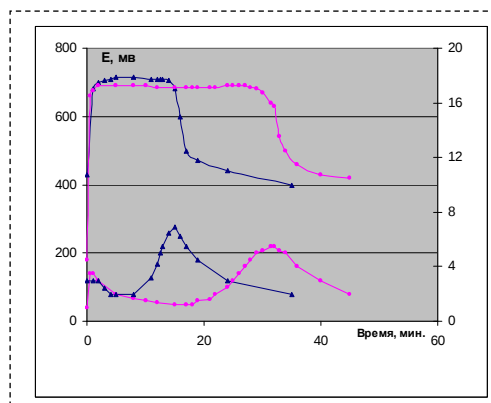
*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 435*



Синтез нанокомпозитов полианилина с двуокисью титана

А. А. Матнишян,
Т. Л. Ахназарян,
М. И. Акопян,

*Хим. ж. Армении, 2009,
т. 62, №3-4, с. 439*



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

К 175-ЛЕТИЯ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В этом году исполнилось 175 лет со дня рождения Великого русского ученого-химика Дмитрия Ивановича Менделеева, открывшего периодический закон и создавшего периодическую систему химических элементов. Его открытия и труды ознаменовали новый этап в развитии химии и естествознания в целом. В связи с этой датой "Химический журнал Армении" публикует статью председателя Химического общества России имени Дмитрия Ивановича Менделеева, президента Российского Химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, академика Российской Академии наук, иностранного члена Национальной Академии наук Республики Армения Павла Джибраеловича Саркисова, посвященную жизни и деятельности Д. И. Менделеева.

Дмитрий Иванович Менделеев – гениальный ученый России

П. Д. САРКИСОВ

Несомненно, одной из самых крупных, сложных и влиятельных фигур в русской и мировой науке XIX века был Дмитрий Иванович Менделеев, 175 лет со дня рождения которого исполнилось 8 февраля 2009 года.

Д. И. Менделеев – автор периодической системы элементов, открытие которой стало фундаментом всей современной химии и во многом определило направления развития современного индустриального общества. Как Петр I прорубил «окно в Европу» своими политическими и другими действиями, так Дмитрий Иванович Менделеев этим законом вывел российскую химическую науку на европейский уровень. Биография Менделеева демонстрирует поистине безграничные возможности человеческого разума и человеческой энергии.

Первые шаги. Д. И. Менделеев родился 27 января (8 февраля) 1834 г. в Тобольске семнадцатым ребенком в семье директора гимназии Ивана Павловича Менделеева и его жены Марии Дмитриевны, происходившей из обедневшего купеческого рода. С 1850 по 1855 г.г., Д. И. Менделеев учился в Главном педагогическом институте, который закончил в 21 год с золотой медалью. В 22 года, в 1856 г., блестяще защитил выпускную диссертацию на тему: «Изоморфизм в связи с другими отношениями формы к составу». В январе 1857 г., в возрасте 23 лет, Менделеев в должности приват-доцента Санкт-Петербургского университета приступил к чтению курсов теоретической и органической химии.

Первые публикации Д. И. Менделеева. 1854 г. Первая печатная статья «О структуре и химическом строении финляндских ортитов».

1855-1856 гг. Диссертация, представленная по окончании курса в Главном педагогическом институте, «Изоморфизм в связи с другими отношениями формы к составу».

1856 г. Магистерская диссертация «Об удельных объемах».

1856 г. Публикация в Горном журнале первой части магистерской диссертации «Удельные объемы».

1856-1857 гг. Диссертация на право чтения лекций (*pro venia legendi*) «О строении кремнеземных соединений».

1858 г. Печатная работа, отражающая сущность второй части магистерской диссертации «О связи некоторых физических свойств тел с их химическими реакциями».

В 1859 г. молодой 25-летний ученый направлен в Гейдельберг «для усовершенствования в науках».

В Гейдельберге Дмитрий Иванович исследует поверхностное натяжение жидкостей при различных температурах. Пикнометр конструкции Д. И. Менделеева был создан в тот период. Впервые Менделеев установил, что при определенной температуре, которую он назвал «абсолютной температурой кипения» или критической температурой, плотности жидкости и пара совпадают, и не происходит равновесного превращения жидкость-пар, т. е. фазового перехода. Это позволило в дальнейшем понять условия, при которых возможно сжижать такие газы, как кислород, азот, водород и гелий.

Д. И. Менделеев приоткрыл дверь в криогенную технику и важный сегодня криогенный синтез. Стажировка Менделеева за границей продлилась 22 месяца. По возвращении с 1861 по 1867 гг. Менделеев преподает в Санкт-Петербургском университете, Институте корпуса инженеров путей сообщения, Николаевской инженерной академии и училище, во 2-м Кадетском корпусе, в Технологическом институте. Все это время будущий великий ученый борется с бедностью.

Наконец, на базе собственного курса, лекций им был создан первый учебник по органической химии на русском языке, за который в 1862 г. Менделеев был удостоен Демидовской премии Академии наук в 1000 рублей – гигантские по тем временам деньги. Разрешились материальные проблемы, и 28-летний Д. И. Менделеев сделал предложение своей будущей жене, Феозве Никитичне Лещевой. В этом браке родились сын Владимир (1865 г.) и дочь Ольга (1868 г.). С 1862 г. (28 лет) Менделеев — адъюнкт, доцент Санкт-Петербургского университета, с 1864 г. (30 лет) — профессор Технологического института. В 1865 г. (31 год) состоялась защита докторской диссертации «О соединении спирта с водой», после чего Менделеев был избран ординарным профессором физической химии Санкт-Петербургского университета.

«О соединении спирта с водой». Благодаря диссертационной работе «О соединении спирта с водой» Менделеев приобрел славу изобретателя водки. В действительности докторская диссертация Д. И. Менделеева была посвящена экспериментальному подтверждению существования химических соединений растворенного вещества с растворителем. Д. И. Менделеев стал доктором наук в 31 год. Позднее эти результаты использовались Д. И. Менделеевым в работах по теории растворов.

Русское химическое общество. Дмитрий Иванович являлся одним из основателей Русского химического общества, учрежденного в 1868 г. Также он принимал активнейшее участие в подготовке основных положений Устава. «Устав этот составлялся у меня на квартире собранием химиков и примечателен по краткости», — пишет Менделеев в биографических заметках.

Работы в области сельского хозяйства. В 1865 г. (31 год) Д. И. Менделеев купил имение «Боблово», недалеко от г. Клина Московской губернии. Это имение в дальнейшем стало опытной площадкой для сельскохозяйственных исследований. В 1866 г. на заседании Вольного экономического общества Менделеев сделал сообщение «Об организации сельскохозяйственных опытов», ставшее началом его научно-исследовательских работ по сельскому хозяйству. Даже в этой области работы Дмитрия Ивановича отличались многоплановостью: почвоведение и агрохимия; переработка с/х продуктов; механизация с/х работ; экономика сельского хозяйства; вопросы с/х образования. Менделеев показал, что только при комплексном использовании различных удобрений, учете состава почвы и орошении засушливых земель можно добиться высоких урожаев сельскохозяйственных культур.

Создание периодической системы элементов и открытие периодического закона. В 1869 г., когда Дмитрию Ивановичу Менделееву исполнилось 35 лет, он совершил открытие своей жизни. «Вся сущность, вся природа элементов выражается в их весе, т. е. в массе вещества, вступающего во взаимодействие. Физические и химические свойства элементов, проявляющиеся в свойствах простых и сложных тел, ими образуемых, стоят в периодической зависимости ... от их атомного веса.

Свойства простых веществ, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от зарядов ядер атомов элементов», – писал ученый. Первый же выпуск журнала Русского химического общества возвестил об одном из крупнейших открытий XIX века. Три года понадобилось Менделееву на совершенствование периодической системы. В 1871 г. (37 лет) он подытожил исследования, связанные с установлением периодического закона, в труде «Периодическая законность для химических элементов», в котором развил идеи периодичности, ввел понятие о месте элемента в периодической системе как совокупности его свойств в сопоставлении со свойствами других элементов, исправил значения атомных масс многих элементов (Be, In, U и др.), предсказал свойства и местоположение в периодической таблице еще неоткрытых элементов (экаалюминий, экабор и др.). В 1875 г. ученый П. Лекок де Буабодран из Франции открыл галлий, который был предсказан Д. И. Менделеевым под названием экаалюминий. В 1879 г. шведский химик Л. Нильсон объявил об открытии скандия, оказавшегося тождественным менделеевскому экабору. В 1871 г., в 37 лет, в момент завершения работы над периодической системой, вышел классический труд Д. И. Менделеева «Основы химии» – первое стройное изложение неорганической химии.

Исследования упругости газов. 1871-1875 гг. Менделеев был увлечен исследованием газов. При изучении упругости газов Д. И. Менделеев создал ряд оригинальных измерительных приборов: термостатированные трубчатые меры длины, сложный ртутный манометр для высоких давлений, сифонный барометр, газовый термометр, усовершенствованный катетометр, портативный дифференциальный барометр для нивелирования. В 1874 г. (40 лет) Д. И. Менделеев, уточняя обнаруженную физиком Б. Клапейроном зависимость состояния газа от температуры, предложил общее уравнение состояния идеального газа: $pV=nRT$, которое было названо уравнением Клапейрона-Менделеева.

Учение о растворах. Результаты магистерской и докторской диссертаций использовали Д. И. Менделеевым в работах по теории растворов, которую он активно вел в период 1865-1887 гг. В 1887 г. (53 года) Д.И.Менделеев пишет книгу «Исследование водных растворов по удельному весу», в которой формулирует принципы предложенной им гидратной теории, обосновывает идею о химическом взаимодействии между компонентами раствора и развивает идеи о существовании соединений переменного состава. «Химическая теория» растворов Д. И. Менделеева и «физическая теория» растворов Я. Вант-Гоффа и С. Аррениуса положены в основу классического учения о растворах. В этот же период времени (1880-е годы) при разработке учения о растворах Д. И. Менделеев выводит общую формулу расширения жидкостей, основываясь на исследованиях расширения чистых жидкостей, а также нефти и нефтепродуктов.

Воздухоплавание. Изучение разреженных газов стало исходной точкой для нескольких исследовательских направлений: физика жидких и газовых сред (сопротивление среды), метеорология, измерение температуры верхних слоев атмосферы. В 1878 г. (44 года) Д. И. Менделеев публикует работу «О сопротивлении жидких и газовых сред». Н. Е. Жуковский выделил эту работу как капитальное руководство при изучении кораблестроения, воздухоплавания и баллистики. В 1887 г. (53 года) под руководством Менделеева построен воздушный шар «Русский», на котором он совершил полет для проведения метеорологических замеров и наблюдения солнечного затмения. За несколько десятков лет до покорителя стратосферы Огюста Пиккара Д. И. Менделеев описал герметичную гондолу, на которой Пикар совершил свой исторический полет.

Нефть и уголь. В 1882 г. (48 лет) Д. И. Менделеев начал заниматься вопросами развития каменноугольной промышленности. В докладе на Торгово-промышленном съезде в Москве им был дан обзор угольных месторождений России – центров «развития нашей будущей заводской и фабричной промышленности». Рукописный и печатный варианты таблицы «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом составе». Оценка распределения трудов Д. И. Менделеева по областям знаний.

В 1888 г. в работе «Будущая сила, покоящаяся на берегах Донца» Менделеев разграничил использование угля как топлива и нефти как сырья для химической промышленности, выдвинул идею подземной газификации углей и строительства газопроводов, предсказал плодотворность межотраслевой кооперации предприятий. Задолго до этого, в 1863 г. (29 лет) Д. И. Менделеев проводит первые исследования в области нефтепереработки. «Нефть — столь редкий исключительный дар природы, что сжигать его как простое топливо — просто грех... Можно топить и асигнациями», — крылатая фраза Менделеева, которая актуальна сегодня как никогда. Дмитрий Иванович сформулировал основные условия развития нефтяной промышленности: развитие техники бурения и включение в разработку, помимо Кавказа, других нефтяных районов; переход к полной переработке нефти; непрерывная и дробная перегонка нефти; выход русских нефтепродуктов на мировой рынок. В 1863 г. Д. И. Менделеев (29 лет) проводит первые исследования в области нефтепереработки на заводе В. А. Кокорева в Сураханах, близ Баку. В 1876 г. (42 года) едет в США для знакомства с постановкой нефтяного дела, и в 1877 г. публикует труд «Нефтяная промышленность в Северо-Американском штате Пенсильвания и на Кавказе». В 1877 г. (43 года) Д. И. Менделеев выдвинул гипотезу происхождения нефти из карбидов тяжелых металлов и предложил принцип дробной перегонки при переработке нефти. Таким образом Д. И. Менделеев положил начало переработке нефти. В 1880 г. (46 лет) Д. И. Менделеев выдвинул идею подземной газификации углей. В том же 1880 г. (46 лет) Д. И. Менделеев по поручению Министерст-

ва финансов обследует бакинские нефтепромыслы и на протяжении 1880-1883 гг. ведет полемику с Людвигом Нобелем (брат Альфреда Нобеля), главой нефтяной фирмы «Товарищество братьев Нобель», по поводу налога на нефть и использование нефтяных «остатков» в качестве топлива. В 1884 г. (50 лет) выступает с предложением о строительстве трубопровода Баку-Батум для удешевления транспортировки нефти к Черному морю и расширению ее добычи на Апшеронском полуострове.

Изобретение бездымного пороха. Научному любопытству Менделеева нет границ. «Бездымный порох составляет новое звено между могуществом стран и научным их развитием. По этой причине, принадлежа к числу ратников русской науки, я на склоне лет и сил не осмелился отказаться от разбора задач бездымного пороха...», – писал в докладной записке военному министру ученый. В 1891 г. (56 лет) Д. И. Менделеев получил нитроклетчатку, которая «растворяется, как сахар, и назвал ее пирокolloдием. А в 1892 г. было налажено заводское производство бездымного пороха, проведены его испытания и получена высокая оценка военных специалистов. В 1907 г. завод был закрыт. В США закупают пирокolloидный порох, изготовленный по рецепту «знаменитого химика профессора Д. И. Менделеева».

Педагогическая деятельность. Важное место в жизни автора Периодического закона и создателя Периодической системы химических элементов занимала педагогическая работа. Педагогическая деятельность Д.И. Менделеева, по его же словам, стала второй после науки «службой» родине. «Лучшее время жизни и ее главную силу взяло преподавательство... . Как педагог я клал в дело и возбуждение, и душу... Ко мне в аудиторию ломились не ради красных слов, а ради мыслей», — писал о своей работе сам ученый.

После защиты в 1856 г. магистерской диссертации Д.И. Менделеев работает в звании приват-доцента в Петербургском университете. В период с 1859 по 1861 гг. ученый находится в командировке в Германии, Франции и Италии, где работает в научных лабораториях. Там он встречается с Р. Бунзеном, Ж. Дюма, Г. Кирхгофом, Ю. Либихом, Ш. Вюрцем и другими выдающимися учеными Запада. После возвращения в 1861 г. на родину Д.И. Менделеев работает на кафедре органической химии Петербургского университета и пишет учебник «Органическая химия». Работая над текстом этого учебника, Менделеев использовал опыт чтения лекций по органической химии в 1857-1858 гг. Первый оригинальный учебник по органической химии в России объемом в 40 печатных листов был написан и опубликован в течение одного года. Учебник так быстро разошелся, что на следующий год было выпущено его второе издание.

В работе над этой книгой впервые проявились важнейшие особенности творческого мышления Д.И. Менделеева. В учебнике были систематизированы существующие в то время и развиты новые представления в области органической химии.

При рассмотрении учебного материала Д.И. Менделеев использовал новые термины и способы написания формул органических соединений. За этот труд Петербургская академия наук в 1862 г. наградила автора Демидовской премией. Позже Менделеев получает место профессора в Петербургском технологическом институте, а в 1865 г. защищает диссертацию на степень доктора химии «О соединении спирта с водой». В этом же году он становится профессором кафедры технической химии, а в 1867 г. возглавляет кафедру общей химии. Он проводит многочисленные научные исследования, публикует научные работы, увлеченно читает лекции студентам. Д.И. Менделеев был прекрасным лектором. Вот таким его видели современники на лекциях: «С живописной львиной головой, с прекрасным лицом, опираясь на вытянутые руки ... стоит высокий и кряжистый Менделеев на кафедре. <...> Речь Менделеева представляла собой чудо: на глазах у слушателей из зерен мыслей вырастали могучие стволы, ветвились, сходились вершинами, буйно цвели, и слушатели заваливались золотыми плодами... про этих слушателей можно сказать одно: счастливы!».

В 1868 г. 34-летний профессор Д.И. Менделеев приступает к работе над главным трудом своей жизни – учебником «Основы химии». Начав цикл лекций, Д.И. Менделеев обнаружил, что не только в России, но и за границей нет учебника по химии, по которому могли бы учиться студенты. Работа над этой книгой потребовала огромного запаса духовных и физических сил, а также знаний предмета и научной эрудиции. Именно в результате работы над своим учебником Д.И. Менделеев сформулировал Периодический закон и составил Периодическую систему химических элементов. «Основы химии» представляют собой симбиоз глубокого анализа современного состояния химической науки того времени, оригинальных выводов, точных формулировок законов и правил, а также прогнозов дальнейшего развития химии. По смелости научной мысли, богатству содержания, оригинальности описания учебного материала, влиянию на развитие и преподавание химии учебник Д.И. Менделеева «Основы химии» не имел равных в мировой химической литературе того времени. «Эти «Основы» – любимое дитя мое. В них мой образ, мой опыт педагога и мои душевные научные мысли», – писал Д. И. Менделеев.

Над учебником «Основы химии» Д.И. Менделеев работал всю жизнь. При его жизни он семь раз переиздавался и был переведен на французский, немецкий и английский языки. Вот какую оценку дал этому учебнику Анри Ле Шателье: «Все учебники химии второй половины XIX века построены по одному образцу, но заслуживает быть отмеченной лишь единственная попытка действительно отойти от классических традиций — это попытка Д. Менделеева; его руководство по химии задумано по совершенно особому плану». «Основы химии», по мнению академика Н.М. Жаворонкова, являются образцом учебника по естественным наукам, в котором:

- установлена «тесная связь с физикой, естествознанием вообще», сделан акцент на «формирование научного мировоззрения»;
- проводится «сочетание эмпирического и теоретического, исторического и логического, конкретного и абстрактного, индивидуального, специфического и общего, абсолютного и относительного в рассмотрении научных понятий»;
- учебный материал изложен в его логической последовательности: «учение о веществе, о химическом соединении, о растворах; о составе, строении и свойствах; о химическом процессе; о производстве и применении химических материалов и источников энергии».

Основная преподавательская деятельность Д.И. Менделеева протекала в Санкт-Петербургском университете, в котором он читал лекции по неорганической и органической химии. Кроме того, он читал также лекции в Технологическом институте, в Николаевской инженерной академии и с 1871 г. на Высших женских курсах.

Д.И. Менделеев сыграл важную роль в организации высшего женского образования в России. По этому вопросу он впервые выступил на собрании профессоров Петербургского университета в мае 1868 г. После длительных обсуждений в декабре 1869 г. было получено разрешение на чтение публичных лекций для женской аудитории. Программу по химии этих лекций составил Менделеев.

Заведуя кафедрой общей химии физико-математического факультета Санкт-Петербургского университета, Д.И. Менделеев активно занимался проблемами совершенствования естественнонаучного образования в России. По его инициативе к чтению лекций по органической химии из Казани был приглашен А.М. Бутлеров, который возглавил кафедру органической химии. Менделеев добился выделения аналитической химии в самостоятельный предмет и создания кафедры аналитической и технической химии, которой стал заведовать Н.А. Меншуткин. В 1869 г. Менделеев составил проект распределения естественных наук на физико-математическом факультете, в котором предлагалось сократить объем общих дисциплин и предоставить студентам возможность выбора отдельных предметов.

Важное место в учебном процессе Д.И. Менделеев отводил химическому эксперименту. В 1871 г. совместно с А.М. Бутлеровым и Н.А. Меншуткиным он подает в Совет университета докладную записку о необходимости увеличения средств на оснащение химической лаборатории. В этой записке указывалось: «Пока для изучения практики дела у нас будут отпускаться недостаточные средства на лаборатории, ... не будет и верного, постоянного, прогрессивного научного движения».

В 1890 г., после 27 лет преподавания, Д.И. Менделеев покидает Петербургский университет. Причиной этому послужил конфликт с министром просвещения царской России. Свою последнюю лекцию в университете Д.И. Менделеев посвятил перспективам развития науки, образования и экономики России. По его сло-

вам, Россия должна, наконец, стать экономически независимой державой и «образованность» является основой развития производительных сил страны.

Метрология. К 1892 г. (58 лет) относится начало службы Д. И. Менделеева в должности «ученого хранителя» Депо образцовых мер и весов. С 1893 г. Д. И. Менделеев, управляющий Главной Палатой мер и весов, создал сеть поверочных учреждений, а также разработал оригинальную конструкцию коромысла и арретира, создал физическую теорию весов, предложил точнейшие методы взвешивания, разработал точнейшие эталоны весов, создал службу точного времени, ввел факультативное использование международных метрических единиц. Наиболее известные труды Д. И. Менделеева в области метрологии «О приемах точных или метрологических взвешиваний» (1895 г.), «Опытное исследование колебания весов» (1898 г.)

Промышленность. С начала 1880-х гг. Д. И. Менделеев развивает программу промышленного развития России, обращая главное внимание на тяжелую промышленность. Менделеев указывает на необходимость продвижения промышленности на Восток, создание промышленных районов в Сибири и на Юго-Востоке, важность развития промышленности на Урале, промышленного освоения берегов Тихого океана и Сахалина. В 1899 г. (65 лет) по поручению министра финансов Менделеев совершил поездку на Урал для изучения кризисного состояния уральской промышленности. В течение месяца он объехал Пермь, Кизел, Кушву, Нижний Тагил, Екатеринбург, Тобольск, Билимбай, Кыштым, Миасс, Златоуст, Уфу и осмотрел около 25 заводов, рудников и копей. Результатом этой поездки стал фундаментальный труд «Уральская железная промышленность в 1899 году», в котором изложил свои рекомендации по вопросам создания на Урале металлургической промышленности, разработки кузбасских углей, подземной газификации углей и строительства имения «Боблово» недалеко от г. Клина Московской губернии (приобретенное Менделеевым в 1865 г.), газопроводов, рационального использования топлива, расширения сети железных дорог.

Экономические исследования. В своих экономических исследованиях, среди которых наиболее известны «Заветные мысли», «К познанию России» и «Толковый тариф...», Менделеев касается конкретных проблем экономики страны: организации промышленного производства (размещение, транспорт, технология производства), изучения природных богатств и их всемерной разработки, индустриализации России, развития средств производства, протекционистской таможенной политики. Важнейшей задачей Менделеев называет широкое просвещение населения. Ученый призывал к созданию промышленных районов в Сибири и на юго-востоке, развитию уральской промышленности. Менделеев одним из первых указал на большую важность залежей руд на Алтае и каменного угля в районах Кузнецка. Подчеркивая, что 1/3 границ России лежит на берегах северных морей, Д. И. Менделеев писал о необходимости изучения и освоения Северного Ледовитого океана.

В 1901-1902 гг. (67-68 лет) Д. И. Менделеев разрабатывает проект ледокола для арктических экспедиций.

Темы основных экономических трудов Д. И. Менделеева:

1857 г. – «Северный Урал и береговой хребет Пай-Хой»;

1858 г. – «Новейшие металлургические исследования»;

1867 г. – «О современном развитии некоторых химических производств в применении к России по поводу выставки 1867 г.»;

1877 г. – «Нефтяная промышленность в Северо-Американском Штате Пенсильвания и на Кавказе»;

1881 г. – «Где строить нефтяные заводы?»;

1882 г. – «Об условиях развития заводского дела в России»;

1885 г. – «По нефтяным делам», «Письма о заводах»;

1886 г. – «Бакинское нефтяное дело»;

1888 г. – «Будущая сила, покоящаяся на берегах Донца»;

1892 г. – «Толковый тариф или исследование о развитии промышленности России в связи с ее общим таможенным тарифом»;

1896 г. – «Фабрично-заводская промышленность и торговля России»;

1899 г. – «Мысли о развитии сельскохозяйственной промышленности»;

1900 г. – «Уральская железная промышленность»;

1901 г. – «Учение о промышленности»;

1903 г. – «Заветные мысли».

Государственная деятельность. Посвящая годы своей жизни самостоятельным научным направлениям, создавая труды, которые лягут в основу той науки, которой, в свою очередь, достался его гений, Дмитрий Иванович со всей страстью деятельной натуры участвует в организации жизни современного ему общества:

1878 г. — Комиссия для обсуждения проекта Сибирского университета;

1890 г. — Комиссия для общего пересмотра таможенного тарифа;

1894 г. — Комиссия для рассмотрения вопроса об устранении стеснений в учреждении и устройстве промышленных предприятий;

1894 г. — Комиссия по вопросу присоединения к Международной конвенции об электрических единицах;

1894 г. — Комиссия Главного общества российских железных дорог;

1896 г. — Комиссия для изыскания способов к упорядочению производства и торгового обращения напитков, содержащих в себе алкоголь;

1897 г. — Комиссия по пересмотру действующего закона о мерах и весах;

1897 г. — Комиссия о высшем техническом образовании;

1899 г. — Комиссия по изучению кризисного состояния уральской промышленности.

Признание. Д. И. Менделеев был избран членом множества обществ в России и за рубежом: Вольное экономическое общество (1865 г.), Петербургское минералогическое общество (1865 г.), Русское физико-химическое общество (1869 г.), Московское общество сельского хозяйства (1871 г.), Общество любителей естествознания, антропологии и этнографии при Московском университете (1873 г.), Физическое общество во Франкфурте-на-Майне (1875 г.), Английское химическое общество (1882 г.), Королевское Дублинское общество, Королевское общество наук и литературы в Гетеборге (1886 г.), Эдинбургское королевское общество (1888 г.), Фармацевтическое общество Великобритании (1888 г.), Югославская Академия науки и искусства (1888 г.), Общество естествоиспытателей в Брауншвейге (1888 г.), Королевская Академия наук в Копенгагене (1889 г.), Американское химическое общество, Ирландская Королевская академия, Американская академия искусств и наук, Манчестерское литературно-философское общество (1889 г.), Королевский институт Великобритании (1891 г.), Лондонское Королевское общество содействия естественным наукам (1892 г.), Петербургская Академия художеств (1893 г.), Немецкое химическое общество (1894 г.), Бельгийская Академия наук, литературы и изящных искусств (1896 г.), Кембриджское философское общество (1897 г.), Общество физических наук в Бухаресте (1899 г.), Общество биологической химии (1899 г.), Международный комитет мер и весов (1901 г.), Королевское философское общество в Глазго, Научное общество Антонио Альцате (1904 г.). В 1882 г. Лондонское Королевское общество присудило Д. И. Менделееву (48 лет) золотую медаль Дэви — ежегодную награду за самые выдающиеся открытия в химии, а в 1883 г. Менделеев избирается почетным членом Лондонского химического общества.

В 1884 г. (50 лет) на праздновании 300-летия Эдинбургского университета Д. И. Менделееву присвоено звание почетного доктора. В 1955 г. по предложению лауреата Нобелевской премии Г. Сиборга элемент №101 был назван менделеевием, в знак признания величайших заслуг русского ученого. «Менделеевская система в течение почти столетия служила ключом к открытию элементов», — заявил нобелевский лауреат. Единственная уважаемая академия, действительным членом которой хотел стать и не стал Д. И. Менделеев, — Российская академия наук.

Общественная жизнь. Всю свою жизнь Дмитрий Иванович демонстрировал неконформизм, свободолюбие и неприязнь к любым видам насилия. Занимая активную гражданскую позицию, Д. И. Менделеев выступает в печати с требованиями о разрешении чтений публичных лекций, протестует против циркуляров, ограничивающих права студентов, обсуждает новый университетский устав.

В светском столичном обществе широкую известность приобрели «Менделеевские среды», где Дмитрий Иванович собирает представителей прогрессивной интеллигенции, ученых, художников, артистов. В «Средах» участвуют профессора университета А. Н. Бекетов, Н. А. Меншуткин, Н. П. Вагнер, Ф. Ф. Петрушевский,

А. И. Воейков; художники Н. А. Ярошенко, Г. Г. Мясоедов, И. Н. Крамской, А. И. Куинджи, И. И. Шишкин, И. Е. Репин...

Личная жизнь. В 1877 г. 43-летний Менделеев был представлен 17-летней Анне Ивановне Поповой, в которую он тут же, и как казалось, безнадежно, влюбился. В течение 5 лет, отвергаемый семьей, осуждаемый обществом и церковью, Дмитрий Иванович пытался получить развод в первом браке и жениться на Анне Ивановне. В канун 1882 г. у Дмитрия Ивановича и Анны Ивановны родилась дочь Люба. Вскоре после этого из духовной консистории пришло решение о долгожданном разводе. В апреле 1882 г., в маленькой церковке под Кронштадтом, Дмитрий Иванович обвенчался с Анной Ивановной. В 1883 г. родился сын Иван Дмитриевич, а в 1886 г. – близнецы Василий и Мария.

Ученый, лирик, великий человек. Таким он был — наш великий соотечественник. Исследователь воздушного пространства, энциклопедист, изобретатель бездымного пороха, основатель службы точного времени, нефтехимии, создатель периодической системы элементов. Человек неумной энергии, волевой, решительный и увлекающийся, последовательный и бескомпромиссный, во всем идущий до конца.

«Вы скажете, это история, но от истории не вырваться, история есть неизбежная колея, по которой движется какой бы то ни было научный или общественный прогресс...», – говорил Д. И. Менделеев.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+547.313.3

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЭТИЛЕНА, ИНИЦИИРОВАННОЕ РЕАКЦИЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ.

Р. Р. ГРИГОРЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ и А. А. МАНТАШЯН

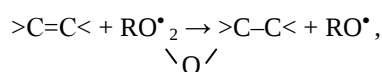
Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, Ереван, 0014, ул. П. Севака, 5/2
e-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступило 16 IX 2008

Изучено влияние температуры на процесс эпексидирования этилена, инициированного реакцией термического газофазного окисления метана. Показано, что при окислении метана в первой секции двухсекционного поточного реактора и подаче этилена во вторую секцию эпексидирование происходит с участием пероксидных радикалов, генерируемых в реакции окисления метана. Установлено, что зависимость скорости накопления оксида этилена от температуры в первой секции реактора проходит через максимум при $T_1 \sim 980-990\text{ K}$. При увеличении температуры во второй секции реактора скорость накопления оксида этилена возрастает в интервале $760-780\text{ K}$ и далее остается постоянной. Наблюдаемые закономерности объясняются протеканием во второй секции реакции эпексидирования: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{RO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{RO}$.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 20.

Как известно, при окислении олефинов образуются алкилпероксидные радикалы RO_2 [1-3], которые при взаимодействии с олефинами приводят к их эпексидированию по реакции



в результате которой образуется оксид олефина и более активный алкоксильный радикал RO [4-9].

Экспериментально измеренная константа скорости эпексидирования этилена определяется следующим выражением:

$$k_{C_2H_4O} = 0.97 \times 10^{11} \times 10^{-13760/RT} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Измеренная константа хорошо согласуется с полученным позднее в работе [10] значением. Константы скорости эпексидирования радикалами RCO_3 , полученные в работах [11, 12], значительно выше, поскольку эти радикалы отличаются более высокой эпексидирующей способностью по сравнению с алкилпероксидными радикалами [12, 13].

В наибольших концентрациях алкилпероксидные радикалы накапливаются при окислении парафиновых углеводородов [14-18]. В этих процессах концентрация RO_2 превышает 10^{14} *част/см³*. Очевидно, что при сопряженном окислении парафиновых и олефиновых углеводородов могут реализоваться благоприятные условия для получения эпексидных соединений. Такой вывод подтверждается полученными нами экспериментальными данными по сопряженному окислению парафиновых и олефиновых углеводородов с одинаковым числом атомов углерода: этилена с этаном [19] и пропилена с пропаном [8].

В предыдущей работе нами было осуществлено эпексидирование этилена, инициированное реакцией термического газофазного окисления метана [20]. Эксперименты проводились в струевых условиях в двухсекционном реакторе. Было показано, что при окислении метана в первой секции реактора и подаче этилена во вторую секцию эпексидирование происходит с участием пероксидных радикалов, генерируемых в реакции окисления метана. Установлено, что зависимости скорости накопления оксида этилена от соотношения CN_4/O_2 и скорости подачи метан-кислородной смеси проходят через максимум.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния температуры в обеих секциях реактора на скорость процесса эпексидирования этилена, инициированного реакцией термического газофазного окисления метана.

Методика эксперимента

Схема реакционного узла для проведения процессов сопряженного эпексидирования этилена приведена в [20]. Смесь метана с кислородом подавалась в первую секцию двухсекционного кварцевого реактора, где происходило окисление метана с образованием пероксидных радикалов. Этилен подавался во вторую секцию реактора через капилляр. Разделение реактора на секции производилось с помощью передвижной перегородки, представляющей собой пакет кварцевых трубок малого диаметра. Передвижением перегородки производилось изменение соотношения времен пребывания реакционной смеси в секциях реактора. Реактор обогревался двумя независимыми электрическими печами, что позволяло устанавливать разные температуры в секциях реактора. Проба на анализ газообразных продуктов отбиралась через штуцер, установленный на выходе из реактора. Для анализа формальдегида отходящие реакционные газы в течение определенного времени барботировались через дистиллированную воду. Для увеличения поверхности контакта газов с растворителем барботер заполнялся мелким стеклянным боем. Полученный раствор анализировался фотоколориметрически с использованием хромотроповой кислоты.

Анализ газообразных продуктов осуществлялся хроматографическим методом. На колонке, заполненной полимерным сорбентом полисорб-1 ($l = 3$ м, $d = 3$ мм, $T_{\text{кол}} = 378$ К, $Q = 30$ см³/мин, газ-носитель – гелий), разделялись метанол, этанол, ацетальдегид, оксид этилена. Углеводороды C₁-C₄ разделялись на колонке, заполненной силипором-600 ($l = 3$ м, $d = 3$ мм, $T_{\text{кол}} = 363$ К, $Q = 24$ см³/мин, газ-носитель – гелий). Водород, кислород, метан и монооксид углерода разделялись на колонке, заполненной молекулярным ситом СаА ($l = 2$ м, $d = 3$ мм, $T_{\text{кол}} = 363$ К, $Q = 24$ см³/мин, газ-носитель – аргон). Во всех случаях детектором служил катарометр.

Результаты экспериментов и обсуждение

Концентрации основных продуктов реакции, экспериментально измеренные при различных температурах в первой секции реактора, приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Данные, полученные для различных температур в первой секции реактора. CH₄ : O₂ = 3.8; T₂ = 793 К; Q₁ = 1.80 см³/с; Q₂ = 1.13 см³/с; P = 86,7 кПа

Температура в первой секции, К	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
T ₁	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	C ₂ H ₄ O	HCHO	CO
910	0.026	0.215	0.427	0.522	1.06
927	0.032	0.296	0.664	0.521	1.13
940	0.075	0.312	1.532	0.506	1.66
965	0.114	0.334	2.193	0.502	1.76
980	0.122	0.348	2.370	0.500	1.79
993	0.132	0.360	2.439	0.493	1.90
1000	0.131	0.345	1.821	0.487	1.91
1016	0.129	0.325	0.746	0.486	1.94
1048	0.106	0.308	0.330	0.458	2.30

На рис. 1 приводится зависимость средней скорости накопления оксида этилена от температуры в первой секции реактора, рассчитанная на основании данных табл. 1 по формуле $W_{C_2H_4O} = P_{C_2H_4O}/\tau_2$, где $W_{C_2H_4O}$ – средняя скорость накопления оксида этилена (кПа/с); $P_{C_2H_4O}$ – парциальное давление оксида этилена на выходе из реактора (кПа); τ_2 – время пребывания реагирующей смеси во второй секции реактора (с).

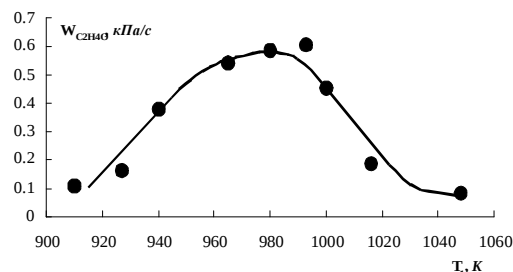


Рис. 1. Зависимость скорости накопления оксида этилена от температуры в первой секции реактора: $CH_4 : O_2 = 3.8$; $T_2 = 793 K$; $Q_1 = 1.80 \text{ см}^3/с$; $Q_2 = 1.13 \text{ см}^3/с$; $P = 86.7 \text{ кПа}$.

Как видно из рис. 1, скорость накопления оксида этилена максимальна при температуре в первой секции реактора 970-990 K. При уменьшении или увеличении T_1 происходит уменьшение скорости накопления оксида этилена. Очевидно, это связано с тем, что окисление метана является цепным вырожденно-разветвленным процессом, вследствие чего время достижения максимальной концентрации пероксидных радикалов в первой секции реактора меняется с изменением температуры. При низких температурах ($T_1 < 970 K$) концентрация радикалов за установленное время контакта не успевает достичь максимума, и поэтому скорость накопления оксида этилена во второй секции меньше максимальной. При температурах, превышающих 1000 K, процесс окисления при установленном времени контакта начинает тормозиться из-за расхода исходных реагентов, вследствие чего концентрация радикалов, выходящих во вторую секцию, уменьшается. В результате скорость накопления оксида этилена также начинает уменьшаться, что приводит к появлению максимума на зависимости $W_{C_2H_4O}$ от температуры в первой секции.

Концентрации основных продуктов реакции, экспериментально измеренные при различных температурах во второй секции реактора, приводятся в табл. 2.

На рис. 2 показана зависимость средней скорости накопления оксида этилена от температуры во второй секции реактора, рассчитанная на основе данных табл. 2. Как видно из рис. 2, повышение температуры в интервале 760-800 K приводит к увеличению скорости накопления оксида этилена почти в три раза. Поскольку условия окисления метана в первой секции не меняются, т. е. концентрация пероксидных радикалов, поступающих во вторую секцию реактора, остается постоянной, то рост $W_{C_2H_4O}$, очевидно, связан с увеличением константы скорости эпексидирования при росте температуры. При дальнейшем увеличении температуры скорость накопления оксида этилена меняется мало. По-видимому, увеличение константы скорости эпексидирования компенсируется ускоряющимся расходом оксида этилена при высоких ($> 815 K$) температурах.

Таблица 2

Данные, полученные для различных температур во второй секции реактора. $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 3.8$; $T_1 = 983 \text{ K}$; $Q_1 = 1.80 \text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 1.13 \text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86,7 \text{ кПа}$

Температура во второй секции, K	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
T_2	CH_3OH	CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	HCHO	CO
760	0.105	0.320	0.899	0.583	2.06
765	0.103	0.351	1.488	0.586	2.06
778	0.180	0.348	2.423	0.582	2.08
798	0.183	0.346	2.476	0.577	2.10
815	0.184	0.310	2.468	0.548	2.16
840	0.179	0.293	2.398	0.474	2.24

Таблица 3

Данные, полученные для различных температур во второй секции реактора при замене метана на аргон. $\text{Ar} : \text{O}_2 = 3.8$; $T_1 = 983 \text{ K}$; $Q_1 = 1.80 \text{ см}^3/\text{с}$; $Q_2 = 1.13 \text{ см}^3/\text{с}$; $P = 86,7 \text{ кПа}$

Температура во второй секции, K	Парциальное давление продуктов реакции, кПа				
T_2	CH_3OH	CH_3CHO	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	HCHO	CO
762	0.041	0.124	0.143	0.127	0.036
765	0.045	0.146	0.182	0.184	0.043
778	0.050	0.168	0.213	0.215	0.052
801	0.052	0.173	0.225	0.259	0.054
811	0.059	0.211	0.261	0.273	0.062
846	0.068	0.293	0.307	0.298	0.073

Для того, чтобы доказать, что процесс эпексидирования инициируется радикалами, генерируемыми при окислении метана в первой секции реактора, проводились опыты с заменой метана на аргон. Полученные при этом данные, приведенные в табл. 3, показывают, что при отсутствии химической реакции в первой секции реактора скорость накопления оксида этилена во второй секции уменьшается более, чем в десять раз.

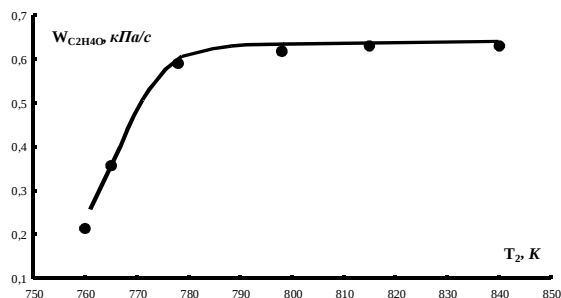


Рис. 2. Зависимость скорости накопления оксида этилена от температуры во второй секции реактора: $CH_4 : O_2 = 3.8$; $T_1 = 983$ K; $Q_1 = 1.80$ cm^3/c ; $Q_2 = 1.13$ cm^3/c ; $P = 86.7$ kPa .

Таким образом, характер зависимости скорости накопления оксида этилена во второй секции двухсекционного реактора от температуры как в первой, так и во второй секциях, а также результаты экспериментов по замене метана на инертный газ, свидетельствует об эпексидировании этилена радикалами, образующимися в реакции термического газофазного окисления метана.

ԷԹԻԼԵՆԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄԸ ՀԱՐՈՒՑՎԱԾ ՄԵԹԱՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԳԱԶՓԱՅԵ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՎ: ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ և Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է էթիլենի էպօքսիդացումը, հարուցված մեթանի ջերմային գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիայով: Փորձերը կատարվել են շիթային պայմաններում երկսեկցիոն ռեակտորում: Ցույց է տված, որ երբ մեթանի օքսիդացումը իրականացվում է ռեակտորի առաջին սեկցիայում, իսկ էթիլենը տրվում է երկրորդ սեկցիայում, էպօքսիդացումը ընթանում է պերօքսիդային ռադիկալների մասնակցությամբ: Պարզվել է, որ էթիլենի օքսիդի կուտակման արագության կախվածությունները առաջին և երկրորդ սեկցիաների ջերմաստիճանից անցնում են մաքսիմումով, ինչը վկայում է երկրորդ սեկցիայում էպօքսիդացման ռեակցիայի ընթանալու մասին:

ETHYLENE EPOXIDATION PROMOTED BY METHANE GAS-PHASE THERMIC OXIDATION. THE INFLUENCE OF TEMPERATURE

R. R. GRIGORYAN, S. D. ARSENTIEV and A. A. MANTASHYAN

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

Ethylene epoxidation promoted by methane gas-phase thermic oxidation has been studied. The studies were carried out in a two-sectional reactor under flow conditions. The experiments were performed at $CH_4 : O_2 = 3.8$; $Q_{CH_4+O_2} = 1.80$ cm^3/c ; $Q_{C_2H_4} = 1.13$ cm^3/c ; $P = 86.7$ kPa and different temperatures in the sections of the reactor. It was shown that when methane is oxidized in the first

section of the reactor and ethylene is put into the second section, epoxidation of olefine occurs through the alkylperoxy radical interaction with double bond of olefine. It was established that the dependences of epoxidation rate on temperatures in both first and second sections pass trough maximum. The substitution of methane with inert gas (argon) in the first section leads to significant decrease of rate of ethylene oxide accumulation in the second section.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №9, с. 643.
- [2] *Григорян Р. Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 24.
- [3] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №4, с. 898.
- [4] *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №6, с. 1389.
- [5] *Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* // React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13, №2, p. 125.
- [6] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М., Арсентьев С.Д.* // Кинетика и катализ, 1981, т. 22, №3, с. 580.
- [7] *Mantashyan A.A., Chachatryan L.A., Niazyan O.M., Arsentiev S.D.* // Combustion and Flame, 1981, v. 43, p. 221.
- [8] *Grigoryan R.R., Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* // React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 21, №3, p. 347.
- [9] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Химическая физика, 1985, т. 4, №1, с. 75.
- [10] *Moray S. Stark* // J. Am. Chem. Soc. ASAP Article 10.1021/ja993760m S0002-7863(99)03760-9. Web Release: April 15, 2000.
- [11] *Diaz R.R., Selby K., Waddington D.J.* // J. Chem. Soc., Perkin II, 1977, p. 360.
- [12] *Пароникян Д.Г., Оганесян Э.А., Варданян И.А., Налбандян А.Б.* // Химическая физика, 1982, №10, с. 1356.
- [13] *Osborn D.A., Waddington D.J.* // J. Chem. Soc., Perkin II, 1980, p. 925.
- [14] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм. ССР, 1975, 258 с.
- [15] *Манташян А.А., Григорян Г.Л., Саакян А.С., Налбандян А.Б.* // ДАН СССР, 1972, т. 204, №6, с. 1392.
- [16] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // ЖФХ, 1977, т. 51, №2, с.341.
- [17] *Манташян А.А., Хачатрян Л.А., Ниязян О.М.* // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №1, с. 49.
- [18] *Симонян Т.Р., Манташян А.А.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №10, с. 757.
- [19] *Аракелян Э.А., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Нефтехимия, 1987, т. 27, №6, с. 776.
- [20] *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №3-4, с. 320.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №3-4, 2009** Химический журнал Армении

УДК 541.124.7

**МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ПОЛНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ
С РЕГИСТРАЦИЕЙ ИЗЛУЧЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ**

Г. Н. САРГСЯН

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

Поступило 24 VI 2008

Разработана и апробирована экспериментальная установка для регистрации излучения реакционной смеси, возникающего в процессе газофазного окисления органических соединений. Зондирование реакционной смеси пропан (бытовой газ)-воздух (50-50%) проводится в поточном реакторе полного перемешивания при температуре 600 - 650K, при повышении давления от $P_{\text{начальное}} = 10 \div 40$ до $P_{\text{конечное}} = 100 \div 140$ Torr. Зарегистрировано излучение реакционной смеси в виде как одиночных, так и серии импульсов.

Рис. 4, библи. ссылок 7.

Изучение пульсационных явлений (изменения концентрации, давления, светоизлучения, температуры и т. д.), имеющих как периодический, так и аperiodический характер и проявляющихся в ходе цепных газофазных реакций окисления, является одним из наиболее актуальных и интересных направлений исследования в современной науке [1, 2].

Из литературы известно, что в процессе горения пропана при достижении начала ускорения реакции наблюдается серия пульсаций давления реакционной смеси до достижения стационарного конечного состояния [3]. В указанной работе при давлении 420 Torr и температуре 280°C были зарегистрированы три пульсации давления с периодом около 20 с. Исследование этих явлений важно как для обеспечения безопасности эксплуатации химических агрегатов, так и для выяснения механизма перераспределения энергии реакции в сложных цепных процессах. Особый интерес представляет вопрос о роли возбужденных частиц в установлении осцилляционных режимов в цепных реакциях окисления органических соединений. При этом стоит особо отметить свойство возбужденных частиц ускорять реакцию, а так-

же излучать часть своей внутренней энергии. Регистрация излучения возбужденных продуктов реакции позволяет безынерционным способом зондировать процесс.

Регистрация фотоизлучения реакционной смеси в инфракрасной области сильно затруднена фоновым излучением нагревателей реакционных сосудов, и для получения достоверной информации исследовательские установки необходимо конструировать с учетом этих обстоятельств.

Наиболее универсальными и удобными устройствами для исследования таких явлений, как известно, являются поточные реакторы полного перемешивания [1], в которых отсутствуют тепловые и концентрационные градиенты в реакционной среде. В случае цепных реакций с вырожденно-разветвленным механизмом этот способ осуществления реакции обеспечивает равномерное распределение концентрации промежуточных продуктов, ответственных за вырожденное разветвление цепей.

Известные в литературе методы регистрации и идентификации хемилюминесценции реакционных сред в основном имеют затруднения, связанные именно с идентификацией источника излучения в связи с наложением спектров разных источников излучения [3, 5, 6]. Эти методы в основном надежно идентифицируют 1-2 частицы.

Данная работа посвящена, в основном, выяснению связи между появлением неравновесных концентраций возбужденных частиц и пульсаций в активных химических системах, а также изучению процесса перераспределения энергии, выделяющейся в экзотермических реакциях. То есть появление в реакционных системах пульсаций светоизлучения частиц при низкотемпературном окислении является ли следствием интенсификации реакции или она обусловлена рождением в них большого количества возбужденных частиц.

Исследование процессов на данной установке проводилось в условиях осуществления реакции, когда отсутствует излучение реакционной среды в видимой области спектра.

Экспериментальная установка

Для регистрации излучения возбужденных частиц при низкотемпературном окислении в газовой фазе сконструирована установка, основной частью которой является поточный реактор полного перемешивания, помещенный в печь. Нагреватели печи непрерывно обдуваются потоком циркулирующего внутри печи воздуха, что понижает их температуру, не меняя выделяемую внутрь печи энергию. Так как ФЭУ регистрирует весь спектр излучения, идущего из области расположения реактора, то путем продувания нагревателей воздухом достигается снижение общей величины сигнала (за исключением сигнала, обусловленного реакционной смесью), что делает возможным регистрацию слабого сигнала из зоны реакции. Что касается малой величины ИК излучения из реактора, то она обусловлена поглощением ИК излучения реакционной смеси стенками реактора, и только резкое повышение интенсивности ИК излучения из реакционной зоны делает возможным его частичное прохождение через стенки реактора (т. е. импульс теплового излучения полностью не поглощается). В результате удается свести до минимума инфракрасный фон, создаваемый нагревателями печи, и появляется возможность регистрации излучения возбужденных частиц.

Принципиальные схемы реактора и установки приведены на рис. 1а и 1б, соответственно.

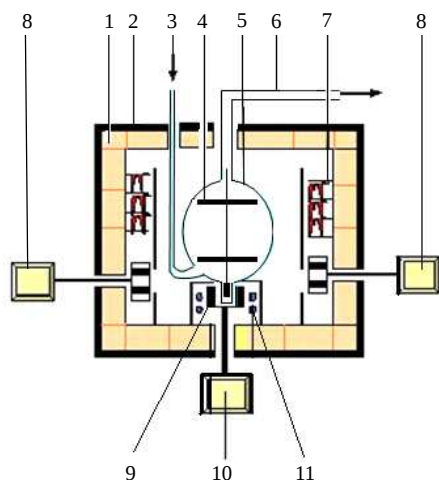


Рис. 1а. Схематическое представление печи с воздушным подогревом и реактором полного перемешивания в потоке: 1 – слой огнеупорного кирпича (10 см); 2 – слой асбеста (3 см); 3 – система подачи газов в реактор; 4 – пропеллер с двумя лепестками; 5 – стеклянный реактор; 6 – система выхода газов из реактора; 7 – подогреватели печи; 8 – электромоторы, обеспечивающие циркуляцию горячего воздуха внутри печи; 9 – система магнитов вращения пропеллера; 10 – электромотор, движущий магниты; 11 – система охлаждения второй секции печи.

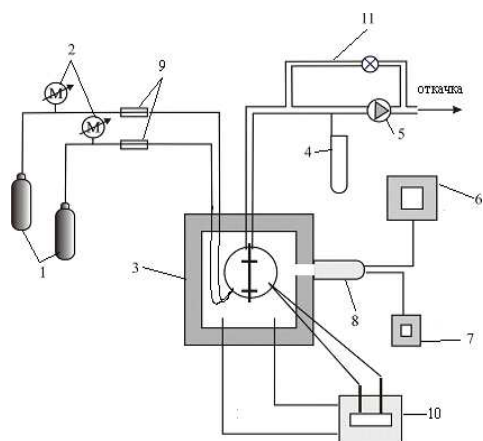


Рис. 1б. Схема установки с реактором полного перемешивания в потоке: 1 – баллоны с исходными газами; 2 – измерители давления в линиях напуска; 3 – печь с реактором; 4 – манометр, измеряющий давление в реакторе; 5 – дозирующий клапан; 6 – генератор высокого напряжения; 7 – "КСП-4" или вольтметра "В7-38"; 8 – фотоумножитель (ФЭУ); 9 – капилляры; 10 – высокоточный программируемый терморегулятор; 11 – байпасная линия откачки.

На массивном фундаменте из стального листа собрана кирпичная печь (3), внутренний объем которой разделён на две части: верхний отсек, в который помещён реактор, нагреватели печи и вентиляторы, обеспечивающие циркуляцию горячего воздуха; в нижний отсек помещен магнитный механизм, предназначенный для вращения пропеллера, находящегося внутри реактора. Нижний конец пропеллера, состоящий из одетого в кожух из нержавеющей стали специально подобранного магнита, опущен в нижнюю секцию через отверстие. В ней

циркулирует вода, которая в этом отсеке обеспечивает температуру ниже значения точки Кюри.

Реактор представляет собой стеклянный шар объемом 500 см^3 , внутри которого помещен пропеллер с двумя лепестками. При вращении верхний лепесток направляет газ против его потока, а нижний лепесток – в направлении его потока. Тем самым достигается полное перемешивание газа и его равномерное распределение в реакционной зоне. Скорость вращения пропеллера 1400 оборотов в минуту.

Газы поступают в реактор по двум отдельным линиям через капилляры, подобранным таким образом, чтобы можно было контролировать скорость массового потока. С помощью байпасной линии 11 реактор можно вакуумировать и тем самым резко менять давление и скорость потока через него. Дозирующий вентиль 5 позволяет менять как скорость потока через реактор, а значит время контакта, так и давление в реакторе.

Внутри кирпичной конструкции печи помещены мощные нагреватели, которые питаются от высокоточного терморегулятора «РИФ-101», позволяющего программированно повышать температуру в печи. Температура стенок реактора измеряется с помощью термопары «хромель-копель» и регистрируется с помощью вольтметра или самописца.

Регистрация свечения реакционной смеси производится с помощью фотоумножителя "ФЭУ 62" (диапазон регистрируемых длин волн $\lambda = 4000\text{-}12000\text{Å}$).

Сигнал с выхода фотоумножителя регистрируется самописцем марки "КСП-4".

При лабораторном испытании установки использовали реакционную смесь пропан + воздух при $T=600\div 650\text{K}$ и давлении $P = 10\div 150\text{ Torr}$.

В ходе опытов установлено, что перемешивание смеси приводит к понижению фона, создаваемого подогретым газом (воздух, смесь пропан-воздух), если поверхность стальной мешалки не пассивирована стеклянным слоем. Этот эффект можно приписать гетерогенной аккомодации энергии вследствие интенсивного столкновения газа с поверхностью мешалки.

При подаче воздуха в реактор с нагретым горючим (пропан) (при $P_{\text{пропан}} = 159\text{ Torr}$ $P_{\text{воздух}} = 0 \rightarrow 159\text{ Torr}$) наблюдается одиночный импульс свечения, представленный на рис. 2.

Однако, если сразу после появления пульсации закрыть подачу воздуха и опять напустить, то эффект может не повториться. Возможно, это связано с тем, что обработка поверхности реакционного сосуда продуктами реакции влияет на воспроизводимость результатов. В дальнейшем после покрытия поверхности мешалки стеклянным слоем этот эффект стал проявляться реже.



Рис. 2. Регистрация одиночного импульса интенсивности светового излучения. Состав смеси: пропан : воздух $\approx 1 : (0 \rightarrow 1)$; $P_{\text{макс}} \approx 318 \text{ Torr}$; $T = 650\text{K}$; $Q_{\text{макс}} \approx 640 \text{ см}^3 \cdot \text{Torr}/\text{с}$; $\tau \approx 248 \text{ с}$, где Q – поток через реактор, τ – время контакта.

На рис. 3 приведены четыре импульса свечения реакционной смеси, полученные после резкого изменения скорости потока газа через реактор, путем изменения скорости откачки реактора форвакуумным насосом.

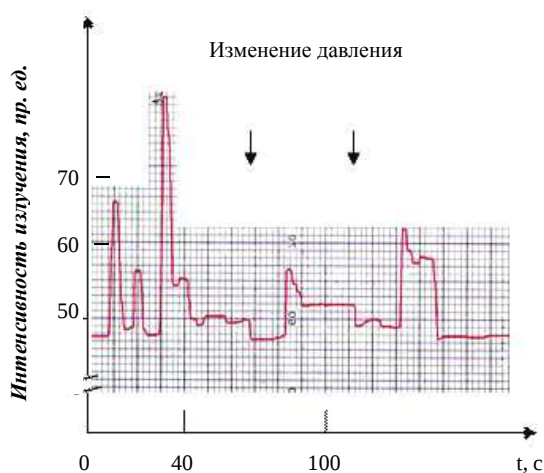


Рис. 3. Регистрация серии пульсаций светового излучения в реакционной смеси пропан-воздух. При повышении давления $P = 10 \rightarrow 100 \text{ Torr}$, состав смеси: $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 5 : 1 : 4$; $T = 600\text{K}$.

Эксперимент проводился следующим образом. После длительного времени ($> 10 \text{ мин}$) проведения реакции в реакторе при 100 Torr при откачке реактора через дозирующий вентиль 5 открывается байпасная линия, и давление в реакторе спускается со 100 до 10 Torr . Потом байпасная линия откачки закрывается и происходит постепенное повышение давления в реакторе до первоначального значения. Пульсации, регистрируемые самописцем, можно приписать излучению реакционной среды, т. к. влияние других возможных причин (внеш-

ние и внутренние источники излучения, нарушения в цепи питания регистрации или механические неполадки самописца) исключается.

С целью повышения воспроизводимости результатов экспериментов поверхность стальной мешалки была покрыта слоем стекла. Пассивация поверхности мешалки исключила понижение фона излучения нагретых газов в результате перемешивания. Возможно, это объясняется тем, что аккомодация колебательной энергии на стеклянных поверхностях примерно на порядок [4] меньше, чем на поверхности нержавеющей стали.

Для уменьшения инерционности регистрации сигнала установка была модифицирована – сигналы от ФЭУ стали регистрироваться визуально с помощью быстродействующего цифрового вольтметра "В7-38", что дало возможность регистрировать быстрые осцилляции с периодом ≤ 1 с и времени вспышки $0,1 \div 0,5$ с. Электрический сигнал от фотоумножителя измерялся на концах нагрузки $R = 5$ кВ, установленной на выходе ФЭУ. Напряжение питания фотоумножителя $U = 1200$ В. До изменения давления реакционная смесь пропан-воздух = 1 : 1 система примерно 30 мин находилась в условиях $P = 140$ Торр, $T = 513$ К.

Результаты приведены на рис. 4.

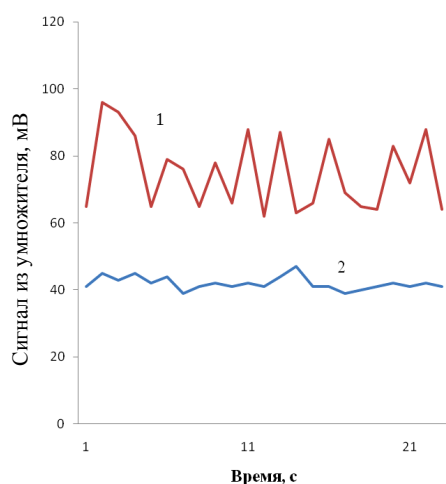


Рис. 4. Пульсации светоизлучения в смеси пропан-воздух; $T = 513$ К, при повышении давления реакционной смеси. Кр. 1 - $P_{\text{начал.}} = 20$ Торр $\rightarrow P_{\text{конеч.}} = 140$ Торр; CH_3 : воздух = 1 : 1. Кр. 2 – непрерывный напуск пропана в атмосферу горячего воздуха, $P_{\text{воздух}} = 70$ Торр, $P_{\text{пропан}} = 0 \rightarrow 70$ Торр

Из рис. 4 (кр. 2) видно, что реакция стабилизирует фон излучения, т. к. происходит саморазогрев газа, в результате напряжение нагревателей печи уменьшается и, как следствие, уменьшается их вклад в интенсивность излучения. А изменение давления приводит к периодическим пульсациям (кр. 1).

На основании этих результатов можно сделать заключение, что экспериментальная установка допускает регистрацию излучения (и его изменения во времени) реакционной смеси и может быть использована для исследования динамических режимов при низкотемпературном окислении углеводородов, а также выяснения роли возбужденных частиц как причин взрывного ускорения реакций в указанных системах.

Что касается вопроса об источниках излучения, то можно допустить три варианта: а) резкая интенсификация реакции, вследствие чего резкая интенсификация выделения тепла в реакционной зоне; б) появление в системе неравновесно большого количества метастабильных частиц $O_2(^1\Delta g)$, которые имеют излучение в ИК-области спектра [6, 7]; в) при повышении давления в системе может происходить интенсивная рекомбинация радикалов, приводящая к образованию возбужденного формальдегида, флуоресценция которого регистрируется фотоумножителем [5].

Идентификация источника излучения на уровне изучения спектра излучения связана с большими трудностями, т. к. известно, что для идентификации слабых световых сигналов необходима непрерывная регистрация примерно в течение 1 ч, а в данном случае сигнал фотонов слабый и процесс длится всего несколько секунд. Поэтому в данной работе исследуется явление пульсационной интенсификации реакции в целом.

ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԳԱԶԱՖԱԶ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿ՝ ԼՐԻՎ ԽԱՌՆՄԱՆ ՀՈՍՔԱՅԻՆ ՌԵԱԿՏՈՐՈՒՄ ՌԵԱԿՑԻՈՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԳՐԱՆՑՄԱՄԲ Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Նախագծվել և կառուցվել է փորձարարական սարքավորում՝ հիմնված լրիվ խառնման հոսքային ռեակտորում ընթացող շղթայական գազաֆազ ռեակցիոն միջավայրի արձակած ճառագայթների գրանցմամբ համակարգի զոնդավորման վրա: Ռեակցիոն միջավայրի ճառագայթումը գրանցվում է ֆոտոէլեկտրոնային բազմապատկչի “ՖԷԲ – 62” միջոցով սպեկտրի 4000–12000 Å տիրույթում: Ռեակտորում տաքացված պրոպանի առկայության պայմաններում ռեակտոր օդի լցման ընթացքում նկատվել է ռեակցիոն միջավայրի տատանողական ճառագայթում:

**A METHOD FOR INVESTIGATION OF GAS-PHASE CHAIN REACTIONS
IN THE CONTINUOUS-FLOW WELL STIRRED REACTOR
BY REGISTRATION OF LIGHT RADIATION OF THE REACTION MIXTURE**

G. N. SARGSYAN

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

Experimental installation for registration of radiation of the reaction mixture arising in the process of gas-phase oxidation is created. Sounding of a reaction mixture is carried out in a continuous-flow well stirred reactor at temperature 600-650K, in system propane-air (50-50%) at $P = 10-40 \text{ Torr}$ under increasing of pressure up to $P_{\text{mixture}} = 140 \text{ Torr}$ in the system. Both single and periodic pulsations intensity of light-emission of the reaction mixture have been recorded. As radiation source molecules of excited formaldehyde or molecules of singlet-excited oxygen.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Быков В.И.* Моделирование критических явлений в химической кинетике. М., Наука, 1988, 240 с.
- [2] *Манташян А.А.* //Арм. хим. ж., 1996, т. 49, №4, с. 107.
- [3] *Штерн В.Я.* Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1960, 481 с.
- [4] *Гершензон Ю.М., Никитин Е.Е., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я.* Химия плазмы. М., Атомиздат, 1978, вып. 5, с. 3.
- [5] *Lewis A., von Elbe G.* Combustion, Flames and Explosion of Gases, Academic Press Inc., New York and London, 1961, p. 263.
- [6] *Murrey J. McEwan and Leon F. Phillips.* Chemistry of the Atmosphere, Edward Arnold, 1975, p. 375.
- [7] *Зеленов В.В., Кукуй А.С., Додонов А.Ф., Тальрозе В.Л.* // Хим. физика, 1989, т. 8, №3, с. 383.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 620.193.47

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА НА ЕГО КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В 40% РАСТВОРЕ H_2SO_4

Յ. Ա. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ և Ա. Գ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

Ванадзорский государственный педагогический институт
Армения, 2021, Ванадзор, пр.Тигран Меци, 36
Факс: (0322) 41856 E- mail, info@vspi.am

Поступило 5 XI 2008

Проведены сравнительные исследования коррозионного поведения титановых образцов различного технологического происхождения: технически чистого титана ВТ-1 и гидридного титана, полученного методом дегидрирования $SVC TiH_2$ в 40% растворе H_2SO_4 . Показано, что коррозионные свойства этих образцов во многом зависят от способа их получения. Установлено, что в зависимости от особенностей и условий формирования кристаллических решеток этих образцов меняются концентрация и число некоторых находящихся на поверхности металла активных центров, ответственных за процесс растворения. Блокировка этих центров адсорбированными ионами ингибитора приводит к многократному уменьшению скорости растворения этих образцов в серной кислоте. На процесс растворения гидридного титана ингибитор действует более эффективно, что свидетельствует о различной адсорбционной способности титановых образцов, полученных различными технологическими способами.

Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 7.

Вследствие образования защитной оксидной пленки на поверхности титан обладает исключительно высокой коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах. Однако установлено, что сплавы титана с α -структурой (ВТ-1 и ВТ-5) являются менее стойкими, чем сплавы с $(\alpha + \beta)$ -структурой (ВТ-3 и ВТЗ-1). Более чистый йодидный титан устойчивее, чем технический (ВТ-1) [1]. Это означает, что коррозионный процесс начинается в наиболее слабых местах оксидной пленки, устойчивость которой во многом зависит от условий и особенностей ее формирования.

В лаборатории Технологии SVC процессов ИХФ им. А. Б. Налбандяна НАН РА металлический титан получают принципиально новым методом с использованием в качестве исходного материала гидрида титана (гидридный титан) [2]. Нами проведены сравнительные исследования коррозионного поведения образцов различного технологического происхожде-

ния: технически чистого титана ВТ-1 и гидридного титана (с одинаковой α -структурой) в 40% растворе серной кислоты.

Экспериментальная часть

Для исследований был взят лист из титана марки ВТ-1 размером 20(25(0,5 мм и имеющий химический состав (масс. %) : С – 0.10, O₂ – 0.01, N₂ – 0.04, H₂ – 0.15, Si – 0.15, Fe – 0.3 , Ti – остальное.

Гидридный титан (состава, масс.% : С – 0.02, O₂ – 0.03, N₂ – 0.0402, H₂ – 0.03, Si – 0.01, Fe – 0.004, Ti – остальное) имел форму диска диаметром 10 мм, толщиной 0,12 мм. Среднюю скорость коррозии определяли по объему выделившегося водорода при 5-8 часовом полном погружении образцов в исследуемый раствор серной кислоты при температуре от 293 до 373 К и рассчитывали по формуле(1) [3]:

$$K_{\text{объем. H}_2} = \frac{V_0}{S_0 \tau}, \quad (1)$$

где $K_{\text{объем. H}_2}$ – водородный показатель коррозии, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$; V_0 – объем выделившегося водорода, приведенный к нормальным условиям, см^3 ; S_0 – поверхность образца, см^2 ; τ – время коррозии, ч.

Перед измерением титановые образцы химически активировались. С этой целью образцы погружали в концентрированную соляную кислоту при 298К и выдерживали в ней до начала растворения. Посредством многократного погружения в кислоту и промывок водой достигалось состояние, при котором вследствие активации они начинали энергично растворяться в кислоте. Подготовленные таким образом образцы погружали в химические стаканы, заполненные 40% водным раствором “х.ч.” серной кислоты, и термостатировали.

Пересчет скорости коррозии от объемного показателя к весовому проводили по формуле (2) [3]:

$$K_{\text{вес}} = K_{\text{объем}} \frac{A}{n} 0.8917, \quad (2)$$

где $K_{\text{вес}}$ – отрицательный весовой показатель коррозии (средняя скорость коррозии), $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; $K_{\text{объем. H}_2}$ – водородный показатель коррозии, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$; A – относительная атомная масса металла (титана); n – валентность иона металла, переходящего в раствор.

Подробности методики описаны в [4].

Результаты и их обсуждение

Результаты коррозионных измерений приведены на рис. 1, из которого видно, что в 40% растворе серной кислоты при 293 К коррозионные потери гидридного титана во времени в 1,3-1,4 раза выше, чем для технически чистого титана ВТ-1, что, очевидно, свидетельствует об их различной реакционной способности.

С повышением температуры скорость растворения обоих образцов быстро возрастает (табл.1) и подчиняется экспоненциальному уравнению Аррениуса:

$$K_{\text{вес}} = A e^{-E_{\text{эф}}/RT}, \quad (3)$$

где $K_{\text{вес}}$ – средняя скорость коррозии, A – постоянная, $E_{\text{эф}}$ – эффективная энергия активации процесса, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура.

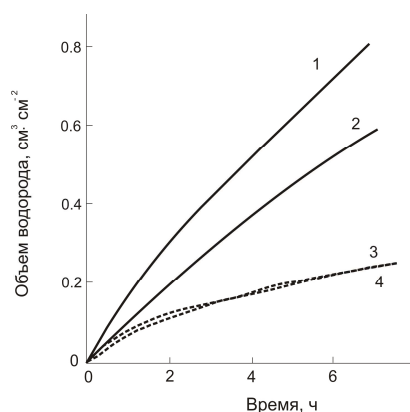


Рис. 1. Кинетические кривые коррозионного растворения титановых образцов различных технологических происхождений в 40 % H_2SO_4 : $T = 293\text{K}$, $V/S = 10 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$; 1 – гидридный титан; 2 – титан ВТ-1; 3 и 4 – соответственно титан ВТ-1 и гидридный титан в 40 % $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,06 \text{ моль} (\text{л}^{-1} \text{ KI})$

Коррозия титана в серной кислоте является гетерогенным электрохимическим процессом [1]. Эффективные значения энергии активации процесса коррозии титановых образцов в исследуемом растворе соответственно равны для гидридного титана – 63,2, а для титана ВТ-1 – 52,4 кДж · моль⁻¹ (табл. 1). Достаточно высокие значения величин энергии активации указывают на то, что лимитирующей ступенью в процессе коррозии этих образцов при повышенных температурах являются не диффузионные процессы в растворе, а непосредственно реакция химического или электрохимического взаимодействия металла со средой. При этом логарифм скорости растворения гидридного титана в указанном растворе с повышением температуры описывается уравнением:

$$\lg K_{\text{гид}} = 41,4 - \frac{13750}{T} \quad (4)$$

Логарифм же скорости растворения титана ВТ-1 описывается уравнением:

$$\lg K_{\text{ВТ-1}} = 34,2 - \frac{11389}{T} \quad (5)$$

Полученные данные, очевидно, указывают на то, что коррозионные свойства одного и того же металла во многом зависят также от способа их получения. При этом могут быть изменены как ориентация граней кристаллов металла, так и другие структурные факторы (включение, напряжение, дислокации и др.), определяющие кинетику и морфологию процесса растворения.

Таблица 1

**Влияние температуры на скорость коррозии титановых образцов в 40% растворе H_2SO_4 ,
 $\tau_{\text{исп.}} = 5 \text{ ч}$, $V/S = 10 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$**

Температура, К	$1000 \times 1/T$	Скорость коррозии, $10^{-3} \text{ К, кг. м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$		lgK	
		титан ВТ-1	гидр. титан	титан ВТ-1	гидр.титан
293	3.4129	2.02	3.12	0.30	0.49
313	3.1948	7.11	14.38	0.85	1.15
333	3.0030	21.87	66.37	1.33	1.82
353	2.8328	88.2	304.7	1.94	2.48
373	2.6809	192.4	765.6	2.28	2.88

Судя по тому, что при более высоком значении энергии активации гидридный титан растворяется намного интенсивнее, чем титан технической чистоты, по-видимому, можно сделать вывод, что в процессе растворения изучаемых образцов основную роль играет не столь энергетический, сколь стерический фактор. Это можно объяснить, если учесть, что предэкспоненциальный множитель «А» уравнения Аррениуса является функцией не только энтропии активации ($(S_{\text{ак}})$), но и числа некоторых активных центров (z), находящихся на поверхности металла и участвующих в процессах адсорбции–десорбции и окислительно-восстановительных реакциях, ответственных за процесс растворения металлов в растворах электролитов. Такими центрами могут быть различного рода выступы, выходы дислокаций и другие места поверхности, где атомы металла отличаются наименьшей степенью насыщенности свободных валентностей и соответственно легче взаимодействуют с раствором [5]. Что касается числа и концентрации этих центров, то они, по всей вероятности, зависят от способа получения. В соответствии с этим определенные по опытным данным значения логарифма константы «А» для гидридного титана (41.4) значительно выше, чем для титана ВТ-1 (34.2), что, по-видимому, связано с особенностями и условиями формирования их кристаллической решетки.

Введение в раствор небольших добавок KI приводит к многократному уменьшению скорости растворения титановых образцов в серной кислоте (рис. 2), а специфические формы кривых указывают на то, что уменьшение скорости коррозии титановых образцов в этой среде связано преимущественно с экранировкой (блокировкой) активной поверхности металла адсорбирующимися частицами добавки.

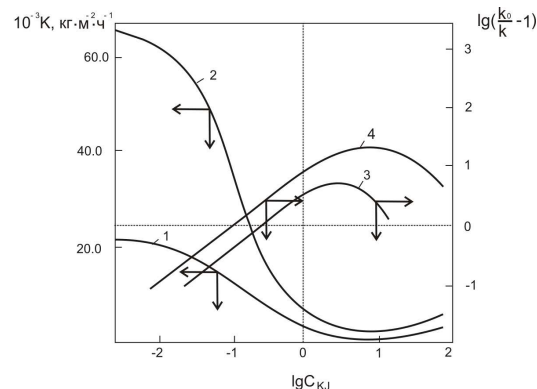


Рис. 2. Влияние концентрации KI на среднее значение скорости коррозии титановых образцов за 5 ч в 40% растворе серной кислоты: 1 – титан VT-1; 2 – гидридный титан; 3 и 4 – зависимость $\lg(K_0/K - 1) = f(\lg C_{KI})$ соответственно для титана VT-1 и гидридного титана; $T = 343K$, $V/S = 10 \text{ см}^3 \cdot \text{см}^{-2}$.

Такой вывод согласуется с выводом, сделанным в работе [6], согласно которому, в серной кислоте KI является эффективным ингибитором, действующим по адсорбционному механизму, а эта адсорбция подчиняется уравнению Ленгмюра, видоизмененному применительно к коррозии [7]:

$$\lg \left(\frac{K_0}{K} - 1 \right) = \lg c + \lg b, \quad (6)$$

где K_0 и K – скорости коррозии соответственно в отсутствие и в присутствии ингибитора; c – объемная концентрация ингибитора в растворе ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$); b – адсорбционная константа, $b = k_a / k_b$; k_a и k_b – константы адсорбции и десорбции.

Графически определены значения параметра (b) при различных концентрациях ингибитора и степень заполнения поверхности (θ) по формуле:

$$\theta = \frac{bc}{1 + bc} \quad (7)$$

Значения соответствующих величин для титановых образцов различного технологического происхождения при концентрации ингибитора $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ($0,06 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения некоторых величин, характеризующих процесс коррозии титановых образцов в 40% растворе серной кислоты в отсутствие и в присутствии ингибитора КІ в количестве 0,06 моль · л⁻¹ при 343 К.

Титановый образец	Константа изотермы адсорбции (v)	Степень заполнения поверхности металла (θ)	Скорость коррозии без ингибитора $10^{-3}K_0$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Скорость коррозии в присутствии ингибитора $10^{-3}K$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	Защитный эффект, $y = K_0 / K$
титан BT-1	3	0.75	21.8	3.2	6.6
гидр. титан	8	0.88	66.37	3.5	18.9

Из данных табл. 2 следует, что добавки КІ действуют на процесс растворения гидридного титана более эффективно, чем на растворение титана BT-1, что свидетельствует о различном адсорбционном сродстве этих образцов по отношению к КІ как ингибитору коррозии.

Таким образом, полученные данные показывают, что способ получения металлического титана оказывает существенное влияние на его коррозионные и адсорбционные свойства. Это можно объяснить существованием на поверхности металла отдельных активных центров, ответственных за процесс растворения. По-видимому, они же одновременно являются также центрами адсорбции ингибиторов, концентрация и число которых зависят от способа получения металла и условий формирования его кристаллической решетки.

Выражаем нашу искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории Технологии СВС процессов ИФХ им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения и зав. лабораторией, профессору С. К. Долуханян за любезное предоставление титановых образцов и ценные советы при обсуждении результатов работы.

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՏԻՏԱՆԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ԱԶՂԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ 40%-ՈՅ H₂SO₄-Ի ԼՈՒԾՈՒՅԹՈՒՄ ՆՐԱ ԿՈՌՈԶԻՈՆ ՎԱՐՔԱԳԾԻ ՎՐԱ

Է. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ա. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

40%-ոց H₂SO₄-ի լուծույթում կատարվել է տեխնոլոգիական տարբեր ծագում ունեցող տիտանի երկու փորձանմուշների՝ տեխնիկապես մաքուր BT-1 մակնիշի և ԲԻՍ եղանակով սինթեզված TiH₂ – ի դեհիդրման ճանապարհով ստացված տիտանի կոռոզիոն վարքագծերի համեմատական ուսումնասիրումը: Ցույց է տրված, որ նշված փորձանմուշների կոռոզիոն հատկությունները մեծապես կախված են նրանց ստացման եղանակից: Ենթադրվում է, որ կախված այդ փորձանմուշների բյուրեղական ցանցերի ձևավորման պայմաններից ու առանձնահատկություններից, փոխվում են այդ փորձանմուշների մակերեսի վրա գտնվող և լուծման պրոցեսի պատասխանատվությունը կրող առանձին ակտիվ կենտրոնների կոնցենտրացիան և թիվը: Հաստատված է, որ նշված կենտրոնների արգելափակումը KI-ի, որպես ադսորբցիոն բնույթի ինհիբիտորի իոններով բերում է ուսումնասիրվող փորձանմուշների լուծման արագության կտրուկ նվազմանը:

Սակայն այն ավելի արդյունավետ ազդում է հիդրիդային տիտանի լուծման պրոցեսի վրա, որը վկայում է այս փորձանմուշների տարբեր ադսորբցիոն ընդունակությունների մասին:

THE INFLUENCE OF THE METHOD FOR OBTAINING METALLIC TITANIUM ON ITS CORROSION BEHAVIOR IN 40% H₂SO₄ SOLUTION

E. A. KHACHATRYAN and A. H. GHAZARYAN

Vanadzor State Pedagogical Institute
6, Tigran Mets str., Vanadzor, 2021, Armenia
Fax: (0322) 41856 E – mail, info@vsp.am

The article presents information concerning comparative research of corrosion character titanic samples from various technological origins.

Corrosion property of these samples to a greater extent depends on the character of their formation. We came to a conclusion that depending on peculiarities and conditions of the crystalline trellis formation of these samples, the density and number of several active centres change (those being on the surface of the metal). We ascertain that the block system of those mentioned centres with inhibitor ions leads to skarp speed reduction of those samples dissolution in the sulphuric acid.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Томашов Н.Д., Альтовский Р.М.* Коррозия и защита титана. М., Машгиз, 1963, 165 с.
- [2] *Долуханян С.К., Шехтман В.Ш., Алексанян А.Г., Тер-Галстян О.П., Абросимова Г.Е., Сахаров М.К.* // Химическая физика, 2007, т. 26, №26, с.27.
- [3] *Жук Н.П.* Коррозия и защита металлов (расчеты). М., Машгиз, 1957, 330 с.
- [4] *Хачатрян Э.А., Томашов Н.Д.* // Защита металлов, 1978, №3, с. 326.
- [5] *Колотыркин Я.М.* // Защита металлов, 1983, т. 19, № 5, с.675.
- [6] *Цветнова Р.В., Дяткина С.Л., Шереметьева С.Н., Келн А.Р., Красильщиков А.И.* // ЖФХ, 1963, т. 37 , №5, с. 1037.
- [7] *Григорьев В.П., Гершанова И.М., Писаренко Т.И.* // Материалы 1-ой Республиканской конференции по ингибиторам кислотной коррозии. Киев, 1966, 28 с.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 536.46

**СТРУКТУРА ТЕПЛОВЫХ ВОЛН ДЛЯ ДВУХСТАДИЙНЫХ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ И ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ В ПОТОКЕ**

А. Р. ХАЧАТРЯН, А. О. ТОНОЯН и С. П. ДАВТЯН

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

Поступило 19 IV 2008

В приближении узких зон рассмотрена структура тепловых волн, возникающих в потоке реагентов, для двухстадийных последовательных и параллельных реакций в режиме горения. На основе численного решения уравнения теплопроводности для стационарной волны двухстадийной реакции в потоке конденсированных веществ получена картина распределения тепловых полей и взаимного расположения зон реакций. Исследованы возможности регулирования структуры волны и режимов горения. Показано, что взаимозависимость стадий протекающих реакций ограничивает возможные структурные изменения тепловой волны химического превращения.

Рис. 3, библиографических ссылок 27.

Химические экзотермические процессы, протекающие в потоке исходных веществ и продуктов реакций, при отсутствии теплопотерь в окружающую среду создают волну горения [1], а в случае полимеризации – тепловую волну фронтальной полимеризации [2-4].

Структура тепловых волн химического превращения и режимы горения существенно зависят от стадийности реакций и скорости подачи реагентов в реактор [5,6]. Влияние стадийности реакций на автоволновые процессы горения достаточно давно является предметом исследования [5-12].

Впервые двухстадийная реакция горения конденсированных веществ была изучена Я.Б.Зельдовичем [7]. В приближении узких зон реакций им рассмотрен случай, когда на первой стадии эндотермическая или слабо экзотермическая реакция приводит к газификации исходного вещества в приповерхностном неподвижном слое, а на второй стадии образованный газ реагирует с выделением тепла на некотором расстоянии от неподвижной поверхности.

В последующих теоретических моделях [13-16] отказались от условия эндотермичности (или слабой экзотермичности) первой стадии, однако продолжали полагать, что в зоне горения имеются разделенные в пространстве узкие зоны тепловыделения, соответствующие каждой стадии в отдельности. Эти предположения значительно облегчают решение задач. Однако они и ограничивают общность поставленных задач, т. к. не позволяют определять все тепловые режимы стадийного горения или условия смены режимов в зависимости от различных факторов.

Двухстадийное стационарное горение без предположения о наперед заданном разделении в пространстве зон тепловыделения, но во многом аналогичное [14], было исследовано в [17-19]. При этом в работах [17,18] были рассмотрены последовательные экзотермические, а в работе [19] – две независимые реакции в неподвижной среде. Были исследованы также неединственность [20-22] и устойчивость [22,23] тепловых автоволн стадийного горения. Наконец различные вопросы процессов стадийного горения были проанализированы и обобщены в монографии [24].

Несмотря на разнообразие подходов и многочисленность исследований [25, 26], до сих пор вне поля зрения остались автоволновые стадийные процессы, протекающие в потоке исходных веществ и продуктов реакций. Такие процессы имеют свои особенности и требуют отдельного рассмотрения.

В работе [27] впервые на примере двух независимых реакций исследована зависимость температурных и концентрационных профилей и положений обеих зон реакции от скорости потока, теплофизических и кинетических параметров процесса.

Приближение узких зон реакций Зельдовича-Франк-Каменецкого, широко используемое в задачах горения, позволяет разбить сложную структуру волны горения на последовательность зон реакций и прогревов. При этом начинает прослеживаться определенная очередность химических превращений в волне горения и задача сводится к рассмотрению более простых химических реакций. Теплообмен и взаимозависимость стадийных реакций в такой цепочке определяют температурные и концентрационные профили волны горения. А при горении в потоке конденсированных веществ возникают режимы управления, отрыва и взаимозахвата зон реакций, происходит инверсия зон и переключение режимов горения в зависимости от скорости подачи реагентов в реактор и т.д. [27].

Возможности регулирования структуры волны и различных режимов во многом зависят от характера химических реакций. Взаимозависимость реакций ограничивает возможные структурные изменения волны горения. Например, для последовательных реакций невозможна инверсия зон реакций, а для параллельных невозможен режим управления и характерен взаимозахват зон реакций в широком диапазоне температур горения [27].

Целью данной работы является в приближении узких зон реакций изучение структурных особенностей волн горения, возникающих в случае взаимозависимых реакций, а именно, двух последовательных и параллельных реакций.

Постановка задачи

Уравнение теплопроводности для стационарной волны двухстадийного горения в потоке конденсированных веществ имеет вид:

$$\chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - u \frac{\partial T}{\partial x} + g_1 \varphi_1(a, T) + g_2 \varphi_2(b, T) = 0 \quad (1)$$

Здесь χ – коэффициент температуропроводности; $g_1 = \frac{Q_1}{c}$, $g_2 = \frac{Q_2}{c}$, где Q_1 , Q_2 – тепловые эффекты первой и второй реакций; c – теплоемкость реакционной смеси; x – пространственная координата; u – скорость подачи реагентов; $\varphi_1(a, T)$ и $\varphi_2(b, T)$ – скорости первой и второй реакций при температуре T .

$$\varphi_1(a, T) = \Psi_1(a) \cdot k_1(T), \quad (2)$$

$$\varphi_2(b, T) = \Psi_2(b) \cdot k_2(T), \quad (3)$$

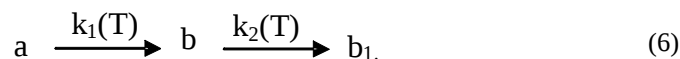
где $\Psi_1(a)$ и $\Psi_2(b)$ – концентрационные составляющие скоростей химических реакций; a и b – концентрации исходных компонентов; $k_1(T)$ и $k_2(T)$ – константы скоростей соответствующих реакций, имеющие характерную аррениусовую зависимость от температуры.

$$k_1(T) = k_{10} \cdot \exp(-E_1/RT), \quad (4)$$

$$k_2(T) = k_{20} \cdot \exp(-E_2/RT), \quad (5)$$

где k_{10} и k_{20} – предэкспоненты, E_1 и E_2 – энергии активации первой и второй химических реакций.

В случае последовательных реакций



Уравнение теплопроводности (1) необходимо дополнить системой кинетических уравнений:

$$u \frac{\partial a}{\partial x} + \varphi_1(a, T) = 0, \quad (7)$$

$$u \frac{\partial b}{\partial x} - \varphi_1(a, T) + \varphi_2(b, T) = 0, \quad (8)$$

где u – скорость подачи реагентов.

Необходимо отметить, что в уравнениях (7) и (8) исходная компонента второй реакции (6) является продуктом первой химической реакции, поэтому невозможна инверсия зон реакций.

В случае параллельных реакций имеем:



Соответственно,

$$u \frac{\partial a}{\partial x} + \varphi_1(a, T) + \varphi_2(a, T) = 0. \quad (10)$$

Здесь наоборот, исходная компонента второй реакции совпадает с исходной компонентой первой реакции, поэтому происходит конкуренция между двумя каналами превращения исходного вещества a . Скорости первой $\varphi_1(a, T)$ и второй $\varphi_2(b, T)$ реакций оказываются функциями одной и той же концентрации исходного компонента a . Ясно, что обе реакции будут иметь максимум скорости превращения на участке волны горения с наибольшей температурой T . Значит, обе реакции будут протекать в одной зоне. По сравнению со случаем независимых реакций [27], уравнения для исходной компоненты реакции a изменятся так, чтобы отразить факт участия компоненты a в двух одновременно протекающих реакциях.

Расположение зон реакций в волне горения

Систему уравнений (1), (7), (8) необходимо решать на полуоси $x > 0$ при граничных условиях:

$$\begin{aligned}
 x = 0: \quad T &= T_0, \quad a = 1, \quad b = 0; \\
 x = \infty: \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0, \quad a = b = 0
 \end{aligned}
 \quad (11)$$

Систему уравнений (1), (10) необходимо решать на полуплоскости $x > 0$ при граничных условиях:

$$\begin{aligned}
 x = 0: \quad T &= T_0, \quad a = 1; \\
 x = \infty: \quad \frac{\partial T}{\partial x} &= 0, \quad a = 0, \quad a_1 = (1 - \alpha), \quad b_1 = \alpha,
 \end{aligned}
 \quad (12)$$

где α – доля исходной компоненты a , прореагировавшей по каналу второй реакции превращения.

$$\alpha = \frac{\int \varphi_2(a, T) dx}{\int \varphi_1(a, T) dx + \int \varphi_2(a, T) dx}. \quad (13)$$

В случае последовательных реакций, по аналогии с [27], решение уравнений (1), (7), (8) при граничных условиях (11) можно записать в виде:

$$T(r) = T_0 + g_2 \theta_2 [\exp(r) - 1], \quad 0 < r < r_1 \quad (14)$$

$$T(r)=T_{b_1}-g_2\theta_2+(g_2\theta_2-g_1\theta_1)\cdot\exp(r-r_1), \quad r_1<r<r_2 \quad (15)$$

$$T(r)=T_b-g_2\theta_2, \quad r_2<r<\infty \quad (16)$$

где r – безразмерная координата, $r=ux/k$.

При этом зоны реакций будут сосредоточены в точках r_1 и r_2 , а при слиянии зон – в точке r_c .

$$r_1 = \ln \left\{ \left[1 + \frac{g_2\theta_2}{g_1} - \theta_{b1} \right] / \left[\frac{g_2\theta_2}{g_1} \right] \right\}, \quad (17)$$

$$r_2 = r_1 - \ln \left(\theta_2 - \frac{g_1\theta_{b1}}{g_2} \right), \quad (18)$$

$$r_c = -\ln \theta_{bc}, \quad (19)$$

где $\theta_2=(T_b-T_2)/g_2$; $\theta_{b1}=(T_{b1}-T_1)/g_1$; $\theta_{bc}=(T_b-T_c)/(g_1+g_2)$, (20)

$$T_b=T_0+g_1+g_2; T_{b1}=T_0+g_1. \quad (21)$$

В случае параллельных реакций решение уравнений (1), (10) при условии (12) можно записать в виде:

$$T(r)=T_0+[g_1+\theta(g_2-g_1)\cdot\theta_{bcc}\cdot\exp(r)-1]; \quad 0<r<r_{cc} \quad (22)$$

$$T(r)=T_{bc}-[g_1+\theta(g_2-g_1)]\cdot\theta_{bcc}; \quad r_{cc}<r<\infty \quad (23)$$

Здесь зона реакции сосредоточена в точке r_{cc} .

$$r_{cc}=-\ln\theta_{bcc}, \quad (24)$$

$$\text{где} \quad \theta_{bcc} = (T_{bc}-T_c)/[g_1+\theta(g_2-g_1)]; T_{bc}=T_0+[g_1+\theta(g_2-g_1)]; \quad (25)$$

Условия стабилизации волны горения в потоке

Температуры T_1 , T_2 и T_c в зонах реакций r_1 , r_2 и r_c определяются условием стабилизации волны горения в потоке. В случае последовательных реакций, по аналогии с [27], условия стабилизации можно привести к виду:

$$u^2 = \frac{2k}{(g_1+g_2)^2-2g_1(T_2-T_1)} \left(g_1 \int_{T_1}^{T_c} \varphi_1(T) dT + g_2 \int_{T_2}^{T_c} \varphi_2(T) dT \right), \quad (26)$$

$$u^2 = u_2^2 \equiv \frac{2k}{g_2} \cdot \int_{T_2}^{T_c} \varphi_2(T) dT. \quad (27)$$

При $T_1=T_2$ зоны реакций совпадают, $r_1=r_2=r_c$, и вместо выражений (26), (27) условие стабилизации принимает вид:

$$u^2 = u_c^2 \equiv \frac{2k}{(g_1 + g_2)^2} \left(g_1 \int_{T_c}^{T_f} k_1(T) dT + g_2 \int_{T_c}^{T_f} k_2(T) dT \right). \quad (28)$$

Аналогично в случае параллельных реакций получим для условия стабилизации волны горения в потоке:

$$u^2 = u_{cc}^2 \equiv \frac{2k}{[g_1 + \alpha \cdot (g_1 + g_2)]^2} \left(g_1 \int_{T_c}^{T_f} \phi_1(T) dT + g_2 \int_{T_c}^{T_f} \phi_2(T) dT \right). \quad (29)$$

Переходя в (13) к интегрированию по T и учитывая, что зоны реакций бесконечно узкие, что $\Psi_1(a)$ может отличаться от $\Psi_2(a)$, и что скорости реакций имеют наибольшие значения при T_c , для коэффициента α и условия стабилизации волны горения (29) в зоне реакции T_{cc} , получим:

$$\alpha = \frac{\psi_1 \int_{T_c}^{T_f} k_1(T) dT}{\left[\psi_1 \int_{T_c}^{T_f} k_1(T) dT + \psi_2 \int_{T_c}^{T_f} k_2(T) dT \right]}, \quad (30)$$

$$u^2 = u_{cc}^2 \equiv \frac{2k \left[\psi_1 \int_{T_c}^{T_f} k_1(T) dT + \psi_2 \int_{T_c}^{T_f} k_2(T) dT \right]^2}{\left[g_1 \psi_1 \int_{T_c}^{T_f} k_1(T) dT + g_2 \psi_2 \int_{T_c}^{T_f} k_2(T) dT \right]}. \quad (31)$$

Особенности режимов двухстадийного горения в потоке

Последовательные реакции. Выражения (14)-(16) в приближении узких зон реакций определяют распределения температуры и взаимное расположение зон реакций в реакторе при двухстадийном горении в потоке. Качественная картина такого распределения представлена на рис. 1.

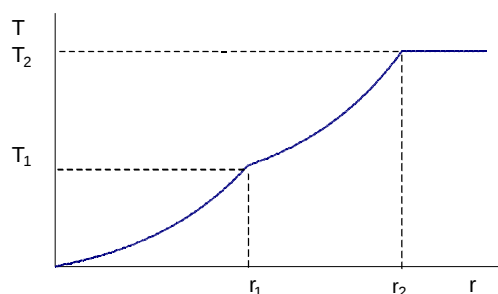


Рис. 1. Структура двухстадийной волны горения.

Расстояния между зонами реакций, $r_2 - r_1$, и температуры в зонах реакций, T_1 и T_2 зависят от скорости подачи исходных реагентов. При этом выражения (26)-(27) и (31) определяют T_1 , T_2 как температуру в зонах реакций, так и тепловые режимы горения.

На рис. 2 представлена зависимость температур в зонах реакций T_1 и T_2 от скорости подачи реагентов u . При расчетах использовались широко применяемые в теории горения безразмерные величины температуры и скорости подачи реагентов [1]. Параметры подобраны так, чтобы при высокой скорости потока имело место нормальное расположение зон реакций, т. е. чтобы зона реакций с более высокой энергией активации E_2 была расположена дальше от поверхности подачи реагентов $r=0$, чем зона реакции с более низкой энергией активации E_1 : $E_2 > E_1$ и $r_2 > r_1$.

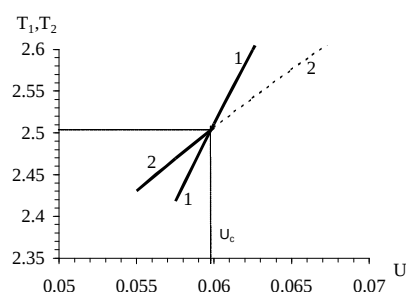


Рис. 2. Зависимости температур в зонах реакций T_1 и T_2 от скорости подачи реагентов.

Как уже было отмечено выше, стабилизация зон реакций в реакторе определяется скоростью подачи исходных реагентов. Понижение скорости подачи реагентов способствует смещению фронта горения в сторону подачи реагентов $r=0$. Однако из-за смещения фронта возрастают потери тепла через эту плоскость. Соответственно ослабевает тепловое поле в

реакторе и понижается температура в зоне второй реакции. Это в свою очередь способствует понижению скорости второй реакции и выступает в качестве механизма, стабилизирующего новое расположение волны горения в реакторе. Аналогично понижается температура и замедляется скорость первой реакции. Однако замедление скорости реакции смещает зону первой реакции в сторону волны горения в область более высоких температур. Тем самым частично компенсируется замедление и стабилизируется скорость в первой зоне реакции. Таким образом механизм стабилизации зон реакций в потоке создает эффективное “притяжение” между зонами реакций, что приводит к сближению зон реакций при понижении скорости подачи реагентов.

Наличие эффективного притяжения становится более очевидным и существенным в режиме взаимозахвата, когда зоны реакций сливаются в одну зону, и это происходит в широком диапазоне значений скоростей подачи реагентов $u_{сп}$. Казалось бы, при дальнейшем понижении скорости подачи $u < u_{сп}$ должна произойти инверсия зон реакций, и зона с более высокой энергией активации E_2 должна сместиться ближе к поверхности подачи реагентов $r=0$, чем зона реакции с более низкой энергией активации E_1 . Однако из рис. 2 видно, что этого не происходит в широком диапазоне скоростей подачи реагентов. Причиной этому является механизм стабилизации зон реакций в потоке. Например, из рис. 2 видно, что если при $u < u_c$ произошла бы инверсия зон реакций, то скорость реакций во второй зоне определялась бы кривой 2 и резко возрасла бы. В результате зоны начались бы смещаться навстречу друг другу и слились бы в единую волну горения.

В случае независимых реакций в диапазоне низких скоростей [27] действует механизм возврата $u_{ci} < u < u_c$, в результате чего происходит инверсия зон реакций. В случае последовательных реакций такая инверсия привела бы к смещению зоны второй в область, где отсутствуют реагенты для этой реакции. Поэтому при последовательных реакциях режим взаимозахвата зон реакций сохраняется во всем диапазоне скоростей подачи реагентов $u < u_c$.

На участке $u < u_c$ горение протекает в режиме самозахвата зон реакций со скоростью u_c . На участке $u < u_{уп}$ в первой зоне протекает в режиме управления потоком тепла из зоны второй реакции. На участке $u_{уп} < u < u_{ад}$ горение во второй зоне уже протекает адиабатически, в режиме отрыва зон реакций. Наконец, при $u > u_{ад}$ в обеих зонах реакции протекают адиабатически в режиме отрыва.

Конкурирующие реакции. В случае параллельных (конкурирующих) реакций горение протекает в режиме взаимозахвата. Удаленность зоны реакции от поверхности подачи реагентов, r_{cc} , температура в зоне реакции T_{cc} и доля исходного компонента, прореагировавшая по каналу первой и второй реакций, соответственно $1-\alpha$ и α , зависят от скорости подачи реагентов в реактор, u .

На рис. 3 представлены зависимости температур в зонах реакций от скорости подачи, полученные численным интегрированием уравнений (24), (30) и (31).

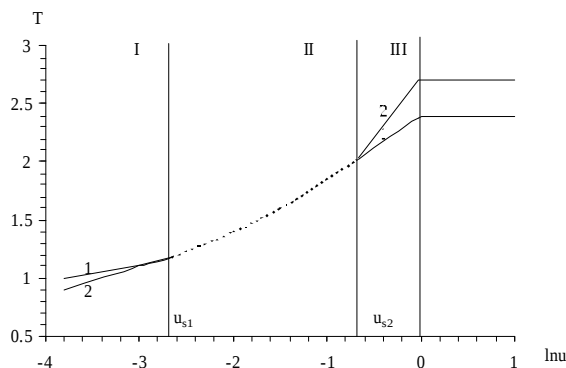


Рис. 3. Режимы стадийного горения в потоке.

На участке $u_{s1} < u < u_{s2}$ зависимости неоднозначны и имеют характерный для неустойчивостей S-образный вид. При низкой скорости подачи реагентов, $u < u_{s1}$, согласно выражению (31), в зоне реакции устанавливается невысокая температура и соответственно преобладает первый канал реакции $\alpha \ll 1$. Наоборот, при высокой скорости подачи реагентов, $u > u_{s2}$ в зоне реакции устанавливается высокая температура и преобладает второй канал реакции $\alpha \approx 1$. Наконец в области неустойчивости $u_{s1} < u < u_{s2}$, баланс между каналами реакций, доля исходной компоненты а, про-реагировавшей по каналу второй реакции превращения (α), температура в зоне реакций (T), температура слияния зон (T_c) и пространственное расположение фронта реакции в реакторе зависят от начальных условий. Например, если при зажигании реагентов скорость подачи была высокой, $u > u_{s2}$, то при понижении скорости подачи, $u_{s1} < u < u_{s2}$, будет преобладать второй канал реакции. Если же скорость подачи понизить ниже u_{s1} и затем ее поднять до $u_{s1} < u < u_{s2}$, то начнет преобладать первый канал реакции. Если в области неустойчивости преобладает первый канал реакции и, например, из-за неоднородности реагентов происходит случайный скачок температуры в зоне реакции, то возможно смещение зоны реакции в реакторе и переключение на второй канал реакции.

Однако в обоих случаях существует значительная доля неосновного канала реагирования, так что $\alpha > 0$ и $1 - \alpha > 0$ как при самых высоких, так и при самых низких скоростях подачи реагентов. Известно, что в случае, когда параллельные реакции протекают в неподвижной среде, наблюдается неоднозначность решений [1]. Например, температура в зоне реакции и баланс между каналами реакций зависят от способа зажигания реагирующей смеси [1]. Неоднозначность решений снимается при реагировании в потоке. Здесь стабилизирующую роль выполняет теплоотвод через плоскость подачи реагентов. Так как скорость подачи реагентов регулирует степень теплоотвода, то α , T , T_c , баланс между каналами реакций и пространственное расположение зоны реакции в реакторе однозначно определяются скоростью подачи реагентов. Из рис.3 видно, что, варьируя скоростью подачи реагентов, можно в широких пределах варьировать долевое отношение конкурирующих каналов реакций.

Работа выполнена в рамках программы BRAU 01-50. Авторы выражают благодарность CRDF, NFSAT, Министерству образования и науки РА и ГИУА.

**ՀՈՍՔՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ ԵՐԿՓՈՒԼ ՀԱՁՈՐԴԱԿԱՆ ԵՎ ՋՈՒԳԱՀԵՌ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ
ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԱԼԻՔՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ**

Հ. Ռ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Ն. ՏՈՆՈՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ռեակցիայի նեղ տիրույթների մոտեցմամբ հետազոտված է այրման պայմաններում երկփուլ հաջորդական և զուգահեռ ռեակցիաների ռեազենտների հոսքում առաջացած ջերմային ալիքների կառուցվածքը: Կոնդենսված նյութերի հոսքում երկփուլ ռեակցիայի ստացիոնար ալիքի համար ջերմահաղորդականության հավասարման թվային լուծման հիման վրա ստացվել է ռեակցիաների ջերմային դաշտերի բաշխման և փոխադարձ դասավորության պատկերը: Հետազոտված են ալիքի կառուցվածքի և այրման պայմանների կարգավորման հնարավորությունները: Ցույց է տրված, որ ընթացող ռեակցիաների փուլերի փոխկապվածությունը սահմանափակում է քիմիական փոխարկման ջերմային ալիքի հնարավոր կառուցվածքային փոփոխությունները:

**THE STRUCTURE OF THERMAL WAVES OF CONSECUTIVE
AND CONCURRENT REACTIONS IN THE FLOW**

H. R. KHACHATRYAN, A. O. TONoyAN and S. P. DAVTYAN

State Engineering University of Armenia
105 Teryan str., Yerevan, 0009, Armenia
e – mail: davtyans@seua.am

The structure of thermal waves occurring in reagents flow in cases of both consecutive and concurrent reactions in combustion processes was considered in approach of narrow zones.

The distribution of temperature and positional relationship of reaction zones was obtained on the basis of numerical solving of thermal conductivity equation for stationary waves of two stage reaction in the condensed substances flow.

The possibilities of regulation of wave structure and combustion regimes were studied. It was shown that the reaction interdependency limits the possible structure changes of combustion waves.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1986.
- [2] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл. А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // Физика горения и взрыва, 1988, №1, с.27.
- [3] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл. А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // Физика горения и взрыва, 1989, №6, с.77.
- [4] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл. А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* Фронтальные режимы протекания экзотермических реакций при радиально-симметричной подаче реагентов // Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1989.
- [5] *Похил П.Ф.* // Физика взрыва. М., Изд. АН СССР, 1953, №2.
- [6] *Похил П.Ф., Белов М.М.* // Физика взрыва. М., Изд. АН СССР, 1956, 15.
- [7] *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ, 1942, №2, с.498.
- [8] *Андреев К.К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., Наука, 1966.
- [9] *Бахман Н.Н., Беляев А.Ф.* Горение гетерогенных конденсированных веществ. М., Наука, 1967 г.
- [10] *Гейдон А.Г., Больфград Х.Ф.* Пламя, его структура, излучение и температура. М., Металлургиздат, 1967.
- [11] *Похил П.Ф., Нефедорова И.О., Марголин А.Д.* // ДАН СССР, 1962, т.145, с.860.
- [12] *Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И.* // Физика горения и взрыва, 1968, т.4, N4, с.591.
- [13] *Rice O.K., Ginell R.* // J.Phys.Coll.Chem., 1950, v.54, p. 929.
- [14] *Parr R.G., Growford B.L.* // J.Phys.Coll.Chem., 1950, v.54, p. 936.
- [15] *Гекклер И.В.* // В сб. "Жидкие и твердые ракетные топлива". М., ИЛ, 1959, с.331.
- [16] *Иалюков В.Н.* // ДАН СССР, 1961, т.136, с.136.
- [17] *Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И., Мартемянова И.М.* // Физика горения и взрыва, 1973, т.9, №2, с.168.
- [18] *Мержанов А.Г., Руманов Э.Н., Хайкин Б.И.* // Журнал прикладной математики и технической физики, 1972, №6, с.99.
- [19] *Шкадинский К.Г., Лебедева М.И.* // Физика горения и взрыва, 1975, с.530.
- [20] *Хайкин Б.И., Худяев С.И.* О неединственности стационарного распространения зоны горения при протекании конкурирующих реакций // Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1978
- [21] *Хайкин Б.И., Худяев С.И.* // ДАН СССР, 1979, т.245, №1, с.155.
- [22] *Хайкин Б.И., Худяев С.И., Жукова Л.И.* // В сб. "Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных смесей", Черногловка, 1980, с.28.
- [23] *Алдушин А.П., Каспарян С.Г.* Устойчивость стационарных волн горения с параллельными реакциями. // Препринт ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1980.
- [24] *Мержанов А.Г., Хайкин Б.И.* Теория волн горения в гомогенных средах. АН СССР, ИСМАН, Черногловка, 1992.
- [25] *Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А.* // ЖФХ, 1938, т.1, №12, с.100.
- [26] *Вольперт В.А.* // Физика горения и взрыва, 1987, №3, с.81.
- [27] *Давтян Д.С., Кечиянц А.М., Давтян С.П.* // Химическая физика, 2001, т.20, №5, с.17.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 541.126 + 542.143

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА И
ЦИКЛОГЕКСАНА В ОБЛАСТИ ХОЛОДНЫХ ПЛАМЁН

П. С. ГУКАСЯН

Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: petros@ichph.sci.am
Поступило 15 VI 2009

Изучены реакции окисления пропана и циклогексана в области холодных пламён (ХП) в зависимости от удельной поверхности (S/V) реакционного сосуда в цилиндрических реакторах с различными диаметрами (d) при различных давлениях и составах реакционной смеси. Установлено, что скорость окисления циклогексана по сравнению со скоростью пропана более чувствительна к изменению таких параметров реакционного сосуда, как диаметр и его удельная поверхность. Показано, что смесь продуктов неполного окисления циклогексана очень реакционноспособна и ее дальнейшее окисление в условиях избытка кислорода сопровождается детонацией и взрывом.

Рис.4, библи. ссылок 10.

Пропан является наиболее легким компонентом промышленного сжиженного газа, который широко используется в качестве как автомобильного топлива, так и химического сырья в нефтехимической промышленности [1]. Хотя низкотемпературное окисление пропана хорошо изучено с точки зрения феноменологии [2] и на уровне реакций свободных радикалов [3], тем не менее, интерес к окислению этого углеводорода находится в поле зрения исследователей, работающих над созданием основ новых химических и химико-технологических процессов [4]. Весьма важны знания о зависимости параметров реакции от размеров камеры сгорания [4]. Что касается циклогексана, отметим, что, будучи одним из представителей алифатических циклических соединений, он является составной частью дизельного топлива [5]. Низкотемпературное окисление этого углеводорода изучено сравнительно мало [5-7]. Отсутствуют также сравнительные характеристики окисления циклических и линейных алифатических углеводородов.

Исходя из вышесказанного в данной работе поставлена задача изучить феноменологические характеристики окисления циклогексана и пропана в реакторах с различными удельными поверхностями ($S/V = 0,6-1,5 \text{ см}^2$) при различных температурах, давлениях и составах реагирующей смеси.

Полученная информация позволит установить отличия и общность процессов окисления циклических углеводородов и углеводородов линейного строения.

Методика экспериментов

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в стеклянных цилиндрических реакторах ($d=3-7,5 \text{ см}$, $l=16 \text{ см}$) в интервале температур 540-600 К. Удельная поверхность реакционного сосуда менялась в пределах 1.5-0.6 см^2 . Реактор обогревался электропечью. Точность поддержания температуры составляла 0.5 К. За реакцией следили по саморазогреву (ΔT) и расходу углеводорода. Согласно данным работы [8], кинетическая кривая саморазогрева симбатна изменению скорости реакции. Саморазогревы, возникающие в результате ХП-вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной хромель-алюмелевой термопары ($d = 0.15 \text{ мм}$). Один спай термопары закреплялся на внешней стенке реактора, а другой устанавливался в центре реактора. Спаи термопары заранее пассивировались [9]. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, и таким образом велась автоматическая запись саморазогрева в реакторе. Смесь пропана с кислородом собиралась в стеклянные колбы и во время опытов под нужным давлением подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. В случае реакции окисления циклогексана реакционная смесь готовилась непосредственно в предварительно нагретом вакуумированном реакторе. Сначала из специальной емкости подавались пары циклогексана, затем быстро (одним импульсом) подавался кислород из стеклянных баллонов, что и обеспечивало взрывобезопасность проведения опытов. За давлением следили с помощью металлических деформационных манометров. Анализ исходных углеводородов осуществлялся хроматографическим методом [3,7]. В опытах использовался циклогексан марки "Sygma Aldrich" чистотой 99+%, кислород – 99% и пропан – 99,8%.

Результаты и их обсуждение

С целью получения воспроизводимых результатов, прежде всего, реактор промывался 10% раствором плавиковой кислоты с последующей сушкой. После этого в реакторе многократно проводился процесс окисления пропана в высокотемпературной области до получения воспроизводимых экспериментальных результатов.

На рис. 1 приведены экспериментально полученные данные по зависимости максимальных саморазогревов, достигаемых в реакциях окисления пропана (кр.1) и циклогексана (кр.2), от диаметра реакционного сосуда. Реакция окисления пропана изучена в условиях $P_{\text{C}_3\text{H}_8} = P_{\text{O}_2} = 150 \text{ Торр}$ при $T = 600 \text{ К}$, а реакция окисления циклогексана – при $P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = P_{\text{O}_2} = 22 \text{ Торр}$, $T = 564 \text{ К}$. Эти условия выбраны таким образом, чтобы ХП-вспышки были выражены

наиболее ярко. Опыты показали, что при $S/V \geq 1,5 \text{ см}^{-1}$, т.е. при $d \leq 3 \text{ см}$, интенсивность ХП-вспышек сильно уменьшается. При дальнейшем увеличении S/V ХП-вспышки перестают возникать. С уменьшением значения S/V число и интенсивность ХП-вспышек увеличиваются. Из сравнения экспериментальных данных по окислению пропана и циклогексана, приведенных на рис. 1, можно заключить, что величина саморазогрева (ΔT) процесса окисления циклогексана сильнее зависит от удельной поверхности реактора по сравнению с пропаном.

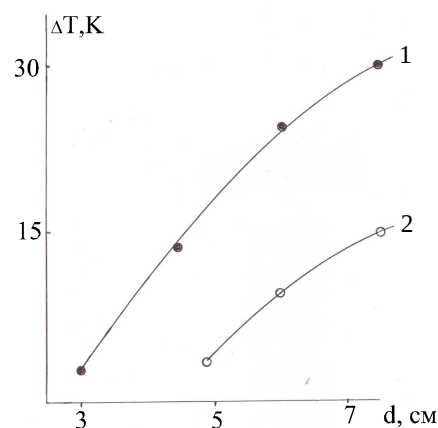


Рис. 1. Зависимость саморазогревов (ΔT) от диаметра реактора при окислении пропана и циклогексана. Кр. 1. - $P_{C_3H_8} = P_{O_2} = 150 \text{ Torr}$, $T_p = 603 \text{ K}$. Кр. 2 - $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 22 \text{ Torr}$, $T_p = 538 \text{ K}$.

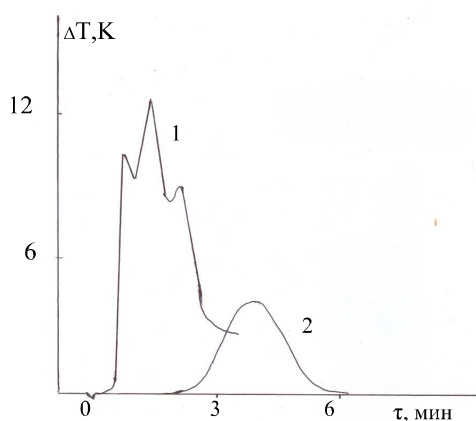


Рис. 2. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени τ при окислении циклогексана. $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 22 \text{ Torr}$, $T_p = 538 \text{ K}$. $S/V = 0.63 \text{ см}^{-1}$ (кр. 1). $S/V = 0.95 \text{ см}^{-1}$ (кр. 2).

На рис. 2 представлена кинетика саморазогрева для реакции окисления циклогексана в условиях $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 22 \text{ Torr}$, $T = 538 \text{ K}$ при двух значениях S/V . Кривая 1 соответствует значению $S/V = 0.63 \text{ см}^{-1}$, а кривая 2 – значению $S/V = 0.95 \text{ см}^{-1}$. Видно, что в зависимости от удельной поверхности реактора меняются не только максимальные значения саморазогревов и время процесса, но и структура разогревов процесса. При этом меняются также значения расхода горючего. При $S/V = 0.63 \text{ см}^{-1}$ (кр. 1) процесс характеризуется тремя температурными скачками, т. е. ХП-вспышками. Более интенсивным оказывается центральный скачок температуры. Во втором случае, когда $S/V = 0.95 \text{ см}^{-1}$, резкие температурные скачки полностью исчезают, наблюдается лишь плавное повышение и симметричное ему уменьшение температуры. Время прохождения этого процесса составляет $\sim 200 \text{ с}$, в то время как одна ХП-вспышка длится 2-10 с. Очень интересным может оказаться сравнение условий окисления циклогексана и пропана, при которых получаются одинаковые по кратности и примерно по интенсивности кинетические кривые саморазогревов. Данные этих опытов представлены на рис. 3. Из приведенных данных видно, что исходные условия проведения реакции окисления пропана

следующие: $P_{C_3H_8} = P_{O_2} = 150 \text{ Torr}$ при $T = 600 \text{ K}$, а для циклогексана – $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 25 \text{ Torr}$, $T = 564 \text{ K}$ и $S/V = 0.95 \text{ см}^3$. Из рис. 3 видно, что в обоих случаях процесс характеризуется двумя интенсивными ХП-вспышками. Максимальные саморазогревы примерно одинаковы для обоих случаев и равны $\sim 30 \text{ K}$. Однако начальные условия эксперимента сильно отличаются. Общее давление в случае пропана в 6 раз превышает давление при окислении циклогексана, а начальная температура соответственно выше на 36 K . Это свидетельствует о том, что окисление циклогексана в области ХП начинается при более низких давлениях и температурах, чем в случае пропана. Из сравнения кр. 1 и 2 можно заключить, что времена ХП-вспышек для циклогексана в 2-3 раза меньше, чем для ХП пропана.

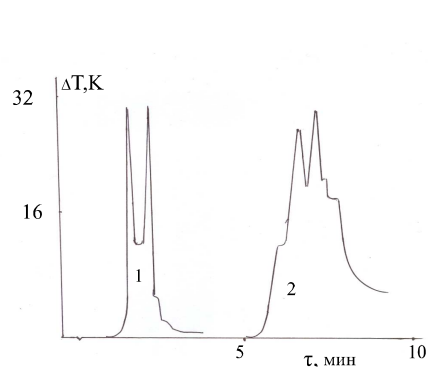


Рис. 3. Зависимость саморазогревов (ΔT) от природы углеводорода при $S/V = 0.95 \text{ см}^3$. $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 22 \text{ Torr}$, $T_p = 538 \text{ K}$. (кр. 1). $P_{C_3H_8} = P_{O_2} = 150 \text{ Torr}$, $T_p = 538 \text{ K}$. (кр. 2).

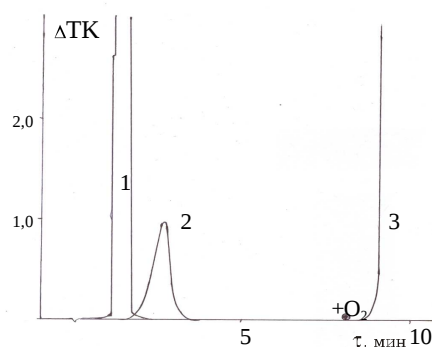
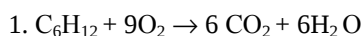


Рис. 4. Зависимость саморазогревов (ΔT) окисления C_6H_{12} во времени τ при условии $T_p = 543 \text{ K}$, $S/V = 0.63 \text{ см}^3$. Кр. 1 - $P_{C_6H_{12}} = 25 \text{ Torr}$, $P_{O_2} = 225 \text{ Torr}$. Кр. 2 - $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 25 \text{ Torr}$. Кр. 3 - $P_{C_6H_{12}} = 25 \text{ Torr}$, $P_{O_2} = 25 \text{ Torr} + 200 \text{ Torr}$.

Очень интересными оказались результаты экспериментов по изучению динамики саморазогрева в реакции окисления циклогексана в зависимости от концентрации кислорода при постоянных $S/V = 0.85 \text{ см}^3$, $T = 543 \text{ K}$ и парциальном давлении циклогексана, равном 25 Torr . Данные представлены на рис. 4. Кр. 1 описывает ход процесса, когда давление кислорода соответствует стехиометрическому, превышающему давление циклогексана в 9 раз, согласно представленному ниже уравнению 1.

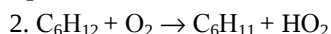


В рассматриваемом случае наблюдается двухстадийное воспламенение.

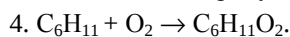
Во втором случае, когда сначала в реактор подается смесь $P_{C_6H_{12}} = P_{O_2} = 25 \text{ Torr}$, ход процесса описывается кривой 2. В этом случае процесс заканчивается примерно за 4 мин, т.е. наблюдается медленная реакция. Однако, когда к продуктам реакции неполного окисления циклогексана добавляется кислород (200 Torr), то спустя 35 с смесь взрывается (рис. 4 кр. 3), т.е. при неполном окислении циклогексана получается активная реакционная смесь.

Согласно данным работ [7, 9], основными продуктами реакции неполного окисления циклогексана являются метан, метиловый спирт, насыщенные альдегиды, ненасыщенные моно- и биальдегиды, ненасыщенные углеводороды и др. Смесь этих продуктов может образовываться в результате разрыва кольца циклогексана.

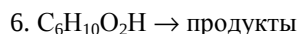
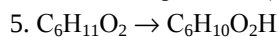
Согласно работе [10], после образования циклогексильных радикалов



или происходит бета-разрыв кольца с последующим образованием линейных ненасыщенных радикалов и продуктов крекинга (реакция 3), или циклогексильные радикалы превращаются по реакции (4) в соответствующие циклогексилпероксидные радикалы:



Кроме этого, при низкотемпературном окислении энергетически выгодными считаются также реакции 5 и 6 (изомеризация с дальнейшим распадом)



с образованием продуктов окисления. Распад радикала $C_6H_{10}O_2H$, по данным работы [10], может протекать при низкотемпературном окислении циклогексана, что и приводит к образованию продуктов реакции, содержащих меньшее число атомов углерода, чем молекула циклогексана.

В заключение следует отметить, что скорость окисления циклогексана в области холодных пламен сильнее зависит от удельной поверхности реакционного сосуда, чем скорость реакции окисления пропана. Смесь продуктов неполного окисления циклогексана очень активна, и ее дальнейшее окисление можно успешно использовать для инициирования процессов детонации и взрыва, а также для приготовления суррогатных топлив.

**ՊՐՈՊԱՆԻ ԵՎ ՑԻԿԼՈՆԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՑԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ
ԲՆՈՒԹԱԳՐԵՐԸ**

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ

Հետազոտվել են պրոպանի և ցիկլոհեքսանի օքսիդացման ռեակցիաները սառը բոցերի տիրույթում կախված ռեակտորի տրամագծից, տեսակարար մակերևույթից, խառնուրդի բաղադրությունից, ճնշումից և ջերմաստիճանից: Հաստատվել է, որ ցիկլոհեքսանի օքսիդացման ռեակցիան ավելի զգայուն է ռեակտորի պատերի նկատմամբ: Ցույց է տրվել, որ ցիկլոհեքսանի ոչ լրիվ օքսիդացման արգասիքների խառնուրդը խիստ ռեակցիոնունակ է: Նրա հետագա օքսիդացումը թթվածնի հավելումների դեպքում ուղեկցվում է պայթյունով, շրջանցելով ռեակցիայի բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթը:

**THE COMPARATIVE PECULIARITIES OF PROPANE AND CYCLOHEXANE COOL
FLAME OXIDATION**

P. S. GUKASYAN

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

Peculiarities of propane and cyclohexane cool flame oxidation depending on the dependency of diameter of the reactor has been studied to establish the relationship between oxidation dependency of characteristics of these hydrocarbons. It is shown that the dependence of induction periods, reaction rates and temperature flashes on the diameter of the reactor in the case of cyclohexane is more notable than for propane. The consumption of cyclohexane in cool flame flash is more (15-20%) than for propane (5-7%).

It is established that the characteristic times these flashes accordingly for propane are (5-10)sec., and for cyclohexane are (2-3)sec, accordingly.

It is also shown that the intermediates of incomplete full oxidation of cyclohexane are very reactive. Under stoichiometric oxygen conditions the mixture explodes.

The active intermediates low temperature oxidation of cyclohexane can take place through several reactions including unimolecular decomposition and beta-scission break of the cyclic ring of cyclohexyl and hydroperoxy-cyclohexyl radicals.

1. $\gamma\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O} \rightarrow \text{H-C}_6\text{H}_{11} \rightarrow \text{beta-scission break the cyclic ring}$
2. $\text{C}_6\text{H}_{11} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$
3. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{beta-scission break the cyclic ring}$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Owen K., Golley T.* Automotive Fuels Reference Book, Warendale, PA 1995, 530 p.
- [2] *Штерн В. Я.* Окисление углеводов в газовой фазе. М., Изд. АН СССР, 1961, 495 с.
- [3] *Мантashian А. А., Лукасян П. С.* // Химическая физика, 1977, v. 16, №3, с. 92.
- [4] *Northop Grumman* // Diesel Fuel Oils, 2003, Report NGMS-232 PPS, January, 2004.
- [5] *Golegher S. M., Curran H. J., Metcalfe W. K.* // Combustion and Flame, 2008, v.153, №1/2, p. 316.
- [6] *Westbrook C. K.* Proceedings of the Combustion Institute, 2000, v. 28, p. 1563.
- [7] *Мантashian А. А. Шагинян Ш. Э.* // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, № 4, с. 843.
- [8] *Веденеев В.И., Романович Л. Б., Басевич В. Я.* // Известия АН СССР, сер. хим., 1997, №12, с 2120.
- [9] *Лукасян П. С.* Автореф.дисс. "Особенности газофазного окисления углеводов, а также каталитического гидрирования различных соединений в двухсекционном реакторе" доктора хим.наук, Ереван, ИХФ АН РА, 2000, 43с.
- [10] *Silke E. J., Pitz W. J., Westbrook C. K.* // J. Phys. Chem. A, 2006, November 14, p.1.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК. 541. 127 + 547.313.2 + 547. 211

СОВМЕСТНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА И ЭТИЛЕНА

Н. М. ПОГОСЯН и М. Дж. ПОГОСЯН

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

Поступило 4 V 2009

Совместное окисление этилена и метана в двухсекционном струевом реакторе показало заметное влияние метана на состав образующихся продуктов, в частности, возможность значительного повышения выхода пропилена и оксида этилена.

Рис. 3, библиографических ссылок 20.

Широкое применение природного газа в быту и промышленности стало отличительным признаком современной цивилизации. Природный газ, являющийся доступным и сравнительно дешевым сырьем, по-видимому, должен стать одним из основных источников получения химического сырья. В связи с этим поиск путей эффективного превращения метана в химические продукты на протяжении десятилетий является предметом систематических научных исследований во всем мире. Успехи на этом пути могут быть достигнуты на основе понимания детального механизма и кинетических особенностей сложного радикального процесса окисления углеводородов, протекание которого определяется множеством конкурирующих элементарных реакций с участием различных свободных радикалов и атомов. Понимание механизма позволяет осознанно разрабатывать пути воздействия на процесс с целью его оптимальной реализации.

Проблема использования природного газа является, прежде всего, проблемой использования метана, поскольку он является его основным компонентом. Можно выделить два главных направления использования метана: прямую конверсию в продукты и многостадийное превращение, в основном через предварительное полу-

чение синтез-газа [1]. Из синтез-газа в присутствии катализатора синтезируют метанол [2], уксусную кислоту и уксусный альдегид [3], высшие углеводороды [4] и ряд других целевых органических соединений. Такой ступенчатый каталитический процесс неизбежно связан с потерями на каждой стадии, вследствие чего он становится малорентабельным. В связи с этим в последние годы большие усилия направлены на поиск путей прямого превращения метана, в частности, в высшие углеводороды:



Для $n=2$ в газовой фазе эта реакция может протекать лишь при температурах выше 1620 К [5]. Однако на платиновом катализаторе она протекает при 520 К с образованием C_2H_6 с селективностью 20-30% [6].

Другое направление прямого превращения метана – соконденсация метана с олефинами:

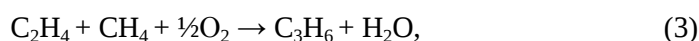


Подобная реакция на примере метан-этиленовой смеси с использованием суперкислотных катализаторов описана в работе [7]. В продуктах реакции соконденсации обнаружена смесь насыщенных углеводородов C_2 - C_5 .

В аналогичном каталитическом процессе для этой же метан-этиленовой смеси в работе [8] в продуктах реакции были обнаружены углеводороды C_2 - C_5 , основным среди которых являлся этан. В сравнительно малых количествах наблюдались также пропилен и бутен.

Основным недостатком подобных процессов является, во-первых, снижение со временем активности катализатора, что, в свою очередь, приводит к снижению контролируемости процесса, а во-вторых, преобладание в продуктах реакции предельных углеводородов. Более актуальна разработка методов некаталитического окислительного превращения насыщенных углеводородов в олефины.

Ранее уже проводились эксперименты по получению пропилена, а также совместному получению этилена и пропилена из пропана в окислительном режиме [9,10]. Недавно нами было обнаружено влияние добавок метана на окисление пропана, в том числе повышение доли пропилена в продуктах реакции [11]. При более детальном анализе температурной зависимости образования продуктов (CH_4 , C_2H_4 и C_3H_6) было сделано предположение о том, что возможно протекание брутто-реакции



впоследствии подтвержденной специальными опытами. Было также показано положительное действие метана на образование пропилена и в этилен-кислородной смеси, поэтому в данной работе ставилась цель более тщательно исследовать сопряженное некаталитическое окислительное превращение метан-этиленовой смеси с точки зрения селективного превращения метана и этилена в целевые продукты, в част-

ности, пропилен и оксид этилена. Этот процесс интересен тем, что в нем использование доступного сырья – метана, позволяет получать олефин с большим числом углеродных атомов, чем в исходном олефине.

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в струевых условиях в двухсекционном кварцевом реакторе, описанном в [11]. Схема установки представлена на рис. 1. Длина и диаметр первой и второй секций реактора составляли: $l_1=17$, $l_2=17$, $d_1=d_2=4.5$ см, соответственно. Секции реактора соединены друг с другом узкой перемычкой ($l_p=1.5$ см, $d_p=0.8$ см) с целью изолирования процессов, протекающих в первой и второй секциях. Реактор снабжен боковым и торцевым вводами для термпар, заранее пассивированных борной кислотой. Через них отбирались также пробы для анализа молекулярных продуктов реакции. Герметичность реактора при этом не нарушалась. Газовая смесь подавалась в реактор из баллонов последовательно через масляные реометры и смесители. В первой секции осуществлялась подготовка газовой смеси к реакции, которая протекала во второй секции. Обе секции нагревались отдельно. Опыты проводились со смесями объемного состава: $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$ и $\text{N}_2:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$ при временах контакта во второй секции 6 с. Во всех экспериментах поддерживалось давление $P=650\div 660$ Torr. Температура первой секции реактора поддерживалась постоянной и равной 520 К, а во второй варьировалась в интервале 750÷ 1000 К. До помещения в печь реактор промывался смесью бихромата калия с серной кислотой, после чего многократно промывался дистиллированной водой и высушивался.

□

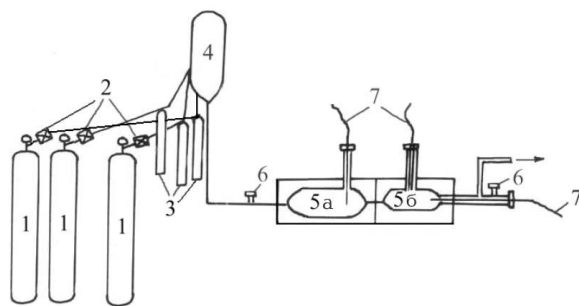


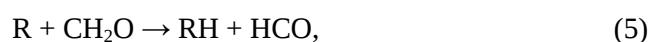
Рис. 1. Схема установки: 1 – баллоны с исходными газами; 2 – металлические вентили тонкой регулировки; 3 – масляные реометры; 4 – смеситель; 5а – первая секция реактора; 5б – вторая секция реактора; 6 – входы для отбора газов на анализ; 7 – термопары.

Количественный анализ исходных реагентов и продуктов реакции проводили хроматографически. Разделение метанола, ацетальдегида, диоксида углерода, оксида этилена осуществляли на колонке, заполненной полисорбом-I ($l=5$ м, $d=3$ мм,

$Q=30 \text{ см}^3/\text{мин}$). Разделение метана, водорода, кислорода и монооксида углерода проводили на колонке с молекулярными ситами 5А ($l=3 \text{ м}$, $d=3 \text{ мм}$, $Q=30 \text{ см}^3/\text{мин}$), а разделение пропилена, этилена и этана – на колонке с силикагелем ($l=3 \text{ м}$, $d=3 \text{ мм}$, $Q=30 \text{ см}^3/\text{мин}$). Температура всех колонок составляла 371 К. В качестве детектора использовался катарометр.

Результаты и их обсуждение

С целью выяснения действия метана на процесс окисления этилена в ряде экспериментов в реакционной смеси метан был заменен азотом, т.е. смесь $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$ была заменена смесью состава $\text{N}_2:\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2=4:2:1$. Данные, полученные в опытах без добавок и с добавками метана, приведены на рис. 2 и 3. Видно, что качественный состав продуктов в обоих случаях одинаков, но количественный состав существенно отличается. Отметим, что концентрации метилового и этилового спиртов, CO_2 и формальдегида незначительны, поэтому на рисунках они не приводятся. В продуктах реакции окисления этилена с добавкой азота (рис. 2) преобладает монооксид углерода, а концентрации остальных продуктов, таких, как метан, пропилен, этан и уксусный альдегид, значительно меньше. Конверсия кислорода растет с повышением температуры и при 800 К достигает практически 100%. Концентрация этилена меняется не так сильно. Повышение температуры выше 800 К не оказывает заметного влияния на конверсию этилена, а также на концентрации пропилена, этана и монооксида углерода. Это, скорее всего, обусловлено низкой скоростью конверсии этих соединений в отсутствие кислорода. Однако концентрация метана при высоких температурах растет медленно, вероятно, благодаря пиролизу каких-то соединений, а концентрации ацетальдегида и оксида этилена снижаются из-за их сравнительно высокой реакционной способности. Наблюдаемый в экспериментах большой выход монооксида углерода можно объяснить реакциями свободных радикалов (R), таких, как CH_3O , CH_3O_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ и т.д., с формальдегидом и ацетальдегидом, приводящими к его образованию по реакциям [12]:



С повышением температуры скорости реакций (6) и (7) значительно повышаются, о чем свидетельствует сильное возрастание концентрации CO. Радикал CH_3 , участвуя в реакции образования метана, по всей вероятности, участвует также и в других реакциях, приводящих, в частности, к образованию C_2H_6 и т.д. Однако введе-

ние метана в реакционную смесь влияет на характер процесса окисления и образование продуктов реакции. При сравнении данных рис. 2 и 3 видно, что конверсия реагентов при температурах вблизи 800 К в первом случае значительно выше, чем во втором. Это особенно наглядно видно на кривых температурной зависимости конверсии этилена и кислорода. Из этого можно сделать вывод, что замена азота метаном в реакционной этилен-кислородной смеси приводит к торможению процесса окисления.

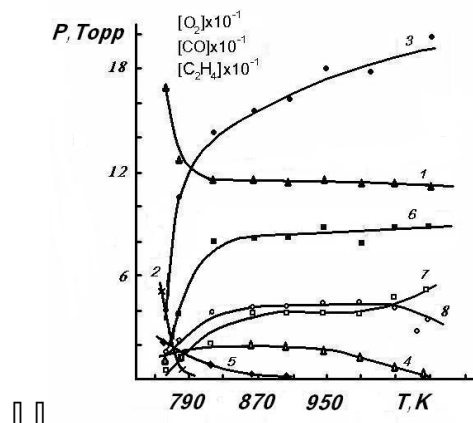


Рис. 2. Температурная зависимость концентраций промежуточных и конечных продуктов реакции окисления газовой смеси состава: $N_2:C_2H_4:O_2 = 4:2:1$. 1 – C_2H_4 ; 2 – O_2 ; 3 – CH_4 ; 4 – CH_3CHO ; 5 – C_2H_4O ; 6 – CO ; 7 – C_2H_6 ; 8 – C_3H_6 .

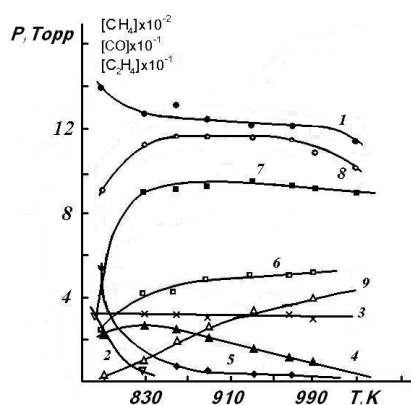


Рис. 3. Температурная зависимость концентраций промежуточных и конечных продуктов реакции окисления метан-этиленовой смеси состава: $CH_4:C_2H_4:O_2 = 4:2:1$. 1 – C_2H_4 ; 2 – O_2 ; 3 – CH_4 ; 4 – CH_3CHO ; 5 – C_2H_4O ; 6 – CO ; 7 – C_2H_6 ; 8 – C_3H_6 ; 9 – H_2 .

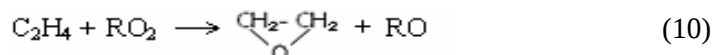
Метан оказывает влияние также на состав продуктов реакции окисления этилена. При сравнении данных рис. 2 и 3 видно также, что при наличии метана концентрации всех продуктов реакции, кроме CO , существенно выше. Выход CO в случае присутствия в реакционной смеси азота (рис. 2) приблизительно в 1,5 раза выше, чем при добавлении метана (рис. 3). Подобное явление наблюдали и в работе [11], где при замене азота метаном в исходной пропан-кислородной смеси выход монооксида углерода снижался в два раза. Из этих данных следует также, что если ставится цель получить высокий выход оксида этилена, то процесс необходимо проводить при более низких температурах, а если требуется синтезировать пропилен, то процесс следует осуществлять при более высоких температурах. Таким образом, подбирая оптимальные условия, можно с высокой селективностью получать целевой продукт. Роль метана состоит в том, что он является источником метильных радикалов:



где R – CH₃O, C₂H₅O, OH, H и т.д. В результате дополнительного образования метильных радикалов в присутствии метана увеличивается выход большинства продуктов реакции. Как показано в работе [13], при низких температурах вследствие обратимой реакции



в реакционной зоне преобладают метилпероксидные радикалы, которые, вступая во взаимодействие с этиленом, обеспечивают его эпексидирование [14]

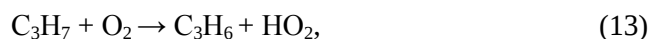


или приводят к образованию других кислородсодержащих продуктов. По мере повышения температуры равновесие в реакции (9) сдвигается влево, концентрация радикалов CH₃O₂ снижается, а радикалов CH₃ возрастает, вследствие чего выход кислородсодержащих продуктов реакции уменьшается, а выход таких продуктов, как этан, пропилен и водород, растет.

Образование этана в основном происходит в результате рекомбинации радикалов CH₃:



Образование пропилена, согласно работам [15,16], объясняется, скорее всего, присоединением метильного радикала к этилену с образованием пропильного радикала, из которого затем образуется пропилен. Указанные реакции можно представить следующими реакциями:



Более подробно эти реакции рассмотрены в работах [17,18].

Таким образом, роль метана при окислении метан-этиленовых смесей сводится, главным образом, к генерации свободных радикалов CH₃, дальнейшие реакции которых приводят к образованию радикалов C₃H₇ и соответственно к образованию пропилена, т. е. получению олефина с более высокой молекулярной массой, чем исходный углеводород [19,20]. С этой точки зрения данный процесс является перспективным по сравнению с традиционными способами, такими, как дегидрирование и крекинг предельных углеводородов, в которых получают олефины с равным или меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде.

В остальном механизм реакции при дополнительной генерации метильных и пропильных радикалов в присутствии метана, по-видимому, не меняется, о чем сви-

детельствует одинаковый набор продуктов окисления этилена в присутствии и в отсутствие метана. Таким образом, изменение выхода продуктов реакции в зависимости от условий проведения процесса и от присутствия метана (и образующихся из него метильных радикалов) может быть объяснено повышением вероятности отдельных стадий суммарного процесса, ведущих к образованию целевых продуктов, в частности, пропилена или оксида этилена.

Полученные в данной работе результаты приводят к следующим основным выводам: а) введение метана в этилен-кислородную смесь приводит к уменьшению конверсии этилена; б) метан способствует образованию пропилена в продуктах реакции окисления этилена; в) в присутствии метана выход всех продуктов реакции, кроме CO, растет, а выход последнего, наоборот, уменьшается в 1,5 раза по сравнению с процессом, в котором метан замещен азотом.

ՄԵԹԱՆԻ ԵՎ ԷԹԻԼԵՆԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ԳԱԶԱՖԱԶ ՕԶՄԻՂԱՅՈՒՄԸ

Ն.Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ և Մ.Զ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

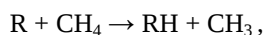
Մեթանի և էթիլենի համատեղ օքսիդացումը շիթային երկսեկցիոն ռեակտորում ցույց է տվել մեթանի զգալի ադդեցությունը արգասիքների առաջացման բաղադրության, մասնավորապես, էթիլեն օքսիդի և պրոպիլենի ելքերի զգալի բարձրացման հնարավորության վրա:

COMBINED GAS-PHASE OXIDATION OF METHANE AND ETHYLENE

N. M. POGHOSYAN and M. Dj. POGHOSYAN

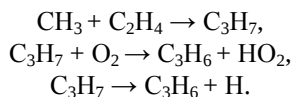
A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P.Sevak str., 0014, Yerevan, Armenia
e – mail: m – poghosyan@mail.ru

It is established that depending on the reaction conditions combined oxidation of methane and ethylene may result in ethylene and propylene oxides with high selectivity with respect to the process, where in the initial reaction mixture methane is replaced by the same quantity of nitrogen. Here methane acts as a source of methyl radicals



where R denotes CH_3O ; C_2H_5O ; OH; H and so on.

The formed additional methyl radicals increase the yield of all reaction products except CO. At low temperatures methyl radicals react with oxygen resulting in methylperoxide radicals, which in turn, reacting with ethylene provide its epoxidation and formation of other oxygen-containing products. At high temperatures as a result of addition reaction between methyl radicals and ethylene, propyl radicals are formed that, in turn yield propylene. The mentioned reactions may be presented by the following scheme:



Alongside with positive influence on the yield of reaction products, methane exerts negative influence upon the conversion, that is it decreases the rate of ethylene and oxygen conversion, simultaneously decreasing significantly the yield of CO.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. М., Химия, 1987, 267с.
- [2] Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М., Химия, 1984, 240 с.
- [3] Заявка ФРГ 2814365; 2814427; 2825495(1979)
- [4] Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. М., Наука, 1978, 223с.
- [5] Scurrall M.S. // Appl. Catal., 1987, v. 32, №1/2, p. 1.
- [6] Belgued, Pareja P., Amariglio A., Amariglio H. // Nature, 1989, v. 352, №6338, p.789.
- [7] Olah G.A. Schlosberg R.H. // J. Amer. Chem. Soc., 1986, v. 90, №10, p. 2726.
- [8] Baba T., Komatsu N., Takahashi T., Sugisawa H., Ono Y. // Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, v.125, p. 269.
- [9] Манташян А.А., Погосян М.Дж. // Авт.свид.№1348329, 1987.
- [10] Погосян М.Дж., Алхазян К.Г., Манташян А.А. // Авт.свид. №1768570, 1992.
- [11] Погосян М.Дж. // Хим.ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 12.
- [12] Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1958, Т. 119, с. 520.
- [13] Khachatryan L.A., Niazyan O.M., Mantashyan A.A., Vedeneev V.I., Teitelboim M.A. // Jour. chem. kin., 1982, V. 14, p.1231.
- [14] Arsentiev S.D. Mantashyan A.A. // React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 13 №2, p. 125.
- [15] Погосян М.Дж. // Сб. тезисов симпозиума "Химическая наука Армении на пороге XXI века" Ереван, 2000 г., с. 186.
- [16] Poghosyan M. International Conference "Nonisothermal Phenomena and Processes", 2006, November 27-December 1, Yerevan, Armenia, p. 91.
- [17] Davis S.G., Law C.K. Wang. H. // Combustion and Flame, 1999, v.119, №4, p.375.
- [18] Li S.C., Williams F.A. // Combustion and Flame, 1999, v. 118, №3, p. 398.
- [19] Погосян Н.М., Погосян М.Дж. // Сб. тезисов докладов "Актуальные проблемы химической науки Армении", июль 17-18 2008 г., Ереван, с. 69.
- [20] Погосян Н.М., Погосян М.Дж. // Труды международной конференции "Современные проблемы химической физики" 21-24 октября 2008 г., Ереван, с. 62.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 541.183

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СОРБЦИИ БЕЛКОВ НА
ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАГЕЛЯХ

Г. Г. БАЛАЯН, Л. Э. ТКАЧЕНКО и С. Г. ГРИГОРЯН

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: grigstepan@yahoo.com

Поступило 15 VI 2009

Исследованы некоторые закономерности сорбции бычьего сывороточного альбумина (БСА) на силикагеле, модифицированном шитыми полимерами акриламида и акриловой кислоты. Выявлено время установления адсорбционного равновесия, получены изотермы адсорбции БСА на поверхности силикагелей при различных значениях pH среды.

Рис. 3, библиограф. ссылок 8.

Вопросы, связанные с сорбцией белков на различных типах высокодисперсных кремнеземов, представляют значительный теоретический и практический интерес в связи с широким использованием кремнеземных сорбентов в различных вариантах биохроматографии и биотехнологии, а также при получении новых лекарственных препаратов [1].

Информация, содержащаяся в литературе по сорбции белков на поверхности дисперсных кремнеземов, достаточно противоречивая, что связано с различными условиями приготовления образцов и различиями в структуре применяемых кремнеземных сорбентов. Предполагается, что силанольные группы поверхности кремнеземов участвуют в связывании белков с поверхностью силикагеля, и, в зависимости от pH среды, такое связывание может протекать как по ионному механизму с переносом протона, так и за счет образования водородных связей [2]. Показано также, что сорбция белков на поверхности кремнеземов (как гидрофобной, так и гидрофильной) может быть необратимой (хемосорбция) в зависимости от условий проведения процесса [3,4]. Проблемы, связанные с десорбцией, объясняются высокой энергией активации процесса из-за многоточечного связывания глобулы молекулы белка с

поверхностью силикагеля, в то время как для десорбции молекулы белка необходим одновременный разрыв всех связей [5]. В то же самое время имеются сведения о том, что обратимая сорбция более характерна для гидрофильной поверхности силикагеля [6]. При адсорбции белков на гидрофобной поверхности имеет место разворачивание глобул молекул белка. При сорбции на гидрофильной поверхности значительных изменений конформации макромолекул белков не наблюдается. При этом, если даже адсорбция белка является необратимой, заряд, величина молекул белка и химические свойства адсорбированных молекул белков одинаковы со свойствами молекул белка в растворе [3]. Указанное не относится к сохранению нативности адсорбированных молекул белков.

Сорбционная емкость дисперсных кремнеземов по отношению к различным белкам достаточно высокая. Закономерности сорбции белков определяются, главным образом, пористой структурой, химией поверхности адсорбента, а также размерами адсорбированных макромолекул и их химической структурой. Исследования по адсорбционному взаимодействию в системе пористый кремнезем – белок проводились, главным образом, на немодифицированных кремнеземах. Однако в настоящее время в биохроматографии и биотехнологии все возрастающий интерес представляют сорбенты, модифицированные полимерами, содержащими различные функциональные группы (композиционные сорбенты, сочетающие в себе достоинства кремнеземных и полимерных сорбентов) [7].

Целью настоящей работы является сравнительное исследование сорбции белка на поверхности модифицированного и немодифицированного силикагелей с различной пористой структурой.

Экспериментальная часть

В качестве исходного кремнеземсодержащего материала использовали макропористый силикагель с удельным объемом пор $\sim 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$, средним диаметром пор 50 нм и размером частиц $100\text{--}160 \text{ мкм}$. Нанесение полимерных слоев (полиакриловая кислота и полиакриламид) проводили методом, описанным в [8]. В качестве модельного белка использовали бычий сывороточный альбумин (БСА) с молекулярной массой ~ 68000 («Aldrich»). Мономеры перед полимеризацией очищались стандартными методами. В качестве сшивающего агента в обоих случаях использовался N,N'-метиленабисакриламид. Содержание полимера в обоих случаях составляло около 15% от массы силикагеля.

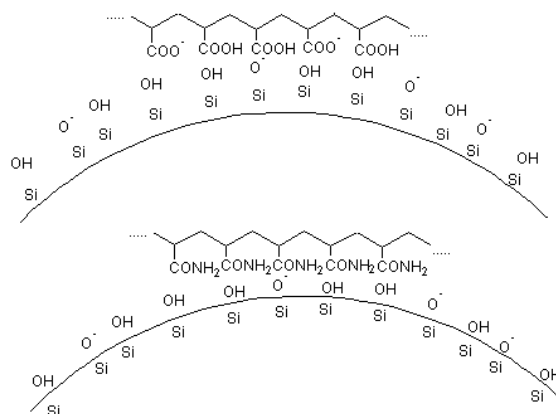


Схема поверхности силикагеля, модифицированного сшитыми полимерами акриловой кислоты и акриламида

Адсорбцию БСА исследовали в статическом режиме при комнатной температуре из водных растворов (соотношение раствор-адсорбент поддерживалось постоянным и равным 10 мл/100 мг). Величины адсорбции определяли по разности между исходной и равновесной концентрациями белка (после установления адсорбционного равновесия и последующего разделения твердой и жидкой фаз центрифугированием при 8000 об/мин). Исходную и равновесную концентрации БСА определяли с помощью спектрофотометра «Shimadzu UV-VIS 1202» при длине волны 260 нм.

Результаты и их обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что время, необходимое для установления сорбционного равновесия в изученных системах, составляет ~5-7 ч (рис.1). При этом величины адсорбции, отнесенные к 1 г массы адсорбента, а также кинетика адсорбции мало зависят от размеров пор адсорбента (в исследованном интервале размера пор). Поэтому во всех последующих экспериментах разделение фаз и сорбционные измерения проводили по истечении 7 ч после смешивания компонентов.

Известно, что белки – это амфифильные соединения, содержащие как гидрофобные, так и гидрофильные аминокислотные остатки. Распределение амфифильных групп в объеме или на поверхности молекул белков определяет их гидрофобно-гидрофильные свойства. Гидрофильные свойства определяются ионизованными и неионизованными аминокислотными остатками. Поэтому гидрофильные свойства белков, а значит и величины адсорбции, должны зависеть от суммарного заряда глобул белка, следовательно, и pH среды. Используя 0.01 М растворы ацетатного и фосфатного буферов, были приготовлены растворы с различными значениями pH и изучена зависимость адсорбции БСА от pH среды.

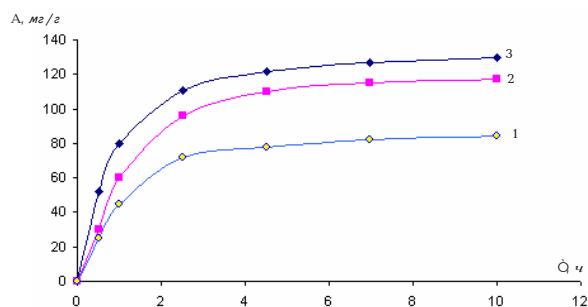


Рис. 1. Кинетика адсорбции БСА на немодифицированном силикагеле (1) и силикагеле, модифицированном полиакриловой кислотой (2) и полиакриламидом (3) (рН 7,0).

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции альбумина на поверхности частиц немодифицированного силикагеля с диаметром пор 50 нм при рН 4.9 (изоэлектрическая точка БСА), 7.0 и 3.5. Наиболее сильное адсорбционное взаимодействие для исследуемой системы наблюдается при рН 4.9, оно несколько ослабевает при рН 7.0 и имеет минимальные значения в кислых средах.

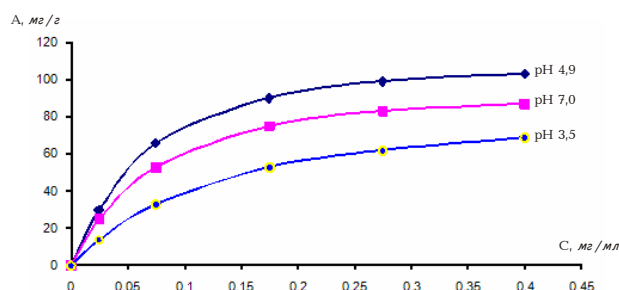


Рис. 2. Изотермы адсорбции БСА на силикагеле при различных значениях рН среды.

Полученная зависимость величин адсорбции молекул БСА от рН среды соответствует литературным данным для немодифицированных силикагелей. Уменьшение сорбции альбумина при рН 3.5 связано, вероятно, с высоким зарядом молекул белка. Это приводит к увеличению размера молекул белка за счет отталкивания заряженных участков молекул БСА и, следовательно, к уменьшению плотности упаковки в адсорбционном слое. Аминогруппы (RNH^+ и RN) и ROH -группы молекул БСА образуют с поверхностью силикагеля ионные ($\text{SiO}^- \dots \text{H}^+ \text{NR}$) или водородные связи ($\text{SiOH} \dots \text{NR}$, $\text{SiOH} \dots \text{OR}$). В щелочных средах молекулы БСА заряжены намного слабее, чем в кислых средах и, как следствие, вышеуказанные эффекты довольно незначительные. Величины адсорбции при рН 7.0 и близких к изоэлектрической точке альбумина практически одинаковы. Кроме того, нельзя исключить возможность частичной деформации макромолекул альбумина, адсорбированных на поверхности силикагеля в кислых средах, что приводит к увеличению поверхности, занятой сорбированными макромолекулами в адсорбционном слое.

Учитывая закономерности изменения структуры поверхности силикагеля при переходе от низких значений pH к более высоким значениям (появление и увеличение отрицательного заряда на поверхности с увеличением pH в результате диссоциации поверхностных силанольных групп), становится очевидным, что основной вклад в энергию адсорбционного взаимодействия связан с возможностью образования водородных связей между недиссоциированными силанольными группами поверхности силикагеля и функциональными группами макромолекул альбумина.

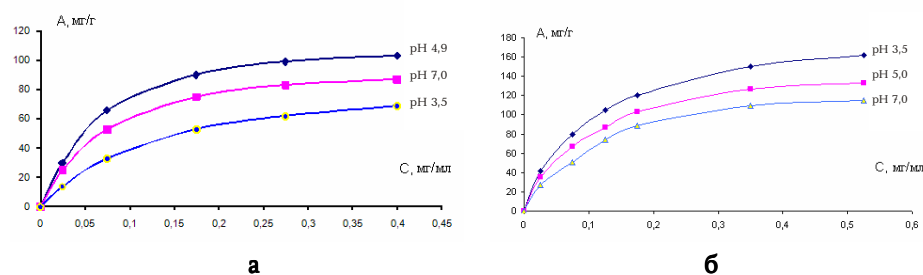


Рис. 3. Изотермы адсорбции БСА на силикагеле, модифицированном полиакриламидом (а) и полиакриловой кислотой (б).

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции БСА на силикагеле со средним диаметром пор 50 нм, модифицированном сшитыми полиакриламидом (рис.3а) и полиакриловой кислотой (рис. 3б). Из этих рисунков следует, что в случае модифицированных силикагелей в пределах исследуемого интервала pH величины адсорбции заметно выше, чем в случае немодифицированного силикагеля. Вероятно, в этом случае так называемое гидрофобное взаимодействие между гидрофобными участками молекул белка и гидрофобно-ориентированной поверхностью модифицированного силикагеля оказывает дополнительное влияние на увеличение уровня сорбции. Для силикагеля, модифицированного полиакриламидом, влияние pH на уровень сорбции проявляется достаточно заметно. В случае полиакриловой кислотой, являющейся полиэлектролитом и диссоциирующей в водных средах, наибольший сорбционный уровень наблюдается также в кислых средах, с увеличением pH сорбция уменьшается. Вероятно, в кислых средах механизм сорбции основан на смешанном взаимодействии (ионном и гидрофобном) молекул БСА с поверхностью сорбента. Однако следует также отметить, что одни и те же группы (карбоксильная, аминная, гидроксильная) могут быть высоко- или низкогидрофильными в различных условиях их ионизации и концентрации, что может привести к изменению гидрофобно-гидрофильного баланса макромолекул белка и изменению механизма сорбционного взаимодействия.

**ՍՊԻՏԱԿՈՒՑՆԵՐԻ ՍՈՐԲՅԻԱՅԻ ՈՐՈՇ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՈԼԻՄԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻԼԻԿԱԶՈՂԵՐԻ ՎՐԱ**

Հ. Գ. ԲԱԼԱՅԱՆ, Լ. Է. ՏԿԱՉԵՆԿՈ և Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ցուլի սիճուկի ալբումինի (ՑՍԱ) սորբցիայի որոշ օրինաչափություններ՝ ակրիլամիդի և պոլիակրիլաթթվի կարված պոլիմերներով, մոդիֆիկացված սիլիկահողերի վրա: Որոշված է ադսորբցիոն հավասարակշռության գալու ժամանակը: Միջավայրի տարբեր pH-ների դեպքում ստացված են ադսորբցիայի իզոթերմեր ՑՍԱ-ի ադսորբցիայի համար սիլիկահողերի մակերեսի վրա:

**STUDY OF SOME REGULARITIES OF PROTEIN SORPTION ON
POLYMERCONTAINING SILICA GELS**

G. G. BALAYAN, L. E. TKACHENKO and S. G. GRIGORYAN

The Scientific and 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: grigstepan@yahoo.com

Kinetics study of bovine serum albumin (BSA) sorption on unmodified macroporous silica gel and silica gel modified by poly(acryl amide) and poly(acrylic acid) has shown that adsorption equilibrium in these systems is attained after 5-7h regardless of adsorbent surface nature. In case of modified silica gel inside the studied pH range (3.8, 4.9, 7.0) BSA sorption is significantly higher than in case of unmodified silica gel which can be explained by additional hydrophobic interaction between hydrophobic parts of protein molecules and hydrophobic oriented part of the modified sorbent surface.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Черкасов А.Н., Пасечник Б.А.* Мембраны и сорбенты в биотехнологии. Л., Химия, 1991, с. 5.
- [2] *Айлер Р.* Химия кремнезема. Часть 2, М., Мир, 1982, с. 1147.
- [3] *Казакова О.А., Гунько В.М., Воронин Е.Ф., Сильченко С.С.* // Коллоидный журнал, 1998, т. 60, №5, с. 613.
- [4] *Lindan G., Rhodius R.* // Z. Phys. Chem., A, 1966, v. 172, p. 321.
- [5] *Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Сумм Б.Д.* Поверхностные явления в белковых системах. М., Химия, 1988, с. 85.
- [6] *Barthel H* // Colloid Surf., A., 1995, v. 101, p. 217.
- [7] US Patent 7018538, 2006.
- [8] *Айрапетян С.М., Балекаев А.Г., Ткаченко Л.Э., Балаян Г.Г.* // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с. 981.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 612.128 + 577.15.072

**МИКРОСФЕРИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ И НОСИТЕЛИ
С МАГНИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

С. С. АЙРАПЕТЯН, Г. А. АВЕТИСЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
Факс: (374-10) 570663, E-mail: gold@ysu.am

Поступило 9 IX 2008

Рассмотрено влияние дисперсных магнитных материалов (феррита кобальта и магнетита), введённых в состав силикагеля при получении магнитных сорбентов, на распределение пор по размерам (РПР). РПР микросферических пористых материалов с магнитными свойствами изучено методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Микросферические частицы получены на основе коллоидного кремнезема с размером частиц 8 нм эмульгированием суспензии магнитных материалов в силиказоле с последующим гелированием, старением гидрогеля, сушкой и прокалкой. В качестве магнитных материалов были использованы феррит кобальта(II) и магнетит. В качестве эмульгирующего агента использовали моностеарат сорбитана (Span-60). Микросферические пористые материалы получены также с использованием в качестве гелирующего агента смеси солей железа(II) и кобальта(II).

Рис. 5, библи. ссылок 13.

Сорбенты и носители с магнитными свойствами имеют свои оригинальные применения. Для выделения широкого круга объектов от белков до клеток включительно, а также для иммобилизации ферментов, применение сорбентов и носителей с магнитными свойствами в ряде случаев открывает большие практические возможности.

Такие материалы нашли применение в специфических процессах разделения, выделения и очистки большого числа различных биологически активных веществ [1, 2]. Наличие магнитных материалов в таких системах делает возможным управление их физическим поведением при помощи искусственно создаваемого магнитного поля. При этом с достаточной легкостью обеспечивается эффективное перемешивание, бесцентрифужное осаждение, удержание частиц магнитных сорбентов и носителей в любом месте реакционного сосуда

(реактора), в котором проводится тот или иной процесс. Упомянутые системы применяются, в частности, в биотехнологии, когда использование обычных колоночных методов выделения и очистки не представляется возможным (в случае высоковязкого гомогената биологически активных веществ).

Перспективными магнитными материалами при получении сорбентов и носителей с магнитными свойствами могут стать высокодисперсные порошки ферритов. Магнитные характеристики ферритов разнообразны, и их можно целенаправленно контролировать в процессе их синтеза [3, 4].

Обычно при получении сорбентов и носителей с магнитными свойствами дисперсные магнитные материалы инкапсулируют в различные высокомолекулярные соединения [1, 5].

Весьма перспективными при получении магнитных сорбентов и носителей могут быть материалы на неорганической основе [3, 6-8].

Особенности гелеобразования стабилизированного силиказоля с помощью ионов двухвалентных металлов обсуждены в монографии Айлера [9]. Характерной особенностью двухзарядных катионов является то, что при их адсорбции на поверхности аморфного кремнезема, по крайней мере, на первом этапе происходит нейтрализация лишь одного отрицательно заряда. При pH 9.0 двухзарядный ион адсорбируется и проявляет себя подобно положительно заряженному центру на поверхности. Коагуляция происходит задолго до того, как поверхность кремнезема полностью насыщается двухзарядными катионами, поскольку они могут действовать подобно мостикам, благодаря реакции с двумя частицами кремнезема в точках их контакта. Многоосновные катионы металлов вызывают коагуляцию и осаждение коллоидных частиц кремнезема при значениях pH, намного меньших, чем то, при котором происходит осаждение исходного оксида или гидроксида металла. Если значение pH выше подобной критической точки, зависящей от характера самого иона металла, то коллоидный кремнезем будет коагулировать наряду с гидроксидом металла.

Целью настоящей работы является получение новых микросферических кремнеземных сорбентов и носителей с магнитными свойствами.

Экспериментальная часть

Получение микросферических кремнеземных сорбентов и носителей с магнитными свойствами осуществляли двумя способами: гелированием эмульгированного силиказоля с помощью смеси солей железа(II) и кобальта(II) в мольном соотношении 2:1; гелированием эмульгированной системы силиказоль – магнитный материал с помощью 50% уксусной кислоты с последующим старением, сушкой и прокалкой. В качестве источника коллоидного кремнезема использовали силиказоль с размером коллоидных частиц 8 нм.

Получение дисперсных магнитных материалов

Дисперсный феррит кобальта. Растворы солей кобальта и трёхвалентного железа добавляли к раствору едкого натра при $\text{pH} \geq 12$, постоянном перемешивании и нагревании системы до температуры кипения. Промывку порошка феррита кобальта осуществляли дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

Магнетит. Дисперсный порошок магнетита получали согласно методике [10].

Нанесение кремнеземного слоя на поверхность магнитных дисперсий. Осаждение кремнеземного слоя на поверхности дисперсных частиц феррита кобальта(II) осуществляли добавлением к суспензии феррита разбавленного натриевого жидкого стекла (2.0% масс. по SiO_2 , $M \geq 3.0$). После введения всего расчетного количества раствора жидкого стекла нагревание прекращали, суспензию охлаждали до комнатной температуры. Более грубодисперсные образцы промывали на фильтре дистиллированной водой. Полученный порошок высушивали в сушильном шкафу при 150°C . Высокодисперсные образцы феррита кобальта(II) после нанесения кремнеземного слоя многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, отделяя порошки декантированием.

Получение силиказоля. Осуществление роста коллоидных частиц SiO_2 заключается в добавлении свежеприготовленной поликремневой кислоты (ПКК) при перемешивании к начальному щелочному водному раствору [11, 12]. Процесс осуществляют на вакуум-выпарной установке при $80\text{--}85^\circ\text{C}$. ПКК вводят со скоростью, равной скорости испарения из среды, причем в течение всего периода роста частиц объем среды оставляют неизменным. Использовали ПКК с содержанием SiO_2 3–4 масс. %, полученные по методу Берда [13]. Такая схема получения силиказоля позволяет получать силиказоли размером коллоидных частиц от 8 до 25 нм. Нами был использован силиказоль с коллоидными частицами размером 10 нм (определено по методу Сирса [10]) и концентрацией 20 масс. % по SiO_2 .

Получение микросферических пористых систем. Получение микросферических частиц осуществляли согласно следующей схеме: 1) получение обратной эмульсии системы силиказоль – магнитный порошок в толуоле в присутствии эмульгатора – моностеарата сорбитана (Span-60); 2) гелирование эмульсии и старение геля; 3) промывка и сушка полученных порошков; 4) прокалка при $600\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Гелирование осуществляли, используя: 3.0 моль/л раствор нитрата аммония, 20% раствор уксусной кислоты, смесь солей железа(II) и кобальта(II) в мольном отношении 2:1. В последнем случае перед добавлением смеси солей двухвалентных металлов в силиказоль вводили силикат калия в количестве 10 масс. % по SiO_2 и диэтаноламин в количестве 15 масс. %.

Сорбционный объем полученных пористых материалов определяли по методу капиллярной конденсации паров бензола. Пористые характеристики полученных материалов определяли методом БЭТ на приборе "Accusorb 2300A (Micromeritics, USA)".

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции азота на микросферическом силикагеле (МС), полученном на основе вышеуказанного силиказоля, и его распределение пор по размерам (РПР). Из рис. 1 следует, что полученный МС характеризуется довольно узким РПР. Это обстоятельство косвенно свидетельствует о том, что частицы применяемого силиказоля однородны по размерам.

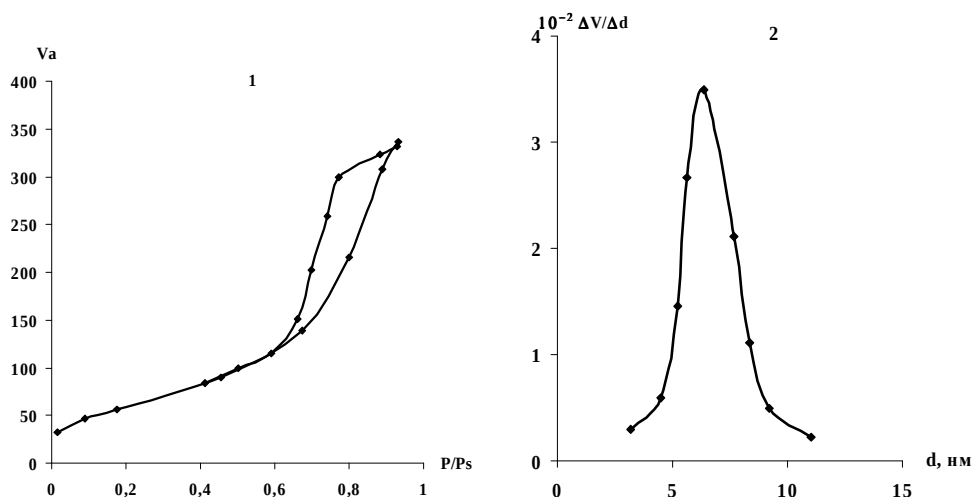


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота на микросферическом силикагеле, полученном на основе силиказоля и его РПР.

На рис. 2-4. представлены изотермы адсорбции азота на микросферических магнитных пористых материалах, полученных на основе того же силиказоля (согласно схеме, описанной в экспериментальной части) и их РПР. В качестве магнитных дисперсных материалов были использованы феррит кобальта (рис. 2.2); феррит кобальта, предварительно покрытый кремнеземным слоем (рис. 3); магнетит (рис. 4).

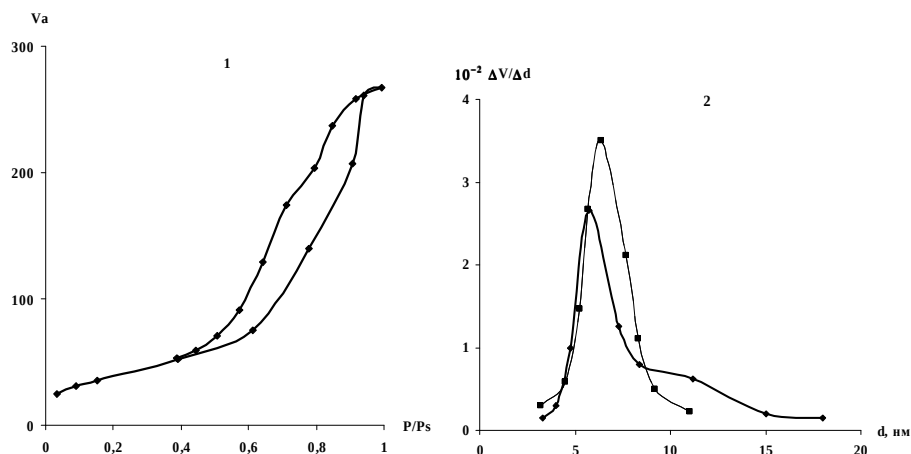


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном пористом материале (кр. 1), полученном на основе вышеуказанного силиказоля и феррита кобальта, и его РПП (кр. 2).

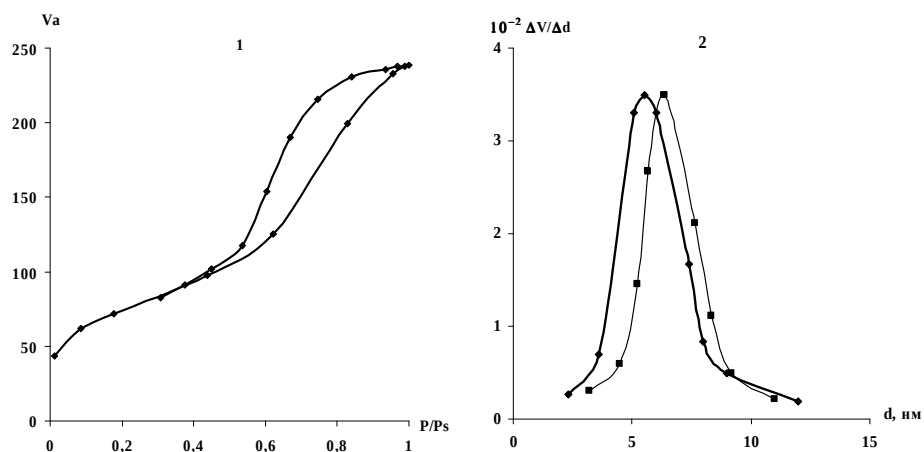


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном пористом материале (кр. 1), полученном на основе вышеуказанного силиказоля и феррита кобальта, покрытого SiO_2 , и его РПП (кр. 2).

Из рис. 2 следует, что введение в состав геля порошка феррита кобальта(II) приводит к уширению РПП. При этом наблюдается также некоторое структурирование в области пор с размерами 12-18 нм. Это свидетельствует о том, что в составе вводимого в гидрогель феррита кобальта(II) наличествуют также высокодисперсные коллоидные частицы, которые образуют наряду с основными структурообразующими коллоидными частицами кремнезема свою собственную пористую структуру. При сравнении рис. 2 и 3 видно, что в последнем случае наблюдается некоторое упорядочение структуры. Конечно, РПП полученной системы более

широкое, чем РПР исходного МС (рис. 1), однако по сравнению с РПР, представленными на рис. 2, оно более гомогенно. Можно предположить, что при нанесении кремнеземного слоя на поверхности порошка феррита кобальта, по-видимому, частицы коллоидного размера объединяются в более крупные агломераты, которые впоследствии не влияют на РПР полученной пористой системы. Естественно, для того, чтобы частицы порошка феррита кобальта(II) могли повлиять на РПР пористой системы, необходимо, чтобы они были соизмеримы по размерам с основными структурообразующими частицами коллоидного кремнезема.

На рис. 4. представлены изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном сорбенте, полученном на основе вышеуказанного силиказоля и магнетита, а также его РПР. Наблюдается некоторое уширение РПР в сторону больших пор по сравнению с исходным МС (рис. 4, нежирная кривая). По-видимому, часть частиц магнетита соизмерима по размерам с коллоидными частицами силиказоля, и они также вносят свой вклад в структурообразование системы.

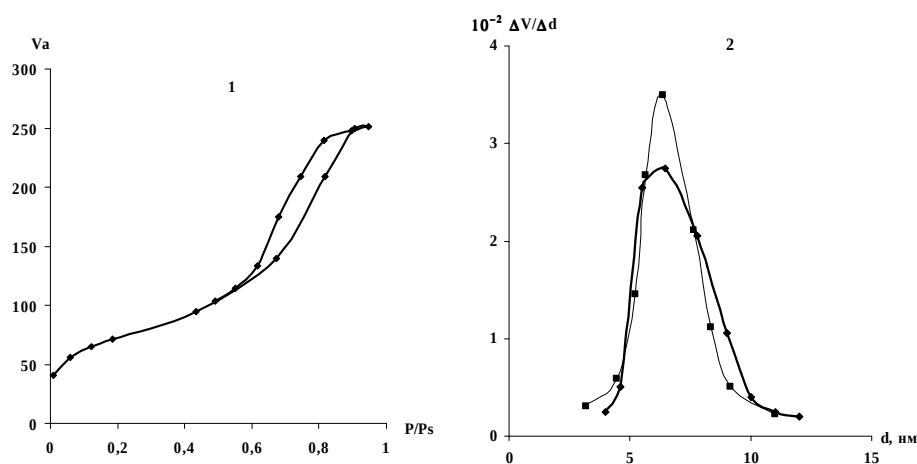


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном пористом материале (кр. 1), полученном на основе вышеуказанного силиказоля и магнетита, и его РПР (кр. 2).

Ранее нами было показано [4], что при нанесении кремнеземного слоя на поверхности феррита кобальта(II) образуется фаза силиката кобальта, что подтверждает наличие ковалентной связи с ферритовой подложкой.

Преимущество используемого метода получения микросферического магнитного пористого материала состоит в том, что магнитные характеристики в процессе синтеза не меняются, поскольку применяются материалы с фиксированными магнитными характеристиками. Магнитные характеристики полученных материалов зависят только от количества вводимого магнитного материала, а пористые характеристики обусловлены силиказолем, ответственным за структурообразование системы.

На рис. 5 представлены изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном сорбенте, полученном на основе вышеуказанного силиказоля, гелирование которого проводили смесью солей железа(II) и кобальта(II). Предварительное введение силиката калия и диэтаноламина в состав силиказоля перед его эмульгированием и гелированием обеспечивает хорошие предпосылки не только для быстрого гелирования силиказоля, но и для осаждения гидроксидов указанных металлов, количество которых определяет магнитные свойства полученных микросферических пористых систем. Полученный материал имеет бипористую структуру. По всей видимости, гидроксиды указанных металлов образуют собственную структуру. Образование бипористой структуры и уширение РПП – результат не только введения магнитной составляющей в виде гидроксидов, но также и агрегационной коагуляции силиказоля. При этом скорее происходит осаждение кремнезема, нежели гомогенное гелирование, поскольку система довольно щелочная, и количество электролита (гелирующего агента) намного превышает критическую концентрацию коагуляции.

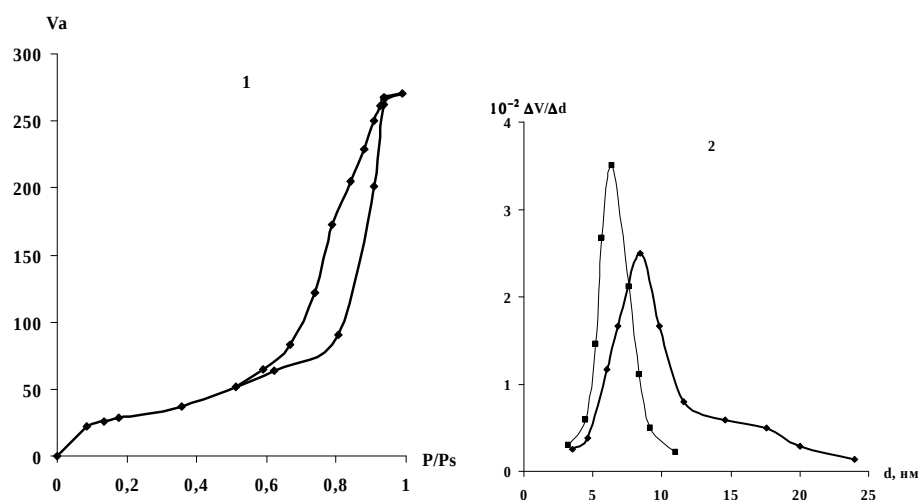


Рис. 5. Изотермы адсорбции азота на микросферическом магнитном пористом материале (кр. 1), полученном на основе вышеуказанного силиказоля, гелирование которого проведено с помощью смеси солей железа(II) и кобальта(II), и его РПП (кр. 2).

Еще одно преимущество этого метода получения микросферического магнитного сорбента заключается в том, что получаются более однородные с точки зрения равномерного распределения магнитной составляющей по всему объёму пористые системы. Однако варьировать магнитные характеристики в широком диапазоне за счёт увеличения содержания магнитной составляющей не удастся. Введение большого количества солей в состав эмульгированного золя и их удержание в составе геля весьма затруднительно. Кроме того, поверхность таких систем нуждается в дополнительном экранировании, поскольку на поверхность кремнеземной составляющей как бы наносится ферритовый слой.

Показано, что путем совмещения структурообразующих свойств коллоидного кремнезема с магнитными свойствами добавок синтезированы системы с варьируемыми в широких пределах пористыми и магнитными характеристиками. Установлено, что магнитные добавки, которые образуют свою собственную структуру в составе силикагеля, не становятся причиной появления мелкопористости.

ՄԱԳՆԻՍԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐՈՎ ՄԻԿՐՈԳՆԱՅԻՆ ՍՈՐԲԵՆՏՆԵՐ ԵՎ ԿՐԻՉՆԵՐ

Ս. Ս. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Գ. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մագնիսական սորբենտների ստացման ժամանակ սիլիկաժելի կազմի մեջ մտցված դիսպերս մագնիսական նյութերի (կոբալտի ֆերիտ, մագնետիտ) ազդեցությունը նրանց ծակոտիների ըստ չափերի բաշխման վրա (ՄՉԲ): ՄՉԲ-ն ուսումնասիրվել է ԲԵԹ (Բրանաուերի-Էմմետի-Թելլերի) եղանակով: Միկրոգնդային մասնիկները ստացվել են 8 նմ չափի մասնիկներով սիլիկազոլի հիման վրա, պատրաստելով վերջինիս էմուլսիան վերոհիշյալ մագնիսական նյութերի ներկայությամբ, որից հետո իրականացվել է ստացված էմուլսիայի ժելացում, ժելի ծերացում, լվացում, չորացում և թրծում: Որպես էմուլսարար կիրառվել է սորբիտանի մոնոստեարատը (Span-60): Առանձին դեպքերում որպես ժելացնող ագենտ կիրառվել են երկարժեք երկաթի և կոբալտի աղերի խառնուրդների լուծույթներ:

Ցույց է տրվել, որ համատեղելով սիլիկազոլի կառուցվածքագոյացնող և հավելանյութերի մագնիսական հատկությունները, կարելի է կարգավորել ստացվող սորբենտների և կրիչների թե՛ ծակոտկեն և թե՛ մագնիսական հատկությունները:

MICROSPHERIC SORBENTS AND CARRIERS WITH MAGNETIC PROPERTIES

S. S. HAYRAPETYAN, G. A. AVETISYAN and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University

1, A.Manoukian Str., 0049, Yerevan, Armenia.

Phone/Fax: (374 – 10) 570663, E – mail: gold@ysu.am

An influence of the dispersed magnetic materials (cobalt ferrite and magnetite) introduced to the silica gel content during obtaining of the magnetic sorbents on the pore size distribution (PSD) has been considered. Microspheric porous materials' PSD has been studied by means of the Bruanauer-Emmet-Teller (BET) method. Microspheric particles have been prepared on the basis of colloid silica with 8 nm particles by means of emulsification of the magnetic materials suspension in silica sol with subsequent gelling, hydrogel ageing, drying and calcination. Cobalt(II) ferrite and magnetite have been used as magnetic materials and sorbitan monostearate (Span-60) has been applied as emulsifying agent. Microspheric porous materials have been prepared using iron(II) and cobalt(II) salts mixture as gelling agents as well.

It has been shown that it is possible to regulate within wide range both porous and magnetic characteristics of the obtaining sorbents and carriers combining the structure-forming properties of the silica sol and magnetic properties of the additives.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Туркин С.И., Марквичева Е.А., Лукин Ю.В., Зубов В.П., Подойницын С.Н. //Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1986, вып. 135 "Биотехнология и промышленная экология", с.41.
- [2] Айрапетян С.С., Балаян Г.Г., Хачатрян А.Г. // Журнал прикладной химии, 2001, т.74, №3, с.507.
- [3] Айрапетян С.С., Балаян Г.Г., Хачатрян А.Г. // Журнал прикладной химии, 2004, т.77, № 1, с.13.
- [4] Naugapetyan S.S., Khachatryan H.G. // Microporous and Mesoporous Mater., 2004, v.72, issues 1-3, p.105.
- [5] Остерман Л. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М., Наука,1985, 536с.
- [6] Da Silva J.B., Mohallem N.D.S. // J. Magn. Magn. Mater., 2001, v.226-230, p.1393.
- [7] Li Guang-She, Li Li-Ping, et al. // J. Mol. Struct., 2001, v.560, p.87.
- [8] Xue J.M., Zhou Z.H., Wang J. // Mater. Chem. Phys., 2002, v.75, issues 1-3, p.81.
- [9] Айлер Р.К. Химия кремнезема. М., Мир, 1982, ч.1, 426 с.; ч. 2, 1147 с.
- [10] Библик Е.Е. Реология дисперсных систем. Ленинград, Изд. ЛГУ, 1981, 182 с.
- [11] Айрапетян С.С., Мартиросян Ж.Г., Бегларян А.А., Бабаян С.Г. // Авт. свид. СССР 1258017, МКИ СО1 В 33/16, ДСП, 1986.
- [12] Айрапетян С.С., Бегларян А.А., Бабаян С.Г. // Авт. свид. СССР 1443248, МКИ СО1 В 33/16, ДСП, 1988.
- [13] Bird P. // USA Patent №2.244.325, National Class 252-313, 1941.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 661.862(22 + 23):621.926.085:620.181.4

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИ-
ЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАННОГО КОРУНДА

А. А. ХАНАМИРОВА, А. Р. АДМОСЯН и Л. П. АПРЕСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2-ой пер. №10
Факс: (374 10) 23 12 75. E-mail: ionx@armline.am

Поступило 17 VII 2008

Разработаны оптимальные условия получения субмикрокристаллического модифицированного корунда путем последовательного применения “мягкого” механохимического синтеза твердых растворов алюминия с двухвалентными элементами (Mg, Mn, Zn), их термической обработки и кратковременной механосорбционной активации шпинелей.

Библ. ссылок 21.

Корунд по трибологическим показателям (низкий коэффициент трения, стойкость к износу), по значениям твердости, прочности, упругости превосходит другие материалы, что можно объяснить исключительно высокой энергией кристаллической решетки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Корундовая керамика с высокодисперсной структурой обладает рядом уникальных свойств и поэтому она многофункциональна.

Введение в корунд атомов Mg, Mn, Zn, изоморфных атому Al [1], согласно литературным данным [2-7], увеличивает прочность связи между кристаллами корунда. Эти атомы обладают свойством взаимозаменяемости при образовании кристаллов твердых растворов с атомом алюминия [2-4] и являются модификаторами корунда при образовании корундовой керамики. Модифицирующие добавки соединений Mg, Mn, Zn повышают скорость твердофазного спекания, действуют главным образом за счет изменения концентраций вакансий в катионных и анионных подрешетках кристаллов корунда.

В промышленном масштабе корундовую керамику получают предварительным обжигом технического глинозема при 1550-1600°C, длительным помолом образовавшегося корунда до получения основной массы частиц размером 1-2 *мкм* и дальнейшим его спеканием с различными добавками при 1650-1750°C с многократным повторением циклов “охлаждение-помол-обжиг” до практически полного отсутствия открытой пористости керамики [2]. Такой метод имеет ряд недостатков – высокая температура и продолжительность обжига, неравномерность распределения добавок в корунде, невоспроизводимость свойств изготавливаемых керамических изделий. Кроме того, твердофазный термический синтез в многокомпонентных системах протекает через ряд промежуточных реакций с низкой скоростью, которая лимитируется скоростью диффузионных процессов и подвижностью компонентов твердых веществ.

По сравнению с твердофазным термическим синтезом (ТТС) механохимический синтез (МХС) в смеси твердых веществ обладает значительными преимуществами. МХС отличается от ТТС механизмом взаимодействия компонентов. При МХС число промежуточных стадий уменьшается, имеет место деформационное перемешивание компонентов на молекулярном уровне, заменяющее диффузию через слой продуктов, ускорение синтеза и повышение однородности целевого продукта. Перемешивание компонентов на молекулярном уровне дает возможность проведения реакций при комнатной температуре, когда диффузия практически заморожена [8,9]. В отличие от ТТС в процессе совместной механической обработки (МО) поверхность реагентов постоянно обновляется, благодаря чему слой образующегося нового вещества не препятствует контакту реагирующих веществ и не замедляет реакцию [10].

Одним из положительных аспектов использования механической активации является создание с ее помощью безотходных производств при отсутствии растворителей и связанных с этим проблем извлечения продуктов реакции из растворов и утилизации растворителя.

Известно [4,11], что решающий вклад в реакционную способность твердого тела вносит его общая дефектность. Механическая активация является наилучшим способом создания в кристаллической решетке твердого тела поля напряжений, релаксация которого происходит с разупорядочением его структуры, а также размерных и структурных дефектов до концентраций, которые позволяют в широких пределах изменять его физические, химические свойства и реакционную способность, ускорять твердофазные процессы, снижать температуру спекания, улучшать прочностные характеристики керамики, уменьшать экономические и энергетические затраты в производстве корунда и керамики.

По мнению авторов работ [12,13], скорость взаимодействия в смесях веществ в большей степени зависит от присутствия в них воды, освобождающейся при разложении гидратированных соединений, чем от наличия структурных дефектов. Тер-

модинамические расчеты (ΔG_{298}) показывают, что реакции в смесях гидратированных соединений являются более выгодными, чем в смесях безводных соединений [14,15]. Однако в термических условиях эти реакции протекают через стадии дегидратации, образования простых оксидов и последующего их взаимодействия при высоких температурах. МО смеси гидратированных соединений обеспечивает плотный контакт с основными поверхностями реагентов, что ускоряет процесс массопереноса и тем самым обеспечивает экономию энергии. Кроме того, использование соединений, содержащих в своей структуре различные кислородно-водородные группировки и обладающих, как правило, меньшей твердостью, чем безводные соединения, позволяет снизить уровень механических нагрузок и получать при МО продукты, менее загрязненные материалом мелющих тел.

Целью данной работы было получение высокодисперсного модифицированного корунда механохимическим твердофазным синтезом из различных соединений алюминия, магния, марганца и цинка под действием ударно-истирающих и сдвиговых сил в планетарной центробежной мельнице с последующей термической обработкой механосинтезированных продуктов в мягких условиях и кратковременной механосорбционной активацией.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовались гидроксиды и кристаллогидраты солей алюминия и модификаторов (Mg, Mn, Zn) квалификаций “ч.д.а.” и “х.ч.”. Были составлены 12 композиций с разно- и одноименными анионами: 1-3 — $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Me}(\text{OH})_2$; 4-6 — $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MeCO}_3 \cdot (1-3)\text{H}_2\text{O}$; 7-9 — $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 10-12 — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (где Me — Mg, Mn, Zn). Модификаторы вводились в композиции в количестве 0,5-1,5 масс.% (в пересчете на MeO). Для получения однородной смеси порошков они предварительно перемешивались с небольшим количеством этилового спирта до образования пасты, которая тщательно размешивалась до улетучивания спирта, после чего перемешивалась с 4 масс. % неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ). Механическую обработку композиций проводили в центробежной планетарной мельнице (ПЦМ) при различных технологических параметрах: скорости вращения барабанов (W) ($160-320 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$), продолжительности обработки (τ) (5-60 мин), массе загружаемых шаров (Q) (130 г), массе загружаемых композиций (q) (0,5-20 г), удельной загрузке шаров (Q/q) (260-6,5), ускорении центробежных сил (g) (7-12), в широких пределах изменяя интенсивность импульсного ударно-истирающего воздействия, варьируя скорость и продолжительность вращения барабанов, массу вещества и измельчающих шаров.

Механоактивированные в оптимальных условиях композиции нагревали в присутствии 0,2-0,6 масс.% AlF_3 в электрической печи с карбидкремневыми нагревателями при скорости подъема температуры $20 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ при температурах 200-900°C (с ин-

тервалом в 100°C), при температурах 1000-1200°C (с интервалом в 50°C) с изотермической выдержкой 1-2 ч.

Полученные в оптимальных условиях МХС и термической обработки соединения подвергали кратковременной (2-3 мин) механической обработке в ПЦМ при $W = 260 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в присутствии 0,05-0,07 масс. % ПАВ для “доизмельчения” агрегатов.

Полноту превращения исходных соединений Me^{2+} в шпинели в процессе МО композиций определяли анализом свободных (непрореагировавших) оксидов MeO , которые, в отличие от шпинелей MeAl_2O_4 , легко растворяются в 20 % растворе NH_4Cl , что позволило расчетным путем определять содержание шпинели в реакционных смесях на разных этапах их механического синтеза.

Фазовый состав и структуру модифицированного корунда (МК), образующегося в оптимальных условиях МХС и термолиза, устанавливали рентгенографическим методом, дисперсность порошков определяли методами оптической и электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

Механохимический синтез связывают со значительным увеличением поверхности твердых тел и возникновением на них чрезвычайно реакционноспособных состояний и дефектов кристаллической решетки, вакансий, свободных радикалов, различных нарушений структуры, новых поверхностей, которые и обеспечивают протекание химических превращений [8-10,12].

Диспергирование и изменение кристаллической структуры твердых тел, входящих в композиции, в ПЦМ происходят под действием механической энергии с затратой внешней работы, расходуемой на преодоление межмолекулярных сил и накопление свободной поверхностной энергии. В процессе работы было установлено, что чем больше ударов получают частицы твердых тел, входящих в композиции, при МО и чем меньше интервал между ударами, тем больше активность диспергированных частиц. Экспериментально показано, что степень превращения в реакциях МХС модифицированного корунда является функцией количества механической энергии, поглощенной реакционной смесью в процессе МО. Опыты показали, что в мягких условиях механической активации ($W = 160-190 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\tau = 2-5 \text{ мин}$, $Q/q = 6,5-8,0$) энергии элементарного механического воздействия недостаточно для того, чтобы сразу перевести вещество в активированное состояние. В этих условиях происходят диспергирование и превращение 10-50 масс.% кристаллических веществ, входящих в композиции, в структурно-разупорядоченную фазу. С повышением значений W до 260 $\text{об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и τ до 10-15 мин возрастают структурные нарушения в кристаллических решетках соединений, входящих в композиции. При $W = 320 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, 12g, 4 масс.% ПАВ, $\tau = 35; 30; 25; 20 \text{ мин}$ во всех четырех группах композиций рентгенофазовым анализом был зафиксирован модифицированный двухвалентными элементами корунд с

разупорядоченной структурой. Разную скорость образования твердых растворов (MgAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , ZnAl_2O_4) в МК в одинаковых условиях МО композиций можно объяснить различной скоростью образования оксидов Al_2O_3 и MeO из исходных соединений, содержащих различные количества гидроксильной и кристаллогидратной воды. Последнее может быть объяснено [14,15] кислотно-основным механизмом, в соответствии с которым поверхностная кислотность, возникающая из-за присутствия в системе воды, оказывает благоприятное влияние на протекание реакций МС.

Рентгенографический анализ проб, полученных при термической обработке механоактивированных в оптимальных условиях композиций, показал, что модифицированный двухвалентными элементами аморфный корунд при 300-700°C остается в аморфном состоянии; при 800°C начинается формирование его кристаллической решетки, а при 1050 (для Mg^{2+} - и Mn^{2+} -ионов) и 1075°C (для Zn^{2+} -иона) в течение 2 ч были получены однородные, хорошо окристаллизованные порошки МК с размером частиц 0,18-0,20 мкм, которые после “доизмельчения” превратились в отдельные монокристаллы размером 0,06-0,08 мкм.

Основным параметром, определяющим характер периодического действия МО на вещество, как видно из результатов проведенных исследований, является скорость нарастания деформирующей нагрузки. При малых скоростях ($W = 160\text{-}190 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) будет преобладать хрупкое разрушение, уменьшение размера частиц реагентов, их перемешивание, ускорение процессов массопереноса. После увеличения поверхности контакта (при $W = 220\text{-}290 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) в приповерхностной зоне начинается химическая реакция, скорость которой возрастает с увеличением W до $260\text{-}290 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, а при больших скоростях нарастания деформирующей нагрузки ($W = 320 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$) происходит пластическая деформация локальных областей частиц твердых тел, которые после снятия нагрузки представляют собой активированные, обогащенные дефектами зоны. За счет дефектов в кристаллах повышается реакционная способность твердых тел. В смесях твердых веществ, входящих в состав композиций, действуют одновременно упругие напряжения и химические силы, деформация частиц и химические реакции тесно связаны между собой [16]. Предполагается [8,16], что деформационное перемешивание вызвано преимущественно механическими силами, а стабильность возникающих при этом структур обеспечивается действием химических сил.

В смесях гидратированных оксидов и кристаллогидратов солей механические реакции на начальном этапе протекают, по всей вероятности, по твердофазному механизму. Первая стадия взаимодействия связана с участием поверхностно-активных центров реагентов, сопровождается протонными переходами и завершается образованием воды. Вторая стадия – взаимодействие между разупорядоченными веществами в присутствии воды – осуществляется аналогично гидротермальным процессам. Кристаллогидраты солей по физической структуре относятся к твердым веществам,

но ведут себя как насыщенные твердые растворы и в условиях МО, далеких от равновесия, они плавятся в собственной кристаллизационной воде и затем образуют метастабильную разупорядоченную фазу [17]. Происходящее при механической активации деформационное перемешивание на молекулярном уровне инициировало дегидратацию кристаллогидратов и химические реакции между ними. Молекулы воды, являющиеся структурными компонентами образовавшейся разупорядоченной фазы, стабилизируют ее и препятствуют образованию агрегатов [18,19], что приводит к зависимости скорости формирования MeAl_2O_4 от количества воды в исследованной композиции.

При добавлении в композиции ПАВ затраты механической работы на преодоление межмолекулярных сил, диспергирование и разупорядочивание реагирующих веществ значительно уменьшаются благодаря эффекту адсорбционного понижения прочности [20]. При достижении порошками при МО определенной удельной поверхности образуются молекулярно-плотные агрегаты, частицы которых связаны между собой очень слабо [21].

Механоактивированные композиции обладают большой поверхностной активностью, т. к. накопленные в поверхностных слоях кристаллов большие запасы энергии деформации освобождаются при нагревании проб и реализуются в формировании кристаллической структуры МК в мягких условиях термической обработки. Механохимический синтез позволил снизить температуру образования кристаллического МК на 500°C и существенно сократить его продолжительность по сравнению с традиционным твердофазным термическим промышленным синтезом. Кристаллический МК обладает “памятью материи” [4] – он наследует структурные особенности, дисперсность и молекулярно-плотные агрегаты механоактивированного разупорядоченного МК. При кратковременном механическом воздействии в присутствии очень малых количеств ПАВ, образующего на поверхности частиц монослой, молекулярно-плотные агрегаты полностью разрушаются и распадаются на отдельные субмикроразмерные частицы (“доизмельчение”). Механосорбционная активация частиц МК, покрытых мономолекулярным слоем ПАВ, способствует развитию высоких значений активного энергетического барьера отталкивания частиц друг от друга, как отдельных, так и связанных в агрегаты [21].

Введение в корунд модифицирующих добавок в виде твердых растворов MgAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 обеспечивает за счет образования эвтектического расплава спекание корундовой керамики до высокой плотности при пониженных температурах, регулирует ее микроструктуру, позволяет повысить ее прочность и технологические свойства.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения субмикрораспределенного корунда, модифицированного ионами Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , механохимическим синтезом из различных гидратированных соединений алюминия и двух-

валентных элементов с последующей термической обработкой, проводимой в мягких условиях, и кратковременным “доизмельчением”.

ԵՆԹԱՄԱՆԴԱՔՑՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ԲԱՐԵՓԱԽՎԱԾ ԿՈՐՈՒՆԴԻ ՄԵԽԱՆԱՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՐԾՐԱՓՈՒԼԱՅԻՆ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Բ. ՀԱԴԻՄՍՅԱՆ և Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Մշակված են ալյումինի, մագնեզիումի, մանգանի, ցինկի տարրեր հիդրատացված միացություններից “մեղմ” մեխանաքիմիական սինթեզով կարծր լուծույթների ստացման լավագույն պայմանները: Մշակված են կարծր լուծույթների հետագա ջերմային մշակման և ստացված շպինելների կարճատև մեխանատրաման մշակման՝ ենթամանրաբյուրեղային ոչ ագրեգացված բարեփոխված կորունդի ստացման, լավագույն պայմանները:

MECHANOCHEMICAL SOLID PHASE SYNTHESIS OF SUBMICROCRYSTALLINE MODIFIED CORUNDUM

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

M.G.Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10 h., 2 tup., Argutyan str., 0051, Yerevan, Armenia
Fax: (374 10) 23 12 75. E-mail: ionx@armline.am

The “soft” mechanochemical solid phase synthesis of solid solutions of aluminium with bivalent elements (Me – Mg, Mn, Zn) from $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Me}(\text{OH})_2$, $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MeCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. $n\text{H}_2\text{O}$ has been worked out. The optimal conditions for the “soft” mechanochemical solid phase synthesis (acceleration of centrifugal forces in the centrifugal planetary mill – 12g, expositions time – 20-30 min, addition – 4 % nonionic surface-active substance) are determined. It is shown that solid solutions of Al with Mg, Mn, Zn under optimal conditions of thermal decomposition (temperature – 1050-1075°C, expositions time – 2 hours, addition – 0,2-0,4 % AlF_3) followed by transitory mechanosorption treatment (acceleration of centrifugal forces – 8 g, expositions time – 2-3 min, addition – 0,07 % surface-active substance) gave submicrocrystalline (0,06-0,08 mkm) non-aggregated modified corundum of Mg^{2+} -, Mn^{2+} -, Zn^{2+} - ions.

The method is based on prevention of formation of large crystals and aggregates of modified corundum at all the stages of its synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М., Атомиздат, 1973, 288с.
- [2] Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.С. Корундовые огнеупоры и керамика. М., Metallurgia, 1981, 167с.
- [3] Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996, №4, с.2.
- [4] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360с.
- [5] Харитонов Ф.Я., Вишневская С.С., Барышников Г.И., Салюк Ю.В. // Огнеупоры, 1986, №1, с.15.
- [6] Ozawa M., Kato O., Suzuki S. // J. Mater. Sci. Lett., 1996, v.15, №7, p.56.
- [7] Бакунов В.С., Лукин Е.С. // Стекло и керамика, 2008, №4, с.14.
- [8] Бутягин П.Ю. // Успехи химии [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)], 1994, т.63, №12, с.1031.
- [9] Бутягин П.Ю. // Коллоидный журнал [Russ. Colloid J. (Engl. Transl.)], 2003, т.65, №5, с.706.
- [10] Болдырев В.В. // В сб. научн.тр: Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск, Наука, СО, 1991, с.3.
- [11] Вест А. Химия твердого тела. Теория и практика, М., Мир, 1988, ч.1, 556 с.
- [12] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов, Новосибирск, Наука, СО, 1986, 305с.
- [13] Tetuijin J., Mackenzic K.J.D., Schmucker M. // J. Europe Ceram. Soc., 2000, v.20, №4, p.413.
- [14] Аввакумов Е.Г., Косова Н.В., Девяткина Е.Г. // В сб.: Химия твердого тела и новые материалы. Екатеринбург, Изд. УрО РАН, 1996, т.1, с.5.
- [15] Луханин М.В., Аввакумов Е.Г., Павленко С.И. // Огнеупоры и техническая керамика. 2006, №2, с.30.
- [16] Бутягин П.Ю., Повстугар И.В. // ДАН [Russ. Dokl. Chem. (Engl. Transl.)], 2004, т.398, №5, с.635.
- [17] Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., Мир, 1983, 360с.
- [18] Шапкин В.Л. // В сб. науч. тр.: Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск, Наука, СО, 1991, с.237.
- [19] Осокин А.П., Сулименко Л.М. // Труды Международной научно-практической конференции "Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее". М., РХТУ, 2003, т.1, с.144.
- [20] Ребиндер П.Л. // Коллоид. журнал [Colloid. J. USSR (Engl. Transl.)], 1958, т.20, №5, с.527.
- [21] Ходаков Г.С. // Коллоид. журнал [Russ. Colloid. J. (Engl. Transl.)], 1998, т.60, №5, с.684.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №3-4, 2009** Химический журнал Армении

УДК 661.862:541.182.023.4:666.762.36

**РАЗРАБОТКА РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ
УЛЬТРАДИСПЕРСНОЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ**

А.А. ХАНАМИРОВА, А.Р. АДМОСЯН и Л.П. АПРЕСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения

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

Факс: (374 10) 23 12 75 E-mail: ionx@armline.am

Поступило 17 VII 2008

Разработаны различные методы синтеза ультрадисперсной алюмомагниевои шпинели с последовательным применением способов химического осаждения, термолитиза и механосорбционной активации.

Библ. ссылок 35.

Решение многих задач современности, создание новых высокотемпературных процессов и установок обусловлено применением корундовых огнеупоров и керамики, выдерживающих большие химические, электрические, статические, динамические, циклические нагрузки и работающих в условиях агрессивных сред и высоких температур. Плотные корундовые материалы широко применяются в различных отраслях промышленности. Помимо традиционных областей применения – керамика, абразивы, катализаторы, ультрадисперсный корунд может быть применен в электронике, для производства полупрозрачных труб для натриевых ламп, плат для интегральных схем, при изготовлении тепловых оболочек и сопел управляемых ракет, обтекателей радиолокационных систем, элементов легковесной брони, двигателей внутреннего сгорания [1]. Корундовая керамика исключительно перспективна [2,3], поскольку она позволяет решать важнейшие научные и технические проблемы, связанные с развитием новой техники.

Введение в корунд в небольших количествах модифицирующих добавок, в частности оксида магния, оказывает благоприятное влияние на процесс получения огнеупоров и керамики и на их свойства [4-7]. Корундовая керамика на основе алюмомагниевои шпинели (AMgIII) обладает низким коэффициентом термического расширения, высокой

огнеупорностью, твердостью, прочностью, износостойкостью, низкой теплопроводностью, и потому проблема синтеза такой керамики очень актуальна.

Традиционные промышленные способы получения корундовой керамики имеют ряд существенных недостатков – высокие температуры; длительность и многостадийность как процесса получения корунда из полидисперсного агрегированного промышленного глинозема с неустойчивыми свойствами, так и его обжига; неравномерность распределения в корунде добавок; трудно регулируемая микроструктура керамики и невысокий уровень ее свойств. Применение в традиционных технологиях активированного высокодисперсного корунда может значительно удешевить и упростить процесс получения корундовой керамики с заранее заданными свойствами. Общеизвестно явление “топохимической памяти” [4], т. е. воспроизводимости свойств химических предшественников синтезируемого твердого тела при химических реакциях. Разработаны различные способы синтеза АМgIII путем перевода взаимодействующих компонентов в высокодисперсное состояние [8-16]. Успехи в области создания новых видов керамики в последнее время связаны с развитием химических методов получения исходных высокодисперсных порошков [8-15, 17, 18].

Целью данной работы было исследование условий получения субмикроструктурированного модифицированного корунда (МК) с последовательным применением способов химического осаждения, термолиза и механической активации.

Экспериментальная часть

Для синтеза МК в качестве исходных реагентов применялись азотнокислые соли алюминия и магния, кристаллогидрат гидроксид-карбоната магния $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и уротропин (гексаметиленetetрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) (2) реактивных квалификаций “ч.д.а.” и “х.ч.”, а также неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7. Проводилось как гетерогенное, так и гомогенное химическое осаждение следующими способами.

а) Гетерогенное химическое осаждение. К насыщенному раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3) постепенно добавляли малорастворимый в воде 1 при соотношении компонентов (в пересчете на оксиды) 98 : 2 (масс.%). Соль магния, показывающая щелочную реакцию, реагировала с раствором 3 с выделением CO_2 и образованием геля. Гель отделяли от маточного раствора и промывали на фильтре под вакуумом при масс. отн. 1:3 дистиллированной водой до отсутствия ионов примесей в промывных водах. Промытый гель смачивали 0,1% раствором ОП-7 при масс. отн. 1:0,5 для улучшения его реологических свойств и высушивали в сушильном шкафу при 110°C до образования ксерогеля.

б) Гомогенное химическое осаждение в присутствии ОП-7. К смешанному насыщенному раствору 3 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4) с соотношением компонентов (в пересчете на оксиды) 98 : 2 (масс.%) приливали при тщательном перемешивании 4 масс.% ОП-7 в ка-

честве структурирующей добавки и нагревали раствор на водяной бане. Гидрогель, образовавшийся в результате гидролиза раствора солей, сушили при 110°C до образования ксерогеля. Нагретый ксерогель перемешивали с холодной дистиллированной водой при масс. отн. 1 : 3. Операцию проводили дважды. В результате такой обработки из ксерогеля вымывались остаточные соли и он самопроизвольно рассыпался на мельчайшие частицы – происходило его “химическое диспергирование” [19]. Ксерогель промывали дистиллированной водой при масс. отн 1 : 3 до окончательного отсутствия в промывных водах NO_3^- -иона и высушивали.

в) Гомогенное химическое осаждение в присутствии 2 (метод “возникающего реагента”). К смешанному насыщенному раствору азотнокислых солей алюминия и магния того же состава, что в способе б), при 10°C и тщательном перемешивании приливали 4 масс.% **2** в качестве вспомогательного гидролизующего реагента. Через 15 мин раствор нагревали на водяной бане. Гидрогель, образовавшийся в результате гидролиза смешанного раствора, промывали на фильтре под вакуумом дистиллированной водой при масс. отн. 1 : 3 до полного отсутствия ионов примесей в промывных водах. К промытому гидрогелю добавляли 0,1 масс.% ОП-7 и высушивали его при 110°C до образования ксерогеля.

Полученные способами а)–в) ксерогели нагревали в электрической печи с карбидкремневыми нагревателями при скоростях подъема температуры 7 град·мин⁻¹ (до 800°C) с отбором проб через каждые 100°C и 20 град·мин⁻¹ (830-1300°C) с отбором проб через 50°C при выдержке 2 ч при исследованных температурах.

Образовавшийся в оптимальных условиях термической обработки ксерогелей высокодисперсный малоагрегированный МК подвергали кратковременной механической активации (“доизмельчению”) в присутствии 0,05-0,10 масс. % ОП-7 в планетарной центробежной мельнице САНД при различных технологических параметрах – скорости вращения барабанов (W) 160-320 об·мин⁻¹, продолжительности (τ) 1-10 мин, центробежной нагрузке 7-12g.

Методом рентгенографического анализа на дифрактометре “ДРОН – 4” (CuK_α -излучение, никелевый фильтр) проводили изучение фазового состава веществ, образующихся на всех этапах синтеза МК. В промежуточных и конечных пробах расчетным путем устанавливали полноту превращения гидроксида и оксида магния в шпинель по содержанию в реакционной смеси непрореагировавшего MgO, который, в отличие от MgAl_2O_4 , легко растворяется в 20 % растворе NH_4Cl [20].

Дисперсность получаемых порошков определяли известными методами оптической [21] и электронной микроскопии на микроскопах “Полам Р-112” и “Tesla”, соответственно.

Результаты и их обсуждение

При постепенной подаче твердого **1** в насыщенный раствор **3** локальные пересыщения раствора значительно меньше, чем при гетерогенном осаждении с применением осадителя в виде раствора. **1** в качестве осадителя (способ а)) оказался, как показали проведенные нами сравнительные опыты, более эффективным, чем применяемый некоторыми исследователями [22-24] $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Гомогенное химическое осаждение (способы б), в) исключало необходимость применения осадителей, т. к. взаимодействие между Al^{3+} , Mg^{2+} и H_2O происходило во всем объеме раствора солей. Гомогенное химическое осаждение позволило равномерно распределить в реакционной смеси и образующихся аморфных осадках малые количества Mg^{2+} -ионов. ОП-7, добавляемое в реакционную смесь и к гидрогелю перед сушкой, понижает поверхностное натяжение на границах раздела фаз и свободную поверхностную энергию дисперсных частиц осадка, создает в растворе и в геле пространственный барьер, мешающий непосредственному контакту между частицами, и обеспечивает сохранение их дисперсности [25]. ОП-7 не коагулирует в растворах минеральных солей, его действие не зависит от pH среды, чем оно выгодно отличается от применяемой в некоторых исследованиях полиакриловой кислоты.

2 является слабым основанием, и при его гидролитическом разложении в кислой среде выделяются ионы NH_4^+ , которые повышают pH раствора и способствуют образованию компактного осадка, легко отмывающегося от водорастворимых примесей.

На рентгенограммах всех ксерогелей отсутствуют отражения, что подтверждает их рентгеноаморфность.

Результаты химического анализа свидетельствуют о том, что у аморфных осадков, полученных способами а)–в), отсутствуют свойства, присущие в отдельности соединениям алюминия и магния, а следовательно, они не являются их механической смесью. Исходя из этого и литературных данных, можно считать доказанным, что при совместном осаждении или гидролизе солей алюминия и магния взаимодействие между ними происходит уже на стадии осаждения на молекулярном уровне с образованием аморфных двойных гидроксидов алюминия-магния (АДГАМ).

Метод “химического диспергирования” [19] основан на свойствах ксерогелей. Гель имеет коагуляционную структуру, образующую пространственную сетку, в частях которой находится дисперсионная среда. При высушивании гель под действием коагуляционных сил уплотняется и преобразуется в пористый неорганический полимер – твердый аморфный ксерогель. Ксерогель, образовавшийся из геля, содержащего в качестве дисперсионной среды водный раствор исходных солей, представляет собой твердое тело, разделенное на блоки с прослойками соли, отложившейся в процессе испарения воды при сушке. Обработка холодной водой нагретого солесодержащего ксерогеля приводит к заполнению его пустот, которое сопровождается растворением соли, раздвижением элементов его структуры вследствие возникающего расклинивающего давления и рассыпанием блоков на частицы меньшего размера.

Рассмотрение результатов термического разложения ксерогелей показало, что, несмотря на различия в способах их получения, они в условиях термической обработки ведут себя аналогично. При нагревании до 300-350°C АДГАМ полностью дегидратируются, превращаясь в аморфные твердые растворы оксидов алюминия-магния. Согласно данным рентгенографического анализа, при 420°C в реакционной смеси появляется кристаллическая $AMgIII$, количество которой возрастает при повышении температуры до 830°C. При 1075°C и продолжительности нагрева 3 ч МК, независимо от способа получения прекурсоров, имел полностью сформированную кристаллическую структуру $AMgIII$, состоящей из частиц размером 0,12-0,17 μm и небольшого количества непрочных агрегатов.

Термическая стабильность аморфных прекурсоров в пределах температур 300-830°C объясняется их морфологическим, дисперсным и химическим составами, в частности, теорией пересыщения Рогинского [26], стабилизирующим действием на аморфную структуру твердого раствора $MgO \cdot Al_2O_3$ газообразных компонентов [27], инертностью систем с высокой гранулометрической однородностью [28, 29]. По теории Рогинского, в образовавшемся при низких температурах аморфном двойном оксиде алюминия-магния (АДОАМ) медленно накапливаются различные дефекты, и лишь тогда, когда в нем пересыщение дисперсностью и избыточная энергия достигнут определенных пределов, полностью формируется кристаллическая структура МК в виде $AMgIII$. Автор [27] считает, что устойчивость аморфной структуры АДОАМ можно объяснить наличием в образцах NO_3^- -ионов, которые стабилизируют ее и только после их удаления происходит образование кристаллической структуры. По мнению авторов [28, 29], термическая стабильность АДОАМ объясняется узкой функцией распределения в них частиц по размерам, т. е. движущая сила порошкообразных систем определяется разностью химических потенциалов крупных и малых частиц.

Большая скорость нагрева МК от 830 до 1075°C способствовала подавлению роста кристаллов $AMgIII$, активизирующегося при 900°C и выше [30], и сохранению дефектов в его структуре, а следовательно, и повышению вклада дефектов в ускорение последующего процесса спекания [31].

После проведения механической активации в оптимальных условиях ($W=320 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\tau=5 \text{ мин}$, 12g, 0,07 масс.% ОП-7) МК состоял из отдельных монокристаллов размером 0,06 – 0,08 μm .

Положительный технологический эффект кратковременной механической обработки МК в присутствии малого количества ОП-7, образующего на его поверхности мономолекулярный механосорбционный слой [32], достигается за счет уменьшения свободной энергии поверхностных частиц, предотвращения их агрегирования, увеличения дисперсности и дефектности, адсорбционного понижения прочности [25] и перевода частиц в неравновесное состояние.

Полученный МК характеризуется химической однородностью и большой активностью, что объясняется избыточной энергией Гиббса первичных частиц прекурсоров, вызванной тем, что при формировании кристаллической решетки МК система на всех про-

межуточных стадиях находилась далеко от состояния термодинамического равновесия. Высокая дисперсность МК, отсутствие в нем агрегатов и максимальное искажение кристаллической решетки обеспечивались большой скоростью образования зародышей при малой скорости их роста, отсутствием старения осадков, сохранением их дисперсности при сушке в присутствии ПАВ, высокой скоростью кристаллизации МК при 830-1075°C и его механической активацией в оптимальных условиях. Высокая активность ультрадисперсной шпинели, полученной в значительно более мягких условиях, чем по традиционной керамической технологии, согласно литературным данным [5, 33-35], будет способствовать снижению температуры ее спекания, медленному росту частиц, более полному протеканию процесса минералообразования при формировании структуры керамики, увеличению ее механической прочности и термической стойкости.

ԳԵՐԴԻՍՊԵՐՍ ԱԼՅՈՒՄԱ-ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՇՊԻՆԵԼԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ՏԱՐԲԵՐ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄ

Ա. Ա. ԽԱՆԱՄԻՐՈՎԱ, Հ. Ռ. ՀԱԴԻՄՍՅԱՆ և Լ. Պ. ԱՊՐԵՍՅԱՆ

Մշակված են քիմիական նստեցման տարատեսակ և համասեռ մեթոդներով ստացված ամորֆ երկակի ալյումա-մագնեզիումի հիդրօքսիդներից ակտիվ ենթամանրաբյուրեղային ալյումա-մագնեզիումային շպինելի եղանակները հետագա ջերմային մշակման և մեխանիկական ակտիվացման կիրառմամբ:

DEVELOPMENT OF DIFFERENT METHODS FOR ULTRADISPERSE MAGNESIUM- ALUMINATE SPINEL OBTAINING

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

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, II tupik, Argutyan str., 0051, Yerevan, Armenia
E – mail: ionx@armline.am

As is well-known characteristics and properties of corundum ceramics depend on the activity, dispersion and purity of corundum.

Some methods for the preparation of amorphous double aluminium-magnesium hydroxides obtained by heterogeneous and homogeneous methods of chemical precipitations are described. The method for obtaining submicrocrystalline (in size of crystals 60-80 nm) non-aggregated with enhanced reactivity $MgAl_2O_4$ – spinels for ultradisperse compact advanced corundum ceramics of amorphous double aluminium-magnesium hydroxides has been worked out using their thermal decomposition and transitory mechanical activation of formed $MgAl_2O_4$.

The influence of thermochemical decomposition process on the phase composition changes, on the dispersity change, on formation of non-equilibrium active structure, kinetics of thermal decomposition of aluminium-magnesium hydroxide, its full phase transformation into $MgAl_2O_4$ has been studied.

It is shown, that under optimal conditions of temperature (1075°C), exposition time (3 hours), followed by optimal conditions of transitory mechanical activation (exposition time 5 min), acceleration of centrifugal forces (12 g), aluminium-magnesium hydroxide transforms into non-aggregated submicrocrystalline (60-80 nm) modified corundum –aluminium-magnesium spinel.

The method is based on prevention of formation of large MgAl_2O_4 crystals and aggregates at all the stages of its synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кулик О.П. // Порошковая металлургия, 1999, №1-2, с. 102.
- [2] Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А. // Конструкции из композиционных материалов, 2007, №1, с. 3.
- [3] Уайтсайдо Дж., Эйглер Д., Андерс Р. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии. Прогноз направлений исследования / под. ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисороса. М., Мир, 2002, 292 с.
- [4] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [5] Кайнарский И.С., Дегтярева Э.В., Орлова И.Г. Корундовые огнеупоры и керамика. М., Металлургия, 1981, 167 с.
- [6] Остапенко И.А., Лактионов В.И., Дроздов Г.М. // Огнеупоры и техническая керамика. 2008, №6, с. 11.
- [7] Бакунов В.С., Лукин Е.С. // Стекло и керамика, 2008, №7, с. 17.
- [8] Морозова Л.В., Панова Т.Н., Лапшин А.Е. // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 1999, т. 72, №4, с. 547.
- [9] Васильева Е.А., Морозова Л.В., Лапшин А.Е., Конаков В.Г. // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 2002, т.75, №6, с. 898.
- [10] Андрианов Н.Т. // Стекло и керамика, 2003, №10, с. 17.
- [11] Соколовский А.Е., Бобкова Н.М., Радион Е.В. // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 2003, т. 76, №3, с. 360.
- [12] Бобкова Н.М., Радион Е.В., Поповская Н.Ф. // Огнеупоры и техническая керамика, 2004, №7, с. 29.
- [13] Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. // Успехи химии [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)], 2004, т. 73, №9, с. 974.
- [14] Lazau I., Pacurariu C., Ecsedi Z. // Revue Roumaine de Chimie, 2005, v. 50, № 11-12, p. 911.
- [15] Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Рязанов А.Ю. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., Граница, 2007, т. 2, с. 231.
- [16] Икрамова З.А., Кадырова З.Р. // Тезисы докладов Международной конференции по химии и химической технологии. М., ЛЕНАНД, 2007, т. 2, с. 62
- [17] Власов А.С. // Российский химический журнал [Russ. Chem. J. (Engl. Transl.)], 1998, №6, с. 152.
- [18] Бакунов В.С., Лукин Е.С. // Стекло и керамика, 2008, №2, с. 3.
- [19] Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Полежаев Ю.М. / В кн.: Научные основы материаловедения. М., Наука, 1981, с. 27.
- [20] Методы химического анализа огнеупорного сырья и изделий (практическое руководство) / под. ред. Е.В. Ермолаевой. Харьков, Металлургия, 1954, 157 с.

- [21] ГОСТ 25734-83. Глинозем. Метод кристаллооптического определения мономеров во фракции, менее или равной 5 мкм. Введен 01.01.84. Продлен до 01.01.99. М., Изд. стандартов, 1983, 5 с.
- [22] Patent Franc. № 2, 428, 002. C01F 7/34. 4.01.1980; Chem. Abstrs, 1980, 80.
- [23] *Морозова Л.В., Васильева Е.А., Лапшин А.Е.* // Труды Международной научно-практической конференции „Наука и технология силикатных материалов: настоящее и будущее”, М., РХТУ, 2003, т. 2, с. 210.
- [24] *Андрианов Н.Т., Файков П.П.* // Труды Международной научно-практической конференции "Наука и технология силикатных материалов: настоящее и будущее", М., РХТУ, 2003, т. 2, с. 119.
- [25] *Рибиндер П.А., Калиновская Н.А.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева [Mendeleev Chem. J. USSR (Engl. Transl.)], 1959, т. 4, №5, с. 554.
- [26] *Рогинский С. З.* Электронные явления в гетерогенном катализе. М. Наука, 1975, 269 с.
- [27] *Мороз Э.М.* // ЖПХ [Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)], 1996, т.69, №11, с. 1764.
- [28] *Лифшиц И.М., Следов В.В.* // Журнал экспериментальной и теоретической физики [J. Exp. Theor. Phys. USSR (Engl. Transl.)], 1958, т. 35, №2, с. 479.
- [29] *Мамчик А.И., Вертегел А.А., Томашевич К.В., Третьяков Ю.Д.* // ЖНХ [Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)], 1998, т. 43, №1, с. 22.
- [30] *Нортон Ф.* / В кн.: Кинетика высокотемпературных процессов. М., Металлургия, 1965, с.167.
- [31] *Гегузин Я.Е., Будников П.П., Гистлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М., Наука, 1961, 487 с.
- [32] *Ходаков Г.С.* // Коллоидный журнал [Russ. Colloid. J. (Engl. Transl.)], 1998, т. 60, №5, с. 684.
- [33] Тонкая техническая керамика / под ред. Х. Янагида. М., Металлургия, 1986, 278 с.
- [34] *Масленникова Г.Н., Мамаладзе Р.А., Мидзута С., Коумото К.* Керамические материалы. М., Стройиздат, 1991, 320 с.
- [35] *Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш.* Оксидная керамика. М., Изд. РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007, 584 с.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 546.76 + 546.766

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХРОМА(VI) С ТИОМОЧЕВИНОЙ МЕТОДАМИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИИ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ,
АМПЕРОМЕТРИИ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ
В ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЕ

Г.Г. ДАРБИНЯН, 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

Реакция взаимодействия хрома(VI) с тиомочевинной изучена методами потенциометрии, спектрофотометрии и амперометрии. Три независимыми методами установлено молярное соотношение реагирующих компонентов $[\text{Cr(VI)}]:[\text{TM}] = 1:3$. Определены оптимальные концентрации серной кислоты (0.9-3.5 М). Потенциометрическое титрование бихромата при помощи тиомочевины может быть осуществлено в пределах концентраций хрома(VI) $2.0 \cdot 10^{-3}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ М (0.208-10.4 мг/мл). Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в интервале концентраций хрома(VI) $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $2.0 \cdot 10^{-3}$ М (0.00416-0.208 мг/мл). Сочетание методов потенциометрического и амперометрического титрования создает возможность определения хрома(VI) в широком диапазоне концентраций $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $1.0 \cdot 10^{-1}$ М (0.00416-10.4 мг/мл). Метод потенциометрического определения хрома(VI) тиомочевинной применен для его определения в стандартной хромсодержащей руде. Погрешность определения 0.61% отн.

Рис.3, библи. ссылок 7.

Для определения хрома применяются электрохимические методы анализа (кулонометрия, потенциометрия и амперометрическое титрование). Сконструирован и применен новый мембранный сенсор для определения хрома(III), основанный на новом S,N,O-основании Шиффа и приготовленный инкорпорированием *o*-нитрофенилоктилового эфира и тетрафенилбората натрия в пластифицированную поливинилхлорид-ную мембрану. Сенсор обладает нернстовским откликом в диапазоне концентраций $3.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.6 \cdot 10^{-1}$ М. Время отклика 20 с. Электрод характеризуется высокой чувствительностью по отношению к хрому(III) в диапазоне pH 3,0-5,5 и успешно применен для его определения в сточных водах [1].

Описан оригинальный метод одновременно чувствительного и селективного *on-line* хемилюминесцентного определения Cr(III) и Cr(VI) с использованием капиллярного электрофореза. Определение проводят люминесцентным методом с пределами обнаружения $6.0 \cdot 10^{-13}$ М Cr(III) и $8.0 \cdot 10^{-12}$ М Cr(VI) [2].

Для определения больших концентраций широко применяется метод амперометрического титрования с использованием реакций окисления-восстановления, а именно, восстановление Cr(VI) до Cr(III) солью Мора [3], арсенитом [4], йодидом калия, а также окисление Cr(III) перманганатом калия [5] или гипохлоритом натрия [6].

Анализируя известные в литературе методы определения хрома, можно сделать следующие выводы: чувствительные методы определения хрома требуют применения сложной и дорогостоящей аппаратуры; реагенты, применяемые в амперометрии, либо недостаточно устойчивы (соль Мора, йодид, перманганат), либо токсичны (арсенит). Таким образом, разработка новых методов определения макро- и микроколичеств хрома и их применение для практических целей является актуальной задачей. В качестве реагента для определения хрома нами предложен тиокарбамид или тиомочевина (ТМ). ТМ обладает рядом ценных аналитических свойств: рабочие растворы готовят из точной навески перекристаллизованного препарата, они устойчивы во времени. ТМ достаточно активна химически и электрохимически. Литературные данные о взаимодействии Cr(VI) с ТМ нам не известны.

Экспериментальная часть

Раствор бихромата калия готовили из фиксанала (0.1 N или 0.0166 M). Рабочий раствор $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (ТМ) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески перекристаллизованного препарата. Использовали растворы серной и соляной кислот квалификации «ч.д.а.». Потенциометрические измерения проводили на рН-метре-милливольтметре «рН-121». Индикаторный электрод – платиновый ($S = 1 \text{ см}^2$), электрод сравнения – хлорсеребряный. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре «СФ-4А». Амперометрическое титрование осуществляли на собранной установке с применением платинового индикаторного электрода ($l = 4 \text{ мм}$) и меркуриййодидного электрода сравнения ($E = +0,02 \text{ В}$).

Потенциометрическое титрование бихромат-ионов ТМ проводили в широком интервале концентраций H_2SO_4 . Выяснилось, что титрование возможно в пределах кислотности 0.9–3.6 M по H_2SO_4 . Четко выраженный скачок потенциала наблюдается при мольном соотношении реагирующих компонентов $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]:[\text{ТМ}]=1:3$ (рис. 1).

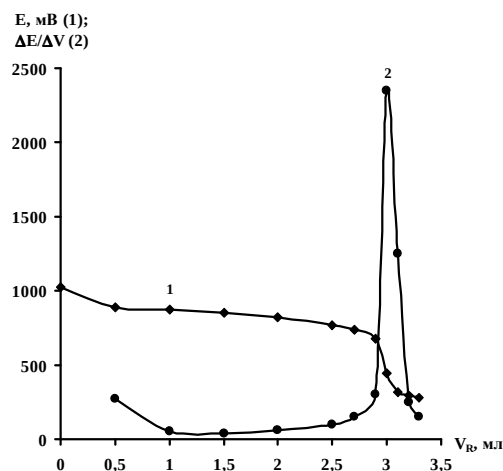
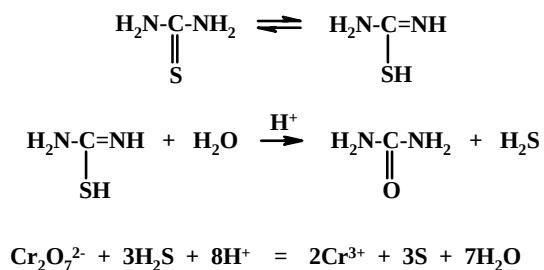


Рис. 1. Потенциометрическое титрование 1.0 мл 1.0 ($10^{-1} M$ Cr(VI))($10^{-1} M$ раствором ТМ в присутствии 1.8 M серной кислоты.

Следующим этапом работы было выявление концентраций бихромата, которые возможно определить потенциометрически. Указанное мольное соотношение сохраняется в интервале концентраций бихромат-ионов $2.0 \cdot 10^{-3}$ – $1.0 \cdot 10^{-1} M$ (0.208–10.4 мг/мл).

Потенциометрическое титрование в солянокислых растворах нецелесообразно из-за недостаточной воспроизводимости. Влияние азотной кислоты не исследовалось по причине её выраженных окислительных свойств.

Исходя из величин стандартных электродных потенциалов систем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+} = +1.36 V$ и $\text{S}^0/\text{S}^{2-} = +0.14 V$ взаимодействие бихромат-ионов с ТМ можно представить следующим рядом последовательных реакций:



Действительно, при высокой концентрации реагирующих компонентов наблюдается выделение элементарной серы в виде осадка. Изменение окраски от оранжевой до зеленой при добавлении к раствору бихромата избытка ТМ было положено в основу спектрофотометрических измерений для системы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ –ТМ. Спектры светопоглощения бихромата и продукта его взаимодействия с ТМ представлены на рис. 2. В подтверждение того, что в результате взаимодействия бихромата с ТМ образуется хром(III), были сняты спектры светопоглощения растворов сульфата хрома(III) и продукта взаимодействия бихромата с ТМ (рис. 3).

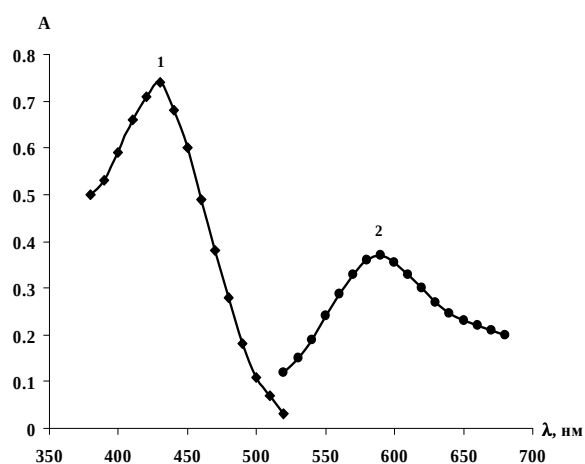


Рис. 2. Электронные спектры светопоглощения: 1 – 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1}$ М $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 2 – 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1}$ М $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в присутствии 10.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1}$ М ТМ; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.0$ М; $l = 2$ см.

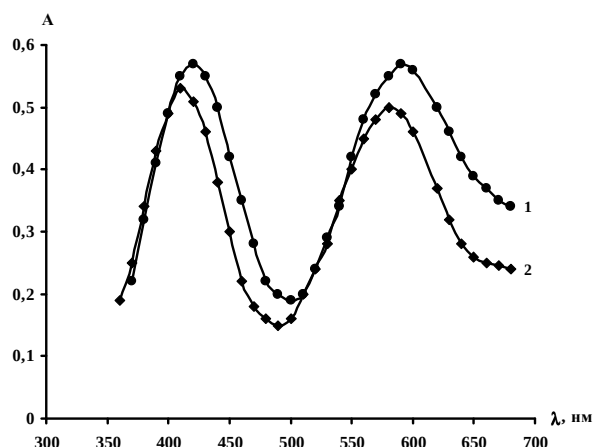


Рис. 3. Спектры светопоглощения: 1 – 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; 2 – 1.0 мл $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ + 24.0 мл $1.0 \cdot 10^{-1} \text{ M [TM]}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 2.0 \text{ M}$; $l = 5 \text{ см}$.

Идентичность полученных спектров подтверждает образование хрома(III) при взаимодействии ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и ТМ. Методом мольных отношений выяснена стехиометрия протекающей реакции. Мольное соотношение $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]:[\text{TM}]=1:3$ подтверждает данные потенциометрического титрования.

Восстановление бихромат-иона на платиновом электроде в области +0.7-0.0 В и анодное окисление тиомочевины при потенциале +0.8 В могут быть положены в основу амперометрического определения бихромата тиомочевинной.

Титрование по току восстановления бихромата проводили при потенциале +0,2 В, а по току окисления ТМ – при +1,0 В. Кривые амперометрического титрования имеют $_/-$ или $_ _$ -образный вид, соответственно.

Интервал подчиняемости основному закону амперометрии определяли титрованием растворов с различной концентрацией бихромат-ионов в оптимальных по кислотности условиях. Он составляет $4.0 \cdot 10^{-5}$ - $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (0.00416 - 0.208 мг/мл).

Перегиб на кривых амперометрического титрования соответствует мольному соотношению $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]:[\text{TM}] = 1:3$, что согласуется с данными, полученными потенциометрическим и спектрофотометрическим методами.

На основании проведенных исследований разработан метод потенциометрического определения хрома(VI) при помощи ТМ, апробированный путем анализа хромсодержащей руды (образец № 10.42), имеющей следующий паспортный состав: Al – 5.31%, Mg – 8.22%, Ca – 0.68%, Ti – 12.1%, Cr – 32.8%.

Ход анализа. Разложение хромовой руды проводится путем спекания со смесью двух весовых частей Na_2CO_3 и одной части MgO при 800-900°C [7]. Навеску 0.5 г тонкоизмельченной руды смешивают с 6-кратным количеством смеси соды и окиси магния на часовом стекле, переносят в кварцевый тигель, на дно которого предварительно насыпают немного смеси соды и окиси магния и сверху покрывают тонким слоем той же смеси. Тигель закрывают крышкой, помещают в муфель и спекают в течение 2-3 ч. По окончании спек отстает от стенок, и покрывающая его смесь окрашивается в желтый цвет. Спек охлаждают, выщелачивают водой при кипячении. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. В нем остаются оксиды железа(III) и магния. Полученный раствор нейтрализуют серной кислотой (1:2) и доводят объем раствора до 250.0 мл дистиллированной водой. Аликвотную часть раствора титруют потенциометрически в оптимальных условиях. При

паспортном содержании хрома в стандартной руде 32.8% найдено $(33.0 \pm 0.92)\%$, погрешность определения 0.61% отн.

**ԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ ՔՐՈՄ(VI)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ՊՈՏԵՆՑԻԱԶՈՓԱԿԱՆ, ՍՊԵԿՏՐՈՒՍԱԶՈՓԱԿԱՆ, ԱՄՊԵՐՈՄԵՏՐԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՔՐՈՄ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՆՔՈՒՄ**

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Թիոմիզանյութի (ԹՄ) հետ քրոմ(VI)-ի փոխազդեցությունը ուսումնասիրվել է պոտենցիաչափական, սպեկտրալուսաչափական և ամպերաչափական եղանակներով: Իրարից անկախ երեք եղանակներով հաստատվել է փոխազդող բաղադրիչների մոլային հարաբերակցությունը՝ $[Cr(VI)]:[ԹՄ] = 1:3$: Որոշվել են ծծմբական թթվի օպտիմալ կոնցենտրացիաները ($0.9-3.5$ Մ): ԹՄ-ի օգնությամբ բիքրոմատի տիտրումը հնարավոր է իրականացնել քրոմ(VI)-ի $2.0 \cdot 10^{-3}-1.0 \cdot 10^{-1}$ Մ ($0.208-10.4$ մգ/մլ) կոնցենտրացիաների տիրույթում: Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելը դիտվում է $2.0 \cdot 10^{-3}-1.0 \cdot 10^{-1}$ Մ ($0.208-10.4$ մգ/մլ) քրոմ(VI)-ի կոնցենտրացիաների տիրույթում: Պոտենցիաչափական եվ ամպերաչափական տիտրման եղանակների համադրությունը հնարավորություն է ստեղծում որոշել քրոմ(VI)-ը կոնցենտրացիաների լայն տիրույթում՝ $4.0 \cdot 10^{-5}-1.0 \cdot 10^{-1}$ Մ ($0.00416-10.4$ մգ/մլ): ԹՄ-ով քրոմ(VI)-ի պոտենցիաչափական տիտրման եղանակը կիրառվել է քրոմ պարունակող ստանդարտ հանքում նրա որոշման համար:

Որոշման սխալը կազմում է 0.61%:

**THE STUDY OF THE INTERACTION OF CHROMIUM(VI) WITH THIOUREA BY MEANS
OF POTENTIOMETRY, SPECTROPHOTOMETRY, AMPEROMETRY METHODS AND
ITS DETERMINATION
IN THE CROMIUM-CONTAINING ORE**

H. H. DARBINYAN, G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University
1, Alex Manoogian Str., 0025, Yerevan, Armenia
Fax: (37410) 570663, E-mail: gold@ysu.am

The interaction of chromium(VI) with thiourea (TU) has been studied by means of potentiometry, spectrophotometry and amperometry methods. The molar ratio of the interacting components $[Cr(VI)]:[TU]=1:3$ has been established by means of the three independent methods.

The optimal concentrations of H_2SO_4 ($0.9-3.5$ M) have been determined. The potentiometric titration of dichromate by TU may be realized within the following range of the chromium(VI) concentrations $2.0 \cdot 10^{-3}-1.0 \cdot 10^{-1}$ M ($0.208-10.4$ mg/ml).

The conformity with the amperometry basic law adhered within the $4.0 \cdot 10^{-5}-2.0 \cdot 10^{-3}$ M ($0.00416-10.208$ mg/ml) chromium(VI) concentrations. The combination of the potentiometric and amperometric titration methods creates a possibility to determine chromium(VI) within the wide range of chromium(VI) concentrations $4.0 \cdot 10^{-5}-1.0 \cdot 10^{-1}$ M ($0.00416-10.4$ mg/ml).

The method of potentiometric titration of chromium by TU has been applied for its determination in the standard chromium containing ore. Determination error is 0.61% relative.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ganjali Mohhmad Reza, Emami Mehdi, Salavati-Niazari Masond* //Anal. Lett, 2003, №13, p.2735. (РЖХим 04.05-19 Г.183).
- [2] *Yang We-Ping, Zhang Zhu-Jun* //Anal. Chim. Acta, 2003, v. 485, №2, p. 160. (РЖХим 04.03-19 Г.135).
- [3] *Сонгина О.А., Захаров В.А.* Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с. 290.
- [4] *Шапошникова Г.Н.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, №8, с. 667.
- [5] *Michalski E., Pawlyk N.* // Soc. Scient. Lodz. Acta Chim., 1966, v. 11, p. 539.
- [6] *Пирская Т.Х., Масалович В.М., Агасян П.К.* // Зав. лаб., 1976, т. 42, №7, с. 786.
- [7] Анализ минерального сырья / под ред. *Ю.Н. Книпович, Ю.В. Морачевского*. Л., Химическая литература, с. 382.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.294.31.10.1

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ
ЗАМЕЩЕННЫХ α -АМИНОКИСЛОТ (S)- β -[4-АЛЛИЛ-3-(ПИРИДИН-3 ИЛИ 4-ИЛ)-5-
ТИОКСО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ]- α -АЛАНИНОВ

А. С. САГИЯН, А. М. СИМОНЯН, К. В. АКОПЯН, А. Г. ТОВМАСЯН,
А. В. ГЕОЛЧАНЫАН И В. Т. КОЧИКЯН

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

Поступило 11 VI 2009

Разработан эффективный метод асимметрического синтеза гетероциклически замещенных аминокислот (S)- β -[4-аллил-3-(пиридин-3-ил)- и (S)- β -[4-аллил-3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]- α -аланинов присоединением соответствующих гетероциклических нуклеофилов триазольного ряда к C=C связи дегидроаланина в Ni^{II} -комплексе его основания Шиффа с хиральным вспомогательным реагентом (S)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном. Последующим разложением смеси диастереомерных комплексов продуктов присоединения были выделены целевые оптически активные гетероциклически замещенные аминокислоты. Стереоселективность синтеза превышает 96%, а оптическая чистота выделенных аминокислот – 99%.

Рис. 1, табл. 1, библи. ссылок 14.

α -Аминокислоты небелкового происхождения как необратимые ингибиторы ферментов с повышенной специфичностью и продолжительностью действия успешно применяются в медицине и фармакологии, синтезе физиологически активных пептидов, микробиологии и др. областях науки и техники [1-6] . Особенно актуальны небелковые α -аминокислоты в виде гетероциклически замещенных аналогов, которые являются чужеродными для организма как по структуре, так и по природе гетероатомов. Следует отметить, что количество описанных в литературе гетероциклических аминокислот очень ограничено. Известно лишь несколько гетероциклически замещенных α -аминокислот, и то в виде оптически неактивных рацематов В частности, тиазолилаланин и триазолилаланин, полученные в виде рацематов, применяются в мик-

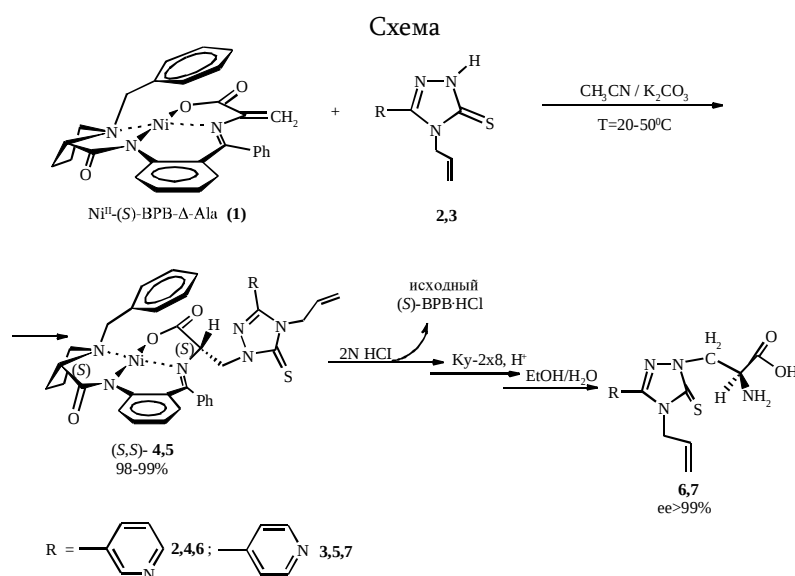
робиологии для селекции активных штамм-продуцентов ряда белковых α -аминокислот (аланина, пролина и др.) в качестве их аналогов [7].

Ранее были разработаны методы асимметрического синтеза β -гетероциклически замещенных аналогов (*S*)-аланина и (*S*)-аминомасляной кислоты, содержащих в боковом радикале остатки 1,2,4-триазола с различными алифатическими и ароматическими заместителями в положениях 3 и 4 триазольного цикла. Для этого было осуществлено асимметрическое нуклеофильное присоединение соответствующих замещенных триазолов к Ni^{II} -комплексам шиффовых оснований дегидроаминокислот и хирального вспомогательного реагента (*S*)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона [(*S*)-BPB]. [8-10].

В настоящей работе сообщается о высокоселективном асимметрическом синтезе новых гетероциклически замещенных производных (*S*)-аланина, содержащих в боковом триазольном радикале остатки пиридина – (*S*)-(-[4-аллил-3-(пиридин-3-ил)- и (*S*)-(-[4-аллил-3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-(-аланинов.

Плоскоквадратный комплекс иона Ni^{II} с основанием Шиффа дегидроаланина и (*S*)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофенона [Ni^{II} -(*S*)-BPB- Δ -Ala (**1**)] был синтезирован согласно ранее разработанной методике [11], а гетероциклические нуклеофилы – 4-аллил-5-(пиридин-3-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол (**2**) и 4-аллил-5-(пиридин-4-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол (**3**), синтезированы на кафедре органической химии ЕГУ.

Асимметрическое нуклеофильное присоединение гетероциклических тиолов **2** и **3** к активной электрофильной C=C связи дегидроаминокислотного фрагмента комплекса **1** происходит в ацетонитриле в условиях основного катализа (безводный поташ) при температуре 25°C (схема).



За ходом реакции нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на SiO_2 в системе растворителей $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3:1) по исчезновению пятна исходного комплекса **1** и установлению равновесия между (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереоизомерами продуктов присоединения (**4,5**). Основные диастереоизомеры продуктов нуклеофильного присоединения (с меньшим значением R_f) (комплексы **4,5**) были хроматографированы [SiO_2 , 30×40 см, $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3:1)], и их строения и абсолютные конфигурации исследованы современными методами спектрального анализа – ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , элементным анализом, поляриметрическими измерениями.

Абсолютная конфигурация (-углеродного атома аминокислотного остатка комплексов определялась по знаку оптического вращения при длине волны 589 нм, как это было сделано ранее для других аналогично построенных комплексов алифатических и гетероциклических аминокислот [12]. Положительное значение оптического вращения основных диастереомерных комплексов **4** и **5** в этой области свидетельствует об (*S*)-абсолютной конфигурации α-углеродного атома их аминокислотных остатков [(*S,S*)-диастереомеры]. Это дополнительно было подтверждено методом высокоэффективной хиральной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) после разложения комплексов **4** и **5** и выделения целевых аминокислот ионообменными методами.

Соотношение (*S,S*)- и (*S,R*)- диастереоизомеров продуктов нуклеофильного присоединения было определено методом хирального ВЭЖХ анализа аминокислот, выделенных из смеси диастереомерных комплексов (до хроматографирования). Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты нуклеофильного присоединения замещенных триазолов (2,3) к хиральному комплексу 1 в среде $\text{CH}_3\text{CN}/\text{K}_2\text{CO}_3$

№	Нуклеофил	Соотношение, % *		Время, мин		Химический выход, %**
		(<i>S,S</i>)	(<i>S,R</i>)	20°C	50°C	
1	4-аллил-5-(пиридин-3-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол (2)	98,6	1,4	180	40	62
2	4-аллил-5-(пиридин-4-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиол (3)	98,1	1,9	200	45	58

* — соотношение диастереомеров на основании данных хирального ВЭЖХ анализа аминокислот, полученных после разложения смеси диастереомерных комплексов и ионообменной деминерализации аминокислот.

** — химический выход смеси диастереомерных комплексов на стадии нуклеофильного присоединения.

Как видно из данных таблицы, присоединение гетероциклических нуклеофилов к комплексу **1** и установление термодинамического равновесия между (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереомерами продуктов присоединения ускоряются при нагревании до 50°C.

Выделение целевых аминокислот из смеси диастереомерных комплексов проводилось по стандартной методике [13]. Для этого реакционная смесь была разложена непосредственной обработкой 2*N* HCl при 45-50°C (схема). Оптически активные целевые аминокислоты были деминерализированы с использованием катионита Ку-2х8 в H⁺-форме (элюент – 5(NH₄OH) и перекристаллизованы из раствора C₂H₅OH:H₂O (1:1). Получены оптически активные гетероциклически замещенные производные (*S*)-аланина – (*S*)-β-[4-аллил-3-(пиридин-3-ил)- (6) и (*S*)- β-[4-аллил-3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-(-аланины (7) с химическими выходами 64,2 и 60,27%, соответственно, в расчете на исходное количество комплекса 1. При этом исходный хиральный реагент (*S*)-BPB регенерируется с химическим выходом >90% и полным сохранением исходной оптической чистоты, что позволяет его использовать повторно в реакциях асимметрического синтеза аминокислот.

Энантиомерная чистота (*ee*) выделенных гетероциклически замещенных аминокислот 6 и 7, по данным хирального ВЭЖХ анализа, превышает 99((рис.).

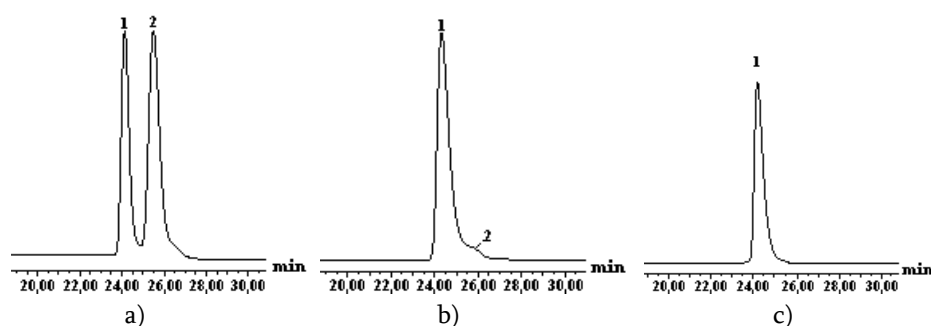


Рис. Высокоэффективная хиральная жидкостная хроматограмма аминокислоты 6: а) рацемическая смесь, б) синтезированный образец (до кристаллизации), с) энантиомерно чистый (*S*)- изомер (после перекристаллизации).

Экспериментальная часть

В работе использовались аминокислота “Reanal” (Будапешт), силикагель L-40/100μ “Chemapol Praha” (Прага), ионообменная смола Ку-2(8, K₂CO₃, CHCl₃, (CH₃)₂CO, C₂H₅OH, CH₃CN «Реахим». Все использованные растворители очищали согласно [14]. Спектры ЯМР ¹H снимали на приборе “Mercury-300 Varian” (300 МГц), оптическое вращение [α]_D²⁰ измеряли на поляриметре “Perkin Elmer-341”. Хиральный анализ аминокислот проводили с помощью ВЭЖХ на приборе «Waters separations module 2690», на колонке «Диасфер-110-Chirasil-E» (6,0 мкм, 4,0(250 мм). Использовали метод градиента в течение 40 мин, применяли подвижную фазу – метанол и воду, с pH 3,0 (хлорная кислота). В качестве детектора использовали УФ-детектор при 254 нм.

Исходный комплекс Ni^{II}-(*S*)-BPB-Δ-Ala (1) был синтезирован согласно [11], а нуклеофильные реагенты 2 и 3 – на кафедре органической химии ЕГУ.

Асимметрическое присоединение 2 и 3 к двойной связи комплекса 1. 7,54 г (14,8 ммоль) комплекса 1 и 6,16 г (44,6 ммоль) K₂CO₃ помещали в 25 мл CH₃CN. Затем при переме-

шивании к реакционной смеси добавляли 6,5 г (29,8 ммоль) нуклеофила **2** или **3**. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре соответственно в течение 3 и 3,5 ч. За ходом нуклеофильного присоединения следили методом ТСХ на SiO₂ в системе растворителей CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1) по исчезновению пятна исходного комплекса **1**. Затем реакционную смесь отфильтровывали, осадок промывали ацетонитрилом и фильтрат упаривали досуха под вакуумом. Основные диастереомеры продуктов присоединения нуклеофилов выделяли методом препаративной ТСХ [SiO₂, 20(20 см, CHCl₃:(CH₃)₂CO (3:1)], соотношение диастереомеров [(*S,S*)/(*S,R*)] определяли методом хирального ВЭЖХ анализа. Получили комплексы **4** и **5** соответственно с 62 и 58% химическими выходами.

Комплекс 4. Т.пл. 165–167°C. Найдено, %: С 62.25; Н 4.66; N 13.01. C₃₈H₃₅O₃N₇SNi. Вычислено, %: С 62.64; Н 4.81; N 13.46. $[\alpha]_D^{20} = +1801.4^\circ$ (с 0.07, CH₃OH).

Комплекс 5. Т.пл. 168–170°C. Найдено, %: С 62.25; Н 4.66; N 13.01. C₃₈H₃₅O₃N₇SNi. Вычислено, %: С 62.64; Н 4.81; N 13.46. $[\alpha]_D^{20} = +1892.25^\circ$ (с 0.07, CH₃OH).

Спектры ЯМР ¹H сложные и трудноинтерпретируемые, но набор необходимых сигналов и их количественная характеристика (значения интегралов) свидетельствуют о получении ожидаемых структур.

Разложение комплексов и выделение целевых аминокислот. Целевые аминокислоты **6** и **7** были выделены из реакционной смеси по следующей методике. Для этого сухой остаток смеси продуктов присоединения (**4** или **5**) растворяли в 100 мл CH₃OH и медленно добавляли к 100 мл 2N раствору HCl, нагретого до 50°C. После исчезновения характерной для комплексов красной окраски гидролизат концентрировали под вакуумом, добавляли 100 мл воды и отфильтровывали исходный хиральный реагент (*S*)-BPB в виде гидрохлорида. Для отделения остатков (*S*)-BPB водный раствор экстрагировали CHCl₃ (2x100 мл). Из водного раствора выделяли оптически активную аминокислоту с применением катионита Ку-2х8 в H⁺-форме, используя в качестве элюента 5% водный раствор NH₄OH. Аммиачный элюат концентрировали под вакуумом и кристаллизовали аминокислоту из водно-спиртового раствора (1:1). Получено 2,9 г (9,51 ммоль) (*S*)-β-[4-аллил-3-(пиридин-3-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-(-)-аланина (**6**) и 2,72 г (8,92 ммоль) (*S*)-β-[4-аллил-3-(пиридин-4-ил)-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-(-)-α-аланина (**7**), что соответствует химическим выходам 64,2 и 60,27%, соответственно, рассчитанным на количество исходного комплекса **1**.

Аминокислота 6. Т.пл. 218–219°C. Найдено, %: С 50.89%; Н 4.91%; N 22.83%. C₁₃H₁₅N₅O₂S. Вычислено, %: С 51.15%; Н 4.92%; N 22.95%. Спектр ЯМР ¹H (DMSO + CF₃COOD, δ, м.д., Гц): 4.48 м (1H, α-Н аланин); 4.62 м (1H, β-Н аланин); 4.73 м (1H, -CH₂-CH=CH₂); 4.80 м (1H, β-Н аланин); 4.84 д (1H, -CH₂-CH=CH₂, J=10.5); 5.04 д (1H, -CH₂-CH=CH₂, J=17.2); 5.19 д (1H, -CH₂-CH=CH₂, J=10.5); 5.88 м (1H, -CH₂-CH=CH₂); 7.42–8.96 м (4H, Ar). $[\alpha]_D^{20} = +4.5^\circ$ (с=1; 4.9N HCl).

Аминокислота 7. Т.пл. 220–222°C. Найдено, %: С 50.87%; Н 4.60%; N 22.81%. C₁₃H₁₅N₅O₂S. Вычислено, %: С 51.15%; Н 4.92%; N 22.95%. Спектр ЯМР ¹H (DMSO + CF₃COOD, δ, м.д., Åö): 4.42 м (1H, α-Н аланин); 4.64 м (1H, β-Н аланин); 4.78 м (1H, -CH₂-CH=CH₂); 4.82 м (1H, β-Н аланин); 4.86 д (1H, -CH₂-CH=CH₂, J=10.5); 5.18 д (1H, -CH₂-CH=CH₂, J=17.2); 5.21 д (1H, -CH₂-CH=CH₂, J=10.5); 5.88 м (1H, -CH₂-CH=CH₂); 7.62–8.84 м (4H, Ar). $[\alpha]_D^{20} = +9.4^\circ$ (с=1; 4.9N HCl).

ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԻԿ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ (*S*)- β -[4-ԱԼԻԼ-3-(ՊԻՐԻԴԻՆ-3 ԿԱՍ 4-ԻԼ)-5-ԹԻՕՔՍՈ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼ-1-ԻԼ]- α -ԱԼԱՆԻՆՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶ

**Ա. Ս. ՍԱԴԻՅԱՆ, Հ. Մ. ՄԻՄՈՆՅԱՆ, Կ. Վ. ՀԱԿՈԲՅԱՆ, Ա. Գ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ,
Ա. Վ. ԳԵՈԼՇԱՆՅԱՆ և Վ. Տ. ԴՈՇԻԿՅԱՆ**

Մշակվել է (*S*)- β -[4-ալիլ-3-(պիրիդին-3-իլ)- և (*S*)- β -[4-ալիլ-3-(պիրիդին-4-իլ)-5-թիօքսո-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ]- α -ալանինների հետերոցիկլիկ տեղակալված ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի արդյունավետ եղանակ: Սինթեզն իրականացվել է Ni^{II} -ի հետ դեհիդրոալանինի և (*S*)-2-N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինաբենզոֆենոն քիրալային օժանդակ ռեագենտի Շիֆի հիմքի առաջացրած կոմպլեքսի դեհիդրոալանինի մնացորդի էլեկտրոֆիլ $\text{C}=\text{C}$ կապին 4-ալիլ-5-(պիրիդին-3-իլ)-4H-1,2,4-տրիազոլ-3-թիոլ և 4-ալիլ-5-(պիրիդին-4-իլ)-4H-1,2,4-տրիազոլ-3-թիոլ նուկլեոֆիլների ասիմետրիկ միացմամբ: Առաջացած դիաստերեոիզոմեր կոմպլեքսների խառնուրդների հետագա աղաթթվային քայքայմամբ անջատվել են նպատակային օպտիկապես ակտիվ ամինաթթուները: Նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիաների ստերեոսելեկտիվությունը գերազանցել է 96, իսկ անջատված նպատակային ամինաթթուների օպտիկական մաքրությունը՝ 99%:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF HETEROCYCLIC SUBSTITUTED (*S*)- β -[4-ALLYL-3-(PYRIDIN-3 OR 4-YL)-5-THIOXO-1,2,4-TRIAZOL-1-YL]- α -ALANINES

**A. S. SAGHIYAN, H. M. SIMONYAN, K. V. HAKOBYAN, A. G. TOVMASYAN,
A. V. GEOLCHANYAN and V. T. GHOSHIKYAN**

Yerevan State University
1 Alex Manoogian st., 0025, Yerevan, Armenia
Fax: (374 – 10)559355 E – mail: sagyus@netsys.am

Efficient method for asymmetric synthesis of (*S*)- β -[4-allyl-3-(pyridin-3-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]- α -alanine and (*S*)- β -[4-allyl-3-(pyridin-4-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]- α -alanine via asymmetric addition of heterocyclic thiols to the electrophilic $\text{C}=\text{C}$ bond of dehydroalanine in Ni^{II} complex of Schiff's base by a chiral reagent (*S*)-2-N-(N'-benzylprolyl)aminobenzophenone followed by decomposition of the reaction mixtures and isolation of the resulting amino acids have been developed. 4-allyl-5-(pyridin-3-yl)-4H-1,2,4-triazol-3-thiol and 4-allyl-5-(pyridin-3-yl)-4H-1,2,4-triazol-3-thiol were used as nucleophilic reagents. The stereoselectivity of synthesis was up to 96%. The obtained diastereoisomeric complexes with (*S,S*)- and (*S,R*)-absolute configurations were separated on SiO_2 and their structures and absolute configurations were determined by the modern chemical and physical methods. After the mixture of diastereoisomeric complexes had been decomposed by 2*N* HCl, optically active β -substituted heterocyclic α -alanines were isolated.

Thus (*S*)- β -[4-allyl-3-(pyridin-3-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]- α -alanine and (*S*)- β -[4-allyl-3-(pyridin-4-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]- α -alanine with (*S*)-absolute configuration were synthesized in high optical purity (>99%).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Yoshioka H., Aoki T., Goko H., Nakatsu K., Noda T., Sakakibara H., Take T., Nagata A., Abe J., Wakamiya T., Shiba T., Kaneko T.* // *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 2043.
- [2] *Takita T., Muraoka Y., Yoshioka T., Fuji A., Naeda K., Umezawa H.* // *J. Antibiot.*, 1972, v. 25, p. 755;
- [3] *Jakubke H-D., Jeschkeit H.* *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, Akademie-Verlag, Berlin, 1982.
- [4] *Radahhisman A.N.* // *J. Biochem.*, 1970, p.117.
- [5] *Lambertine J.B., Coulter A.W., Talalay P.* // *Mol. Pharmacol.*, 1970, v. 6, p. 481.
- [6] *Mori Y., Truboi M., Fukushima K., Aroi T.* // *Jour. Soc. Chem. Comm.*, 1982, p. 94.
- [7] *Lambardine J.B., Coulter A.W., Talalay P.* // *Mol. Pharmacol.*, 1970, v. 6, p. 481.
- [8] *Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконов Ю.Н., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // *Хим. ж. Армении*, 2002, т.55, №4, с.84.
- [9] *Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Манасян Л.Л., Мкртчян Г.М., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А., Тараров В.И., Малеев В.И., Белоконов Ю.Н.* // *Изв. РАН., сер. хим.*, 2004, №4, с.894.
- [10] *Сагиян А.С., Геолчанян А.В., Григорян А.А., Мартиросян Н.Р., Дадаян С.А., Тараров В.И., Белоконов Ю.Н., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С., Аветисян А.А.* // *Хим. ж. Армении*, 2004, т.57, №1-2, с.85.
- [11] *Belokon' Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // *Tetrahedron*, 1988, v. 44, 117, p. 5507.
- [12] *Belokon' Yu.N., Saghiyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Struchkov Yu.T., Belikov V.M.* // *J. Chem Soc. Pekin Trans. 1*, 1990, p.2301.
- [13] *Belokon' Yu.N., Tararov V.I., Maleev V.I., Savel'eva T.F., Ryzhov M.G.* // *Tetrahedron: Asymmetry*, 1998, v. 9, p. 4249.
- [14] *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика*. М., Мир, 1976.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.36 + 547.32

ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЕ-БРОМИРОВАНИЕ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ α -СПИРТОВ

О. А. ГАРИБЯН, Г. М. МАКАРЯН, Ф. С. КИНОЯН и Ж. А. ЧОБАНИАН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З.Саркавага, 167^а
Факс:(374 10) 24 95 68 E-mail: Hgaribyan@mail.ru

Поступило 5 VIII 2009

Изучена реакция гидроалюминирования-бромирования терминальных ацетиленовых, фенилацетиленовых и алкилацетиленовых α -спиртов. Установлено, что взаимодействие терминальных ацетиленовых и фенилацетиленовых α -спиртов с LiAlH_4 и дальнейшее бромирование промежуточных алюминатов пиридинийдибромидом приводят к смеси *Z*- и *E*-3-бром-2-алкен-1-олов. Алкилацетиленовые α -спирты в аналогичных условиях образуют региоизомерные бромалкенолы. Реакция терминальных ацетиленовых α -спиртов с пиридинийдибромидом приводит к продуктам прямого присоединения брома к тройной связи – 2,3-дибром-2-алкен-1-олам.

Табл. 1, библи. ссылок 16.

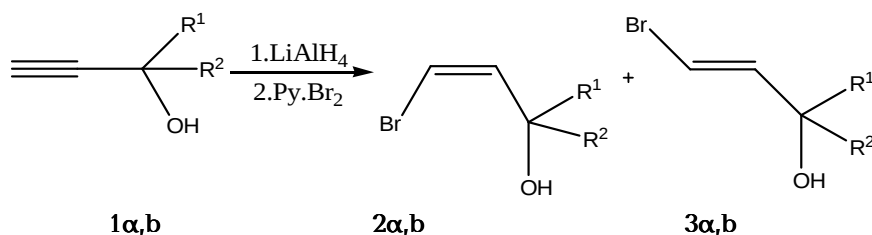
Гидроалюминирование ацетиленовых α -спиртов алюмогидридом лития и дальнейшее йодирование молекулярным йодом нашли широкое применение в органическом синтезе для построения тризамещенных углерод-углеродных двойных связей [1-3]. Исследования показали, что во всех случаях реакция стереоселективно приводит к (*Z*)-йодаалкенолам [4,5].

В настоящей работе для расщепления связи углерод-алюминий в качестве электрофильного агента выбран пиридиниевый комплекс брома – пиридинийдибромид. Последний использовался с целью исключения электрофильного присоединения брома по кратным связям [6,7]. В литературе имеются факты использования данного комплекса для бромирования промежуточных алюминатов, полученных из триметилсилилалкинов [6,7], терминальных алкинов [8] и винилпропаргиловых спиртов [9]. Если гидроалюминирование-броммирование триметилсилилалкинов и алкилацетиленов протекает стереоселективно по углерод-алюми-

ний связи с сохранением конфигурации, то в случае винилпропаргиловых спиртов образуется смесь (*Z*)-диенового и алленового бромспиртов.

Исследование нами гидроалюминирования-бромирования ацетиленовых α -спиртов преследовало две цели: выяснение закономерностей влияния характера субстрата на стереохимию электрофильного замещения и использование полученных данных в практическом аспекте, т. к. бромвинильные соединения являются удобными интермедиатами в органическом синтезе.

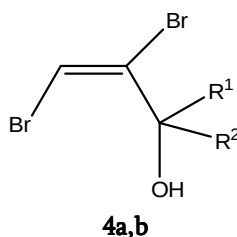
При изучении гидроалюминирования-бромирования терминальных ацетиленовых α -спиртов (**1a,b**) выяснено, что основными продуктами реакции являются β -бромалкенолы с *Z*-конфигурацией двойной связи (**2a,b**). В ходе реакции в качестве минорных продуктов получают также β -бромалкенолы с *E*-конфигурацией двойной связи (**3a,b**).



a) $R^1=R^2=H$, b) $R^1=R^2=CH_3$.

В ИК-спектрах бромалкенолов имеются полосы поглощения при 960 и 700 cm^{-1} , характерные соответственно для *E*- и *Z*-конфигураций двойной связи. Соотношение полученных *Z*- и *E*-бромалкенолов определяли с помощью сигналов H(1), проявляющихся при 6.20 и 5.63 м.д. для спиртов **2** и **3**, соответственно. В случае же 2-метил-3-бутин-2-ола (**1b**) соотношение продуктов определяли также с помощью сигналов метильных групп.

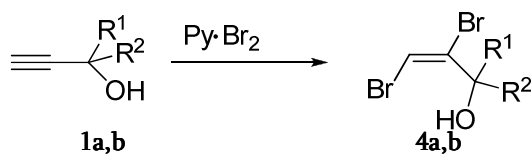
В некоторых случаях в условиях реакции получают также дибромалкенолы, например **4a,b**.



a) $R^1=R^2=H$, b) $R^1=R^2=CH_3$.

Последние являются продуктами бромирования ацетиленовых спиртов **1a,b** и образуются вследствие неполного гидрирования исходных алкинолов. Доказательством сказанному служат результаты, полученные отдельным экспериментом и показывающие, что под влия-

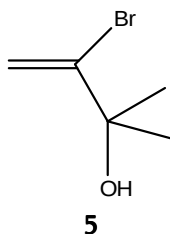
нием пиридинийдибромида при 0(-5°C 2-пропин-1-ол (**1a**) и 2-метил-3-бутин-2-ол (**1b**) превращаются в соответствующие 2,3-дибромалкенолы (**4a,b**).



a) $R^1=R^2=H$, b) $R^1=R^2=CH_3$

В ЯМР 1H спектрах дибромалкенолов **4a** и **4b** диагностическим является сигнал протона у sp^2 -гибридизированного атома углерода при 6.57 м.д.

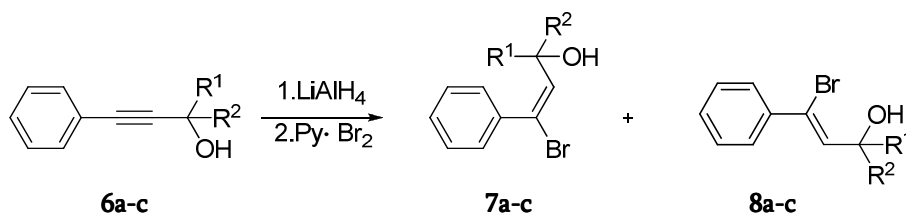
В случае спирта **1b** при гидроалюминировании-бромировании в реакционной смеси обнаружен также региоизомерный бромалкенол **5**.



На примере ацетиленовых спиртов **1a,b** изучено влияние различных факторов (соотношение реагентов, температура реакции, характер растворителя, продолжительность реакции) на ход гидроалюминирования. Выяснилось, что растворитель (эфир, ТГФ) не влияет на соотношение полученных продуктов. В отличие от этого продолжительность реакции, температура реакционной смеси, а также соотношение алюмогидрид лития : субстрат существенно влияют на ход гидроалюминирования. Температурный фактор имеет определенное значение для направления реакции. Так, выяснилось, что при 10-15°C гидроалюминирование почти не идет, вместо этого при добавлении в реакционную смесь пиридинийдибромида при 0 ÷ -5°C происходит присоединение брома по тройной связи, в результате чего в основном образуются 2,3-дибромалкенолы **4a,b**. Полученные данные противоречат литературным, согласно которым, присутствие пиридина предотвращает бромирование ненасыщенных связей [6,7]. Исследования показали, что для гидроалюминирования ацетиленовых α -спиртов оптимальными являются соотношение алюмогидрид лития : субстрат 2:1, температура реакции 20°C, продолжительность – 3.5-4 ч.

Состав полученных продуктов меняется при гидроалюминировании-бромировании фенилацетиленовых α -спиртов **6a-c**. Реакция осуществлена в эфире при 20°C в течение 3.5-4 ч.

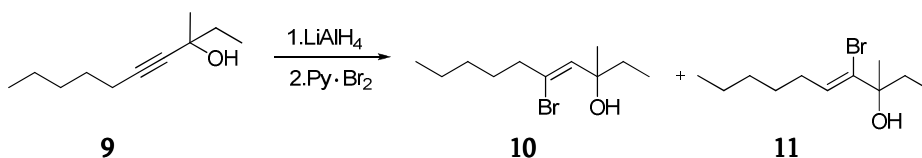
В качестве продуктов реакции выделены *Z*- и *E*-β-бромфенилаллиловые спирты (**7a-c** и **8a-c**).



a) R¹=R²=H, b) R¹=H, R²=CH₃, c) R¹=CH₃, R²=C₂H₅.

Выяснилось, что гидроалюминирование-бромирование первичного фенилацетиленового α-спирта **6a** приводит к (2*Z*)-3-бром-3-фенил-2-пропен-1-олу (**7a**) с 95% чистотой, а в случае вторичного (**6b**) и третичного (**6c**) фенилацетиленовых α-спиртов в реакционной смеси, кроме *Z*-изомера **7b,c**, обнаружено до 15% *E*-изомера (**8b,c**). Соотношение изомеров определяли с помощью данных ЯМР ¹H спектров. Так, сигналы винильных протонов в **7b** и **7c** проявляются при 6.40 и 6.27 м.д., а в спиртах **8b** и **8c** – при 6.30 и 6.24 м.д., соответственно. Отметим, что, в отличие от монозамещенных ацетиленовых α-спиртов (**1a,b**), фенилацетиленовые α-спирты при 0ч-5°C не реагируют с пиридинийдибромидом.

Иная картина наблюдается при вовлечении в реакцию гидроалюминирования-бромирования алкилзамещенного α-спирта – 3-метил-4-децин-3-ола (**9**). Гидрирование при кипячении в эфире не привело к успеху, поэтому реакцию проводили кипячением в ТГФ в течение 11 ч. После бромирования промежуточного алюмината пиридинийдибромидом была получена смесь α- и β-бромалкенолов **10** и **11** в соотношении 72:28.



Соотношение региоизомеров определяли с помощью данных ЯМР ¹H спектра, где сигналы винильных протонов проявляются при 5.86 (**10**) и 6.18 м.д (**11**). Такой ход реакции в этом случае не является неожиданным, т.к. еще в 1967 г. Кори показал, что восстановление 3-замещенных пропаргильных спиртов алюмогидридом лития с последующим йодированием промежуточных алюминатов является удобным методом синтеза 2- и 3-йодсодержащих аллиловых спиртов [2].

Таким образом, арилацетиленовые и терминальные ацетиленовые α-спирты легче гидрируются, чем алкилацетиленовые α-спирты. Отсюда можно предположить, что происхож-

дение региоизомера в случае 3-метил-4-децин-3-ола обязано температуре реакции гидроалюминирования. Это доказывают также примеры гидроалюминирования-йодирования и гидроалюминирования-бромирования ениновых α -спиртов, где региоизомеры также не обнаружены [9,10]. Стадия гидроалюминирования в обоих случаях является промежуточной — натной емкостью Сературе.яя

Отметим также, что в случае фенилацетиленовых α -спиртов (**6a-c**) и 3-метил-4-децин-3-ола (**9**) бромирование пиридинийдидибромидом не происходит.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C сняты на приборе “Varian Mercury-300 VX” с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС. ИК-спектры сняты на спектрометре “Specord”, масс-спектр соединения **4a** – на “MX-1321A” с вводом вещества в ионный источник. ГЖХ анализ проведен на приборе “ЛХМ-80”, колонка стальная 2 м x 3 мм с хроматоном NAW и нанесенным на него 5% SE-30, скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин при 140-160°C. Колоночная хроматография осуществлена на силикагеле 40/100 μ . ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системе гексан : эфир, 2:1, проявка – УФ-светом, парами йода и раствором перманганата калия. Фенилацетиленовые α -спирты получены взаимодействием фенилэтинилмагнийбромидом и соответствующих карбонильных соединений [11,12].

Общая методика гидроалюминирования-бромирования терминальных ацетиленовых α -спиртов 1a,b. К 7.6 г (0.2 моля) алюмогидрида лития в 200 мл абсолютного эфира при 0°C прибавляют по каплям 0.1 моля ацетиленового α -спирта. Реакционную смесь перемешивают 3.5-4 ч при 18-20°C прибавляют по -5 ÷ -10°C, прибавляют по каплям 17.6 г (0.2 моля) абсолютного этилацетата, выдерживают 15 мин, затем при 0 ÷ -5°C прикапывают раствор пиридинийдидибромидом в 20 мл ТГФ, приготовленный из 16.0 г (0.1 моля) брома и 12.0 г (0.15 моля) пиридина. Реакционную смесь перемешивают 0.5 ч, затем охлаждают до -5°C и прибавляют последовательно 7.6 мл воды, 7.6 мл 15% раствора едкого натра и 22.8 мл воды. Реакционную смесь фильтруют в вакууме, фильтрат экстрагируют эфиром, экстракт промывают разбавленным раствором соляной кислоты, насыщенным раствором соды, рассолом и сушат над серноокислым натрием. После удаления растворителей выделены: (2*Z*)-3-бром-2-пропен-1-ол (**2a**), выход 35%, т. кип. 65-67°C/15 мм [13-15], R_f 0.28 (элюент – эфир-гексан, 1:1), ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1580 ($\text{CH}=\text{CHBr}$); 3080, 960, 700 ($=\text{CH}$, (*E*)- и (*Z*)- $\text{CH}=\text{CHBr}$); 3500-3300 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): **2a**. 2.86 (уш.с, 1H, ОН); 4.08 (дд, 2H, H(1), $J_1=5.5$, $J_2=2.0$); 6.11 (дт, 1H, H(2), $J_1=7.2$, $J_2=5.5$); 6.26 (дт, 1H, H(3), $J_1=7.2$, $J_2=2.0$); смесь (3*Z*)-4-бром-2-метил-3-бутен-2-ола (**2b**), (3*E*)-4-бром-2-метил-3-бутен-2-ола (**3b**) и 3-бром-2-метил-3-бутен-2-ола (**5**) в соотношении 65:15:20, выход 32%, т. кип. 64-66°C/15 мм [15]. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1580 ((*E*)- и (*Z*)- $\text{CH}=\text{CHBr}$); 3080, 960, 890, 700 ($=\text{CH}$, (*E*)- и (*Z*)- $\text{CH}=\text{CHBr}$); 3500-3300 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., Гц): **2b**. 1.39 (с, 6H, H(1), $\text{CH}_3(2)$); 6.15 (д, 1H, H(3), $J=7.3$); 6.37 (д, 1H, H(4), $J=7.3$); **3b**, 1.20 (с, 6H, H(1), $\text{CH}_3(2)$); 5.93 (д, H(1), $J=16.4$); 6.22 (д, 1H, H(4), $J=16.4$); 1.36 (с, 6H, H(1), $\text{CH}_3(2)$); 5.35 (д, 2H, H(4), $J=1.9$).

Общая методика бромирования терминальных ацетиленовых α -спиртов 1a,b. К 0.025 моля ацетиленового α -спирта в 25 мл абсолютного эфира прибавляют по каплям при 0÷-5°C тетрагидрофурановый раствор пиридинийдибромиды, приготовленного из 1.25 мл брома и 3 мл пиридина в 5 мл ТГФ. Реакционную смесь перемешивают 15 мин и при той же температуре обрабатывают разбавленным раствором соляной кислоты до кислой реакции, нейтрализуют насыщенным раствором соды, промывают водой, органический слой сушат над MgSO_4 . После удаления растворителей перегоняют соединения:

4a – (2E)-2,3-дибром-2-пропен-1-ол, выход 32%, т. кип. 80-82°C/5 мм [16]. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600, 1580 ($\text{BrC}=\text{CBr}$); 3080, 850 ($\text{BrHC}=\text{CBr}$); 3500-3300(OH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., **4a**. 2.82 (уш.с, 1H, OH); 4.45 (с, 2H, H(1)); 6.57 (с, 1H, H(3)). Масс-спектр (ЭИ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218, 216, 214 $[\text{M}]^+$ (19), 137, 135 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ (60), 55 $[\text{M}-2\text{Br}]^+$ (16).

4b – (3E)-3,4-дибром-2-метил-3-бутен-2-ол, выход 36%, т. кип. 84-86 °C/ 5 мм. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1580 ($\text{BrC}=\text{CBr}$); 3090, 840 ($\text{BrHC}=\text{CBr}$); 3500-3300(OH). Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.) **4b**: 1.48 с (6H, H(1), H(2)); 4.8 (уш.с, 1H, OH), 6.57 (с, 1H, H (4)). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): **4b**. 28.665 (C (1), CH_3 (2)), 73.033 C (2), 97.454 C (4), 135.173 C (3). Найдено, %: C 24.49; H 3.26; Br 66.11%. $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 24.59; H 3.28; Br 65.57%.

Общая методика гидроалюминирования-бромирования фенилацетиленовых α -спиртов 6a-с. К 1.9 г (0.05 моля) алюмогидрида лития в 20 мл абсолютного эфира при 0÷-5 °C прибавляют по каплям 0.02 моля фенилацетиленового α -спирта **6a-с**. Реакционную смесь перемешивают 4 ч при 18-20°C, затем охлаждают до -5÷-10 °C и прибавляют по каплям 4.4 г (0.055 моля) этилацетата. Выдерживают 15 мин и прибавляют по каплям 4 мл тетрагидрофуранового раствора пиридинийдибромиды, приготовленного из 4.22 г (0.026 моля) брома и 3.16 г (0.04 моля) пиридина. Через 0.5 ч реакционную смесь обрабатывают аналогично вышеприведенной методике для терминальных ацетиленовых α -спиртов (1.9 мл воды, 1.9 мл 15% раствора едкого натра, 5.7 мл воды). Осадок фильтруют, фильтрат трижды экстрагируют эфиром. Экстракт промывают разбавленным раствором соляной кислоты, насыщенным раствором соды, рассолом и сушат над сернокислым натрием. После удаления растворителей остаток очищают с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент – гексан : эфир, 9:1). Выходы продуктов, значения R_f и данные элементного анализа приведены в таблице.

Выходы, значения R_f и данные элементного анализа соединений **7a-c** и **8a-c**

Соединение	Выход, %	R_f (элюент)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	Br		C	H	Br
7a, 8a	47.0	0.22 ^a	50.55	4.30	37.66	C_9H_9BrO	50.70	4.23	37.56
7b, 8b	56.0	0.23 ^b	52.95	4.79	35.39	$C_{10}H_{11}BrO$	52.86	4.85	35.24
7c, 8c	44.0	0.25 ^a	56.59	5.85	31.51	$C_{12}H_{15}BrO$	56.47	5.88	31.37

^aгексан:эфир, 1:1; ^bгексан:эфир, 3:2; ^cгексан:эфир, 2:1.

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : **7a+8a**: 3090, 3060, 3040, 840, 760, 700, ((*Z*)- и (*E*)-CH=CHBr и протоны бензольного кольца); 1620, 1605, 1590, 1580, (CBr=CH и C=C бензольного кольца); 3500-3300 (1H, OH). Спектр ЯМР 1H (DMSO- d_6 , δ , м.д., Γ): **7a+8a**. 3.10 (уш.с, 1H, OH); 4.28 (д, 2H, H(1), $J=8.0$); 6.60 (т, 1H, H(2), $J=8.0$); 7.2-7.6 (м, 5H, протоны бензольного кольца).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : **7b+8b**: 3090, 3070, 3040, 840, 760, 700 ((*Z*)- и (*E*)-CH=CHBr и протоны бензольного кольца); 1620, 1605, 1580, 1570, (CBr=CH и C=C бензольного кольца); 3500-3300 (1H, OH). ЯМР 1H спектр ($CDCl_3$, δ , м.д., Γ) **7b+8b**: 1.31 (д, 3H, H(1), $J=6.3$, *E*-изомер); 1.41 (д, 3H, H(1), $J=6.4$, *Z*-изомер); 4.27 (дк, 1H, H(2), $J_1=6.3$, $J_2=9.3$, *E*-изомер); 4.85 (дк, 1H, H(2), $J_1=6.4$, $J_2=7.4$, *Z*-изомер); 6.24 (д, 1H, H(3), $J=9.3$, *E*-изомер); 6.29 (д, 1H, H(3), $J=7.4$, *Z*-изомер); 7.2-7.6 (м, 5H, протоны бензольного кольца).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : **7c+8c**: 3090, 3070, 3040, 830, 760, 700 ((*Z*)- и (*E*)-CH=CHBr и протоны бензольного кольца); 1620, 1605, 1580, 1570, (CBr=CH и C=C бензольного кольца); 3500-3300 (1H, OH). Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$, δ , м.д., Γ) **7c+8c**: 0.89 (т, 3H, H(1), $J=6.5$, *E*-изомер); 1.05 (т, 3H, H(1), $J=6.5$, *Z*-изомер); 1.38 (с, 3H, $CH_3(3)$, *E*-изомер); 1.48 (с, 3H, $CH_3(3)$, *Z*-изомер); 1.66 (к, 2H, $J=6.5$, *E*-изомер); 1.82 (к, 2H, $J=6.5$, *Z*-изомер); 6.26 (с, 1H, H(4), *E*-изомер); 6.40 (с, 1H, H(4), *Z*-изомер); 7.28-7.50 (м, 5H, протоны бензольного кольца).

Гидроалюминирование-бромирование 3-метил-4-децин-3-ола (9). К 0.48 г (0.0125 моля) алюмогидрида лития в 15 мл ТГФ при 0÷-5°C прибавляют по каплям 0.7 г (0.0042 моля) 3-метил-4-децин-3-ола (**9**). Реакционную смесь кипятят 11 ч, охлаждают до 0÷-5°C и прибавляют по каплям 1.1 г (0.0125 моля) этилацетата, выдерживают 15 мин и прибавляют по каплям тетрагидрофурановый раствор пиридинийдибромид, приготовленного из 4.22 г (0.026 моля) брома и 3.16 г (0.04 моля) пиридина в 1 мл ТГФ. Через 0.5 ч реакционную смесь обрабатывают при 0÷-5°C по вышеприведенной методике (0.48 мл воды, 0.48 мл 15% раствора едкого натра, 1.44 мл воды). Осадок фильтруют, фильтрат трижды экстрагируют эфиром. Экстракт промывают разбавленным раствором соляной кислоты, насыщенным раствором соды, рассолом и сушат над сернокислым натрием. После удаления растворителей перегоняют смесь соединений (4*Z*)-5-бром-3-метил-4-децен-3-ола (**10**) и (4*Z*)-4-бром-3-метил-4-децен-3-ола (**11**), выход 32.0%, т. кип. 64-66°/15 мм. ИК-спектр, ν , cm^{-1} , **10+11**: 1630 (CBr=CH); 840 (-CH= изомера); 3500-3300 (OH). ЯМР

^1H спектр (CDCl_3 , δ , м.д., Γy , **10+11**): 0.86-0.98 (м, 3H, H(1)); 1.18-1.41 (м, 6H, H(7), H(8), -H(9)); 2.90 (уш.с, 1H, OH); 3.45 (м, 2H, H(6), **10**); 3.62 (м, 2H, H(6), **11**); 5.86 (с, 1H, H(4), **10**); 6.18 (т, 1H, J=6.4, 5-H, **11**).

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ α -ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԱԼՅՈՒՄԻՆԱՅՈՒՄ(ԲՐՈՄԱՅՈՒՄԸ

Հ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԱԿԱՐՅԱՆ, Ֆ. Ս. ԹԻՆՈՅԱՆ և Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ծայրային ացետիլենային, ֆենիլացետիլենային և ալկիլացետիլենային α -սպիրտների հիդրոալյումինացման-բրոմացման ռեակցիան: Ծայրային ացետիլենային և ֆենիլացետիլենային α -սպիրտների փոխազդեցությունը LiAlH_4 -ի հետ և միջանկյալ ալյումինատների հետագա բրոմացումը պիրիդինդիբրոմիդով բերում է Z- և E-3-բրոմ-2-ալկեն-1-ոլերի խառնուրդի ստացմանը: Ալկիլացետիլենային α -սպիրտները նույն պայմաններում առաջացնում են ռեգիոիզոմեր բրոմալկենոլներ: Ծայրային ացետիլենային α -սպիրտները պիրիդինդիբրոմիդի հետ բերում են եռակի կապին բրոմի միացման արգասիք հանդիսացող 2,3-դիբրոմ-2-ալկեն-1-ոլերի:

HYDROALUMINATION-BROMINATION OF ACETYLENIC α -ALCOHOLS

H. A. GHARIBYAN, G. M. MAKARYAN, F. S. KINOYAN and Zh. A. CHOBANYAN

The Scientific Technological Center
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a, Z. Sarkavag str., Yerevan, 0091, Armenia
Fax: (374 10) 24 95 68 E-mail: Hgaribyan@mail.ru

The hydroalumination-bromination reactions of terminal acetylene, phenylacetylene and alkylacetylene α -alcohols have been studied. At interaction terminal acetylene and phenylacetylene α -alcohols with LiAlH_4 and the most further bromination of intermediate aluminates by pyridinedibromide brings mixture Z- and E-3-bromo-2-alken-1-ols. By hydroalumination-bromination of alkylacetylene α -alcohols results regioisomer bromoalkenols. Terminal acetylene α -alcohols react with pyridinedibromide bringing 2,3-dibromo-2-alken-1-ols.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Zoretic P.A., Khan R.H.* // Synth. Commun., 1985, v.15, №5, p.367.
- [2] *Corey E.J., Katzenellenbogen J.A., Posner G.H.* // J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, №16, p. 4245.
- [3] *Захаркин Л.И., Винникова М.И., Гавриленко В.В.* // Изв. АН СССР, сер. хим., 1987, №3, с. 641.
- [4] *Cowel A., Stille J.K.* // Tetrahedron Lett., 1979, №2, p. 133.
- [5] *Cowel A., Stille J.K.* // J. Am. Chem. Soc., 1980, v.102, №12, p. 4193.
- [6] *Zweifel G., Lewis W.* // J. Org. Chem., 1978, v.43, №14, p. 2739.
- [7] *Miller R.B., Al-Hassan M.I.* // Tetrahedron Lett., 1983, v.24, №20, p. 2055.
- [8] *Zweifel G., Whitney C.C.* // J. Am. Chem. Soc., 1967, v.89, №11, p. 2753.
- [9] *Gharibian H., Palikyan G., Badanyan S.H., Paulsen K., Melikyan G.G.* // Helv. Chim. Acta, 2000, v. 83, p. 3291.
- [10] *Khrimyan A.P., Gharibyan O.A., Streinz L., Wimmer Z., Romanuk M., Badanyan S.O.* // Collect. Czech. Chem. Commun., 1989, v. 54, №11, p. 3284.
- [11] *Mantione R.* // Bull. Soc. chim. France, 1969, №12, p. 4514.
- [12] *Duboudin J. G., Jousseau B.* // J. Organometal. chem., 1979, v. 168, №1, p.1.
- [13] *Haichet L.F., Harwell K.E.* // J. Am. Chem. Soc., 1953, v.75, p. 6002.
- [14] *Caubere P.* // Bull. Soc. chim. France, 1964, №1, p.144.
- [15] *Кругликова Р.И., Кравец Л.П., Унковский Б.В.* // ЖОрХ, 1975, т. 11, вып. 2, с. 263.
- [16] US Pat. 3637813 (1968) // РЖХим., 1972, 22Н60П.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.732:547.8

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРАЗИНОЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАНО[3,4-
с]ПИРИДИНОВ

С. Н. СИРАКАНЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН, М. С. ГУКАСЯН и А. С. НОРАВЯН

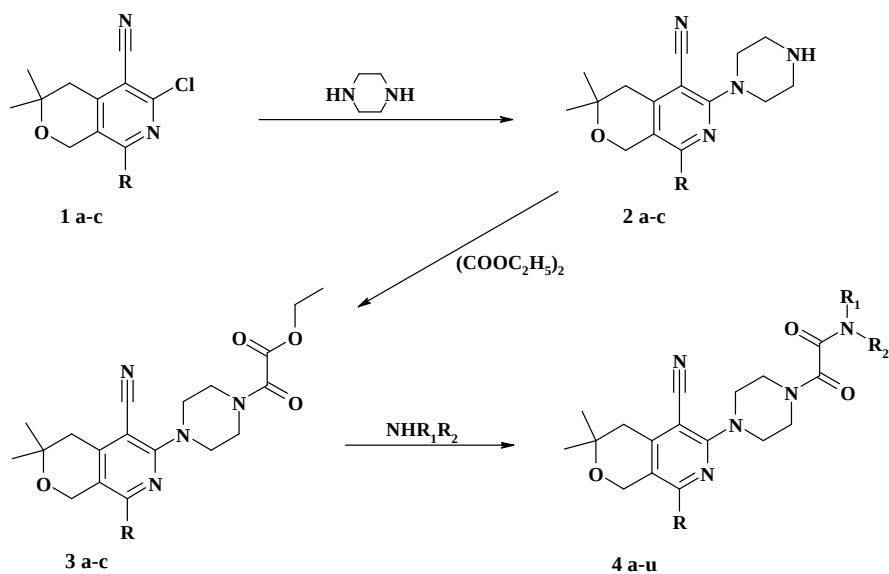
Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: raffi@sci.am

Поступило 5 IX 2008

Разработаны методы синтеза новых производных замещенных пиперазинов. Синтез осуществлен на основе хлорпроизводных пирано[3,4-с]пиридинов.

Библ. ссылок 4.

Производные дизамещенных пиперазинов обладают широким спектром биологической активности. Об этом свидетельствуют многочисленные литературные данные, а также наши исследования в этой области [1-4]. Исходя из этого синтез новых производных данного класса соединений актуален и перспективен. С целью получения новых производных этого ряда мы осуществили реакцию монозамещенных пиперазинов **2** с диэтилоксалатом. Реакции проводили в большом избытке диэтилоксалата для исключения дизамещения последнего. В ИК-спектрах соединений **3** отсутствуют характерные поглощения NH-групп и присутствуют поглощения двух карбонильных групп в области 1720-1760 см^{-1} . Действием различных аминов производные **3** превращены в соответствующие оксоацетамиды **4**.



1-3 a: R=C₂H₅; **b:** R= i-C₄H₉; **c:** R=2-фурил; **4 a:** R=C₂H₅, R₁+R₂ = -(CH₂)₄-; **4b:** R=C₂H₅, R₁+R₂ = -(CH₂)₅-; **4c:** R= C₂H₅, R₁=H, R₂=2-фурилметил; **4d:** R= C₂H₅, R₁=H, R₂=2-метоксиэтил; **4e:** R= C₂H₅, R₁=H, R₂ = i-C₄H₉; **4f:** R=C₂H₅, R₁= H, R₂ = -CH₂CH₂N(CH₃)₂; **4g:** R= i-C₄H₉, R₁+R₂ = -(CH₂)₄-; **4h:** R=i-C₄H₉, R₁+R₂ = -(CH₂)₅-; **4i:** R= i-C₄H₉, R₁+R₂ = -(CH₂)₂O(CH₂)₂-; **4j:** R=i-C₄H₉, R₁= H, R₂ = 2-фурилметил; **4k:** R=2-фурил, R₁+R₂ = -(CH₂)₄-; **4l:** R=2-фурил, R₁+R₂ =-(CH₂)₅-; **4m:** R=2-фурил, R₁+R₂ = -(CH₂)₂O(CH₂)₂-; **4n:** R=2-фурил, R₁=H, R₂ = 2-фурилметил; **4o:** R=2-фурил, R₁=H, R₂ = 2-метоксиэтил; **4p:** R=2-фурил, R₁=H, R₂=2-гидроксипропил; **4q:** R=2-фурил, R₁=H, R₂=NH₂; **4r:** R=2-фурил, R₁=H, R₂= i-C₃H₇; **s:** R=2-фурил, R₁=H, R₂= CH₂C₆H₅; **4t:** R=2-фурил, R₁=H, R₂=CH₂CH₂OH; **4u:** R=2-фурил, R₁=H, R₂= CH₂CH₂CH₂OH.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H – на приборе “Mercury 300” в ДМСО + d₆. ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системах этанол-хлороформ, 1:3 (**2 a-c**); хлороформ-пиридин, 3:1 (**3 a-c**); хлороформ-этанол, 1:3 (**4a-u**); проявитель – пары иода.

Общая методика получения соединений 2a-c. К раствору 86 г (1 моль) пиперазина в 300 мл бензола добавляют 0.1 моля соответствующего хлорпроизводного **1a-c** [4]. Смесь кипятят с обратным холодильником 12 ч, отгоняют бензол, к остатку прибавляют 300 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат, перекристаллизовывают из этанола.

8-Этил-3,3-диметил-6-пиперазино-3,4-дигидро-5-циано-1Н-пирано[3,4-с]-пиридин(2а). Выход 92%, т.пл. 126-127°C, R_f 0.64. Найдено, %: С 67.84; Н 8.12; N 18.44; O 5.20. $C_{17}H_{24}N_4O$. Вычислено, %: С 67.97; Н 8.05; N 18.65; O 5.33. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 1.23 (т, 3 Н, CH_2CH_3 , $J = 7.5$); 1.26 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.8-2.2 (уш. м, 1Н, NH) 2.53 (к, 2 Н, CH_2CH_3 , $J = 7.5$); 2.68 (с, 2 Н, CH_2); 2.88-2.91 (м, 4 Н, $NH(CH_2)_2$); 3.53-3.56 (м, 4 Н, $N(CH_2)_2$); 4.57 (с, 2 Н, OCH_2).

8-Изобутил-3,3-диметил-6-пиперазино-3,4-дигидро-5-циано-1Н-пирано[3,4-с]пиридин(2b). Выход 87%, т.пл. 115-116 °С, R_f 0.49. Найдено, %: С 69.36; Н 8.46; N 16.89; O 4.74. $C_{19}H_{28}N_4O$. Вычислено, %: С 69.48; Н 8.59; N 17.06; O 4.87. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 0.95 (д, 6 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 6,6$); 1.28 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.8-2.1 (уш. м, 1 Н, NH); 2.18 (м, 1Н, $CH(CH_3)_2$); 2.41 (д, 2 Н, CH_2CH , $J = 7.0$); 2.70 (с, 2 Н, CH_2); 2.73-2.81 (м, 4 Н, $NH(CH_2)_2$); 3.45-3.49 (м, 4 Н, $N(CH_2)_2$); 4.61 (с, 2 Н, OCH_2).

8-(2-Фурил)-3,3-диметил-6-пиперазино-3,4-дигидро-5-циано-1Н-пирано[3,4-с]пиридин(2с). Выход 93%, т.пл. 160-162°C, R_f 0.53. Найдено, %: С 67.35; Н 6.49; N 16.46; O 9.38. $C_{19}H_{22}N_4O_2$. Вычислено, %: С 67.44; Н 6.55; N 16.56; O 9.46. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.8-2.3 (уш. м, 1 Н, NH); 2.76 (с, 2Н, CH_2); 2.90-2.94 (м, 4 Н, $NH(CH_2)_2$); 3.54-3.57 (м, 4 Н, $N(CH_2)_2$); 4.95 (с, 2 Н, OCH_2); 6.55-6.58 (м, 1 Н, $CHCHCH$); 7.12-7.14 (м, 1 Н, CCH); 7.69-7.71 (м, 1 Н, OCH).

Общая методика получения соединений 3а-с. Смесь 0.1 моля соединения 2 и 1.5 моля диэтилоксалата нагревают до 85-90°C 6 ч, отгоняют большую часть диэтилоксалата и остаток промывают водой. Продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат, перекристаллизовывают из этанола.

Этил 2-[4-(5-циано-8-этил-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетат(3а). Выход 85%, т.пл. 101-103 °С, R_f 0.53. Найдено, %: С 62.85; Н 7.01; N 13.99; O 15.82. $C_{21}H_{28}N_4O_4$. Вычислено, %: С 62.98; Н 7.05; N 13.99; O 15.98. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 1.24 (т, 3 Н, CH_2CH_3 , $J = 7.4$); 1.27 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.39 (т, 3 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.2$); 2.56 (к, 2Н, CH_2CH_3 , $J = 7.5$); 2.72 (с, 2 Н, CH_2); 3.53-3.73 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.32 (к, 2Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.2$); 4.60 (с, 2 Н, OCH_2).

Этил 2-[4-(5-циано-8-изобутил-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетат(3b). Выход 85%, т.пл. 110-112°C, R_f 0.49. Найдено, %: С 64.32; Н 7.44; N 13.11; O 14.85. $C_{23}H_{32}N_4O_4$. Вычислено, %: С 64.47; Н 7.53; N 13.07; O 14.93. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 0.95 (д, 6 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 6,6$); 1.28 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.38 (т, 3 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.1$); 2.18 (м, 1 Н, $CH(CH_3)_2$); 2.40 (д, 2 Н, CH_2CH , $J = 7.0$); 2.73 (с, 2 Н, CH_2); 3.54-3.76 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.32 (к, 2 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7,1$); 4.59 (с, 2 Н, OCH_2).

Этил 2-[4-(5-циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетат(3с). Выход 89%, т.пл. 177-179°C, R_f 0.54. Найдено, %: С 62.85; Н 5.86; N 12.61; O 18.15. $C_{23}H_{26}N_4O_5$. Вычислено, %: С 63.00; Н 5.98; N 12.78; O 18.24. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.39 (т, 3 Н, OCH_2CH_3 , $J = 7.1$); 2.73 (с, 2 Н, CH_2); 3.56-3.76 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.33 (к, 2 Н, OCH_2CH_3 , J

= 7,1); 4.97 (с, 2 Н, ОСН₂); 6.59-6.61 (м, 1 Н, СНСНСН); 7.16-7.18 (м, 1 Н, ССН); 7.70-7.72 (м, 1 Н, ОСН).

Общая методика получения соединений 4а-и. Смесь 0.01 моля соединения 3 и 0.03 моля соответствующего амина в 30 мл абс. этанола кипятят с обратным холодильником 12 ч. Отгоняют этанол, добавляют водó, отфильтровывают остаток, промывают водой и сушат. Продукт перекристаллизовывают из этанола.

8-Этил-3,3-диметил-6-[4-(2-оксо-2-тетрагидро-1Н-1-пирролилацетил)-пиперазино]-3,4-дигидро-5-циано-1Н-пирано[3,4-с]пиридин(4а). Выход 91%, т.пл. 173-175°C, R_f 0.53. Найдено, %: С 64.85; Н 7.27; N 16.29; О 11.11. C₂₃H₃₁N₅O₃. Вычислено, %: С 64.92; Н 7.34; N 16.46; О 11.28. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.24 (т, 3 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 1.28 (с, 6 Н, C(CH₃)₂); 1.96 (м, 4 Н, 2СН₂); 2.56 (к, 2 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 2.72 (с, 2 Н, СН₂); 3.44 (м, 4 Н, N(CH₂)₂); 3.52-3.74 (м, 8 Н, C₄H₈N₂); 4.60 (с, 2 Н, ОСН₂).

8-Этил-3,3-диметил-6-[4-(2-оксо-2-пиперидиноацетил)пиперазино]-3,4-дигидро-5-циано-1Н-пирано[3,4-с]пиридин(4б). Выход 88%, т.пл. 159-160°C, R_f 0.54. Найдено, %: С 65.47; Н 7.36; N 15.85; О 10.84. C₂₄H₃₃N₅O₃. Вычислено, %: С 65.58; Н 7.57; N 15.93; О 10.92. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.24 (т, 3 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 1.27 (с, 6 Н, C(CH₃)₂); 1.56-1.76 (м, 6 Н, 3СН₂); 2.56 (к, 2 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 2.72 (с, 2 Н, СН₂); 3.30-3.75 (м, 12 Н, N(CH₂)₂, C₄H₈N₂); 4.60 (с, 2 Н, ОСН₂).

N-1-(2-Фурилметил)-2-[4-(5-циано-8-этил-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4с). Выход 75%, т.пл. 136-138°C, R_f 0.51. Найдено, %: С 63.71; Н 6.41; N 15.36; О 14.02. C₂₄H₂₉N₅O₄. Вычислено, %: С 63.84; Н 6.47; N 15.51; О 14.17. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.24 (т, 3 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 1.27 (с, 6 Н, C(CH₃)₂); 2.56 (к, 2 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 2.71 (с, 2 Н, СН₂); 3.62-3.82 (м, 8 Н, C₄H₈N₂); 4.36 (д, 2 Н, NHСН₂, J = 6.0); 4.59 (с, 2 Н, ОСН₂); 6.22-6.25 (м, 1 Н, СНСНСН); 6.30-6.32 (м, 1 Н, ССН); 7.39-7.41 (м, 1 Н, ОСН); 8.93 (т, 1 Н, NH, J = 6.0)

N-1-(2-Метоксиэтил)-2-[4-(5-циано-8-этил-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4д). Выход 82%, т.пл. 127-129°C, R_f 0.49. Найдено, %: С 61.38; Н 7.18; N 16.21; О 14.78. C₂₂H₃₁N₅O₄. Вычислено, %: С 61.52; Н 7.27; N 16.31; О 14.90. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.24 (т, 3 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 1.27 (с, 6 Н, C(CH₃)₂); 2.56 (к, 2 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 2.71 (с, 2 Н, СН₂); 3.33 (с, 3 Н, ОСН₃); 3.34 (к, 2 Н, NHСН₂, J = 5.5); 3.44 (т, 2 Н, СН₂ОСН₃, J = 5.5); 3.63-3.85 (м, 8 Н, C₄H₈N₂); 4.59 (с, 2 Н, ОСН₂); 8.45 (т, 1 Н, NH, J = 5.5).

N-1-Изобутил-2-[4-(5-циано-8-этил-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4е). Выход 85%, т.пл. 140-142°C, R_f 0.53. Найдено, %: С 64.46; Н 7.62; N 16.25; О 11.14. C₂₃H₃₃N₅O₃. Вычислено, %: С 64.61; Н 7.78; N 16.38; О 11.23. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 0.92 (д, 6 Н, СН(СН₃)₂); 1.24 (т, 3 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 1.27 (с, 6 Н, C(CH₃)₂); 1.83 (м, 2 Н, СН); 2.56 (к, 2 Н, СН₂СН₃, J = 7.5); 2.71 (с, 2 Н, СН₂); 3.00 (т, 2 Н, NHСН₂, J = 6.5); 3.62-3.84 (м, 8 Н, C₄H₈N₂); 4.59 (с, 2 Н, ОСН₂); 8.45 (т, 1 Н, NH, J = 6.0).

N-1-(2-Диметиламиноэтил)-2-[4-(5-циано-8-этил-3,3-диметил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4f). Выход 75%, т.пл. 120-122°C, R_f 0.50. Найдено, %: С 62.33; Н 7.67; N 18.92; О 10.62. $C_{23}H_{34}N_6O_3$. Вычислено, %: С 62.42; Н 7.74; N 18.99; О 10.85. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 1.23 (т, 3 Н, CH_2CH_3 , $J = 7.5$); 1.27 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 2.23 (с, 6 Н, $N(CH_3)_2$); 2.39 (т, 2 Н, NCH_2 , $J = 6.5$); 2.56 (к, 2 Н, CH_2CH_3 , $J = 7.5$); 2.71 (с, 2 Н, CH_2); 3.26 (к, 2 Н, $NHCH_2$, $J = 6.0$); 3.62-3.90 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.59 (с, 2 Н, OCH_2); 8.29 (т, 1 Н, NH , $J = 6.0$).

8-Изобутил-3,3-диметил-6-[4-(2-оксо-2-тетрагидро-1H-1-пирролилацетил)-пиперазино]-3,4-дигидро-5-циано-1H-пирано[3,4-с]пиридин(4g). Выход 90%, т.пл. 145-147°C, R_f 0.52. Найдено, %: С 66.11; Н 7.65; N 15.32; О 10.41. $C_{25}H_{35}N_5O_3$. Вычислено, %: С 66.20; Н 7.78; N 15.44; О 10.58. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 0.95 (д, 6 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 6.5$); 1.27 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.95 (м, 4 Н, $2CH_2$); 2.18 (м, 1 Н, $CH(CH_3)$); 2.39 (д, 2 Н, CH_2CH , $J = 7.0$); 2.73 (с, 2 Н, CH_2); 3.44 (м, 4 Н, $N(CH_2)_2$); 3.52-3.76 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.59 (с, 2 Н, OCH_2).

8-Изобутил-3,3-диметил-6-[4-(2-оксо-2-пиперидиноацетил)пиперазино]-3,4-дигидро-5-циано-1H-пирано[3,4-с]пиридин(4h). Выход 84%, т.пл. 151-153°C, R_f 0.55. Найдено, %: С 66.59; Н 7.87; N 14.83; О 10.18. $C_{26}H_{37}N_5O_3$. Вычислено, %: С 66.78; Н 7.98; N 14.98; О 10.26. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 0.95 (д, 6 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 6.6$); 1.27 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.56-1.73 (м, 6 Н, $3CH_2$); 2.18 (м, 1 Н, $CH(CH_3)$); 2.39 (д, 2 Н, CH_2CH , $J = 7.0$); 2.73 (с, 2 Н, CH_2); 3.32-3.73 (м, 12 Н, $N(CH_2)_2$, $C_4H_8N_2$); 4.59 (с, 2 Н, OCH_2).

8-Изобутил-3,3-диметил-6-[4-(2-морфолино-2-оксоацетил)пиперазино]-3,4-дигидро-5-циано-1H-пирано[3,4-с]пиридин(4i). Выход 91%, т.пл. 144-146°C, R_f 0.53. Найдено, %: С 63.86; Н 7.48; N 14.82; О 13.45. $C_{25}H_{35}N_5O_4$. Вычислено, %: С 63.95; Н 7.51; N 14.91; О 13.63. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 0.95 (д, 6 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 6.6$); 1.27 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 2.18 (м, 1 Н, $CH(CH_3)$); 2.40 (д, 2 Н, CH_2CH , $J = 7.0$); 2.73 (с, 2 Н, CH_2); 3.39-3.73 (м, 16 Н, C_4H_8NO , $C_4H_8N_2$); 4.59 (с, 2 Н, OCH_2).

N-1-(2-Фурилметил)-2-[4-(5-циано-8-изобутил-3,3-диметил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4j). Выход 82%, т.пл. 169-171°C, R_f 0.56. Найдено, %: С 65.02; Н 6.81; N 14.46; О 13.25. $C_{26}H_{33}N_5O_4$. Вычислено, %: С 65.12; Н 6.94; N 14.60; О 13.34. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., $\Gamma\zeta$: 0.95 (д, 6 Н, $CH(CH_3)_2$, $J = 6.6$); 1.27 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 2.18 (м, 1 Н, $CH(CH_3)$); 2.40 (д, 2 Н, CH_2CH , $J = 7.0$); 2.72 (с, 2 Н, CH_2); 3.59-3.83 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.36 (д, 2 Н, $NHCH_2$, $J = 6.0$); 4.59 (с, 2 Н, OCH_2); 6.22-6.25 (м, 1 Н, $CHCHCH$); 6.30-6.33 (м, 1 Н, CCH); 7.39-7.41 (м, 1 Н, OCH); 8.93 (т, 1 Н, NH , $J = 6.0$).

8-(2-Фурил)-3,3-диметил-6-[4-(2-оксо-2-тетрагидро-1H-1-пирролацетил)пиперазино]-3,4-дигидро-5-циано-1H-пирано[3,4-с]пиридин(4k). Выход 91%, т.пл. 180-182°C, R_f 0.54. Найдено, %: С 64.59; Н 6.25; N 15.16; О 13.76. $C_{25}H_{29}N_5O_4$. Вычислено, %: С 64.78; Н 6.31; N 15.11; О 13.81. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.95 (м, 4 Н, $2CH_2$); 2.80 (с, 2 Н, CH_2); 3.44 (м, 4 Н, $N(CH_2)_2$); 3.52-3.76 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.97 (с, 2 Н, OCH_2); 6.58-6.62 (м, 1 Н, $CHCHCH$); 7.16-7.19 (м, 1 Н, CCH); 7.72-7.75 (м, 1 Н, OCH).

8-(2-Фурил)-3,3-диметил-6-[4-(2-оксо-2-пиперидиноацетил)пиперазино]-3,4-дигидро-5-циано-1Н-пирано[3,4-с]пиридин(4l). Выход 85%, т.пл. 187-189°C, R_f 0.55. Найдено, %: С 65.22; Н 6.43; N 14.48; О 13.26. $C_{26}H_{31}N_5O_4$. Вычислено, %: С 65.39; Н 6.54; N 14.66; О 13.40. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 1.56-1.75 (м, 6 Н, $3CH_2$); 2.80 (с, 2 Н, CH_2); 3.44 (м, 4 Н, $N(CH_2)_2$); 3.29-3.77 (м, 12 Н, $N(CH_2)_2$, $C_4H_8N_2$); 4.97 (с, 2 Н, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 Н, $CHCHCH$); 7.16-7.19 (м, 1 Н, CCH); 7.72-7.75 (м, 1 Н, OCH).

8-(2-Фурил)-3,3-диметил-6-[4-(2-морфолино-2-оксоацетил)пиперазино]3,4-дигидро-5-циано-1Н-пирано[3,4-с]пиридин(4m). Выход 89%, т.пл. 174-175°C, R_f 0.58. Найдено, %: С 62.49; Н 6.17; N 14.46; О 16.58. $C_{25}H_{29}N_5O_5$. Вычислено, %: С 62.62; Н 6.10; N 14.60; О 16.68. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 2.80 (с, 2 Н, CH_2); 3.35-3.73 (м, 16 Н, C_4H_8NO , $C_4H_8N_2$); 4.97 (с, 2 Н, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 Н, $CHCHCH$); 7.16-7.19 (м, 1 Н, CCH); 7.72-7.75 (м, 1 Н, OCH).

N-1-(2-Фурилметил)-2-[4-(5-циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4n). Выход 78%, т.пл. 176-178°C, R_f 0.53. Найдено, %: С 63.67; Н 5.44; N 14.25; О 16.29. $C_{26}H_{27}N_5O_5$. Вычислено, %: С 63.79; Н 5.56; N 14.31; О 16.34. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 2.80 (с, 2 Н, CH_2); 3.59-3.86 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.36 (д, 2 Н, $NHCH_2$, $J = 6.0$); 4.97 (с, 2 Н, OCH_2); 6.23-6.26 (м, 1 Н, $CHCHCH$, С-фурил); 6.30-6.33 (м, 1 Н, CCH , С-фурил); 6.58-6.61 (м, 1 Н, OCH , С-фурил); 7.15-7.19 (м, 1 Н, $CHCHCH$, CH_2 -фурил); 7.38-7.42 (м, 1 Н, CCH , CH_2 -фурил); 7.71-7.74 (м, 1 Н, OCH , CH_2 -фурил); 8.94 (т, 1 Н, NH , $J = 6.0$).

N-1-(2-Метоксиэтил)-2-[4-(5-циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4o). Выход 82%, т.пл. 165-167°C, R_f 0.49. Найдено, %: С 61.49; Н 6.16; N 14.86; О 17.05. $C_{24}H_{29}N_5O_5$. Вычислено, %: С 61.66; Н 6.25; N 14.98; О 17.11. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 2.79 (с, 2 Н, CH_2); 3.33 (с, 3 Н, OCH_3); 3.34 (к, 2 Н, $NHCH_2$, $J = 5.5$); 3.45 (т, 2 Н, CH_2OCH_3 , $J = 5.5$); 3.65-3.85 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.97 (с, 2 Н, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 Н, $CHCHCH$); 7.16-7.19 (м, 1 Н, CCH); 7.72-7.75 (м, 1 Н, OCH); 8.45 (т, 1 Н, NH , $J = 5.5$).

N-1-(2-Гидроксипропил)-2-[4-(5-циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4p). Выход 82%, т.пл. 158-160°C, R_f 0.56. Найдено, %: С 61.42; Н 6.11; N 14.88; О 17.12. $C_{24}H_{29}N_5O_5$. Вычислено, %: С 61.66; Н 6.25; N 14.98; О 17.11. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 1.1 (д, 3 Н, $CHCH_3$, $J = 6.5$); 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 2.79 (с, 2 Н, CH_2); 2.83-3.27 (м, 3 Н, $CHCH_2$); 3.63-3.92 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.44 (д, 1 Н, OH , $J = 5.0$); 4.97 (с, 2 Н, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 Н, $CHCHCH$); 7.16-7.19 (м, 1 Н, CCH); 7.72-7.75 (м, 1 Н, OCH); 8.31 (т, 1 Н, NH , $J = 5.5$).

2-[4-(5-Циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1Н-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоэтаногидразид(4q). Выход 79%, т.пл. 201-202°C, R_f 0.46. Найдено, %: С 59.35; Н 5.61; N 19.61; О 15.01. $C_{21}H_{24}N_6O_4$. Вычислено, %: С 59.42; Н 5.70; N 19.80; О 15.08. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 1.31 (с, 6 Н, $C(CH_3)_2$); 2.80 (с, 2 Н, CH_2); 3.63-3.92 (м, 8 Н, $C_4H_8N_2$); 4.23 (уш. с, 2 Н, NH_2); 4.97 (с, 2 Н, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 Н, $CHCHCH$); 7.16-7.19 (м, 1 Н, CCH); 7.72-7.75 (м, 1 Н, OCH); 9.70 (с, 1 Н, NH).

N-1-Изопропил-2-[4-(5-циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4r). Выход 85%, т.пл. 169-171°C, R_f 0.52. Найдено, %: С 63.72; Н 6.35; N 15.38; O 14.11. $C_{24}H_{29}N_5O_4$. Вычислено, %: С 63.84; Н 6.47; N 15.51; O 14.17. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.18 (д, 6 H, $CH(\underline{CH_3})$, $J = 7.0$); 1.31 (с, 6 H, $C(CH_3)_2$); 2.80 (с, 2 H, CH_2); 3.63-3.92 (м, 8 H, $C_4H_8N_2$); 3.96 (м, 1 H, $\underline{CH}(CH_3)_2$); 4.97 (с, 2 H, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 H, $CH\underline{CH}CH$); 7.16-7.19 (м, 1 H, $\underline{CCH}$); 7.72-7.75 (м, 1 H, $\underline{OCH}$); 8.27 (д, 1 H, NH, $J = 7.5$).

N-1-Бензил-2-[4-(5-циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4s). Выход 85%, т.пл. 178-180°C, R_f 0.58. Найдено, %: С 67.25; Н 5.74; N 14.11; O 12.76. $C_{28}H_{29}N_5O_4$. Вычислено, %: С 67.32; Н 5.85; N 14.02; O 12.81. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.31 (с, 6 H, $C(CH_3)_2$); 2.80 (с, 2 H, CH_2); 3.63-3.90 (м, 8 H, $C_4H_8N_2$); 4.37 (д, 2 H, $NH\underline{CH_2}$, $J = 6.0$); 4.97 (с, 2 H, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 H, $CH\underline{CH}CH$); 7.15-7.19 (м, 1 H, $\underline{CCH}$); 7.18-7.33 (м, 5 H, C_6H_5); 7.72-7.75 (м, 1 H, $\underline{OCH}$); 9.01 (т, 1 H, NH, $J = 6.0$).

N-1-(2-Гидроксиэтил)-2-[4-(5-циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4t). Выход 81%, т.пл. 196-198°C, R_f 0.56. Найдено, %: С 60.79; Н 6.12; N 15.36; O 17.48. $C_{23}H_{27}N_5O_5$. Вычислено, %: С 60.92; Н 6.00; N 15.44; O 17.64. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.31 (с, 6 H, $C(CH_3)_2$); 2.80 (с, 2 H, CH_2); 3.26 (к, 2 H, $OH\underline{CH_2}$, $J = 5.6$); 3.52 (к, 2 H, $NH\underline{CH_2}$, $J = 5.6$); 3.63-3.90 (м, 8 H, $C_4H_8N_2$); 4.42 (т, 1 H, OH, $J = 5.6$); 4.97 (с, 2 H, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 H, $CH\underline{CH}CH$); 7.15-7.19 (м, 1 H, $\underline{CCH}$); 7.72-7.75 (м, 1 H, $\underline{OCH}$); 8.39 (т, 1 H, NH, $J = 5.6$).

N-1-(3-Гидроксипропил)-2-[4-(5-циано-8-(2-фурил)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-ил)пиперазино]-2-оксоацетамид(4u). Выход 86%, т.пл. 175-177°C, R_f 0.53. Найдено, %: С 61.54; Н 6.12; N 14.86; O 17.16. $C_{24}H_{29}N_5O_5$. Вычислено, %: С 61.66; Н 6.25; N 14.98; O 17.11. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.31 (с, 6 H, $C(CH_3)_2$); 1.66 (п, 2 H, $CH_2\underline{CH_2}CH_2$, $J = 6.3$); 2.80 (с, 2 H, CH_2); 3.27 (к, 2 H, $OH\underline{CH_2}$, $J = 6.5$); 3.49 (к, 2 H, $NH\underline{CH_2}$, $J = 6.0$); 3.62-3.94 (м, 8 H, $C_4H_8N_2$); 4.13 (т, 1 H, OH, $J = 5.5$); 4.97 (с, 2 H, OCH_2); 6.58-6.61 (м, 1 H, $CH\underline{CH}CH$); 7.15-7.19 (м, 1 H, $\underline{CCH}$); 7.72-7.75 (м, 1 H, $\underline{OCH}$); 8.44 (т, 1 H, NH, $J = 5.6$).

ՊԻՊԵՐԱԶԻՆՏԵՂԱԿԱԼ ՎԱԾ ՊԻՐԱՆՈ[3,4-С]ՊԻՐԻԴԻՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ս. Ն. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ, Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Մ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Մշակված են տեղակալված պիպերազինների նոր ածանցյալների սինթեզի մեթոդներ: Մինթեզը իրականացվել է պիրանո[3,4-с]պիրիդինների քլորաածանցյալների հիման վրա: Վերջիններս փոխազդեցության մեջ են դրվել պիպերազինի հետ: Ստացված պիպերազինի ածանցյալները կոնդենսվել են դիէթիլօքսալատի հետ և անջատվել են նրանց օքսոացետատները: Դա հնարավորություն է տվել իրականացնել վերջիններիս փոխազդեցությունը տարբեր ամինների հետ և ստանալ N-տեղակալված 6-պիպերազինո-3,3-դիմեթիլ-3,4-դիհիդրո-5-ցիանո-1H-պիրանո[3,4-с]պիրիդինների համապատասխան օքսոացետամիդները:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF PIPERAZINE SUBSTITUTED PYRANO[3,4-c]PYRIDINES

S. N. SIRAKANYAN, E. G. PARONIKYAN, M. S. GHUKASYAN 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 St., 0014, Yerevan, Armenia
E – mail: raffi@sci.am

Methods for the synthesis of new derivatives of replaced piperazines are developed. Synthesis is carried out on the basis of chloroderivatives of pyrano[3,4-c]pyridines. At first derivatives of piperazine are prepared, which then react with diethyloxalate. By interaction of oxoacetates with various amines oxoacetamides of N-substituted 6-piperazino-3,3-dimethyl-3,4-dihydro-5-cyano-1H-pyrano[3,4-c]pyridines are synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая Волна, 2000, т. 1, с. 252, 280; т. 2, с. 294, 295.
- [2] *Carceller E., Merlos M., Giral M., Almansa C., Bartroll J., Garcia-Rafanell J., Forno J.* // *J. Med. Chem.*, 1993, v. 36, p. 2984.
- [3] *Carceller E., Almansa C., Merlos M., Giral M., Bartroll J., Garcia-Wanell J., Forno J.* // *J. Med. Chem.*, 1992, v. 35, p. 4118.
- [4] *Пароникян Е.Г., Сиракян С.Н., Норавян А.С., Норавян О.С., Авакимян Д.А.* // *Арм. хим. ж.*, 1990, т. 43, №8, с. 518.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.816:547:859:547.834 + 615.213

СИНТЕЗ НОВЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАНОПИРИ-
ДО[3,2:4",5"]ТИЕНО[3",2"-D]ПИРИМИДИНА

В. В. ДАБАЕВА, М. Р. БАГДАСАРЯН, А. С. НОРАВЯН и Р. Г. ПАРОНИКЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян 26
Тел. 28-77-89, E-mail: noravyan@mail.ru

Поступило 5 IX 2008

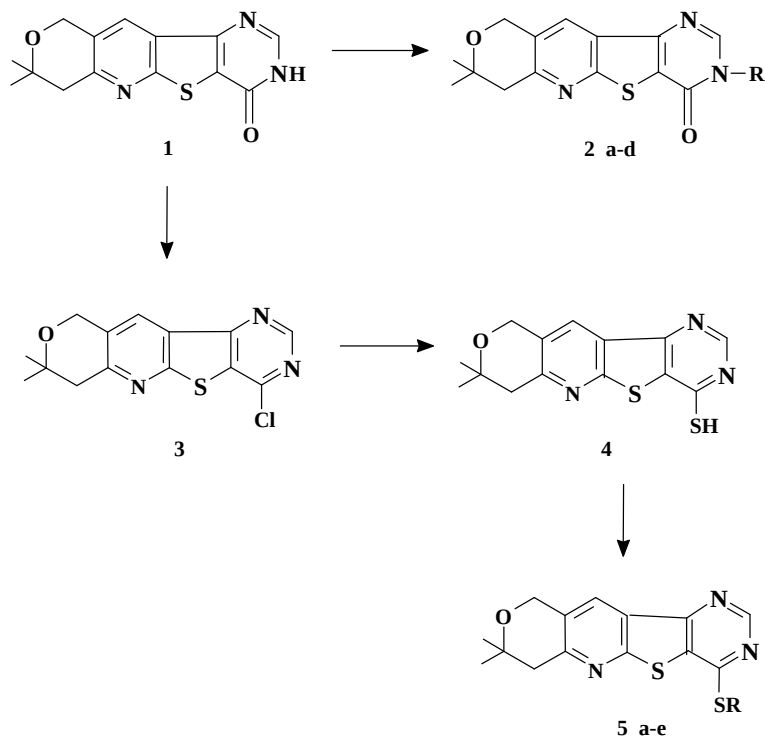
На основе 8,8-диметил-4-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо-[3,2:4"5"] тиено[3",2"-d]пири-
мидина осуществлен синтез новых замещенных в пиримидиновом кольце N-алкил- и S-алкилмеркаптопроизвод-
ных.

Библ. ссылок 9.

Конденсированные производные пиридопиримидинов с активными функциональными группами представляют интерес, т. к. могут лечь в основу создания их многочисленных новых производных [1,2] и биологически активных соединений [3-6].

Данное сообщение является продолжением наших исследований по поиску биологически активных соединений среди конденсированных производных тиено[3,2-d]пиримидинов и посвящено изучению N- и S- алкилирования последних. В качестве доступного исходного соединения для синтеза соответствующих производных использован 8,8-диметил-4-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4"5"]тиено[3",2"-d]-пиримидин [1]. Осуществлено электрофильное замещение атома водорода соединения **1** в присутствии этилата натрия до N-замещенных производных (**2 а-е**). Кроме того, проведено превращение конденсированного пиримидинона **1** в 4-хлорпроизводное и последующая реакция с тиомочевинной с образованием тиона **4**. Взаимодействие последнего с различными галогенидами приводит к соответствующим S-замещенным производным (**5 а-е**). Исследования противосудорожных свойств синтезированных соединений проведены в биологическом отделе ИТОХ. Изучали влияние соединений на клонический компонент судорог у мышей, вызываемых подкожным

введением коразола согласно [8,9]. Установлено, что лишь соединения **2a, d, e** и **5d** предупреждают коразоловые судороги у 40% животных.



a) R= -CH₂C₆H₅; b) R= -C₂H₅; c) R= -C₇H₁₅; d) R= -C₈H₁₇; e) R= -C₉H₁₉.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе “UR-20” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H – на приборе “Mercury 300” в ДМСО-d₆, масс-спектры – на приборе “MX-1320” с системой прямого ввода образца в источник ионов. ТСХ проведена на пластинках “Silufol-254” в системах этилацетат-петролейный эфир, 3:1 (**2a-e, 3**) и пиридин-бутанол, 1:3 (**4,5 a-e**), проявитель – пары йода.

Общая методика получения соединений 2 a-e. К раствору этилата натрия, приготовленному из 0.46 г (0.02 моля) натрия и 25 мл абсолютного этилового спирта, добавляют 2.87 г (0.01 моля) соединения **1** и смесь кипятят 1 ч. Затем прибавляют 0.02 моля соответствующего галогенида и кипятят 8 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром, высушивают. Перекристаллизовывают из этанола. ИК-спектры, ν , см⁻¹: 1680(C=O); 1630(C=N); 1600(аром.).

3-Бензил-8,8-диметил-4-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (2а). Выход 3,1 г (61,5%), т.пл. 209-210°C, Rf 0,66. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.38 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 3.11 (с, 2 H, 7-CH₂); 5.05 (с, 2 H, OCH₂); 5.31 (с, 2 H, CH₂-C₆H₅); 7.25÷7.42 (м, 5 H, C₆H₅); 8.19 (с, 1 H, 11=CH); 8.29 (с, 1 H, 2=CH). Масс-спектр, m/z, %: 378 (18), 377 (45) (M⁺), 321(14), 320 (20), 319 (77). Найдено, %: C 66.77; H 5.12; N 11.15; S 8.56. C₂₁H₁₉N₃O₂S. Вычислено, %: C 66.82; H 5.07; N 11.13; S 8.48.

8,8-Диметил-3-этил-4-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено [3'',2''-d]пиримидин (2б). Выход 2,3 г (72,5%), т.пл. 245-246°C, Rf 0,51. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., J_{Hz}: 1.33 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 1.43 (т, 3 H, N-CH₂-CH₃, J = 7.2); 2.97 (с, 2 H, 7-CH₂); 4.15 (к, 2 H, N-CH₂, J = 7.2); 4.92 (с, 2 H, OCH₂); 8.21 (с, 1 H, 11=CH); 8.49 (с, 1 H, 2=CH). Найдено, % : C 61.12; H 5.52; N 13.28; S 10.11. C₁₆H₁₇N₃O₂S. Вычислено, %: C 60.93; H 5.43; N 13.32; S 10.14.

3-Гексил-8,8-диметил-4-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (2с). Выход 2,4 г (62,2%), т.пл. 151-152°C, Rf 0,55. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., J_{Hz}: 0.90 (м, 3 H, -CH₂-CH₃); 1.32 (с, 6 H, -(CH₃)₂), 1.27÷1.41 (м, 8 H, -(CH₂)₄); 1.78 (м, 2 H, CH₂-CH₂-N); 2.97 (с, 2 H, 7-CH₂); 4.07 (т, 2 H, N-CH₂, J=7.4); 4.91 (с, 2 H, OCH₂); 8.21 (с, 1 H, 11=CH); 8.46 (с, 1 H, 2=CH). Найдено, %: C 65.48; H 7.12; N 10.22; S 8.25. C₂₁H₂₇N₃O₂S. Вычислено, %: C 65.42; H 7.07; N 10.90; S 8.30.

8,8-Диметил-3-октил-4-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (2д). Выход 2,5 г (61,8%), т.пл. 142-143°C, Rf 0,59. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., J_{Hz}: 0.89 (м, 3 H, -CH₂-CH₃); 1.33 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 1.27÷1.40 (м, 10 H, -(CH₂)₅-); 1.78 (м, 2 H, -CH₂-CH₂-N); 2.97 (с, 2 H, 7-CH₂); 4.07 (т, 2 H, N-CH₂, J=7.4); 4.92 (с, 2 H, OCH₂); 8.22 (с, 1 H, 11=CH); 8.47 (с, 1 H, 2=CH). Найдено, % : C 66.18; H 7.24; N 10.48; S 8.08. C₂₂H₂₉N₃O₂S. Вычислено, %: C 66.13; H 7.33; N 10.52; S 8.01.

8,8- Диметил -3-нонил-4-оксо-3,4,7,8-тетрагидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (2е). Выход 2,5 г (61,2%), т.пл. 131-132°C, Rf 0,63. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., J_{Hz}: 0.88 (м, 3H, -CH₂-CH₃); 1.33 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 1.24÷1.40(м, 12 H, -(CH₂)₆); 1.78 (м, 2 H, N-CH₂-CH₂-); 2.97 (с, 2 H, 7-CH₂); 4.06 (т, 2 H, N-CH₂-, J = 7.4); 4.92 (с, 2 H, OCH₂); 8.22 (с, 1 H, 11=CH); 8.47 (с, 1 H, 2=CH). Найдено, % : C 66.69; H 7.61; N 10.28; S 7.93. C₂₃H₃₁N₃O₂S. Вычислено, %: C 66.79; H 7.57; N 10.16; S 7.74.

8,8-Диметил-4-хлор-7,8-дигидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (3). Смесь 2.87 г (0.01 моля) соединения 1, 2 мл абсолютного пиридина и 30 мл хлорокиси фосфора нагревают в течение 4 ч при 105°C. Избыток хлорокиси фосфора и пиридина отгоняют в вакууме и к остатку при охлаждении по каплям прибавляют 20 мл ледяной воды. Затем смесь при охлаждении льдом нейтрализуют 25% водным раствором аммиака. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, небольшим количеством этилового спирта и перекристаллизовывают из этилового спирта. Выход 2,7 г (87,1%), т.пл. 209-210°C, Rf 0,66. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.31 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 3.11 (с, 2 H, 7-CH₂); 4.95 (с, 2 H, O-CH₂); 8.42 (с, 1 H, 11=CH); 9.02 (с, 1 H, 2=CH). Найдено, % : Cl 12.1; N 13.78; S 9.98. C₁₄H₁₂ClN₃OS. Вычислено, %: Cl 11.59; N 13.74; S 10.49. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1630 (C=N), 1600(аром.).

8,8-Диметил-4-тио-3,4,7,8-тетрагидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (4). Смесь 3.1 г (0,01 моля) соединения **3**, 10 г (0,013 моля) тиомочевы и 60 мл абсолютного этанола кипятят при перемешивании в течение 3 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром и высушивают. Перекристаллизовывают из пиридина. Выход 2,7 г (89,1%), т.пл. 265-266°C, Rf 0,68. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3120(NH), 1585, 1575, 1545(C=N сопр., C=C аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.33 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 2.97 (с, 2 H, 7-CH₂); 4.91 (с, 2 H, OCH₂); 8.28 (с, 1 H, N=CH); 8.32 (с, 1H, 11-CH); 14.13 (м, 1 H, NH). Найдено, %: C 55.38; H 4.45; N 13.66; S 21.28. C₁₄H₁₃N₃OS₂. Вычислено, %: C 55.42; H 4.32; N 13.85; S 21.13.

Общая методика получения соединений 5 а-е. Смесь 3.0 г (0,01 моля) соединения **4**, 4,06 г (0,01 моля) гидроокиси калия и 60 мл 90% этанола кипятят при перемешивании 10 мин, охлаждают, добавляют 0,015 моля соответствующего галогенида и продолжают перемешивание при комнатной температуре в течение 3 ч. Затем кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром и высушивают. Перекристаллизовывают из этанола. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1630, 1600, 1570(C=N сопр., C=C аром.).

4-Бензилмеркапто-8,8-Диметил-7,8-дигидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (5а). Выход 3,5 г (89,2%), т.пл. 130-131°C, Rf 0,54. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.33 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 2.99 (с, 2 H, 7-CH₂); 4.71 (с, 2 H, SCH₂); 4.94 (с, 2 H, OCH₂); 7.21÷7.33(м, 3H) и 7.45(м, 2 H, C₆H₅); 8.41 (с, 1 H, 11=CH); 9.01 (с, 1 H, 2=CH). Масс-спектр **5а**, m/z, %: 393 (80) (M⁺), 359 (12), 302 (5), 214 (12), 126 (14). Найдено, %: C 63.95; H 4.55; N 10.71; S 16.11. C₂₁H₁₉N₃OS₂. Вычислено, %: C 64.09; H 4.87; N 10.68; S 16.26.

8,8-Диметил-7,8-дигидро-4-этилмеркапто-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (5b). Выход 2,9 г (88,4%), т.пл. 141-142°C, Rf 0,57. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 1.33 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 1.49 (т, 3 H, -CH₂-CH₃, J = 7.4); 2.99 (с, 2 H, 7-CH₂); 3.44 (к, 2 H, SCH₂CH₃, J = 7.4); 4.94 (с, 2H, OCH₂); 8.40 (с, 1 H, 11=CH); 8.96 (с, 1 H, 2=CH). Найдено, %: C 58.05; H 5.21; N 12.73; S 19.44. C₁₆H₁₇N₃OS₂. Вычислено, %: C 57.97; H 5.17; N 12.68; S 19.31.

4-Гексилмеркапто-7,8-дигидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (5с). Выход 3,0 г (75,4%), т.пл. 85-86°C, Rf 0,52. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.91 (м, 3 H, CH₂-CH₃); 1.34 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 1.29÷1.42 (м, 6H, -(CH₂)₃); 1.50 (м, 2 H, CH₂); 1.81 (м, 2 H, CH₂); 3.00 (с, 2H, 7-CH₂); 3.42 (т, 2H, SCH₂, J = 7.3); 4.94 (с, 2 H, OCH₂); 8.38 (с, 1 H, 11=CH); 8.93 (с, 1 H, 2=CH). Найдено, %: C 62.75; H 6.82; N 10.45; S 16.21. C₂₁H₂₇N₃OS₂. Вычислено, %: C 62.81; H 6.79; N 10.46; S 15.94.

4-Октилмеркапто-7,8-дигидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (5d). Выход 3,1 г (74,8%), т.пл. 76-77°C, Rf 0,53. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.89 (м, 3 H, -CH₂-CH₃); 1.33 (с, 6 H, -(CH₃)₂); 1.27÷1.41 (м, 8 H, -(CH₂)₄); 1.50 (м, 2 H, CH₂); 1.80 (м, 2 H, SCH₂-CH₂); 2.99 (с, 2 H, 7-CH₂); 3.41 (т, 2 H, SCH₂, J = 7.3); 4.93 (с, 2 H, OCH₂); 8.37 (с, 1 H, 11=CH); 8.92 (с, 1H, 2=CH). Найдено, %: C 63.54; H 7.11; N 10.25; S 15.33. C₂₂H₂₉N₃OS₂. Вычислено, %: C 63.58; H 7.08; N 10.11; S 15.40.

4-Нонилмеркапто-7,8-дигидро-10Н-пирано[3',4':5,6]пиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидин (5е). Выход 3,1 г (73,2%), т.пл. 71-72°C, Rf 0,51. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.89 (м, 3H, -CH₂-CH₃); 1.33 (с, 6H, -(CH₃)₂); 1.25÷1.41(м, 10 H, -(CH₂)₅); 1.50 (м, 2 H, CH₂); 1.80 (м, 2

H, SCH₂CH₂-); 2.99 (c, 2 H, 7-CH₂); 3.41 (т, 2 H, SCH₂, $J = 7.3$); 4.94 (c, 2 H, OCH₂); 8.38 (c, 1 H, 11=CH); 8.92 (c, 1 H, 2=CH). Найдено, %: C 64.33; H 7.25; N 9.81; S 14.76. C₂₃H₃₁N₃OS₂. Вычислено, %: C 64.29; H 7.29; N 9.78; S 14.89.

**ՊԻՐԱՆՈՊԻՐԻՆՈ[3,2:4'',5'']ԹԻԵՆՈ[3'',2''-d]ՊԻՐԻՄԻՐԻՆՆԵՐԻ
ՆՈՐ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ**

Վ. Վ. ԴԱԲԱԵՎԱ, Մ. Ռ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ և Ռ. Գ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պիրիդոպիրիմիդինների նոր կոնդենսված ածանցյալների սինթեզը, որոնց համար որպես մատչելի ելանյութ կիրառվել է 8,8-դիմեթիլ-4-օքսո-3,4,7,8-տետրահիդրո-10H-պիրանո[3'4':5,6]պիրիդո[3,2:4'',5'']թիենո[3'',2''-d]պիրիմիդինը: Այդ նպատակով նատրիումի էթիլատի ներկայությամբ իրագործվել է N-տեղակալված ածանցյալների սինթեզը:

Իրագործվել է նաև կոնդենսված պիրիմիդինոնի փոխարկումը համապատասխան 4-քլորաածանցյալի, որի փոխազդեցությունը թիոմիզանյութի հետ բերել է համապատասխան թիոնի: Վերջինիս փոխազդեցությամբ տարբեր ալկիլհալոգենիդների հետ ստացվել են համապատասխան S-տեղակալված միացությունները:

Ուսումնասիրվել են սինթեզված միացությունների հալացնումային հատկությունները և ցույց է տրվել, որ նրանցից մի մասը կենդանիների 40%-ի վրա ցուցաբերել են հակակորագոլային ազդեցություն:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF PYRANOPYRIDO[3,2:4'',5'']THIENO[3'',2''-D]PYRIMIDINES

V. V. DABAEVA, M. R. BAGDASARYAN, A. S. NORAVYAN and R. G. PARONIKYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry, NAS RA
A. L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan St., 0014, Yerevan, Armenia
E – mail: noravyan@mail.ru

In the given article the method for the synthesis of the new condensed derivatives of pyridothienopyrimidines is considered.

As accessible initial substance for synthesis of corresponding derivatives 8,8-dimethyl-4-oxo-3,4,7,8-tetrahydro-10H-pyrano[3',4':5,6]pyrido[3,2:4''5'']thieno [3'',2''-d]pyrimidines is used.

For this purpose the synthesis of the N-substituted derivatives has been carried out in the presence of sodium ethylate. Besides, condensed pyrimidine 1 was transformed into 4-chlorine derivative and put into reaction with thiourea that resulted in formation of the appropriate thion. The interaction of the latter with various halides led to corresponding S-substituted derivatives. The anticonvulsive properties of compounds are studied. It is established that some compounds prevent corasole spasms in 40% of animals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Оганисян А.Ш., Норавян А.С., Григорян М.Ж. // ХГС, 2003, №9, с.1372[*Chem. Heterocycl.Comp.*, 2003, т. 39, 1203].
- [2] Пароникян Е.Г., Сиракян С.Н., Норавян А.С. // ХГС, 2003, №4, с.421[*Chem. Heterocycl.Comp.*, 2003, т. 39, 374].
- [3] Bourgeois B.F. // Arch. Neurol., 1998, v. 55, p. 1181.
- [4] Пароникян Е.Г., Норавян А.С., Джагацпаян И.Г., Назарян И.М., Пароникян Р.Г. // Хим.-фарм. ж., 2002, т. 36, №9, с.8.
- [5] Дабеева В.В., Багдасарян М.Р., Норавян А.С. /в кн: Азотсодержащие гетероциклы/ под ред.Карцева В.Г., М., ICSSPF, 2006, с. 93
- [6] Геворкян К. Д., Папаян Г.Л., Чшмаритян С.Г., Пароникян Р.Г. // Хим.-фарм. ж., 1987, т. 21, №2, с.167.
- [7] Дабеева В.В., Норавян А.С., Еноян Б.Дж., Багдасарян М.Р., Арзанунц Э.М., Тер-Захарян Ю.З. // Сборник трудов, посвященных 100-летию со дня рождения А. Л. Мнджояна, Ереван, ИТОХ, АН РА, 2004, с. 129.
- [8] Vogel H.G., Wogel W.H. (eds.), in Drug Discovery and Evolution, Pharmacological Assays, Springer, Berlin and N. Y., 1997, p. 246.
- [9] Джагацпаян И.А., Асрян А.Б. // Эксперим. и клин. фармакология, 1994, т.1, с. 5.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.574 + 547.442.3 + 547.593.3

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРАЛЬДИМИНОВ С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ.
НОВАЯ РЕАКЦИЯ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ**

**М. С. САРГСЯН, С. С. АЙОЦЯН*, А. Х. ХАЧАТРЯН,
А. Э. БАДАСЯН и С. Г. КОНЬКОВА**

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167а
E-mail: sargis@hayotsyan.com
тел.: +37477903050

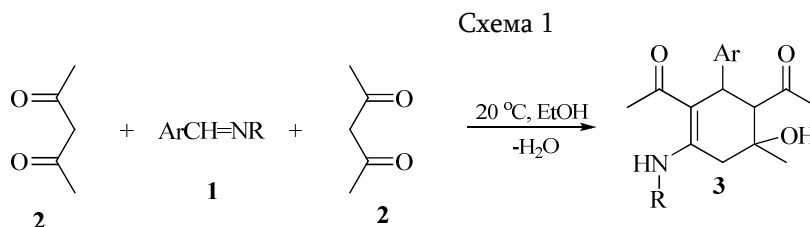
Поступило 24 XI 2008

Проведены систематические исследования с целью выяснения химизма и особенностей недавно открытой нами реакции аральдиминов с ацетилацетоном. Показано, что реакция протекает через образование промежуточных соединений – арилиденацетилацетона (халкон) и 2-N-алкиламино-4-пентенона (енаминон), взаимодействие которых приводит к получению 3-арил-5-алкиламино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-олов в виде одного стереоизомера. Установлено, что, если в условиях реакции енаминоны не образуются, продуктом взаимодействия является 3-арил-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метилциклогексанон, а если образуется, но не превращается в таутомерную иминную форму, то он не реагирует с халконом. Обсуждаются возможные причины хемоселективной карбоциклизации промежуточного соединения, образующегося взаимодействием халкона и енамина.

Библ. ссылок 13.

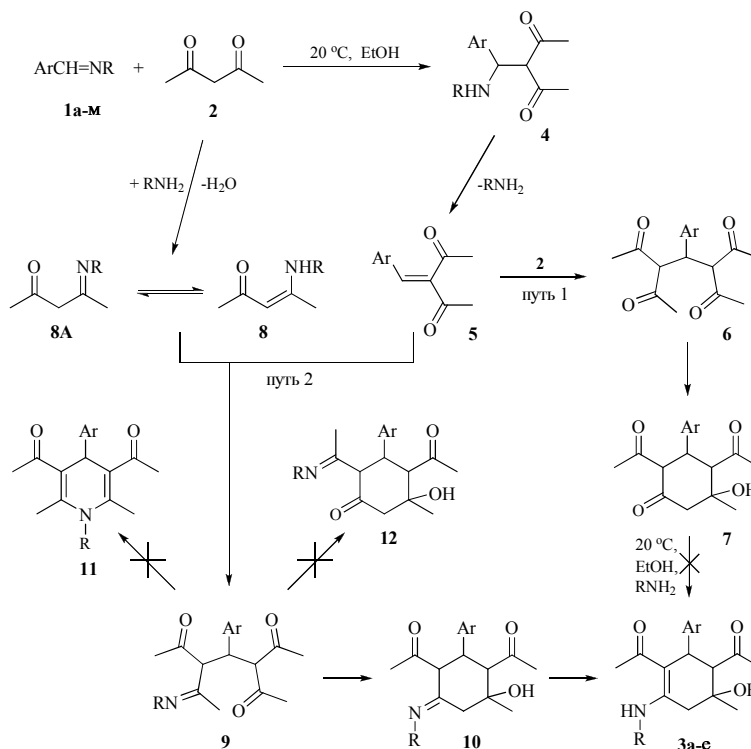
Нуклеофильное присоединение к иминной связи – один из доступных методов получения различных производных аминов [1]. С практической точки зрения особое значение приобрели реакции с β -дикарбонильными соединениями, дающие возможность синтеза производных 1,4-дигидропиридина [2,3], дигидропиридона [4], аза- и диазафенантронов [5].

Недавно нами была найдена новая реакция в этой области [6]. Установлено, что при взаимодействии аральдиминов **1** с ацетилацетоном **2** в этаноле при комнатной температуре образуются 3-арил-5-алкиламино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-олы (**3**).



В настоящем сообщении приводятся результаты исследований химизма, особенностей и области распространения реакции. Первой стадией реакции, очевидно, является присоединение ацетилацетона к основанию Шиффа с образованием β -аминодикетона **4** (схема 2). Об этом свидетельствует тот факт, что для N-фенилбензальдимины (**1ж**) соединение **4ж** является конечным продуктом реакции. Во второй стадии соединения **4** подвергаются отщеплению с образованием амина и непредельного дикетона **5** (халкон).

Схема 2



Ar = *p*-O₂NPh, R = (CH₂)₃OH (**1a**); Ar = Ph, R = CH₂CH(CH₃)OH (**1б**); Ar = Ph, R = (CH₂)₂OCH₂C₆H₅ (**1в**); Ar = Ph, R = *изо*-Bu (**1г**); Ar = Fu, R = (CH₂)₂OH (**1д**); Ar = Fu, R = (CH₂)₃OH (**1е**); Ar = R = Ph (**1ж**); Ar = Ph, R = *трет*-Bu (**1з**); Ar = Ph, R = C(CH₃)₂CH₂OH (**1и**); Ar = Ph, R = *о*-HOPh (**1к**); Ar = Ph, R = *п*-HOPh (**1л**); Ar = Ph, R = 2,4-(CH₃)₂Ph (**1м**).

Образующийся халкон **5** теоретически может превратиться в соединение **3** двумя путями. По первому пути он в присутствии основания присоединяет ацетилацетон по Михаэлю, получающийся аддукт **6** циклизуется в циклокетол **7**, а взаимодействие последнего с амином приводит к продукту **3**. Однако против этого свидетельствует тот факт, что циклокетол **7** в условиях реакции не взаимодействует с амином. Это взаимодействие происходит при нагревании в присутствии кислотного катализатора [7]. Более того, циклокетол **7** для шиффовых оснований **1з-и** является конечным продуктом реакции.

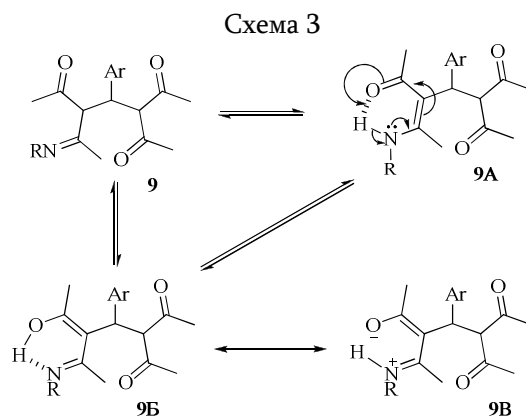
По второму пути халкон **5** реагирует с неопределённым аминокетоном **8** (енамином), образующимся *in situ* взаимодействием ацетилацетона с амином, переходя в промежуточное соединение **9**, которое циклизуется в соединение **10**. Последней стадией является имин-енаминная изомеризация. В пользу этого пути говорят образование в реакции бензальданилинов **1к-м** с ацетилацетоном, енаминонов **8к-м** и бензилиден-ацетилацетона (**5**), а также ранее замеченный нами факт, что енаминоны **8**, реагируя с халконом **5** в аналогичных условиях, приводят к продукту **3** [8].

На стадии взаимодействия халкона **5** с енамином **8**, по-видимому, в реакцию вступает иминная форма **8А** (схема 3), поскольку отдельным опытом показано, что третичный енамин (N,N-диалкил), не имеющий возможности образования иминной формы, не вступает в эту реакцию. Видимо, отсутствие иминной формы в енаминонах **8к-м** является причиной того, что они также не реагируют с халконом **5**.

Следует подчеркнуть, что при взаимодействии эквимольных количеств халкона **5**, ацетилаcetона и енаминона **8** получается продукт **3**. Это означает, что халкон быстрее реагирует с енамином, чем с ацетилаcetоном.

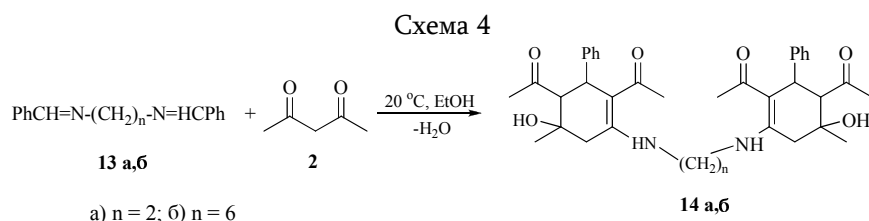
Таким образом, если во время реакции образуется енаминон **8**, могущий перейти в иминную форму, продуктами реакции являются соединения **3**, в противном случае реакция останавливается на стадии образования енаминона. Если же енаминон не получается, халкон реагирует с ацетилаcetоном, образуя циклокетол **7**. Например, трет-бутиламин и 2-метил-2-аминопропанол с ацетилаcetоном при комнатной температуре не образуют соответствующих енаминонов, и поэтому их шиффовые основания **13-и**, реагируя с ацетилаcetоном, приводят к циклокетолу **7**.

При образовании продукта **3** более неожиданным является хемоселективная циклизация промежуточного соединения **9** за счет метильной группы, находящейся у C=N связи, поскольку оно содержит еще два нуклеофильных центра – атом азота и метильную группу у карбонила. При циклизации за счет атома азота по аналогии с реакцией Ганча [9] взаимодействие привело бы к производным 1,4-дигидропиридина **11**, а при вовлечении метильной группы ацетила – к соединению **12** (схема 2). Теоретически эти два варианта кажутся более вероятными, чем наблюдаемые экспериментально. Причина пассивности указанных нуклеофильных центров может быть обусловлена образованием цвиттер-иона **9В** из енольной формы **9Б** (схема 3) [10].



Структура соединений **3а-е** доказана методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Согласно данным спектроскопии ЯМР COSY, NOESY, HMQC и DEPT, они получают в виде одного стереоизомера. Установлено, что заместители в положениях 2 и 3 занимают экваториальное положение, об этом свидетельствует величина KCCB между протонами 2- и 3-, равная 10,0 Гц. Диаксиальное расположение протонов при С-2 и С-3 в NOESY спектре проявляется отсутствием NOE между ними. Метильная группа при С-1 занимает экваториальное положение, что выявляется слабым NOE между протонами метильной группы и 2-Н. Наиболее сильное NOE наблюдается между орто-протонами 3-фенильного кольца с 3-Н и 2-Н, 2-Ас с 3-Н и 4-Ас с 2-Н.

Следует отметить, что обнаруженная нами реакция протекает и в случае бис-шиффовых оснований **13** с образованием соответствующих бис-продуктов **14** (схема 4).



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).

Общая методика взаимодействия иминов 1а-м с ацетилацетоном. Раствор имиона **1** и ацетилацетона при мольном соотношении 1:2 в абс. этаноле выдерживали при комнатной температуре до прекращения увеличения количества кристаллов (2-7 дней). Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали небольшим количеством абс. эфира. В некоторых случаях из фильтрата при отгонке растворителей осаждались кристаллы. Продукт перекристаллизовывали из этанола.

3-п-Нитрофенил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3а). Из 3,12 г (0,015 моля) **1а** и 3 г (0,03 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 2,64 г (45%) **3а**, т.пл. 156 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3300 (ОН); 3200-3100 (NH); 1700 (СО); 1580, 1510 (C=C-C=O); 850, 810 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,19с (3Н, 1-CH₃), 1,52с (3Н, 4-Ас), 1,76кви (2Н, $J=6,5$, CH₂CH₂CH₂), 1,99с (3Н, 2-Ас), 2,58д (1Н, $J=17,5$) и 2,63д (1Н, $J=17,5$, 6-CH₂), 2,59д (1Н, $J=10,0$, 2-CH), 3,36дк (2Н, $J=6,3$, 13,2, NCH₂), 3,55дд (2Н, $J=5,7$, 11,1, CH₂О), 4,27т (1Н, $J=5,0$, CH₂ОН), 4,33д (1Н, $J=10,0$, 3-CH), 4,34с (1Н, 1-ОН), 7,30-7,36м (2Н) и 8,05-8,11м (2Н, п-О₂NC₆H₄), 11,53т (1Н, $J=5,4$, NH).

3-Фенил-5-N-(2-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3б). Из 1,62 г (0,01 моля) **1б** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола

получили 1,35 г (39%) **3б**, т.пл. 171-172°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3350-3300 (ОН); 3200-3100 (NH); 1690 (CO); 1580, 1520 (C=C-C=O); 780, 750, 690 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,16с (3H, 1-CH₃), 1,17д (3H, $J=5,7$, CHCH₃), 1,53с (3H, 4-Ас), 1,86с (3H, 2-Ас), 2,42д (1H, $J=17,5$) и 2,58д (1H, $J=17,5$, 6-CH₂), 2,59д (1H, $J=10,0$, 2-CH), 3,16м (2H, NCH₂), 3,78тд (1H, $J=5,7$, 5,7, 11,2, СНОН), 4,08с (1H, 1-ОН), 4,12д (1H, $J=10,0$, 3-CH), 4,61д (1H, $J=5,0$, СНОН), 7,03-7,14м (3H) и 7,17-7,25м (2H, C₆H₅), 11,48т (1H, $J=4,5$, NH).

3-Фенил-5-N-(2-бензилоксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3в). Из 3,53 г (0,0147 моля) **1в** и 2,9 г (0,029 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 3,7 г (60%) **3в**, т.пл. 120°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3300 (NH, ОН); 1690 (CO); 1580, 1520 (C=C-C=O) 1200-1100 (C-O-C); 780, 740, 720, 710, 690 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,15с (3H, 1-CH₃), 1,55с (3H, 4-Ас), 1,84с (3H, 2-Ас), 2,45д (1H, $J=17,5$) и 2,57д (1H, $J=17,5$, 6-CH₂), 2,58д (1H, $J=10,0$, 2-CH), 3,46дк (2H, $J=2,4$, 5,5, NCH₂), 3,64м (2H, CH₂CH₂O), 4,07с (1H, 1-ОН), 4,12д (1H, $J=10,0$, 3-CH), 4,58с (2H, PhCH₂O), 7,04-7,39м (10H, 2C₆H₅), 11,49т (1H, $J=5,5$, NH).

3-Фенил-5-N-(изобутил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3г). Из 0,805 г (0,005 моля) **1г** и 1 г (0,01 моля) ацетилацетона в 5 мл абс. этанола получили 0,77 г (45%) **3г**, т.пл. 142-143°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3250 (NH, ОН); 1700 (CO); 1590 и 1540 (C=C-C=O) 760, 730, 710 (аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,03д (6H, $J=6,6$, 2CH₃), 1,11с (3H, 1-CH₃), 1,51с (3H, 4-Ас), 1,81с (3H, 2-Ас), 1,87м (1H, CH), 2,38д (1H, $J=17,2$) и 2,53д (1H, $J=17,2$, 6-CH₂), 2,61д (1H, $J=10,1$, 2-CH), 3,07м (2H, NCH₂), 4,01с (1H, 1-ОН), 4,09д (1H, $J=10,1$, 3-CH), 7,02-7,13м (3H) и 7,17-7,24м (2H, C₆H₅), 11,57т (1H, $J=5,5$, NH).

3-Фурил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3д). Из 2,8 г (0,02 моля) **1д** и 4 г (0,04 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 3,85 г (60%) **3д**, т.пл. 156 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3450-3300 (ОН); 3150-3050 (NH); 1705 (CO), 1590,1530 (C=C-C=O); 1450 (фур. кольцо). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,19с (3H, 1-CH₃), 1,77с (3H, 4-Ас), 2,14с (3H, 2-Ас), 2,35д (1H, $J=16,8$) и 2,57д (1H, $J=16,8$, 6-CH₂), 2,84д (1H, $J=7,3$, 2-CH), 3,30м (2H, NCH₂), 3,57ш (2H, OCH₂), 4,27д (1H, $J=7,3$, 3-CH), 4,35шс (1H, 1-ОН), 4,64ш (1H, CH₂ОН), 5,88тд (1H, $J=0,8$, 3,1) и 6,21дд (1H, $J=1,9$, 3,1) и 7,29дд (1H, $J=0,8$, 1,7, C₄H₃O), 11,47т (1H, $J=5,6$, NH).

3-Фурил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (3е). Из 1,6 г (0,01 моля) **1е** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 1,5 г (45%) **3е**, т.пл. 147 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400-3300 (ОН); 3200-3100 (NH); 1700 (CO); 1590 и 1530 (C=C-C=O); 1460 (фур. кольцо). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1,17с (3H, 1-CH₃), 1,73дд (2H, $J=6,4$, 12,3, CH₂CH₂CH₂), 1,74с (3H, 4-Ас), 2,14с (3H, 2-Ас), 2,37д (1H, $J=17,0$) и 2,56д (1H, $J=17,0$, 6-CH₂), 2,82д (1H, $J=7,5$, 2-CH), 3,31м (2H, NCH₂), 3,53кв (2H, $J=5,8$, OCH₂), 4,22д (1H, $J=7,5$, 3-CH), 4,27т (1H, $J=5,0$, CH₂ОН), 4,39с (1H, 1-ОН), 5,87тд (1H, $J=0,8$, 3,2) и 6,22дд (1H, $J=1,8$, 3,2) и 7,30дд (1H, $J=0,8$, 1,8, C₄H₃O), 11,47т (1H, $J=5,4$, NH).

Взаимодействие N-фенилбензальдимина (1ж) с ацетилацетоном. Из 1,8 г (0,01 моля) **1ж** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 2,15 г (76,5%) **4ж**, т.пл. 95°C[11].

Взаимодействие N-трет-бутилбензальдимида (1з) с ацетилацетоном. Из 3,25 г (0,02 моля) **1з** и 4 г (0,04 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 3,35 г (49%) 3-фенил-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**7з**), т.пл. 167°C[12].

Взаимодействие N-(1,1-диметил-2-гидроксиэтил)бензальдимида (1и) с ацетилацетоном. Из 2,7 г (0,015 моля) **1и** и 3 г (0,03 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 3,3 г (76,4%) 3-фенил-2,4-диацетил-5-гидрокси-5-метилциклогексанона (**7и**), т.пл. 167 °C[12].

Взаимодействие N-2-гидроксифенилбензальдимида (1к) с ацетилацетоном. Из 2 г (0,01 моля) **1ж** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 1,7 г (89,5%) 2-N-(2-гидроксифенил)амино-4-пентенона (**8к**), т.пл. 180°C[13].

Взаимодействие N-4-гидроксифенилбензальдимида (1л) с ацетилацетоном. Из 2 г (0,01 моля) **1з** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола получили 0,65 г (34%) 2-N-(4-гидроксифенил)амино-4-пентенона (**8л**), т.пл. 140°C[13].

Взаимодействие бензилиденацетилацетона (5) с 2-N-(2-гидроксиэтил)амино-4-пентеноном (8) в присутствии ацетилацетона. Смесь 1,88 г (0,01 моля) **5**, 1,43 г (0,01 моля) **8** и 1 г (0,01 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола оставили при комнатной температуре. Через двое суток отфильтровали выделившиеся кристаллы, промыли абс. эфиром и получили 2,41 г (73%) 3-фенил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ола, т.пл. 159°C[6,7].

Взаимодействие N-2,4-диметилфенилбензальдимида (1м) с ацетилацетоном. Из 2,09 г (0,01 моля) **1м** и 2 г (0,02 моля) ацетилацетона в 8 мл абс. этанола продукты реакции в виде смеси были выделены перегонкой при 145-150°C/3 мм, а структура и выходы енаминона **8м** (65%) и халкона **5м** (43.6%) определены данными ЯМР ¹H спектроскопии: δ, м.д., Гц: 1,80 с (3H, CH₃), 1,98 с (3H, CH₃), 2,20 с (3H, CH₃), 2,28 с (3H, CH₃), 5,07 1.80 с (1H, CH), 6,92 д (2H, J=1,09 Гц) и 7,00 ш (1H, Ar), 12,16 с (1H, NH) (енаминон); δ м.д.: 2,22 с (3H, CH₃), 2,40 с (3H, CH₃), 7,30-7,41 м (5H, C₆H₅), 7,55 с (1H, CH) (халкон).

Взаимодействие бис-бензилиденэтилендиамина (13а) с ацетилацетоном. Смесь 2,36 г (0,01 моля) **13а** и 4 г (0,04 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола оставляли при комнатной температуре. На следующий день выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли этанолом и получили 3,3 г (55%) **14а** с т.пл. 200 °C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3480-3200 (NH, OH); 1700 (C=O); 1590 и 1560 (C=C-C=O), 750, 720, 690 (аром.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1,15с (3H, CH₃), 1,19с (3H, CH₃), 1,56с (3H, CH₃), 1,57с (3H, CH₃), 1,82с (3H, CH₃), 1,87с (3H, CH₃), 2,41д (1H, J=17,4), 2,55-2,65м (5H), 3,50м (4H, 2NCH₂), 4,13м (4H, 2OH и 2(3-CH)), 7,00-7,14м (5H, C₆H₅), 7,16-7,24м (5H, C₆H₅), 11,55т (2H, J=7,5, 2NH).

Взаимодействие бис-бензилиденгексаметилендиамина (13б) с ацетилацетоном. Аналогично предыдущему из 2,92 г (0,01 моля) **13б** и 4 г (0,04 моля) ацетилацетона в 10 мл абс. этанола получили 3,85 г (60%) **14б** с т.пл. 184-186 °C. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3400-3200 (NH, OH); 1695 (C=O); 1595 и 1540 (C=C-C=O), 770, 720, 690 (аром.). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1,16с (6H, 2CH₃), 1,46-1,52м (10H) и 1,60-1,74м (4H, 2CH₃ и 4CH₂), 1,85с (6H, 2CH₃), 2,45д (2H, J=17,6) и 2,56д (2H, J=17,6, 2(6-CH₂)), 2,61д (2H, J=10,0, 2(2-CH)), 3,28м

(4H, 2NCH₂), 4,10д (2H, $J=10,0$, 2(3-CH)), 4,11c (2H, 2OH), 7,02-7,11м (5H, C₆H₅), 7,12-7,25м (5H, C₆H₅), 11,46τ (2H, 2NH).

**ԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅԵՏԻԼԱՅԵՏՈՒՆԻ ՀԵՏ:
ՇԻՖՖԻ ՀԻՄՔԵՐԻ ՆՈՐ ՌԵԱԿՑԻԱ**

**Ս. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Ս. ՀԱՅՈՏՅԱՆ*, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ և Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ**

Կատարվել են բազմակողմանի ուսումնասիրություններ պարզելու համար մեր կողմից նկատված արալդիմինների և ացետիլացետոնի մասնակցությամբ ընթացող նոր ռեակցիայի ընդհանրությունը, առանձնահատկությունները և քիմիզմը: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի ընթացքում միջանկյալ գոյանում են արիլիդենացետիլացետոն (խալկոն) և 2-N-ալկենիլամինո-4-պենտենոն (ենամինոն), ինչի մասին վկայում է այն փաստը, որ կախված ազոտի ատոմի մոտ եղած տեղակալիչների բնույթից՝ փոխազդեցությունը ավարտվում է նրանց առաջացմամբ: Խալկոնի և ենամինոնի հետագա փոխազդեցությունը բերում է 3-արիլ-5-ալկիլամինո-2,4-դիացետիլ-1-մեթիլ-4-ցիկլոհեքսեն-1-օլերի առաջացմանը: Պարզվել է, որ կախված այդ նույն տեղակալիչի բնույթից, եթե նշված ենամինոնները չեն գոյանում, ապա ռեակցիայի արգասիքը հանդիսանում է 3-արիլ-2,4-դիացետիլ-5-հիդրօքսի-5-մեթիլցիկլոհեքսանոնը:

**INTERACTION OF ARALDIMINES WITH ACETYLACETONE.
THE NEW REACTION OF SCHIFF BASES**

**M. S. SARGSYAN, S. S. HAYOTSYAN*, A. Kh. KHACHATRYAN,
A. E. BADASYAN and S. G. KONKOVA**

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

The complex investigations have been made to examine the universality, peculiarity and chemism of the new reaction of araldimines and acetylacetone. It has been shown, that the reaction results the formation of arylideneacetylacetone (chalcone) and 2-N-alkylamino-4-pentenone (enaminone) as intermediates. Depending on the character of the substituent at imine function, in some cases as the products of the reaction chalcone and enaminone were isolated, which is the evidence of foregoing statement. Further interaction of the intermediates leads to 3-aryl-5-alkylamino-2,4-diacetyl-1-methyl-4-cyclohexene-1-oles. It has been proved also, that in particular cases, if the enaminone is not generated in reaction conditions, the above mentioned interaction leads to the formation of 3-aryl-2,4-diacetyl-5-hydroxy-5-methylcyclohexanones. The possible causes of chemoselective carbocyclisation of the intermediate, formed by the interaction if chalcone and enaminone, are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Mayer C.* // Bull. Soc. Chim., 1916, 19, p.427.
- [2] *Шейнкман А.К., Нестерова Е.Ю., Яценко Г.Н., Чернышев А.И.* // ХГС, 1986, №8, с.1094.
- [3] *Козлов Н.С., Жигулев В.В.* // Тр. Пермского с-х ин-та, 1965, т.29, с.49.
- [4] *Sugiyama N., Yamamoto M., Kashima S.* // Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v.42, №5, p.1357. РЖХим, 1969, 24Ж, 329.
- [5] *Козлов Н.Г., Гусак К.Н.* // ЖОрХ, 1999, т.35, вып.3, с.426.
- [6] *Конькова С.Г., Айюцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с.1019.
- [7] *Kriven'ko A.P., Kozlova E.A., Grigor'ev A. V., Sorokin V. V.* // Molecules, 2003, v.8, p.251.
- [8] *Конькова С.Г., Айюцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С.* // ЖОХ, 2008, т.78, №4, с.698.
- [9] *Hantzsch A.* // Lieb. Ann., 1882, 215, s.1.
- [10] *Greenhill J.V.* // Chem. Soc. Rev., 1977, v.6, p.277.
- [11] *Schiff R.* // Chem. Ber., 1898, ВП, №31, s.1392.
- [12] *Finar J.L.* // J. Chem. Soc., 1961, №2, p.674.
- [13] *Suida W.* // J. Prakt. Chem., 1911, v.83, p.241.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.571 + 547.442.3 + 547.593.3

**СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 5-N-АЛКИЛАМИНО-4-ЦИКЛОГЕКСЕН-1-ОЛОВ
ПОСРЕДСТВОМ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ДОМИНО РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ
АЛЬДЕГИДОВ, β -ДИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ЕНАМИНОВ**

**С. Г. КОНЬКОВА, С. С. АЙОЦЯН, А. Х. ХАЧАТРЯН, А. Э. БАДАСЯН,
Ф. С. КИНОЯН и М. С. САРГСЯН**

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167а
эл.-почта: sargis@hayotsyan.com
тел.: +37477903050

Поступило 24 VII 2009

Проведено взаимодействие 2-N-алкиламино-2-пентен-4-она и этилового эфира β -N-алкиламинокротоновой кислоты со смесью альдегида и ацетилацетона или ацетоуксусного эфира. Показано, что при комнатной температуре происходит трехкомпонентная домино реакция с образованием производных 5-N-алкиламино-4-циклогексен-1-ола. Обсуждается возможная причина, могущая направить аналогичное взаимодействие в сторону образования производного 1,4-дигидропиридина – продукта реакции Ганча.

Библ. ссылок 9.

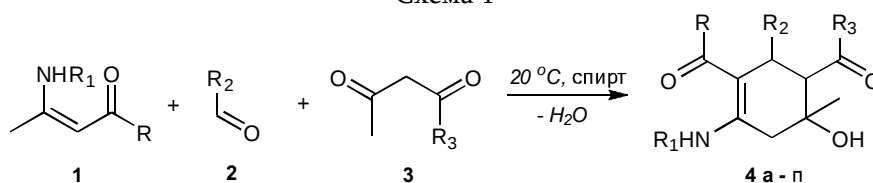
Нуклеофильное присоединение к иминной группе соединений с активной метиленовой группой предоставляет возможность синтезировать производные 1,4-дигидропиридинов [1], β -аминокетонов [2], аза- и диазафенантронов [3].

Недавно нами было найдено новое направление этого взаимодействия. Было показано, что при реакции ацетилацетона или ацетоуксусного эфира с N-алкилиминами, в отличие от N-арилиминов, образуются не производные 1,4-дигидропиридинов [1], а 5-N-алкиламино-4-циклогексен-1-олы [4]. Установлено, что реакция происходит через образование соответствующих енаминов β -дикарбонильных соединений 1 [5]. Исходя из сказанного с целью расширения

методов синтеза производных аминокетоксенолов **4** нами исследовано взаимодействие енаминов **1** со смесью альдегида **2** и β -дикарбонильного соединения **3**.

Установлено, что такое трехкомпонентное взаимодействие также приводит к образованию соединений **4**, причем в данном случае синтетических возможностей больше, т.к. заместители R и R₂ в группах, находящиеся в положениях 2 и 4, могут быть разными. Выходы в этих реакциях примерно одинаковы (40-60 %).

Схема 1

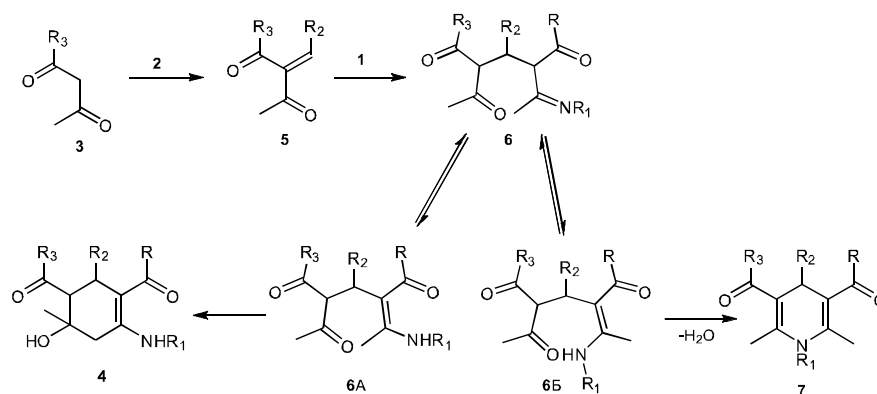


4a) R=R₃=CH₃, R₂=Ph, R₁=CH₂Ph; **4б)** R=R₃=CH₃, R₂=Ph, R₁=CH₂CH₂OH; **4в)** R=R₃=CH₃, R₂=*p*-NO₂Ph, R₁=CH₂CH₂OH; **4г)** R=R₃=CH₃, R₂=2-Fu, R₁=CH₂CH₂OH; **4д)** R=R₃=CH₃, R₂=Ph, R₁=C₆H₁₁; **4е)** R=R₃=CH₃, R₂=Ph, R₁=CH₂CH₂CH₂OH; **4ж)** R=R₃=CH₃, R₂=*p*-NO₂Ph, R₁=CH₂CH₂CH₂OH; **4з)** R=R₃=R₂=CH₃, R₁=CH₂CH₂CH₂OH; **4и)** R=R₃=OEt, R₂=Ph, R₁=CH₂CH₂OH; **4к)** R=R₃=OEt, R₂=*p*-NO₂Ph, R₁=CH₂CH₂OH; **4л)** R=R₃=OEt, R₂=Ph, R₁=CH₂CH₂CH₂OH; **4м)** R=CH₃, R₃=OEt, R₂=*p*-NO₂Ph, R₁=CH₂CH₂OH; **4н)** R=CH₃, R₃=OEt, R₂=*p*-NO₂Ph, R₁=CH₂CH₂CH₂OH; **4о)** R=OEt, R₃=CH₃, R₂=*p*-NO₂Ph, R₁=CH₂CH₂OH; **4п)** R=OEt, R₃=CH₃, R₂=*p*-NO₂Ph, R₁=CH₂CH₂CH₂OH.

Для установления химизма реакции отдельно изучены все возможные двухкомпонентные взаимодействия. Выяснилось, что енамин **1** (R=CH₃, OEt) в аналогичных условиях не взаимодействует ни с альдегидом **2**, ни с карбонильным соединением **3**. Однако он катализирует взаимодействие альдегида с дикарбонильным соединением, приводящее к образованию халкона **5**.

Следовательно, можно заключить, что происходит трехкомпонентная домино реакция с образованием промежуточного соединения **6**, которое далее подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием соединения **4**.

Схема 2



Известно, что такой химизм предполагается и для реакции Ганча [6], ведущей к образованию производных 1,4-дигидропиридинов **7** в случае применения аммиака или анилинов. Необходимо отметить, что такая разница не обусловлена нуклеофильностью атома азота, поскольку в противном случае по понятным причинам гетероциклизация с образованием соединения **7** была бы более вероятной.

На наш взгляд, эта разница может быть обусловлена образованием, в одном случае, промежуточного соединения **6** в виде транс-изомера **6Б**, в другом – цис-изомера **6А**. Естественно, что транс-изомер даст производное 1,4-дигидропиридина **7**, цис-изомер – 5-амино-4-циклогексен-1-олов **4**.

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 в растворителе ДМСО-*d*₆ (внутренний стандарт – ТМС).

Общая методика взаимодействия енаминов 1 со смесью альдегидов 2 и β-дикарбонильных соединений 3. К спиртовому раствору альдегида **2** и β-дикарбонильного соединения **3** при комнатной температуре добавляли енамин **1**, и реакционную смесь в этих условиях выдерживали до прекращения выделения кристаллов (2-7 дней). Кристаллы отфильтровывали, промывали абс. эфиром. Продукты **4** перекристаллизовывали из этанола.

3-Фенил-5-N-(бензил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4а). Из 1,89 г (10 ммоль) **1а** (R=CH₃; R₁=CH₂C₆H₅), 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида и 1 г (10 ммоль) ацетилаcetона получили 2 г (53,7%) **4а** с т.пл. 167°C [4].

3-Фенил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4б). Из 1,43 г (10 ммоль) **1б** ($R=CH_3$; $R_1=CH_2CH_2OH$), 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида и 1 г (10 ммоль) ацетилацетона получили 1,89 г (57,4%) **4б** с т.пл. 158 °С [4].

3-(п-Нитро)фенил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4в). Из 1,43 г (10 ммоль) **1в** ($R=CH_3$; $R_1=CH_2CH_2OH$), 1,51 г (10 ммоль) *p*-нитробензальдегида и 1 г (10 ммоль) ацетилацетона получили 2,2 г (58,5%) **4в** с т.пл. 159 °С [4].

3- α -Фурил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4г). Из 1,43 г (10 ммоль) **1г** ($R=CH_3$; $R_1=CH_2CH_2OH$), 0,96 г (10 ммоль) фурфурола и 1 г (10 ммоль) ацетилацетона получили 1,9 г (59,2%) **4г** с т.пл. 156 °С [8].

3-Фенил-5-N-(циклогексил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4д). Из 1,81 г (10 ммоль) **1д** ($R=CH_3$; $R_1=Cy$), 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида и 1 г (10 ммоль) ацетилацетона получили 1,2 г (35%) **4д** с т.пл. 145 °С [7].

3-Фенил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4е). Из 1,57 г (10 ммоль) **1е** ($R=CH_3$; $R_1=CH_2CH_2CH_2OH$), 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида и 1 г (10 ммоль) ацетилацетона получили 2,05 г (59%) **4е** с т.пл. 155 °С [4].

3-(п-Нитро)фенил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4ж). Из 1,57 г (10 ммоль) **1ж** ($R=CH_3$; $R_1=CH_2CH_2CH_2OH$), 1,51 г (10 ммоль) *p*-нитробензальдегида и 1 г (10 ммоль) ацетилацетона получили 2,15 г (55%) **4ж** с т.пл. 156 °С [8].

1,3-Диметил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диацетил-4-циклогексен-1-ол (4з). Из 3,14 г (20 ммоль) **1з** ($R=CH_3$; $R_1=CH_2CH_2CH_2OH$), 0,88 г (20 ммоль) ацетальдегида и 2 г (20 ммоль) ацетилацетона получили 2,34 г (41,3%) **4з** с т.пл. 115–116 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3380, 3180–3160 (ОН, NH); 1700 (СО); 1580 и 1520 ($C=C-C=O$). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1,00д (3H, $J=6,6$, 3-CH₃), 1,22с (3H, 1-CH₃), 1,69м (2H, CH₂CH₂CH₂), 2,05с (3H, 4-Ac), 2,18д (1H, $J=8,0$, 2-H), 2,21с (3H, 2-Ac), 2,26д (1H, $J=17,0$) и 2,53д (1H, $J=17,0$, 6-CH₂), 3,03п (1H, $J=6,7$, 3-H), 3,27м (2H, CH₂N), 3,50к (2H, $J=5,9$, CH₂ОН), 4,22т (1H, $J=5,0$, CH₂ОН), 4,24с (1H, 1-ОН), 11,29т (1H, $J=5,4$, NH).

3-Фенил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4и). Из 1,73 г (10 ммоль) **1и** ($R=OEt$; $R_1=CH_2CH_2OH$), 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида и 1,3 г (10 ммоль) ацетоуксусного эфира получили 0,97 г (20%) **4и** с т.пл. 94–95 °С [5, 8].

3-(п-Нитро)фенил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4к). Из 1,73 г (10 ммоль) **1к** ($R=OEt$; $R_1=CH_2CH_2OH$), 1,51 г (10 ммоль) *p*-нитробензальдегида и 1,3 г (10 ммоль) ацетоуксусного эфира получили 1,34 г (34%) **4к** с т.пл. 120 °С. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3380–3200 (ОН, NH); 1720 (COO); 1650, 1590, 1530, 840 ($C=C-C=O$ и аром.). Спектр ЯМР 1H , $CDCl_3$, δ , м.д., Гц: 0,73т (3H, $J=7,1$, 4-CH₃CH₂), 1,04т (3H, $J=7,1$, 2-CH₃CH₂), 1,30с (3H, 1-CH₃), 2,05т (1H, $J=5,5$,

CH₂ОН), 2,38д (1H, $J=11,1$, 2-Н), 2,39д (1H, $J=17,4$) и 2,76д (1H, $J=17,3$, 6-CH₂), 3,31д (1H, $J=2,15$, 1-ОН), 3,42м (2H, CH₂N), 3,75м (2H, 4-ОСН₂CH₃), 3,79к (2H, $J=5,5$, СН₂ОН), 4,01м (2H, 2-ОСН₂CH₃), 4,23д (1H, $J=11,1$, 3-Н), 7,29м (2H) и 8,09м (2H, п-NO₂C₆H₄), 9,27т (1H, $J=5,9$, NH).

3-Фенил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4л). Из 1,87 г (10 ммоль) 1л (R=OEt; R₁=CH₂CH₂CH₂ОН), 1,06 г (10 ммоль) бензальдегида и 1,3 г (10 ммоль) ацетоуксусного эфира получили 1,66 г (41%) 4л с т.пл. 95 °С [8].

3-(п-Нитро)фенил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2-этоксикарбонил-4-ацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4м). Из 1,43 г (10 ммоль) 1м (R=CH₃; R₁=CH₂CH₂ОН), 1,51 г (10 ммоль) п-нитробензальдегида и 1,3 г (10 ммоль) ацетоуксусного эфира получили 1,75 г (43%) 4м с т.пл. 130 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3320, 3160-3100 (ОН, NH); 1720 (СОО); 1580, 1510, 860, 830 (C=C-C=O и аром.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 1,10т (3H, $J=7,1$, СН₃CH₂), 1,22с (3H, 1-CH₃), 1,51с (3H, 4-Ас), 2,35д (1H, $J=10,5$, 2-Н), 2,52д (1H, $J=17,4$) и 2,65д (1H, $J=17,4$, 6-CH₂), 3,33м (2H, CH₂N), 3,61к (2H, $J=5,5$, СН₂ОН), 4,00м (2H, ОСН₂CH₃), 4,27с (1H, 1-ОН), 4,40д (1H, $J=10,5$, 3-Н), 4,66т (1H, $J=4,6$, СН₂ОН), 7,36м (2H) и 8,07м (2H, п-NO₂C₆H₄), 11,51т (1H, $J=5,6$, NH).

3-(п-Нитро)фенил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2-этоксикарбонил-4-ацетил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4н). Из 1,57 г (10 ммоль) 1н (R=CH₃; R₁=CH₂CH₂CH₂ОН), 1,51 г (10 ммоль) п-нитробензальдегида и 1,3 г (10 ммоль) ацетоуксусного эфира получили 2,3 г (54,7%) 4н с т.пл. 140 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3340, 3200-3180 (ОН, NH); 1720 (СОО); 1580, 1510, 840, 820 (C=C-C=O и аром.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 1,11т (3H, $J=7,1$, СН₃CH₂), 1,23с (3H, 1-CH₃), 1,50с (3H, 4-Ас), 1,76п (2H, $J=6,6$, СН₂СН₂CH₂), 2,35д (1H, $J=10,5$, 2-Н), 2,53д (1H, $J=17,4$) и 2,66д (1H, $J=17,4$, 6-CH₂), 3,35м (2H, CH₂N), 3,55дд (2H, $J=5,5$, 10,5, СН₂ОН), 4,00м (2H, ОСН₂CH₃), 4,24с (1H, 1-ОН), 4,25т (1H, $J=4,8$, СН₂ОН), 4,39д (1H, $J=10,5$, 3-Н), 7,35м (2H) и 8,07м (2H, п-NO₂C₆H₄), 11,50т (1H, $J=5,5$, NH).

3-(п-Нитро)фенил-5-N-(2-гидроксиэтил)амино-2-ацетил-4-этоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4о). Из 1,73 г (10 ммоль) 1о (R=OEt; R₁=CH₂CH₂ОН), 1,51 г (10 ммоль) п-нитробензальдегида и 1 г (10 ммоль) ацетилацетона получили 1,59 г (39,4%) 4о с т.пл. 168 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3390-3190 (ОН, NH); 1700 (СО); 1640, 1540, 1500, 840, 820 (C=C-C=O и аром.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 0,70т (3H, $J=7,1$, СН₃CH₂), 1,19с (3H, 1-CH₃), 1,86с (3H, 2-Ас), 2,45д (1H, $J=17,1$) и 2,59д (1H, $J=17,3$, 6-CH₂), 2,57д (1H, $J=10,7$, 2-Н), 3,30м (2H, CH₂N), 3,60дд (2H, $J=4,8$, 10,2, СН₂ОН), 3,67м (2H, ОСН₂CH₃), 4,05с (1H, 1-ОН), 4,14д (1H, $J=10,7$, 3-Н), 4,51т (1H, $J=5,1$, СН₂ОН), 7,27м (2H) и 8,02м (2H, п-NO₂C₆H₄), 9,16т (1H, $J=5,7$, NH).

3-(п-Нитро)фенил-5-N-(3-гидроксипропил)амино-2-ацетил-4-этоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (4п). Из 1,5 г (8 ммоль) 1п (R=OEt; R₁=CH₂CH₂CH₂ОН), 1,2 г (8 ммоль) п-нитробензальдегида и 0,8 г (8 ммоль) ацетилацетона получили 1,6 г

(38%) **4п** с т.пл. 135°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3440-3330 (ОН, NH); 1710 (CO); 1650, 1590, 1510, 840 (C=C-C=O и аром.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0,72т (3H, $J=7,1$, CH_3CH_2), 1,19с (3H, 1- CH_3), 1,74п (2H, $J=6,5$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,94с (3H, 2-Ас), 2,50д (1H, $J=17,1$) и 2,60д (1H, $J=17,2$, 6- CH_2), 2,57д (1H, $J=10,7$, 2-Н), 3,33дк (2H, $J=6,0$, 12,9, CH_2N), 3,54дд (2H, $J=5,7$, 11,0, CH_2OH), 3,68м (2H, OCH_2CH_3), 4,15д (1H, $J=10,7$, 3-Н), 4,25т (1H, $J=5,0$, CH_2OH), 4,26с (1H, 1-ОН), 7,29м (2H) и 8,03м (2H, п- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$), 9,05т (1H, $J=5,5$, NH).

Взаимодействие бензальдегида с ацетилацетоном в присутствии каталитического количества енамина – β -N-(2-гидроксиэтил)амино-2-пентен-4-она (16). К раствору 3,18 г (30 ммоль) бензальдегида и 3 г (30 ммоль) ацетилацетона в 10 мл абсолютного этанола прибавили несколько капель енамина **16** при комнатной температуре и оставили смесь на трое суток. После удаления растворителя из остатка перегонкой выделили 2,2 г ацетилацетона ($n_D^{20}=1,4541$), 1,4 г бензальдегида ($n_D^{20}=1,5470$) и 0,35 г (6,2%) бензилиденацетилацетона **5** [9]. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 2,2с (3H, CH_3), 2,24с (3H, CH_3), 7,41 м (5H, C_6H_5), 7,55 с (1H, CH).

**5-N-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-4-ՑԻԿԼՈՂԵՔՍԵՆ-1-ՕԼԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ ԱԼԴԵՂԴՆԵՐԻ,
 β -ԴԻԿԱԼԲՈՆԻԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԵՎ ՎԵՐՋԻՆՆԵՐԻՍ ԵՆԱՄԻՆՆԵՐԻ
ԵՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ԴՈՄԻՆՈ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՎ**

**Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ս. Ս. ՀԱՅՈՑՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱՂԱՍՅԱՆ,
Ֆ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Ս. Ս. ՍԱԳՍՅԱՆ**

Իրականացվել է 2-N-ալկիլամինո-2-պենտեն-4-օնի և β -N-ալկիլամինոկրոտոնաթթվի էթիլ էսթերի փոխազդեցությունը ալդեհիդի և ալդեհիլացետոնի կամ ալդեհոքսացալաթթվի էթիլ էսթերի խառնուրդի հետ: Ցույց է տրվել, որ սենյակային ջերմաստիճանում ընթանում է եռոմպոնենտ դոմինո ռեակցիա՝ առաջացնելով 5-N-ալկիլամինո-4-ցիկլոհեքսեն-1-օլի ածանցյալներ: Քննարկվում է հնարավոր պատճառը, որը կարող է նման փոխազդեցությունը ուղղել Հանչի ռեակցիայի արգասիքի՝ 1,4-դիհիդրոպիրիդինի ածանցյալների առաջացման կողմ:

**THE SYNTHESIS OF 5-N-ALKYLAMINO-4-CYCLOHEXENE-1-OLE DERIVATIVES BY
THREE-COMPONENT DOMINO REACTION OF ALDEHYDES, β -DICARBONYL
COMPOUNDS AND THEIR ENAMINES**

**S. G. KONKOVA, S. S. HAYOTSYAN*, A. Kh. KHACHATRYAN, A. E. BADASYAN,
F. S. KINOYAN and M. S. SARGSYAN**

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a Z. Sarkavag Str., 0091, Yerevan, Armenia
e-mail: sargis@hayotsyan.com
tel.: +37477903050

The interaction of the mixture of 2-N-alkylamino-2-pentene-4-ones or ethyl β -N-alkylaminocrotonate with aldehydes and acetylacetone or ethyl acetoacetate has been carried out. It has been shown that at the room temperature the three-component domino reaction occurs leading to the formation of 5-N-alkylamino-4-cyclohexene-1-ole derivatives. The possible reason which can lead the interaction by the course of formation of the Hantzsch reaction products is also discussed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саусиньш А.Э., Дубур Г.Я. // ХГС, 1992, № 4, с. 435.
- [2] Сырдова А. // Acc. Chem. Res., 2004, v. 37, p.102.
- [3] Козлов Н.С., Гусак К.Н. // ДАН СССР, 1990, т. 314, №6, с. 1419.
- [4] Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Саргсян М.С. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с.1019.
- [5] Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С. // ЖОХ, 2008, т.78, №4, с.698.
- [6] Katritzsky A.R., Ostercamp D.L., Yousaf T.J. // Tetrahedron, 1986, v.42, №20, p.5729.
- [7] Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Конькова С.Г. // ЖОХ, 2009, т. 79, №5, с. 866.
- [8] Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г. // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №3-4, с.504.
- [9] Bao W., Zhang Y., Wang J. // Synth. Commun., 1996, v. 26, Iss. 16, p. 3025.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07(0.88.8)

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЗИНИЛОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДОВ

Э. Н. АМБАРЦУМЯН, А. С. ВОРСКАНЯН и А. П. ЕНГОЯН

Государственный аграрный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 74
Факс: (374-10) 567079 E-mail: ayengoyan@mail.ru

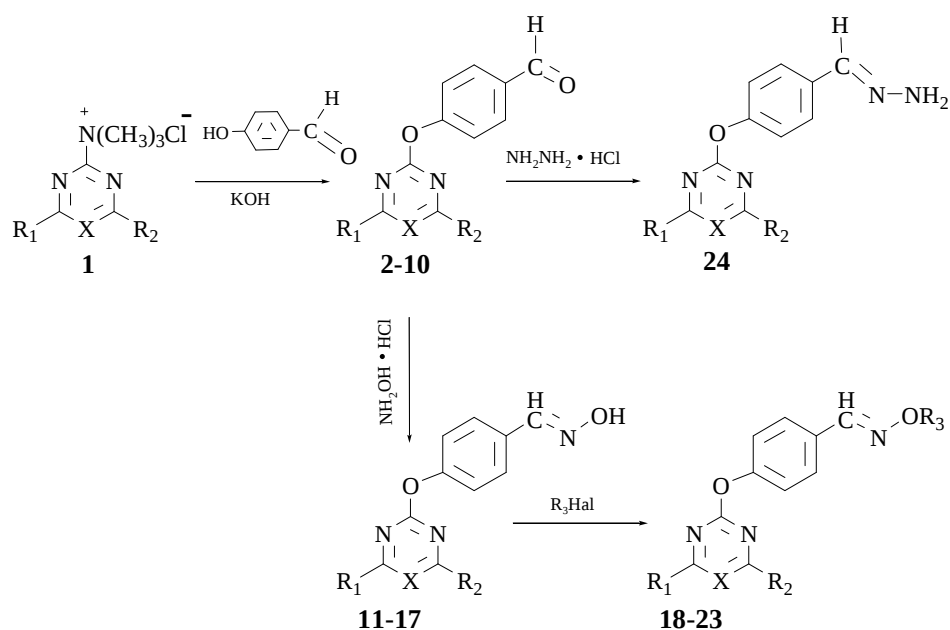
Поступило 12 VI 2008

Взаимодействием хлоридов 4,6-дизамещенных азинилтриметиламмоний хлоридов с 4-оксибензальдегидом синтезированы соответствующие азинилоксибензальдегиды. Показано, что полученные производные легко взаимодействуют с гидрохлоридами гидроксиламина и гидразина, образуя соответствующие производные азинилоксибензальдоксима и гидразона. Последние с едким кали образуют калиевые соли, которые алкилируются различными алкилирующими агентами, образуя соответствующие алкилпроизводные азинилоксибензальдоксимов.

Библ. ссылок 4.

В последние годы среди производных 4-оксибензойной кислоты были найдены вещества, обладающие пестицидной активностью. Среди них наибольшее практическое применение получили препараты иоксинил (3,5-дийод-4-оксибензонитрил), бромиксинил (3,5-дибром-4-оксибензонитрил), дикамба (2-метокси-3,6-дихлорбензойная кислота) и др. [1,2]. В продолжение исследований по синтезу производных азинилоксибензойных кислот [3] нами предпринят синтез азинилоксибензальдегидов.

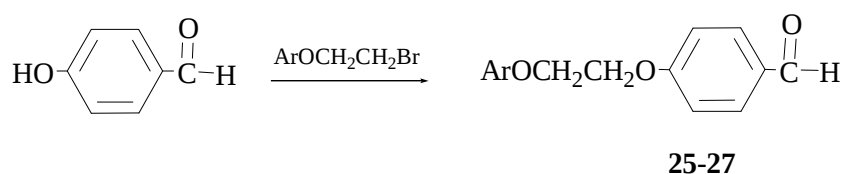
Установлено, что хлориды 4,6-замещенных производных 2-триметил-симметриазинил(пиримидинил)аммония **1** легко взаимодействуют с 4-оксибензальдегидом в среде диоксана в присутствии едкого кали с образованием соответствующих 2-окси-бензальдегидов **2-10**. Полученные соединения легко взаимодействуют с гидрохлоридом гидроксиламина в водно-спиртовой среде в присутствии едкого кали, образуя производные азинилоксибензальдоксимов **11-17**.



Оксимы **11-17** в среде диоксана с едким кали образуют калиевые соли, которые затем легко алкилируются различными алкилирующими агентами, образуя соответствующие алкилзамещенные производные бензальоксимов **18-23**.

Как показали дальнейшие исследования, производное **5** под действием водного раствора гидрохлорида гидразина превращается в гидразон азинилоксибензальдегида **24**.

В литературе известны различные производные арилоксиэтилбромидов, проявляющие пестицидную активность [4]. Поэтому представляло интерес взаимодействие 4-оксибензальдегидов с арилоксиэтилбромидами синтезировать арилоксиэтилоксибензальдегиды и сравнить их физиологическую активность с соответствующими азинилоксибензальдегидами. Реакция указанных соединений осуществлена в среде ацетона в присутствии ДМФА и эквимольного количества едкого кали.



Предварительные лабораторно-вегетационные испытания показали, что некоторые из полученных соединений обладают гербицидной активностью.

Экспериментальная часть

ИК-спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР¹ H – на приборе "Mercury -300" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО-d₆ + CCl₄ (1: 3). ТСХ проведена на пластинках "Silufol UV-254", проявитель – смесь 2% AgNO₃+0,4% бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты.

4-(4,6-Алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазин(пиримидин)-2-ил-окси)бензальдегиды 2-10. К 0.56 г (0.01 моля) измельченного едкого кали в 10 мл диоксана прибавляют 1.22 г (0.01 моля) 4-оксибензальдегида. Смесь перемешивают 1-2 ч до солеобразования и при охлаждении льдом прибавляют 0.01 моля хлорида соответствующего 4,6-замещенного производного 2-триметилазиниламмония **1**. Перемешивание продолжают до конца дня, оставляют на ночь, нагревают 2 ч при 45-50°C. Диоксан удаляют, остаток обрабатывают водой, водным раствором КОН, а затем гексаном.

Соединение **2**: (X = N, R₁ = R₂ = NHC₂H₅), т.пл.196-198°C, выход 85%. Найдено, %: N 24.27. C₁₄H₁₇N₅O₂. Вычислено, %: N 24.39. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 0.90-1.10 [м, 6H, (CH₃)₂-этил.]; 3.02-3.30 [м, 4H, (CH₂)₂-этил.]; 7.15-7.95 [м, 6H, C₆H₄ и (NH)₂]; 9.95 (с, 1H, CHO).

Соединение **3**: (X = N, R₁ = R₂ = NHC₃H₇-i, R₂ = NHC₃H₇-i), т.пл.225-227°C, выход 78%. Найдено, %: N 22.51. C₁₆H₂₁N₅O₂. Вычислено, %: N 22.22. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.03-1.20 [м, 12H, (CH₃)₄]; 3.87-4.12 [м, 2H, (CH)₂]; 6.50-6.90 [уш.с., 2H, (NH)₂]; 7.22-7.92 (м, 4H, C₆H₄); 9.93 (с, 1H, CHO).

Соединение **4**: (X = N, R₁ = NHC₂H₅), т.пл.206-208°C, выход 80%. Найдено, %: N 22.89. C₁₅H₁₉N₅O₂. Вычислено, %: N 23.25. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.03-1.20 [м, 9H, (CH₃)₃]; 3.15-3.36 (м, 2H, NCH₂); 3.85-4.17 (м, 1H, CH); 6.53-7.08 [ш.с., 2H, (NH)₂]; 7.23-7.90 (м, 4H, C₆H₄); 9.95 (с, 1H, CHO).

Соединение **5**: (X = N, R₁ = R₂ = N(CH₃)₂), т.пл.104-106°C, выход 85%. Найдено, %: N 24.05. C₁₄H₁₇N₅O₂. Вычислено, %: N 24.39. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.90 и 3.05 [оба с, по 6H, (CH₃)₄]; 7.35-7.95 (м, 4H, C₆H₄); 9.95 (с, 1H, CHO).

Соединение **6**: (X = N, R₁ = N(CH₃)₂, R₂ = OCH₃), т.пл.130-132°C, выход 77%. Найдено, %: N 20.11. C₁₃H₁₄N₄O₃. Вычислено, %: N 20.43. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 3.05 и 3.17 [оба с, по 3H, N(CH₃)₂]; 3.87 (с, 3H, OCH₃); 7.30-7.95 (м, 4H, C₆H₄); 9.95 (с, 1H, CHO).

Соединение **7**: (X = N, R₁ = NHC₂H₅, R₂ = OCH₃), т.пл.114-116°C, выход 70%. Найдено, %: N 20.75. C₁₃H₁₄N₄O₃. Вычислено, %: N 20.43. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 0.90-1.12 [м, 3H, CH₃-этил.]; 3.02-3.30 [м, 2H, CH₂-этил.]; 3.85 (с, 3H, OCH₃); 7.33-7.95 (м, 5H, C₆H₄ и NH); 9.93 (с, 1H, CHO).

Соединение **8**: (X = N, R₁ = N(CH₃)₂, R₂ = SCH₃), т.пл.108-110°C, выход 74%. Найдено, %: N 19.62. C₁₃H₁₄N₄O₂S. Вычислено, %: N 19.31. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ,

м.д.: 2.42 (с, 3Н, SCH₃); 3.03 и 3.18 [оба с, по 3Н, N(CH₃)₂]; 7.30-7.96 (м, 4Н, C₆H₄); 9.97 (с, 1Н, CHO).

Соединение **9**: (X = N, R₁ = N(CH₃)₂, R₂ = морфолил), т.пл.105-107°C, выход 80%. Найдено, %: N 21.53. C₁₆H₁₄N₅O₃. Вычислено, %: N 21.27. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 3.05 и 3.19 [оба с, по 3Н, N(CH₃)₂]; 3.65-3.97 (м, 8Н, морфолил); 7.32-7.95 (м, 4Н, C₆H₄); 9.96 (с, 1Н, CHO).

Соединение **10**: (X = CH, R₁ = CH₃, R₂ = OCH₃), т.пл.88-90°C, выход 73%. Найдено, %: N 11.72. C₁₃H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: N 11.47. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.30 (с, 3Н, 4-CH₃); 3.87 (с, 3Н, 6-OCH₃); 6.38 (с, 1Н, 5-Н); 7.30-7.97 (м, 4Н, C₆H₄); 9.98 (с, 1Н, CHO).

Оксимы 4-(4,6-алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазин(пиримидин)-2-илокси)бензальдегидов 11-17. Растворяют 0.28 г (0.007 моля) едкого натра в 5 мл воды и при охлаждении льдом прибавляют 0.53 г (0.0075 моля) гидрохлорида гидроксилamina, растворенного в 7-8 мл воды, затем 0.05 моля соответствующего азинилоксибензальдегида (**2-10**) и 10 мл этанола для гомогенизации. Смесь кипятят 1 ч, оставляют на 12-14 ч при комнатной температуре, прибавляют 10-15 мл воды и образовавшиеся кристаллы отфильтровывают.

Соединение **11**: (X = N, R₁ = R₂ = NHC₂H₅), т.пл.208-210°C, выход 80%. Найдено, %: N 27.43. C₁₄H₁₈N₆O₂. Вычислено, %: N 27.81. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 0.92-1.10 [м, 6Н, (CH₃)₂-этил.]; 3.06-3.31 [м, 4Н, (CH₂)₂-этил.]; 7.15-7.95 [м, 6Н, C₆H₄ и (NH)₂]; 8.05 (с, 1Н, CH=N); 10.82 (с, 1Н, OH).

Соединение **12**: (X = N, R₁ = R₂ = NHC₃H₇-i), т.пл.214-216°C, выход 81%. Найдено, %: N 25.91. C₁₆H₂₂N₆O₂. Вычислено, %: N 25.45. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.15 [ш.с., 12Н, (CH₃)₄]; 3.80-4.18 [м, 2Н, (CH)₂]; 6.25-6.82 [ш.с., 2Н, (NH)₂]; 7.05-7.62 (м, 4Н, C₆H₄); 8.05 (с, 1Н, CH=N); 10.85 (с, 1Н, OH).

Соединение **13**: (X = N, R₁ = NHC₂H₅, R₂ = NHC₃H₇-i), т.пл.207-209°C, выход 75%. Найдено, %: N 27.05. C₁₅H₂₀N₆O₂. Вычислено, %: N 26.58. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 0.92-1.10 [м, 3Н, CH₃-этил.]; 1.13 [ш.с., 6Н, (CH₃)₂]; 3.05-3.30 [м, 2Н, CH₂-этил.]; 3.80-4.18 [м, 1Н, CH]; 6.20-6.80 [ш.с., 2Н, (NH)₂]; 7.08-7.60 (м, 4Н, C₆H₄); 8.07 (с, 1Н, CH=N); 10.80 (с, 1Н, OH).

Соединение **14**: (X = N, R₁ = R₂ = N(CH₃)₂), т.пл.188-190°C, выход 82%. Найдено, %: N 28.12. C₁₄H₁₈N₆O₂. Вычислено, %: N 27.81. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 3.08 [ш.с., 12Н, N(CH₃)₄]; 7.08-7.60 (м, 4Н, C₆H₄); 8.03 (с, 1Н, CH=N); 10.76 (с, 1Н, OH).

Соединение **15**: (X = N, R₁ = N(CH₃)₂, R₂ = OCH₃), т.пл.140-142°C, выход 90%. Найдено, %: N 24.55. C₁₃H₁₅N₅O₃. Вычислено, %: N 24.22. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 3.05 и 3.17 [оба с., по 3Н, N(CH₃)₂]; 3.86 (с, 3Н, OCH₃); 7.10-7.63 (м, 4Н, C₆H₄); 8.05 (с, 1Н, CH=N); 10.82 (с, 1Н, OH).

Соединение **16**: (X = N, R₁ = N(CH₃)₂, R₂ = SCH₃), т.пл.132-134°C, выход 91%. Найдено, %: N 23.28. C₁₃H₁₅N₅O₂S. Вычислено, %: N 22.95. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.42 (с, 3Н, SCH₃); 3.05 и 3.18 [оба с., по 3Н, N(CH₃)₂]; 7.10-7.62 (м, 4Н, C₆H₄); 8.05 (с, 1Н, CH=N); 10.85 (с, 1Н, OH).

Соединение **17**: ($X = CH$, $R_1 = CH_3$, $R_2 = OCH_3$), т.пл. 102-104°C, выход 84%. Найдено, %: N 16.52. $C_{13}H_{13}N_3O_3$. Вычислено, %: N 16.22. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.30 (с, 3H, 4- CH_3); 3.85 (с, 3H, 6- OCH_3); 6.34 (с, 1H, 5-H); 7.10-7.65 (м, 4H, C_6H_4); 8.05 (с, 1H, $CH=N$); 10.82 (с, 1H, OH).

Алкилоксимы 4-[4,6-Алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазин(пиримидин)-2-ил-окси]бензальдегидов 18-23. К суспензии 0.3 г (0.005 моля) порошкообразного едкого кали в 10 мл диоксана при перемешивании прибавляют 0.005 моля оксима соответствующего азинилоксибензальдегида (**11-17**). Перемешивают 1-2 ч до солеобразования и при охлаждении ледяной водой прибавляют 0.95 г (0.006 моля) йодистого этила или 0.52 г (0.0055 моля) хлорацетамида и 0.82 г (0.0055 моля) йодистого натрия. Смесь нагревают при 50-60°C 7-8 ч, удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой, отфильтровывают и промывают разбавленным раствором едкого кали.

Соединение **18**: ($X = N$, $R_1 = R_2 = N(CH_3)_2$, $R_3 = C_2H_5$), т.пл. 80-82°C, выход 75%. Найдено, %: N 25.11. $C_{16}H_{22}N_6O_2$. Вычислено, %: N 25.45. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Γ : 1.30 (т, 3H, $J=7.0$; CH_2CH_3); 2.98 и 3.10 [оба с., по 6H, $N(CH_3)_4$]; 4.15 (к, 2H, $J=7.0$; OCH_2CH_3); 7.10-7.60 (м, 4H, C_6H_4); 8.03 (с, 1H, $CH=N$). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1500, 1510, 1590 ($C=C$, $C=N$), 1680 ($C=O$).

Соединение **19**: ($X = N$, $R_1 = R_2 = NHC_3H_7-i$, $R_3 = C_2H_5$), т.пл. 154-156°C, выход 92%. Найдено, %: N 23.82. $C_{18}H_{26}N_6O_2$. Вычислено, %: N 23.46. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Γ : 1.17 [ш.с., 12H, $(CH_3)_4$]; 1.34 (т, 3H, $J=7.0$; CH_2CH_3); 3.82-4.20 [м, 2H, $(CH)_2$]; 4.16 (к, 2H, $J=7.0$; OCH_2CH_3); 6.25-6.85 [ш.с., 2H, $(NH)_2$]; 7.07-7.62 (м, 4H, C_6H_4); 8.25 (с, 1H, $CH=N$).

Соединение **20**: ($X = N$, $R_1 = R_2 = N(CH_3)_2$, $R_3 = CH_2C(O)NH_2$), т.пл. 228-230°C, выход 65%. Найдено, %: N 27.61. $C_{16}H_{21}N_7O_3$. Вычислено, %: N 27.29. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.98 и 3.12 [оба с., по 6H, $N(CH_3)_4$]; 4.42 (с, 2H, OCH_2); 6.88 (уш.с., 2H, NH_2); 7.10-7.63 (м, 4H, C_6H_4); 8.23 (с, 1H, $CH=N$).

Соединение **21**: ($X = N$, $R_1 = R_2 = NHC_3H_7-i$, $R_3 = CH_2C(O)NH_2$), т.пл. 195-198°C, выход 85%. Найдено, %: N 25.69. $C_{18}H_{25}N_7O_3$. Вычислено, %: N 25.32. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.15 [ш.с., 12H, $(CH_3)_4$]; 3.80-4.20 [м, 2H, $(CH)_2$]; 4.45 (с, 2H, OCH_2); 6.25-6.85 [ш.с., 2H, $(NH)_2$]; 6.90 (уш.с., 2H, NH_2); 7.07-7.62 (м, 4H, C_6H_4); 8.23 (с, 1H, $CH=N$).

Соединение **22**: ($X = N$, $R_1 = N(CH_3)_2$, $R_2 = SCH_3$, $R_3 = CH_2C(O)NH_2$), т.пл. 141-143°C, выход 85%. Найдено, %: N 23.53. $C_{15}H_{18}N_6O_3S$. Вычислено, %: N 23.20. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.40 (с, 3H, SCH_3); 3.07 и 3.20 [оба с., по 3H, $N(CH_3)_2$]; 4.46 (с, 2H, OCH_2); 6.92 (уш.с., 2H, NH_2); 7.10-7.62 (м, 4H, C_6H_4); 8.15 (с, 1H, $CH=N$).

Соединение **23**: ($X = CH$, $R_1 = CH_3$, $R_2 = OCH_3$, $R_3 = C_2H_5$), т.пл. 81-82°C, выход 85%. Найдено, %: N 14.21. $C_{15}H_{17}N_3O_3$. Вычислено, %: N 14.63. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Γ : 1.30 (т, 3H, $J=7.1$; CH_2CH_3); 2.29 (с, 3H, 4- CH_3); 3.85 (с, 3H, 6- OCH_3); 4.15 (к, 2H, $J=7.1$; OCH_2CH_3); 6.32 (с, 1H, 5-H); 7.10-7.63 (м, 4H, C_6H_4); 8.06 (с, 1H, $CH=N$). ИК спектр ν , cm^{-1} : 1030, 1060, 1120, 1160 ($C-O-C$), 1500, 1560, 1605 ($C=N$).

Гидразон 4-(4,6-диметиламино-1,3,5-триазин-2-илокси)бензальдегида 24. К 0.72 *ã* (0.0025 *моля*) соединения **5** в 5 *мл* воды прибавляют 0.2 *г* (0.003 *моля*) гидрохлорида гидразина. Смесь перемешивают 20-22 *ч*, прибавляют 2-3 *мл* холодной воды и отфильтровывают.

Соединение **24**: (X = N, R₁ = R₂ = N(CH₃)₂), т.пл. 152-154°C, выход 80%. Найдено, %: N 32.83. C₁₄H₁₉N₇O. Вычислено, %: N 32.56. ИК-спектр ν , *см*⁻¹: 1600, 1670 (C=N, C=C), 3350-3450 (NH₂).

4-(2-Арилоксиэтокси)бензальдегиды 25-27. К смеси 0.6 *г* (0.01 *моля*) измельченного едкого кали в 10 *мл* сухого ацетона прибавляют 1.22 *г* (0.01 *моля*) 4-оксибензальдегида, перемешивают при комнатной температуре 1-2 *ч* до солеобразования и при охлаждении ледяной водой прибавляют 0.01 *моля* арилоксиэтилбромида, 2-3 *мл* ДМФА и 0.2 *г* (0.001 *моля*) катализатора – триметилбензиламмоний хлорида (ТМБХ). Смесь нагревают в течение 5-6 *ч* при 80-90°C. Затем к смеси прибавляют 10-15 *мл* холодной воды и образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают разбавленным раствором едкого кали.

Соединение **25**: (Ar = C₆H₅), т.пл. 67-69°C, выход 90%. Найдено, %: C 74.88, H 6.08. C₁₅H₁₄O₃. Вычислено, %: C 74.38, H 5.78. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 4.26-4.45 (м, 4H, CH₂CH₂); 6.83-7.85 (м, 9H, C₆H₅ и C₆H₄); 9.85 (с, 1H, CHO).

Соединение **26**: (Ar = 3-CH₃-C₆H₄), т.пл. 62-63°C, выход 85%. Найдено, %: C 75.80, H 6.50. C₁₆H₁₆O₃. Вычислено, %: C 75.00, H 6.25. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.30 (с, 3H, CH₃); 4.23-4.45 (м, 4H, CH₂CH₂); 6.65-7.85 [м, 8H, (C₆H₄)₂]; 9.83 (с, 1H, CHO).

Соединение **27**: (Ar = 2-CH₃-C₆H₄), т.пл. 73-74°C, выход 80%. Найдено, %: C 75.77, H 6.52. C₁₆H₁₆O₃. Вычислено, %: C 75.00, H 6.25. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.18 (с, 3H, CH₃); 4.25-4.50 (м, 4H, CH₂CH₂); 6.75-7.85 [м, 8H, (C₆H₄)₂]; 9.83 (с, 1H, CHO).

ԱԶԻՆԻԼՕՔՍԻԲԵՆԶԱԼԴԵԶԻՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ն. ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՈՐՏԿԱՆՅԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

Տրիմեթիլտրիազինիլամոնիումի քլորիդների և 4-օքսիբենզալդեհիդի փոխազդմամբ սինթեզվել են համապատասխան ազինիլօքսիբենզալդեհիդներ: Ցույց է տրվել, որ ստացված միացությունները փոխազդում են հիդրօքսիլամինի և հիդրազինի հիդրոքլորիդների հետ, առաջացնելով ազինիլօքսիբենզալօքսիմներ և ազինիլօքսիբենզալհիդրազոններ:

Հաստատվել է, որ ազինիլօքսիբենզալօքսիմները KOH-ի հետ առաջացնում են կալիումական աղեր, որոնք ալկիլոդ ազենտների ազդեցությամբ փոխարկվում են ազինիլօքսիբենզալօքսիմների համապատասխան ալկիլածանցյալների:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF AZINYLOXYBENZALDEHIDES

E. N. HAMBARDZUMYAN, A. S. VORSKANYAN and A. P. YENGOYAN

Armenian State Agragian University
74 Teryan Str., 0009, Yerevan, Armenia
Fax: (374 – 10) 567079 E – mail: ayengoyan@mail.ru

By interaction of trimethylazinylammonium chlorides with 4-hydroxy-benzaldehydes corresponding azinyloxybenzaldehydes are synthesized. The interaction of the obtained azinyloxybenzaldehydes with hydroxylamine and hydrazine hydrochlorides is investigated. It is shown that as a result of the specified reaction appropriate azinyl-benzaldehyde oxime and hidrazone derivatives are obtained.

It is established that azinylbenzaldehyde oxime derivatives with the potassium hydroxide form the appropriate salts. By alkylation of the resulting salts with various alkylating reagents the alkyl derivatives of azinylbenzaldehydeoximes are obtained.

By interaction of 4-hydroxybenzaldehyde with (2-bromo-ethoxy)-aryl derivatives the 4-(2-aryloxyethoxy)-benzaldehydes are synthesized.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974.
- [2] Баскаков Ю.А. // ЖВХО им.Д.И.Менделеева, 1964, №9, с. 486.
- [3] Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Амазаспян Г.С., Енгоян А.П. // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №1, с. 120.
- [4] Довлатян В.В., Паравян С.А., Аветисян Ф.В., Дживанширян Т.А. // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №1, с. 98.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.792.2

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ
S-ЗАМЕЩЕННЫХ 3-ФЕНОКСИМЕТИЛ-4-ФЕНИЛ-5-ТИО-
1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

М. А. ИРАДЯН, Н. С. ИРАДЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН

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 (288337) E-mail: NANRAIFOK 54 @ mail. ru

Поступило 11 V 2009

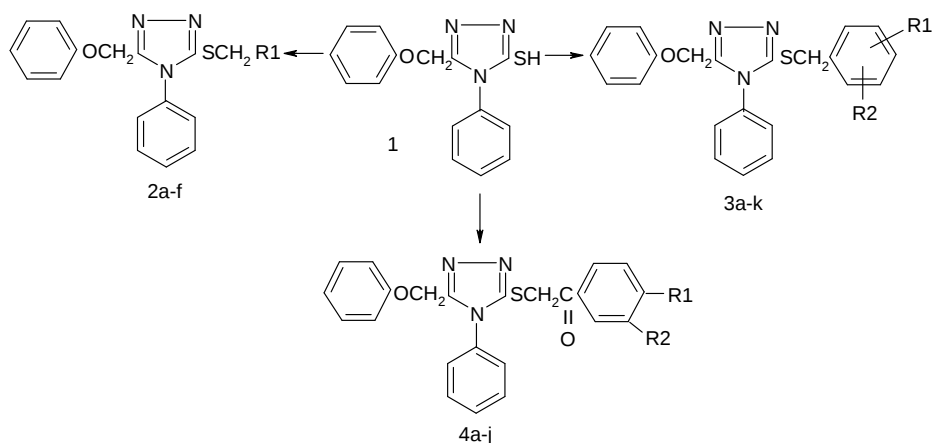
Синтезированы S-замещенные производные 3-феноксиметил-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазола, содержащие в качестве заместителя у атома серы остатки уксусной кислоты и ее производных, пропановой кислоты, замещенный бензильный или фенацильный радикалы. Исследованы диссоциативная ионизация при электронном ударе и антибактериальные свойства соединений.

Библ. ссылок 8.

1,2,4-Триазолы в зависимости от природы заместителей могут обладать антибактериальными (фуракрил), противовирусными (виразол), противоопухолевыми (гуаназол) свойствами [1].

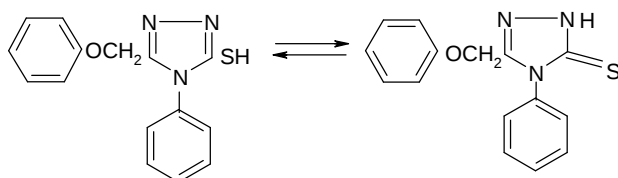
В представленной работе синтезированы S-замещенные производные 3-феноксиметил-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазола **2-4**, исследована их диссоциативная ионизация при электронном ударе и антибактериальные свойства.

Соединения получены взаимодействием 3-феноксиметил-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазола (**1**) с монохлоруксусной, 3-бромпропановой кислотами, с нитрилом, эфиром и амидом монохлоруксусной кислоты, с замещенными бензилхлоридами и фенацилбромидом. Реакция проведена в этаноле в присутствии эквимольного количества едкого кали. Для синтеза кислот **2a,b** взят трехкратный избыток едкого кали. Этиловый эфир **2d** переведен в гидразид **2f**.



2, R¹=COOH (**2a**); CH₂COOH (**2b**); CN (**2c**); COOC₂H₅ (**2d**); CONH₂ (**2e**); CONHNH₂ (**2f**). 3, R¹=R²= H (**3a**); R¹= 4-F, R²= H (**3b**); R¹= 2-CH₃O, R²= 5-Cl (**3c**); R¹= 2-C₂H₅O, R²= 5-Cl (**3d**); R¹= 2-C₃H₇O, R²= 5-Cl (**3e**); R¹= 2-C₄H₉O, R²= 5-Cl (**3f**); R¹= 4-CH₃O, R²= 3-Br (**3g**); R¹= 4-CH₃O, R²= 3-NO₂ (**3h**); R¹= 4-C₂H₅O, R²= 3-NO₂ (**3i**); R¹= 4-C₃H₇O, R²= 3-NO₂ (**3j**); R¹= 4-C₄H₉O, R²= 3-NO₂ (**3k**). 4, R¹=R²= H (**4a**); R¹= F, R²= H (**4b**); R¹= Cl, R²= H (**4c**); R¹= Br, R²= H (**4d**); R¹=H, R²= NO₂ (**4e**); R¹=NHCOCH₃, R²=H (**4f**); R¹= CH₃O, R²= Br (**4g**); R¹=C₂H₅O, R²=Cl (**4h**); R¹= C₃H₇O, R²= NO₂ (**4i**); R¹= C₄H₉O, R²= NO₂ (**4j**).

Структуры соединений исследованы методами ЯМР и масс-спектрометрии. Соединение **1** может алкилироваться как по SH-, так и по NH-группам в силу наличия таутомерии и возможности двойственной реакционной способности. В спектре ЯМР ¹H соединения **1** осцилирующий протон наблюдается в виде уширенного сигнала при 13.80 м.д.



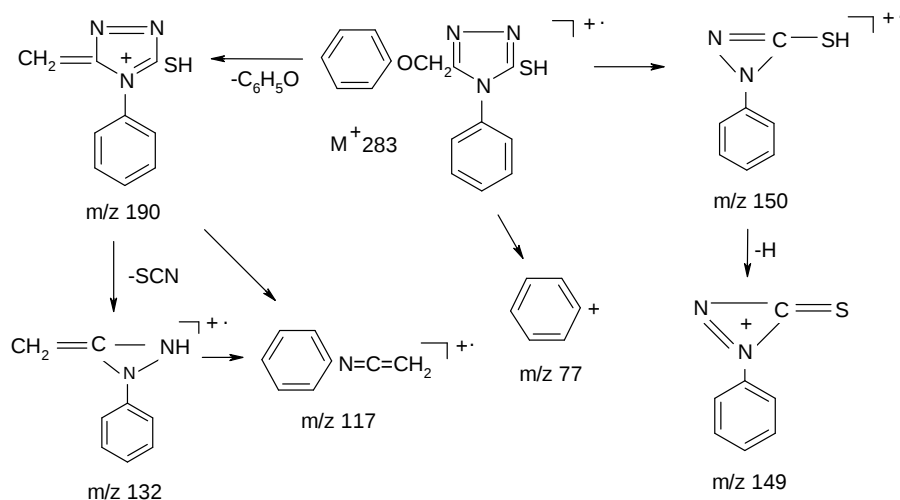
Известно, что замещенные меркаптотриазолы и тиадiazолы в присутствии щелочи реагируют с алкил- и арилалкилгалогенидами в тиольной форме за счет атома водорода SH-группы [2,3].

В спектрах ЯМР ¹H синтезированных триазолов сигнал от группы SCH₂ наблюдается в виде синглета, соответствующего двум протонам. Известно, что химические сдвиги сигнала CH₂-группы в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C чувствительны к природе гетероатома. Так, сигнал протонов NCH₂-группы обычно проявляется на ~1 м.д. в более слабом магнитном поле, чем сигнал от группы SCH₂ [3,4]. Разница хим. сдвигов сиг-

налов от ядер атомов углерода NCH₂- и SCH₂-групп более ощутима. Так, если сигнал NCH₂-группы в спектре ЯМР ¹³C обычно проявляется в области 45-55 м.д., то сигнал метиленовой группы, связанной с атомом серы – при 25-40 м.д. Наблюдаемые хим. сдвиги ЯМР ¹³C для соединений **3b** и **4b**, равные 35.4 и 40.0 м.д., соответственно, свидетельствуют об S-алкилировании.

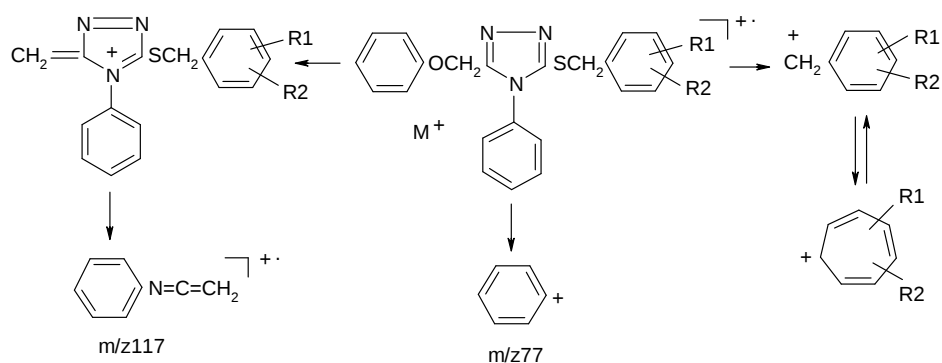
Можно предположить, что соединения **3** могут существовать в виде двух таутомерных кето-енольных форм. Однако в ИК-спектрах соединений **3** наблюдается интенсивное поглощение C=O-группы в области 1667-1690 см⁻¹, а в ЯМР ¹H спектрах – сигнал SCH₂-группы, что свидетельствует о кетонном строении 5-фенацилтио-1,2,4-триазолов, в отличие, например, от 2-фенацилтио-4,5-дигидроимидазолов [5,6].

Исследована диссоциативная ионизация при электронном ударе соединения **1**, бензильных производных **3g,h** и фенацилтиотриазолов **4a,b**. Ниже приведены основные направления диссоциативного распада соединения **1**.



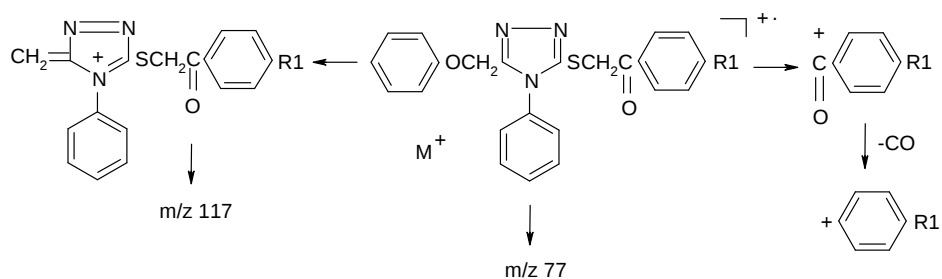
Из схемы следует, что распад соединения **1** протекает с элиминированием фенильного карбкатиона, феноксигруппы и феноксиметилциана от молекулярного иона. При выбросе феноксигруппы (ион с m/z 190) так же, как и при образовании иона с массовым числом 149 [$M - C_6H_5OCH_2CN - H$]⁺, положительный заряд фиксируется на гетероцикле. Распад триазольного кольца (элиминирование $C_6H_5OCH_2CN$ или SCN) согласуется с литературными данными [7]. Ион с m/z 117 может быть образован при распаде ионов с m/z 190 или 132. В пользу первого варианта говорит наличие в масс-спектрах бензильных производных пика иона с m/z 117 и отсутствие пика иона с m/z 132.

Приведена общая схема распада бензильных производных **3g,h**. В этом случае, наряду с элиминированием феноксигруппы и фенильного карбкатиона, наблюдается выброс тропилиевого катиона с интенсивностью 100%.



$R^1 = 4\text{-CH}_3\text{O}$, $R^2 = 3\text{-Br}$ (**3g**); $R^1 = 4\text{-CH}_3\text{O}$, $R^2 = 3\text{-NO}_2$ (**3h**)

Приведена также схема распада фенацильных производных **4a,b**, для которых характерно отщепление фенилкарбонильного катиона, с последующим элиминированием CO-группы.



$R^1 = \text{H}$ (**4a**), F (**4b**).

Из приведенных данных можно заключить, что при диссоциативном распаде бензильных и фенацильных производных выброс тропилиевого и фенилкарбонильного катионов влияет на направление фрагментации соединений **3,4**.

Антибактериальная активность соединений **2-4** изучена методом диффузии в агар при микробной нагрузке 20 млн микробных тел на 1 мл среды [8]. В качестве тест-объектов использованы грамположительные стафилококки (209p, 1) и грамотрицательные палочки (Sh. Fleksneri 6858, E. Coli 0-55). Ввиду нерастворимости исследуемых веществ растворы готовились на ДМСО (ДМСО не обладает антибактериальным действием). Учет результатов производился по диаметру зон (в мм) отсутствия роста микроорганизмов на месте нанесения соединения после суточного выращивания в термостате при 37°C. Эксперименты показали, что большинство соединений в разведении 1:10, 1:20 обладает слабым антибактериальным действием в отношении указанных штаммов. Сравнительно активными оказались производные 3-феноксиметил-4-фенил-5-фенацилтио-1,2,4-триазола (соединения **4**) с зоной за-

держки роста штаммов в пределах 9-13 мм. Для фуразолидона, использованного в качестве контроля, зона угнетения составляла 20-22 мм.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрофотометре «FTIR NEXUS», ν , см^{-1} . Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на приборе «Varian Mercury – 300 VX» в DMSO-d_6 , δ , м.д., J (Гц), внутренний эталон – ТМС. Масс-спектры сняты на спектрометре «MX-1321A» с прямым вводом вещества в ионный источник при энергии ионизации 60 эВ, m/z , I отн (%). Температура плавления определена на микронагревательном столике «Боэтиус» в $^{\circ}\text{C}$. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системе растворителей бензол–этилацетат, 1:1 (соединения **2a-d**), бензол–этилацетат, 3:1 (соединения **3-4**), метанол–этилацетат, 1:4 (соединения **2e,f, 3f**). Проявление – УФ-светом.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазол (1) получен из 10 г (33.2 ммоль) N^4 -фенилтиосемикарбазида феноксиуксусной кислоты, 5 г (89 ммоль) едкого кали и 150 мл воды аналогично [2]. Т. пл. 166-167 $^{\circ}\text{C}$ (из толуола). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 4.84 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.76 (м, 2H), 6.87 (т.т., 1H, $J_1=7.3$, $J_2=1.0$), 7.16 (м, 2H), 7.37-7.50 (м, 5H), 13.80 (уш.с., 1H, SH). Масс-спектр, m/z , I отн (%): 283 (54) M^+ , 191(12), 190(100), 183(6), 177(6), 176(6), 164(6), 161(12), 150(6), 149(8), 141(11), 132(32), 131(11), 127(7), 120(7), 117(43), 109(9), 107(7), 104(8), 95(12), 94(20), 93(22), 85(11), 83(12), 77(66), 71(33), 69(26), 65(20), 57(50).

3-Феноксиметил-4-фенил-1,2,4-триазол-5-тиоуксусная кислота (2a). К раствору 0.67 г (12 ммоль) едкого кали в 30 мл воды добавляют 1.13 г (4 ммоль) **1**, 0.38 г (4 ммоль) монохлоруксусной кислоты и кипятят 3 ч. Затем раствор подкисляют уксусной кислотой, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Выход 1 г (73,5%), т. пл. 81-83 $^{\circ}\text{C}$, R_f 0.37. Найдено, %: N 12.28; S 9.15. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 12.31; S 9.39. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 3.96 (с, 2H, SCH_2), 5.03 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.82 - 6.92 (м, 3H), 7.19 (м, 2H), 7.44-7.58 (м, 5H), (уш., 1H, COOH).

3-Феноксиметил-4-фенил-1,2,4-триазол-5-тиопропановая кислота (2b) получена аналогично **2a**. Выход 0.72 г (51%), т. пл. 147-149 $^{\circ}\text{C}$ (из этанола), R_f 0.38. Найдено, %: N 12.10; S 9.22. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: N 11.82; S 9.02.

S-Замещенные 3-феноксиметил-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазолы (2-4). Растворяют 0.22 г (4 ммоль) едкого кали в 30 мл этанола, затем при нагревании растворяют 1.13 г (4 ммоль) **1** и к охлажденному раствору добавляют 4 ммоль соответствующего хлорида или фенацилбромид. Смесь кипятят 3 ч и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают. В случае, когда нет осадка, этанол отгоняют, вещество осаждают водой.

Нитрил 3-феноксиметил-4-фенил-1,2,4-триазол-5-тиоуксусной кислоты (2c) получен аналогично **2-4**. Выход 0.97 г (74.2 %), т. пл. 82-83 $^{\circ}\text{C}$ (из этанола), R_f 0.50. Найдено,

%, N 17.60; S 9.81. $C_{17}H_{14}N_4OS$. Вычислено, %: N 17.38; S 9.95. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.23 (с, 2H, SCH_2), 5.08 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.82-6.92 (м, 3H), 7.20 (м, 2H), 7.46-7.57 (м, 5H).

Этиловый эфир 3-феноксиметил-4-фенил-1,2,4-триазол-5-тиоуксусной кислоты (2d) получен аналогично **2-4**. Выход 1.27 г (86.4 %), т. пл. 86-87°C (из этанола), R_f 0.52. Найдено, %: N 11.62; S 8.75. $C_{19}H_{19}N_3O_3S$. Вычислено, %: N 11.37; S 8.68. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 1.27 (т, 3H, CH_3 , $J=7.1$), 4.02 (с, 2H, SCH_2), 4.16 (к, 2H, OCH_2CH_3 , $J=7.1$), 5.03 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.82-6.92 (м, 3H), 7.16-7.23 (м, 2H), 7.44-7.56 (м, 5H).

Амид 3-феноксиметил-4-фенил-1,2,4-триазол-5-тиоуксусной кислоты (2e) получен аналогично **2-4**. Выход 1.2 г (88.2 %), т. пл. 113-114 °C (из этанола), R_f 0.73. Найдено, %: N 16.49; S 9.37. $C_{17}H_{16}N_4O_2S$. Вычислено, %: N 16.46; S 9.42.

Гидразид 3-феноксиметил-4-фенил-1,2,4-триазол-5-тиоуксусной кислоты (2f). Смесь 1.1 г (3 ммоль) **2d**, 0.45 г гидрата гидразина и 30 мл этанола кипятят 4-5 ч. Спирт отгоняют и добавляют воду. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из толуола. Выход 0.9 г (84.4 %), т. пл. 105-106°C (из толуола), R_f 0.36. Найдено, %: N 19.95; S 9.28. $C_{17}H_{17}N_5O_2S$. Вычислено, %: N 19.71; S 9.02.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(бензил)тио-1,2,4-триазол (3a) получен аналогично **2-4**. Выход 1 г (67.1 %), т. пл. 89-90°C (из этанола), R_f 0.43. Найдено, %: N 11.55; S 8.45. $C_{22}H_{19}N_3OS$. Вычислено, %: N 11.25; S 8.59.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-фторбензил)тио-1,2,4-триазол (3b) получен аналогично **2-4**. Выход 1.06 г (67.9 %), т. пл. 70-72°C (из этанола), R_f 0.37. Найдено, %: N 10.58; S 8.10. $C_{22}H_{18}FN_3OS$. Вычислено, %: N 10.74; S 8.19. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.38 (с, 2H, SCH_2), 5.02 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.81-6.99 (м, 5H), 7.20 (м, 2H), 7.25-7.36 (м, 4H), 7.45-7.50 (м, 3H). Спектр ЯМР ^{13}C , м.д., Γ : 39.50 (SCH_2), 59.21 (OCH_2), 114.27, 114.68 (д, $J=21.4$), 120.88, 126.45, 128.76, 128.88, 129.21, 130.31 (д, $J=8.3$), 132.12 (д, $J=3.1$), 132.40, 150.99, 156.97, 161.44 (д, $J=246.3$).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(2'-метокси-5'-хлорбензил)тио-1,2,4-триазол (3c) получен аналогично **2-4**. Выход 1.1 г (62.8 %), т. пл. 117-118°C (из этанола), R_f 0.42. Найдено, %: N 9.70; S 7.07. $C_{23}H_{20}ClN_3O_2S$. Вычислено, %: N 9.59; S 7.32. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 3.78 (с, 3H, OCH_3), 4.34 (с, 2H, SCH_2), 5.02 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.81-6.92 (м, 4H), 7.16-7.23 (м, 3H), 7.30-7.36 (м, 3H), 7.45-7.50 (м, 3H).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(2'-этоксипрокси-5'-хлорбензил)тио-1,2,4-триазол (3d) получен аналогично **2-4**. Выход 1.04 г (57.8 %), т.пл. 118-119°C (из этанола), R_f 0.51. Найдено, %: N 9.50; S 7.18. $C_{24}H_{22}ClN_3O_2S$. Вычислено, %: N 9.30; S 7.09.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(2'-пропокси-5'-хлорбензил)тио-1,2,4-триазол (3e) получен аналогично **2-4**. Выход 1 г (53.7 %), т. пл. 85-86°C (из этанола), R_f 0.40. Найдено, %: N 9.19; S 6.62. $C_{25}H_{24}ClN_3O_2S$. Вычислено, %: N 9.02; S 6.89.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(2'-бутокси-5'-хлорбензил)тио-1,2,4-триазол (3f) получен аналогично **2-4**. Выход 1.2 г (62.5%), т. пл. 114-115°C (из этанола), R_f 0.55. Найдено, %: N 8.91; S 6.92. $C_{26}H_{26}ClN_3O_2S$. Вычислено, %: N 8.75; S 6.68.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-метокси-3'-бромбензил)тио-1,2,4-триазол (3g) получен аналогично **2-4**. Выход 1.6 г (83.3 %), т. пл. 153-154 °С (из этанола), R_f 0.37. Найдено, %: N 8.80; S 6.53. $C_{23}H_{20}BrN_3O_2S$. Вычислено, %: N 8.71; S 6.65. Масс-спектр, m/z , I отн (%): 481(24) M^+ , 388(9), 374(7), 199(100), 117(7), 105(16), 90(8), 77(44), 65(6), 51(9).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-метокси-3'-нитробензил)тио-1,2,4-триазол (3h) получен аналогично **2-4**. Выход 1.3 г (72.6 %), т. пл. 95-96 °С (из этанола), R_f 0.37. Найдено, %: N 12.58; S 7.08. $C_{23}H_{20}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.49; S 7.15. Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 3.93 (с, 3H, OCH_3), 4.41 (с, 2H, SCH_2), 5.02 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.80-6.92 (м, 3H), 7.14-7.23 (м, 3H), 7.28-7.34 (м, 2H), 7.46-7.51 (м, 3H), 7.62 (д.д., 1H, $J_1=8.6$, $J_2=2.3$), 7.83 (д, 1H, $J=2.3$). Масс-спектр, m/z , I отн (%): 448 (34) M^+ , 356(15), 355(52), 318(14), 242(4), 186(16), 166(100), 135(5), 117(6), 94(7), 91(13), 90(23), 77(17), 73(23).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-этоксис-3'-нитробензил)тио-1,2,4-триазол (3i) получен аналогично **2-4**. Выход 1.3 г (70.3 %), т. пл. 114-115 °С (из этанола), R_f 0.36. Найдено, %: N 12.28; S 6.84. $C_{24}H_{22}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.11; S 6.93.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-пропокси-3'-нитробензил)тио-1,2,4-триазол (3j) получен аналогично **2-4**. Выход 1.5 г (78.9 %), т. пл. 101-102 °С (из этанола), R_f 0.40. Найдено, %: N 11.81; S 6.70. $C_{25}H_{24}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 11.76; S 6.73.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-бутоксис-3'-нитробензил)тио-1,2,4-триазол (3k) получен аналогично **2-4**. Выход 1.6 г (81.6 %), т. пл. 79-80 °С (из этанола), R_f 0.34. Найдено, %: N 11.22; S 6.62. $C_{26}H_{26}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 11.42; S 6.54.

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(фенацил)тио-1,2,4-триазол (4a) получен аналогично **2-4**. Выход 1 г (62.5 %), т. пл. 77-79 °С (из этанола), R_f 0.30. Найдено, %: N 10.75; S 8.03. $C_{23}H_{19}N_3O_2S$. Вычислено, %: N 10.47; S 7.99. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1677 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 4.90 (с, 2H, SCH_2), 5.03 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.85 (м, 2H), 6.89 (т.т., 1H, $J_1=7.2$, $J_2=1.0$), 7.20 (м, 2H), 7.46-7.57 (м, 7H), 7.62 (т.т., 1H, $J_1=7.3$, $J_2=1.3$), 8.03 (м, 2H). Масс-спектр, m/z , I отн(%): 401 (19) M^+ , 308(100), 190(5), 189(5), 135(6), 117(6), 105(27), 91(14), 77(24), 65(6), 51(8).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-фторфенацил)тио-1,2,4-триазол (4b) получен аналогично **2-4**. Выход 1.5 г (89.8 %), т. пл. 136-137 °С (из этанола), R_f 0.40. Найдено, %: N 10.11; S 7.89. $C_{23}H_{18}FN_3O_2S$. Вычислено, %: N 10.02; S 7.64. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1682 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.89 (с, 2H, SCH_2), 5.04 (с, 2H, OCH_2), протоны бензольных колец – 6.82-6.92 (м, 3H), 7.16-7.27 (м, 4H), 7.46-7.57 (м, 5H), 8.08-8.15 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C , м.д., Γ : 40.00 (SCH_2), 59.26 (OCH_2), 114.32, 115.26 (д, $J=21.8$), 120.95, 126.52, 128.81, 129.13, 129.45, 130.90 (д, $J=9.5$), 131.46 (д, $J=2.7$), 132.37, 151.11, 157.03, 165.29 (д, $J=255.0$), 190.28. Масс-спектр, m/z , I отн (%) : 419 (5) M^+ , 326(100), 283(5), 202(7), 190(7), 189(11), 188(12), 187(7), 161(8), 160(7), 158(7), 136(8), 135(10), 133(7), 132(10), 123(96), 117(28), 109(45), 107(9), 95(53), 92(7), 91(10), 83(9), 81(8), 79(8), 77(60), 75(22), 65(34).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-хлорфенацил)тио-1,2,4-триазол (4с) получен аналогично **2-4**. Выход 1.5 г (86.2 %), т. пл. 153-154 °С (из этанола), R_f 0.44. Найдено, %: N 9.79; S 7.56. $C_{23}H_{18}ClN_3O_2S$. Вычислено, %: N 9.64; S 7.36. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1688 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д.: 4.87 (с, 2H, SCH₂), 5.03 (с, 2H, OCH₂), протоны бензольных колец – 6.82 - 6.92 (м, 3H), 7.16-7.23 (м, 2H), 7.45-7.57 (м, 7H), 8.02 – 8.06 (м, 2H).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-бромфенацил)тио-1,2,4-триазол (4d) получен аналогично **2-4**. Выход 1.5 г (78.1 %), т. пл. 147-148 °С (из этанола), R_f 0.43. Найдено, %: N 8.90; S 6.52. $C_{23}H_{18}BrN_3O_2S$. Вычислено, %: N 8.75; S 6.67. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1687 (C=O).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(3'-нитрофенацил)тио-1,2,4-триазол (4е) получен аналогично **2-4**. Выход 1.3 г (73.8%), т. пл. 193-194 °С (из этанола), R_f 0.33. Найдено, %: N 12.32; S 7.16. $C_{23}H_{18}N_4O_4S$. Вычислено, %: N 12.55; S 7.18. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1686 (C=O). ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 4.96 (с, 2H, SCH₂), 5.03 (с, 2H, OCH₂), протоны бензольных колец – 6.82-6.92 (м, 3H), 7.16 – 7.23 (м, 2H), 7.44-7.57 (м, 5H), 7.81 (т, 1H, J=8.0), 8.45 (м, 2H), 8.78 (т, 1H, J=1.9).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-ацетиламинофенацил)тио-1,2,4-триазол (4f) получен аналогично **2-4**. Выход 1.2 г (65.6 %), т. пл. 192-194 °С (из этанола), R_f 0.68. Найдено, %: N 12.33; S 7.18. $C_{25}H_{22}N_4O_3S$. Вычислено, %: N 12.22; S 6.99. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1683 (NH-C=O), 1720 (C=O). ЯМР 1H , δ , м.д.: 2.08 (с, 3H, CH₃), 4.80 (с, 2H, SCH₂), 5.00 (с, 2H, OCH₂), протоны бензольных колец – 6.80-6.90 (м, 3H), 7.17 (м, 2H), 7.41-7.45 (м, 2H), 7.48-7.53 (м, 3H), 7.71 (м, 2H), 7.91 (м, 2H), 9.95 (с, 1H, NH).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-метокси-3'-бромфенацил)тио-1,2,4-триазол (4g) получен аналогично **2-4**. Выход 1.4 г (68.6 %), т. пл. 190-192 °С (из толуола), R_f 0.43. Найдено, %: N 8.12; S 6.24. $C_{24}H_{20}BrN_3O_3S$. Вычислено, %: N 8.23; S 6.28. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1674 (C=O).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-этокси-3'-хлорфенацил)тио-1,2,4-триазол (4h) получен аналогично **2-4**. Выход 1.2 г (62.8 %), т. пл. 134-135 °С (из этанола), R_f 0.68. Найдено, %: N 8.50; S 6.71. $C_{25}H_{22}ClN_3O_3S$. Вычислено, %: N 8.75; S 6.68. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1672 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 1.49 (т, 3H, CH₃, J=7.0), 4.22 (к, 2H, OCH₂CH₃, J=7.0), 4.82 (с, 2H, SCH₂), 5.02 (с, 2H, OCH₂), протоны бензольных колец – 6.83-6.92 (м, 3H), 7.10-7.22 (м, 3H), 7.45-7.56 (м, 5H), 7.95-8.00 (м, 2H).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-пропокси-3'-нитрофенацил)тио-1,2,4-триазол (4i) получен аналогично **2-4**. Выход 1.4 г (69.6 %), т. пл. 159-161 °С (из этанола), R_f 0.33. Найдено, %: N 11.24; S 6.21. $C_{26}H_{24}N_4O_5S$. Вычислено, %: N 11.11; S 6.35. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=O).

3-Феноксиметил-4-фенил-5-(4'-бутоксид-3'-нитрофенацил)тио-1,2,4-триазол (4j) получен аналогично **2-4**. Выход 1.5 г (72.3 %), т. пл. 152-154 °С (из этанола), R_f 0.35. Найдено, %: N 10.92; S 6.20. $C_{27}H_{26}N_4O_5S$. Вычислено, %: N 10.80; S 6.18. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1678 (C=O). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Γ : 1.01 (т, 3H, CH₃, J=7.4), 1.54 (м, 2H, CH₂CH₃), 1.83 (м, 2H, CH₂CH₂CH₃), 4.25 (т, 2H, OCH₂CH₂, J=6.3), 4.86 (с, 2H, SCH₂),

5.03 (с, 2H, OCH₂), протоны бензольных колец – 6.82-6.92 (м, 3H), 7.16-7.23 (м, 2H), 7.37 (д, 1H, J=8.9), 7.46-7.55 (м, 5H), 8.26 (д,д., 1H, J₁=8.9, J₂=2.3), 8.45 (д, 1H, J=2.3).

S-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 3-ՖԵՆՕՔՍԻՄԵԹԻԼ-4-ՖԵՆԻԼ-5-ԹԻՈ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱԿԱԲԱԿՏԵՐԻԱԼ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Ա. ԻՐԱԴՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱԴՅԱՆ և Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Մինթեզված են S-տեղակալված 3-ֆենօքսիմեթիլ-4-ֆենիլ-5-թիո-1,2,4-տրիազոլի ածանցյալները, որոնք ծծմբի ատոմի մոտ պարունակում են քացախաթթվի և նրա ածանցյալների մնացորդներ, պրոպիոնաթթու, տեղակալված բենզիլային կամ ֆենացիլային ռադիկալներ: Ուսումնասիրվել են միացությունների էլեկտրոնային հարվածի ժամանակ դիսոցիացիոն իոնիզացիան և հակաբակտերիալ հատկությունները: Ցույց է տրված, որ ավելի բարձր ակտիվություն են ցուցաբերում 3-ֆենօքսիմեթիլ-4-ֆենիլ-5-ֆենացիլթիո-1,2,4-տրիազոլի ածանցյալները:

SYNTHESIS AND STUDY OF ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF S-SUBSTITUTED 3-PHENOXYMETHYL-4-PHENYL-5-THIO-1,2,4-TRIAZOLES

M. A. IRADYAN, N. S. IRADYAN and R. V. PARONIKYAN

The Scientific Technological Centr of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan str., 0014, Yerevan, Armenia
E-mail: NANRAIFOK 54 @ mail. ru

S-Substituted derivatives of 3-phenoxyethyl-4-phenyl-5-thio-1,2,4-triazoles containing the remains of acetyc acid and their derivatives, propionic acid, substituted benzyl or phenacyl radicals at sulfur atom have been synthesized. The dissociative ionization by electron impact and antibacterial properties of the compounds are investigated. It was established that derivaties of 3-phenoxyethyl-4-phenyl-5-phenacylthio-1,2,4-triazole have various kinds of aktivty depending on the nature of substituents.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Negwer M.* Organic Chemical Drugs and their synonyms. Academie-verlag Berlin, 1987, v. 1, pp. 10, 181, 201.
- [2] *Ароян А.А., Ирадян Н.С., Агабабян Р.В., Ирадян М.А.* // Арм. хим. ж., 1976, т. 29, №6, с. 545.
- [3] *Довлатян В.В., Дживанширян Т.А., Аветисян Ф.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П.* // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №2, с. 242.
- [4] *Овсепян Т.Р., Мелик-Оганджян Р.Г.* // Глобус науки, 2007, т. 7, с. 22.
- [5] *Ирадян М.А., Мирзоян В.С., Ароян Р.А.* // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №6, с. 506.
- [6] *Ирадян М.А., Ароян Р.А., Енгоян А.П., Погосян А.В., Степанян Г.М., Арсенян Ф.Г., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 1990, т. 24, №7, с. 38.
- [7] *Cotter J.L.* // Org. Mass Spectrom., 1972, v. 6, p.1071.
- [8] *Герольд М.* Антибиотики. М., Медгиз, 1966, с. 95.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

УДК 547.75 + 547.745

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ
N-МЕТИЛ(Н)ИНДОЛИЛ-3-СУКЦИНИМИДОВ

С. А. ПОГОСЯН, А. И. МАРКОСЯН, Г. А. ПАНОСЯН и Р. С. СУКАСЯН

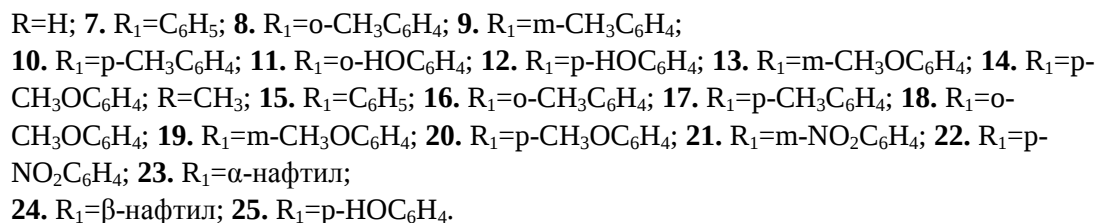
Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт тонкой органической химии имени А. Л. Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр Азатутяна, 26
Факс: (374-10)285291 E-mail: markosyan@netsys.am

Взаимодействием N-метил(Н)индол-3-карбальдегидов с диэтилмалонатом получены этиловые эфиры 2-этоксикарбонил-3-(N-метил(Н)индолил-3')акриловых кислот. Реакцией последних с цианидом натрия и последующим гидролизом промежуточных соединений синтезированы соответствующие производные янтарной кислоты, термической конденсацией которых с различными аминами синтезированы индолил-3-сукцинимиды.

Библ. ссылок 4.

В литературе имеются данные о том, что производные индолил-3-сукцинимидов являются антидепрессантами центральной нервной системы и рекомендуются в качестве седативных средств [1,2]. Там же приводятся многостадийные и труднореализуемые способы получения этих соединений.

Нами разработан более доступный метод синтеза исходных N-метил(Н)индолил-3-янтарных кислот (**5,6**) исходя из продукта конденсации диэтилового эфира малоновой кислоты с N-метил(Н)индол-3-альдегидами **1,2**. Взаимодействием полученных 2-этоксикарбонил-3-(N-метил(Н)индолил-3')акриловых кислот **3,4** с цианистым натрием в кипящем спирте выделены N-метил(Н)индолил-3-янтарные кислоты **5,6**. N-замещенные индолил-3-сукцинимиды **7-25** получены термической конденсацией янтарных кислот **5,6** с ароматическими аминами. Оптимальным условием получения имидов кислот является сплавление компонентов при 120-125°C в течение 3 ч. Сукцинимиды **7-25**, имеющие в заместителе R₁ орто-метильную или орто-метоксильную группы, образуются в виде двух стереоизомеров.



Экспериментальная часть

Этиловый эфир 2-этоксикарбонил-3(N-метил-3'-индолил)акриловой кислоты (4). Смесь 16 г (0.1 моля) диэтилового эфира малоновой кислоты, 200 мл бензола, 15.9 г (0.1 моля) N-метил-3-индолальдегида, 2 мл пиперидина и 3 мл ледяной уксусной кислоты кипятят с водоотделителем до отделения рассчитанного количества воды (около 2.5 мл). Бензол отгоняют при пониженном давлении, остаток перекристаллизовывают из смеси этанол-вода (1:2). Получают 22.7 г (75%) эфира **4**, т.пл. 109-110°C, Rf 0.82 (А). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1605 (C=C); 1688 (C=O); 1719 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.35, 1.36 (оба т, по 3 H, CH_2CH_3 , $J = 7.4$); 3.91 (с, 3 H, NCH_3); 4.25,

4,33 (оба к, по 1 Н, OCH_2 , $J = 7.4$); 7.15-7.26 (м, 2Н, Ar); 7.40, 7.73 (оба м, по 1Н, Ar); 7.73 (с, 1Н, $=\text{CH}$); 7.92 (с, 1Н, $=\text{CH}$). Найдено, %: С 67.78; Н 6.22; N 4.45. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 67.77; Н 6.36; N 4.65.

N-Метил-3-индолиянтранная кислота (6). В раствор 30.1 г (0.1 моля) диэфира **4** в 130 мл 90% этанола вводят 11.8 г (0.24 моля) цианистого натрия и кипятят при перемешивании 2 ч. После отгонки спирта к остатку прибавляют 160 мл 15% водного раствора едкого кали и кипятят до полного растворения (около 3 ч). Горячий раствор обрабатывают активированным углем, фильтруют и по охлаждению подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 2. Осадок отфильтровывают и промывают холодной водой. Получают 16.8 г (72 %) кислоты **6**, т.пл. 222-225°C [1], Rf 0.28 (A). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{C}$); 1697 ($\text{C}=\text{O}$); 3200-3400 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.57 (дд, 1Н, CH_2 , $J_1 = 16.8$, $J_2 = 5.1$); 3.10 (дд, 1Н, CH_2 , $J_1 = 16.8$, $J_2 = 10.0$); 3.79 (с, 3 Н, NCH_3); 4.13 (дд, 1Н, CH , $J_1 = 10.0$, $J_2 = 5.1$); 7.01, 7.12, 7.27 и 7.63 (м, по 1Н, Ar); 7.09 (с, 1Н, $=\text{CH}$); 11.90 (шс, 2Н, COOH). Найдено, %: С 62.90; Н 5.29; N 5.82. $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 63.15; Н 5.25; N 5.66.

Общая методика получения N-метил(Н)индолил-3-сукцинимидов (7-25). Смесь 0.01 моля индолил-3-янтарной кислоты [4], или N-метилиндол-3-янтарной кислоты и 0.01 моля соответствующего замещенного ароматического амина выдерживают на бане Вуда при 120-125°C 3-4 ч. Осадок перекристаллизовывают из абсолютного этанола.

4-(3'-Индолил)-N-фенилсукцинимид (7), выход 62%, т.пл. 183-185°C, Rf 0.57(A). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$); 1707, 1774 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$); 3401 (NH). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.97 (дд, 1Н, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.41 (дд, 1Н, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.6$); 4.49 (дд, 1Н, CH , $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 6.97-7.11 (м, 2Н, Ar); 7.29 (д, 1Н, $=\text{CHN}$, $J = 2.5$); 7.33-7.51 (м, 7Н, Ar); 10.87 (шс, 1Н, NH). Найдено, %: С 74.50; Н 4.91; N 9.48. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 74.48; Н 4.82; N 9.65.

4-(3'-Индолил)-N-(о-метилфенил)сукцинимид (8), выход 56%, т.пл. 150-152°C, Rf 0.51 (A). ИК-спектр, ν_{max} , см^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{C}$); 1696, 1774 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$); 3424 (NH). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.15, 2.22 (с, по 1.5Н, CH_3); 3.00, 3.06 (дд, по 0.5 Н, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.43, 3.47 (дд, по 0.5Н, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 9.6$); 4.52, 4.57 (дд, по 0.5 Н, CH , $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 6.98-7.54 (м, 9Н, Ar); 10.88 (шс, 1Н, NH). Найдено, %: С 75.28; Н 5.62; N 8.92. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 75.45; Н 5.69; N 8.79.

4-(3'-Индолил)-N-(m-метилфенил)сукцинимид (9), выход 48%, т.пл. 144-146°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1615 ($\text{C}=\text{C}$); 1700, 1774 ($\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$); 3420 (NH). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.43 (с, 3Н, CH_3); 2.95 (дд, 1Н, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.39 (дд, 1Н, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.6$); 4.47 (дд, 1Н, CH , $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 6.97-7.21 (м, 5Н, Ar); 7.28 (д, 1Н, $=\text{CHN}$, $J = 2.6$); 7.33-7.47 (м, 3Н, Ar); 10.87 (шс, 1Н, NH). Найдено, %: С 75.58; Н 5.49; N 8.79. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 75.45; Н 5.69; N 8.79.

4-(3'-Индолил)-N-(p-метилфенил)сукцинимид (10), выход 62%, т.пл. 176-178°C, Rf 0.63 (A). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1598 (C=C); 1598, 1775 (O=C-N-C=O); 3420 (NH). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ΓH): 2.42 (с, 3H, CH_3); 2.95 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.39 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.6$); 4.46 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 6.99, 7.08 (м, по 1H, Ar); 7.20, 7.27 (м, по 2H, C_6H_4); 7.27 (д, 1H, =CHN, $J = 2.5$); 7.37 (д, 1H, Ar, $J = 8.1$); 7.45 (д, 1H, Ar, $J = 7.8$); 10.86 (шс, 1H, NH). Найдено, %: C 75.39; H 5.55; N 8.66. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 75.45; H 5.69; N 8.79.

4-(3'-Индолил)-N-(o-гидроксифенил)сукцинимид (11), выход 65%, т.пл. 169-171°C, Rf 0.35 (A). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C); 1705, 1779 (O=C-N-C=O); 3160 (OH); 3430 (NH). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ΓH): 2.93 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 5.2$); 3.37 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 9.6$); 4.47 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.2$); 7.29 (д, 1H, =CHN, $J = 2.5$); 6.87 (м, 1H, Ar); 6.95-7.11 (м, 4H, Ar); 7.37 (д, 1H, Ar, $J = 8.0$); 7.55 (д, 1H, Ar, $J = 7.8$); 9.59 (шс, 1H, NH); 10.85 (с, 1H, OH). Найдено, %: C 70.60; H 5.12; N 8.82. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.58; H 4.57; N 9.15.

4-(3'-Индолил)-N-(p-гидроксифенил)сукцинимид (12), выход 67%, т.пл. 294-296°C, Rf 0.35 (B). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C); 1598, 1779 (O=C-N-C=O); 3170 (OH); 3424 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ , м.д., ΓH): 2.92 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.35 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.6$); 4.43 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 6.84 (м, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 7.07 (м, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 6.99, 7.08 (м, по 1H, Ar); 7.26 (д, 1H, =CHN, $J = 2.5$); 7.37 (д, 1H, Ar, $J = 8.1$); 7.44 (д, 1H, Ar, $J = 7.8$); 9.35 (с, 1H, OH); 10.84 (д, 1H, NH, $J = 2.5$). Найдено, %: C 70.63; H 4.50; N 9.32. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 70.58; H 4.57; N 9.15.

4-(3'-Индолил)-N-(m-метоксифенил)сукцинимид (13), выход 56%, т.пл. 169-171°C, Rf 0.48 (A). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C); 1705, 1779 (O=C-N-C=O); 3160 (OH); 3430 (NH). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ΓH): 2.96 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.1$); 3.39 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.5$); 3.83 (с, 3H, OCH_3); 4.48 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.5$, $J_2 = 5.1$); 6.88-6.95 (м, 3H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 7.35 (д, H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$, $J = 7.6$); 7.00, 7.09 (м, по 1H, Ar); 7.29 (д, 1H, =CHN, $J = 2.4$); 7.38, 7.47 (оба д, по 1H, Ar, $J = 7.9$); 10.87 (шс, 1H, NH). Найдено, %: C 71.52; H 5.12; N 8.62. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.25; H 5.00; N 8.75.

4-(3'-Индолил)-N-(p-метоксифенил)сукцинимид (14), выход 63%, т.пл. 267-270°C, Rf 0.54 (A). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1695 (C=C); 1698, 1778 (O=C-N-C=O); 3420 (NH). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ΓH): 2.94 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 5.0$); 3.37 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 9.6$); 3.84 (с, 3H, OCH_3); 4.45 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 6.88, 7.23 (м, по 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 6.99, 7.08 (м, по 1H, Ar); 7.27 (д, 1H, =CHN, $J = 2.5$); 7.37 (д, 1H, Ar, $J = 8.1$); 7.45 (д, 1H, Ar, $J = 7.8$); 10.86 (шс, 1H, NH). Найдено, %: C 71.40; H 5.11; N 8.72. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.25; H 5.00; N 8.75.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-фенилсукцинимид (15), выход 68%, т.пл. 118-120°C, Rf 0.81 (A). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1597 (C=C); 1710, 1775 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., ΓH): 2.94 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.41 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.6$); 3.83 (с, 3H, NCH_3); 4.48 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 7.04, 7.16 (м, по 1H, Ar); 7.31-7.50 (м, 7H, Ar); 7.27 (с, 1H, =CH). Найдено, %: C 75.50; H 5.67; N 8.01. $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 75.47; H 5.66; N 8.05.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(о-метилфенил)сукцинимид (16), выход 52%, т.пл.112-114°C, Rf 0.51 (Б). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1597 (C=C); 1710, 1774 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.14, 2.22 (с, по 1.5H, CH_3); 2.97, 3.02 (дд, по 0.5 H, CH_2 , $J_1 = 18.1$, $J_2 = 5.0$); 3.43, 3.48 (дд, по 0.5H, CH_2 , $J_1 = 18.1$, $J_2 = 9.6$); 3.83, 3.85 (с, по 1.5H, NCH_3); 4.52, 4.57 (м, по 0.5 H, CH); 7.02-7.55 (м, 9H, Ar); 10.88 (шс, 1H, NH). Найдено, %: C 75.50; H 5.60; N 8.63. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 75.45; H 5.69; N 8.79.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(р-метилфенил) сукцинимид (17), выход 58%, т.пл.140-142°C, Rf 0.55 (Б). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C); 1705, 1770 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.42 (с, 3H, CH_3); 2.92 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 5.0$); 3.39 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 9.6$); 3.82 (с, 3 H, NCH_3); 4.46 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 7.04, 7.16 (м, по 1H, Ar); 7.22 (с, 1H, =CH); 7.22-7.28 (м, 4H, C_6H_4); 7.33 (д, 1H, Ar, $J = 8.2$); 7.48 (д, 1H, Ar, $J = 7.9$). Найдено, %: C 75.58; H 5.67; N 8.81. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 75.45; H 5.69; N 8.79.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(о-метоксифенил) сукцинимид (18), выход 54%, т.пл.180-183°C, Rf 0.30 (Б). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1610 (C=C); 1705, 1770 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.91 (дд, 0.6 H, CH_2 , $J_1 = 18.2$, $J_2 = 5.3$); 2.97 (дд, 0.4 H, CH_2 , $J_1 = 18.2$, $J_2 = 5.3$); 3.35 (дд, 0.6 H, CH_2 , $J_1 = 18.2$, $J_2 = 9.6$); 3.43 (дд, 0.4 H, CH_2 , $J_1 = 18.2$, $J_2 = 9.6$); 3.83 (с, 3 H, NCH_3); 3.86 (с, 1.8 H, OCH_3); 3.87 (с, 1.2 H, OCH_3); 4.43 (дд, 0.6 H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.3$); 4.51 (дд, 0.4 H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.3$); 7.02-7.59 (м, 9H, Ar). Найдено, %: C 72.02; H 5.41; N 8.28. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.85; H 5.38; N 8.38.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(m-метоксифенил) сукцинимид (19), выход 48%, т.пл.143-145°C, Rf 0.41 (Б). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1603 (C=C); 1695, 1765 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.93 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 5.0$); 3.40 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 9.6$); 3.83 (с, 3 H, NCH_3); 3.83 (с, 3 H, OCH_3); 4.47 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 6.87-6.94 (м, 3H, Ar); 7.04, 7.16 (оба м, по 1H, Ar); 7.27 (с, 1H, =CH); 7.31-7.39 (м, 2H, Ar); 7.49 (д, 1H, Ar, $J = 7.8$). Найдено, %: C 71.68; H 5.40; N 8.32. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.85; H 5.38; N 8.38.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(р-метоксифенил) сукцинимид (20), выход 54%, т.пл.198-200°C, Rf 0.74 (А). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C); 1700, 1700 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 2.91 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.38 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.5$); 3.82 (с, 3 H, NCH_3); 3.84 (с, 3 H, OCH_3); 4.45 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.5$, $J_2 = 5.0$); 6.98, 7.23 (м, по 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$); 7.04, 7.16 (оба м, по 1H, Ar); 7.26 (с, 1H, =CH); 7.33 (д, 1H, Ar, $J = 8.3$); 7.48 (д, 1H, Ar, $J = 7.9$). Найдено, %: C 71.82; H 5.50; N 8.62. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 71.85; H 5.38; N 8.38.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(m-нитрофенил)сукцинимид (21), выход 45%, т.пл.128-130°C, Rf 0.75 (А). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C); 1700, 1700 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 3.00 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 5.3$); 3.44 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 9.6$); 3.83 (с, 3 H, NCH_3); 4.55 (дд, 1H, CH, $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.3$); 7.05, 7.17 (м, по 1H, Ar); 7.32 (с, 1H, =CH); 7.33 (д, 1H, Ar, $J = 8.1$); 7.54 (д, 1H, Ar, $J = 7.8$); 7.76 (т, 1 H, Ar, $J = 8.0$); 7.84 (дт, 1 H, Ar, $J_1 = 8.0$, $J_2 = 1.6$); 8.26 (ддд, 1 H, Ar, $J_1 = 8.0$, $J_2 = 2.3$,

$J_3=1.4$); 8.34 (т, 1 H, Ar, $J = 2.1$). Найдено, %: C 65.60; H 4.31; N 12.01. $C_{19}H_{15}N_3O_4$. Вычислено, %: C 65.32; H 4.29; N 12.03.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(p-нитрофенил)сукцинимид (22), выход 44%, т.пл.148-152°C, Rf 0.50 (A). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1595 (C=C); 1710, 1780 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 3.00 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.3$); 3.45 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.6$); 3.82 (с, 3 H, NCH_3); 4.55 (дд, 1H, CH , $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.3$); 7.05 (т, 1 H, Ar, $J = 7.5$); 7.17 (т, 1 H, Ar, $J = 7.6$); 7.30 (с, 1H, =CH); 7.33 (д, 1H, Ar, $J = 8.2$); 7.51 (д, 1H, Ar, $J = 7.9$); 7.71, 8.34 (м, по 2 H, $C_6H_4NO_2$). Найдено, %: C 65.92; H 4.31; N 12.42. $C_{19}H_{15}N_3O_4$. Вычислено, %: C 65.32; H 4.29; N 12.03.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(α -нафтил)сукцинимид (23), выход 61%, т.пл.160-162°C, Rf 0.74 (A). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1600 (C=C); 1695, 1775 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 3.05, 3.22 (оба дд, по 0.5 H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 5.1$); 3.53, 3.65 (оба дд, по 0.5 H, CH_2 , $J_1 = 17.9$, $J_2 = 9.6$); 3.85, 3.87 (оба с, по 1.5 H, NCH_3); 4.63, 4.77 (оба дд, по 0.5 H, CH , $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.1$); 7.07-7.22 (м, 2H, Ar); 7.33-7.66 (м, 7.5 H, Ar); 7.85 (м, 0.5 H, Ar); 7.94-8.01 (м, 2 H, Ar). Найдено, %: C 77.98; H 5.11; N 7.92. $C_{23}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 77.96; H 5.08; N 7.90.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(β -нафтил)сукцинимид (24), выход 67%, т.пл.178-179°C, Rf 0.83 (A). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1595 (C=C); 1600, 1670 (O=C-N-C=O). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 3.00 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.47 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.6$); 3.84 (с, 3 H, NCH_3); 4.54 (дд, 1H, CH , $J_1 = 9.6$, $J_2 = 5.0$); 7.31 (с, 1H, =CH); 7.07, 7.18 (оба м, по 1H, Ar); 7.34 (д, 1H, Ar, $J = 8.1$); 7.46 (дд, 1H, Ar, $J_1 = 8.7$, $J_2 = 2.0$); 7.31 (с, 1H, =CH); 7.50-7.56 (м, 3H, Ar); 7.87-7.97 (м, 4H, Ar). Найдено, %: C 77.92; H 5.06; N 7.83. $C_{23}H_{18}N_2O_2$. Вычислено, %: C 77.96; H 5.08; N 7.90.

4-(1'-Метил-3'-индолил)-N-(p-оксифенил)сукцинимид (25), выход 68%, т.пл. 212-214°C, Rf 0.43 (A). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1595 (C=C); 1695, 1785 (O=C-N-C=O); 3150 (OH). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Γ): 2.89 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 5.0$); 3.36 (дд, 1H, CH_2 , $J_1 = 18.0$, $J_2 = 9.5$); 3.82 (с, 3H, NCH_3); 4.43 (дд, 1H, CH , $J_1 = 9.5$, $J_2 = 5.0$); 6.84, 7.07 (м, по 2H, C_6H_4O); 7.04, 7.16 (оба м, по 1H, Ar); 7.32 (д, 1H, Ar, $J = 8.3$); 7.47 (д, 1H, Ar, $J = 7.9$); 7.25 (с, 1H, =CH); 9.34 (с, 1H, OH). Найдено, %: C 71.41; H 5.19; N 8.65. $C_{19}H_{16}N_2O_3$. Вычислено, %: C 71.24; H 5.03; N 8.74.

**ՆՈՐ N-ՄԵԹԻԼ(H)ԻՆԴՈԼԻԼ-3-ՍՈՒԿՑԻՆԻԻՄԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ԿԵՆՍԱԲԱՆԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ս. Հ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ, Ա. Ի. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Ռ. Ս. ՍՈՒՔԱՍՅԱՆ

N-Մեթիլ(H)ինդոլ-3-ալդեհիդների և մալոնաթթվի դիեթիլէսթերի կոնդենսացման արգասիքները փոխազդեցության մեջ են դրվել նատրիումի ցիանիդի հետ, որին հաջորդել է միաժամանակյա հիմնային հիդրոլիզը, ինչը բերել է N-մեթիլ(H)ինդոլիլ-3-սաթաթթուների ստացմանը: Վերջիններիս թերմիկ կոնդենսացմամբ տարբեր կառուցվածքի արոմատիկ ամինների հետ 120-125°C ստացվել են N-մեթիլ(H) ինդոլիլ-3-սուկցինիմիդներ: Ստացված միացությունների թվում կան հակամոնոամինօքսիդազային հատկությամբ օժտված միացություններ:

**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF NEW
N-METHYL(H)INDOLYL-3-SUCCINIMIDES**

S. H. POGHOSYAN, A. I. MARKOSYAN, H. A. PANOSYAN and R. S. SUKASYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Fine Organic Chemistry
26 Azatutyan str., Yerevan, 0014, Armenia
E – mail: markosyan@netsys.am

The interaction of the condensation product of N-methyl(H)indolyl-3-carbaldehydes and diethyl malonate with sodium cyanide followed by alkaline hydrolysis resulted in N-methyl(H)indolyl-3- succinic acids. By thermic condensation of the latter with various amines at 120-125°C N-methyl(H)indolyl-3-succinimides were synthesized. Among the synthesized compounds there are some with anti-aminoxidase properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Julia J., Baget I.* // Bull.soc.chem France, 1964, №8, p.1924.
- [2] *Агбалян С.Г., Хачикян Р.Д., Лулукиян К.К.* // Арм.хим.ж., 1961, т.29 №4,с.361.
- [3] *Сафразбемян Р.Р., Сукасян Р.С.* // Вопросы медицинской химии,1970, т.16, с. 623.
- [4] *Perron V.G., Minor W.F.* // J. Org. Chem., 1959, v.24, p.1165.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547(771:79)

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА
3[(2-МЕТОКСИКАРБОНИЛЭТИЛ)-(2-ПИРАЗОЛ-3-МЕТИЛ-1-ИЛЭТИЛ)-АМИ-
НО]ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

О. С. АТТАРЯН

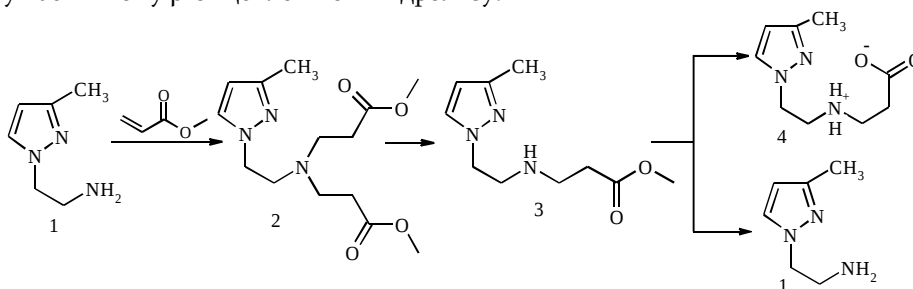
Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. Закария Саркавага, 167а
E-mail: angelabaltayan@mail.ru

Показано, что метиловый эфир 3-[2-(3-метоксикарбонилэтил)-(2-пиразол-3-метил-1-илэтил)амино]пропионо-
вой кислоты при перегонке не стабилен и разлагается до исходных соединений.

Рентгеноструктурным анализом показано, что одно из промежуточных соединений разложения – 3-[2-(3-ме-
тилпиразол-1-ил)-этиламино]пропионовая кислота, существует в солевой форме.

Рис. 1, библ. ссылок 1.

Нами установлено, что при перегонке соединения **2** наблюдается β -отщепление метило-
вого эфира пропионовой кислоты с образованием соединения **3**, которое подвергается даль-
нейшему частичному β -отщеплению и гидролизу.



С помощью рентгеноструктурного анализа соединения **4** установлено, что оно существует исключительно в солевой форме. Вид молекулы соединения **4** приведен на рисунке.

До перегонки строение и состав продукта **2**, полученного в реакции 1-(2-аминоэтил)-3-метилпиразола (**1**) с метилакрилатом (МА), подтверждены спектрами ЯМР ^1H и данными элементного анализа.

Экспериментальная часть

ИК-спектры получены на приборе "Specord UR-75" в тонком слое и в таблетках KBr, спектры ЯМР ^1H – на "Varian Mercury-300".

Метилловый эфир 3-[2-(3-метоксикарбонилэтил)-(2-пиразол-3-метил-1-илэтил)амино]пропионовой кислоты (2**)**. К 12.5 г (0.1 моля) 1-(2-аминоэтил)-3-метилпиразола (**1**) при 5-10°C прикапывали 43 г (0.5 моля) МА. Через сутки смесь нагревали 6 ч с обратным холодильником, затем под вакуумом отгоняли избыток МА. Получили 29.1 г (98%) соединения **2**, n_D^{20} 1.4850. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1510 (кольцо), 1750 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., Гц: 2.17 с (3H, CH₃), 2.31 т (4H, COCH₂, $J=6.9$), 2.72 т (4H, NCH₂CH₂CO, $J=6.9$), 2.79 т (2H, N_{пир}CH₂CH₂N, $J=6.9$), 3.60 с (6H, OCH₃), 4.00 т (2H, N_{пир}CH₂CH₂N, $J=6.9$), 5.82 д (1H, 4-H_{пир}, $J=2.2$), 7.29 д (1H, 5-H_{пир}, $J=2.2$). Найдено, %: C 56.48; H 7.83; N 14.21. C₁₄H₂₃N₃O₄. Вычислено, %: C 56.57; H 7.74; N 14.14.

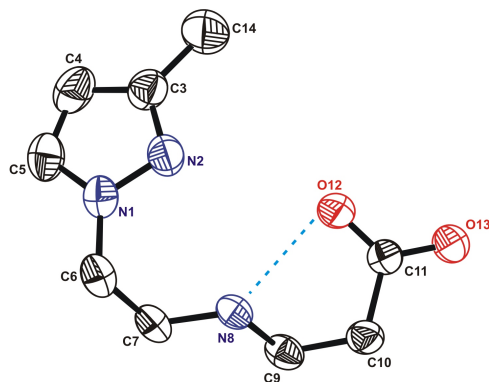


Рис. Вид молекулы соединения **4** без атомов водорода. Внутримолекулярные водородные связи показаны прерывистыми линиями.

Термическое расщепление соединения **2** осуществляли в температурном интервале 160-190°C (1 мм рт.ст.). Из 29.7 г (0.1 моля) соединения **2** получили 18 г продукта. После стояния в течение недели образовавшиеся кристаллы соединения **4** отфильтровывали. Выход 2.0 г (10.15%), т. пл. 173°C. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1540 (кольцо), 1670 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., Гц: 2.14 с (3H, CH₃), 2.29 т (2H, CH₂CO, $J=6.6$), 2.74 т (2H, NHCH₂CH₂CO, $J=6.6$), 2.91 т (2H, NHCH₂CH₂Ar, $J=6.3$), 4.08 т (2H, CH₂Ar, $J=6.3$), 4.36 ш (2H, NH и COOH), 5.97 д (1H, 4-H_{пир}, $J=2.2$), 7.55 д (1H, 5-H_{пир}, $J=2.2$). Найдено, %: C 54.56; H 7.83; N 21.89. C₉H₁₅N₃O₂. Вычислено, %: C 54.82; H 7.61; N 21.32.

При повторной перегонке фильтрата получили:

3.7 г **1-(2-аминоэтил)-3-метилпиразола (1)** с т. кип. 60°C (1 мм рт.ст), n_D^{20} 1.5030, спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., Гц: 1.40 ш (2H, NH₂), 2.18 с (3H, 3-CH₃), 2.95 т (2H, CH₂NH₂, $J=5.9$), 3.98 т (2H, NCH₂, $J=5.9$), 5.88 д (1H, 4-H, $J=2.2$), 7.34 д (1H, 5-H, $J=2.2$).

8.0 г продукта с т. кип. 140-190°C (1 мм рт.ст), представляющего собой, по данным ЯМР ^1H спектроскопии, смесь соединений **2** и **3** в соотношении 3:2.

Метилловый эфир 3-[2-(3-метилпиразол-1-ил)-этиламино]пропионовой кислоты (3). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , 300 МГц) δ , м. д., Гц: 1.65 ш (1H, NH), 2.19 с (3H, 3-CH₃), 2.36 т (2H, CH₂CO, $J=6.6$), 2.80 т (2H, NCH₂CH₂CO, $J=6.2$), 2.91 т (2H, NCH₂, $J=6.2$), 3.60 с (3H, OCH₃), 4.00 т (2H, CH₂Ar, $J=6.2$), 5.82 д (1H, 4-H_{пир}, $J=2.2$), 7.38 д (1H, 5-H_{пир}, $J=2.2$).

Исходное соединение **1** синтезировано по известной методике [1], т. кип. 60°C (1 мм рт.ст), n_D^{20} 1.5030.

3[(2-ՄԵԹՕՔՍԻԿԱՐԲՈՆԻԼԷԹԻԼ)-(2-ՊԻՐԱԶՈՒՆ-3-ՄԵԹԻԼ-1-ԻԼԷԹԻԼ)-ԱՄԻՆՈ]ՊՐՈՊԻՈՆԱԹԵՎԻ ՄԵԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ ԹԵՐՄԻԿ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱԹԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 3-[2-(3-մեթօքսիկարբոնիլէթիլ)-(2-պիրազոլ-3-մեթիլ-1-իլէթիլ)ամինո]պրոպիոնաթթվի մեթիլ էսթերը թորելիս անկայուն է և քայքայվում է մինչև ելանյութերի: Ռենտգենակառուցվածքային անալիզով ցույց է տրվել, որ քայքայման միջանկյալ արգասիքներից մեկը՝ 3-[2-(3-մեթիլպիրազոլ-1-իլ)-էթիլամինո]պրոպիոնաթթուն, գոյություն ունի միայն աղային ձևով:

THERMOLYSIS OF METHYL ETHER OF 3-[2-(3-METHOKSIKARBONYLETHYL)-(2-PYRAZOLE-3-METHYL-1-YLETHYL)AMINO]PROPIONIC ACID

H. S. ATTARYAN

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry
NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a, Zacia Sarkavag str., Yerevan, 0091, Armenia
E – mail: angelabaltayan@mail.ru

It has been shown that methyl ether of 3-[2-(3-methoxikarbonylethyl)-(2-pyrazole-3-methyl-1-ylethyl)amino]propionic acid is not stable during distillation and decompose to inters.

By the instrumentality of X-ray it is established that one of the decomposed intermediate compounds – 3-[2-(3-methylpyrazole-1-yl)-ethylamino]propionic acid exists in the salt form.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Аттарян О.С., Балтаян А.О., Сагателян Р.Е., Тагмазян К.Ц.* // ЖОХ, 2008, т. 78, вып. 1, с. 144.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541,64

**СИНТЕЗ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЛАТЕКСОВ В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ХЛОРОП-
РЕН –ВОДА В ОТСУТСТВИЕ ЭМУЛЬГАТОРА**

Одной из важнейших областей применения монодисперсных латексов является использование их в иммунодиагностике[1]. Монодисперсные полистирольные латексы применяются для этой цели уже более трех десятилетий. Принцип их использования основан на физической адсорбции антител поверхностью латексных частиц: если такие частицы ввести в сыворотку крови больного, содержащий соответствующий антиген, то происходит агглютинация, что позволяет быстро диагностировать заболевание. Однако возможность использования для этой цели частиц полистирольного латекса очень ограничена вследствие гидрофобности их поверхности, обуславливающей неспецифическое прилипание к различным поверхностям и молекулам. Очевидно, что решением этой важной проблемы может являться разработка методов синтеза иммунолатексов на основе диеновых мономеров, т. к. наличие двойной связи в полидиенах позволит привить на поверхности латексных частиц различные функциональные группы.

Основным требованием, предъявляемым к иммунолатексам, является монодисперсность. Одним из немногих воспроизводимых методов синтеза монодисперсных латексов является безэмульгаторная радикальная полимеризация в гетерогенных статических системах стирол–вода[2-6]. Как было показано в работе [6], в этой системе замена стирола другим мономером может привести к качественно иному механизму генерации латексных частиц и резкому расширению распределения частиц по размерам. В настоящей работе определены возможности синтеза в гетерогенных статических системах мономер–вода полихлоропреновых латексов с узким распределением частиц.

Первые попытки по безэмульгаторной полимеризации хлоропрена приводятся в работе[7]. Однако возможности синтеза монодисперсных полихлоропреновых латексов в этой работе не исследовались.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полимеризацию проводили в термостатированных пробирках. На водный раствор $K_2S_2O_8$ (ПК) наслаивали хлоропрен и следили за изменением мутности водной фазы. Перед началом опытов водные растворы ПК и хлоропрен отдельно термостатировались. После достижения температуры 40°C , не возмущая поверхность водной фазы, на нее наслаивали хлоропрен. В пробирках после определенного индукционного периода наблюдалось помутнение водной фазы и дальнейшее ее превращение в латекс. Интересную картину динамики помутнения водной фазы можно наблюдать визуально. Полученные фотоснимки приведены на рис. 1. Из фотоснимков видно превращение статической прозрачной системы в эмульсию без какого-либо механического или иного внешнего воздействия. За процессом полимеризации следили определением сухого остатка водной фазы. Пробирочные опыты проводились сериями. Для определения сухого остатка из каждой пробирки бралась только одна проба. В серии опытов объем водной фазы составлял 30 мл, количество ПК 0,12 г (0,4% по воде), объем хлоропрена 5 мл. За 24 ч выдерживания пробирок в термостате мономерная фаза превращалась в вязкую полимерно-мономерную пленку. Сухой остаток водной фазы после 24 ч термостатирования составлял 0,75 г., что с учетом количества ПК соответствует примерно 2% латексу. Из других пробирок была удалена мономерная фаза и продолжено измерение сухого остатка в течение времени. Полученная кинетическая картина приведена на рис. 2. Видно, что, несмотря на отсутствие мономерной фазы, количество сухого остатка продолжает увеличиваться, что свидетельствует о наличии мономера в латексных частицах и о полимерно-мономерной природе дисперсных частиц в начальной стадии помутнения водной фазы.

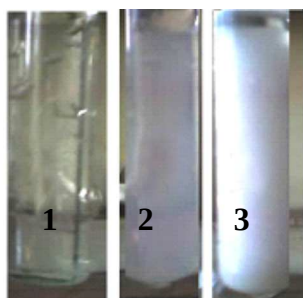


Рис. 1. Фотоснимки водной фазы во времени в гетерогенной системе хлоропрен–водный раствор персульфата калия: 1 – до термостатирования, 2 – после 3 ч термостатирования, 3 – после 6 ч.

С целью получения более концентрированных латексов в другой серии опытов после 24 ч полимеризации полимерно-мономерная рыхлая пленка была удалена и заменена свежим мономером. В обновленной системе за 24 ч полимеризации (за 48 ч от начала термостатирования системы) было получено 30 мл полихлоропренового латекса, сухой остаток которого составлял 1,68 г (примерно 5,6% по водной фазе). При дальнейшем обновлении мономера увеличение сухого остатка значительно замедлялось (за 72 ч 1,82 г). Электронный микрофотоснимок полихлоропренового латекса приведен на рис. 3, из которого

видно, что латексные частицы однородны по размерам и могут быть использованы для создания иммунодиагностикумов. Диаметр латексных частиц равен 310 нм.

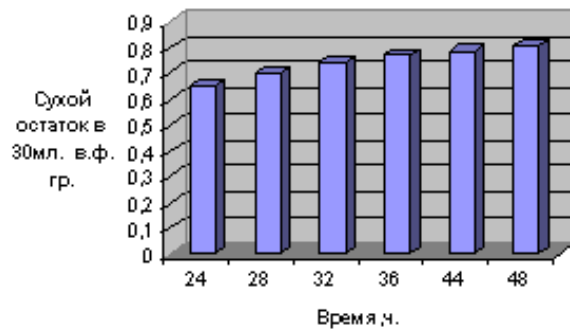


Рис. 2. Изменение веса сухого остатка водной фазы в системе хлоропрен – водный раствор ПК в процессе полимеризации после удаления мономерной фазы.



Рис. 3. Электронно-микроскопический фотоснимок полихлоропреновых безэмульгаторных латексных частиц. Увеличение (17.000).

Таким образом, был получен безэмульгаторный монодисперсный полихлоропреновый латекс, концентрация и размер частиц которого оптимальны для применения в биотехнологии синтеза иммунодиагностикумов [1].

ՔԼՈՐՈՊՐԵՆ–ՋՈՒՐ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՄՈՆՈԴԻՍՊԵՐՍ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐԻ ԲԱՑԱԿԱՅՈՒԹՅԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Մ. ՄՈՒՐԱՅԱՆ, Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Գ. ՆԱՂԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մոնոմեր-կալիումի պերսուլֆատի ջրային լուծույթում պոլիմերման ընթացքում ջրային ֆազում առաջանում են դիսպերս մասնիկներ, որոնք իրենց կազմավորման սկզբնական փուլում ունեն պոլիմերա-մոնոմերային բաղադրություն և, ի վերջո, վեր են ածվում միատար լատեքսային մասնիկների, որոնց տրամագիծը կազմում է 310 նմ:

**ABOUT THE OPPORTUNITY OF SYNTHESIS OF MONODISPERSE LATEX IN
HETEROGENEOUS SYSTEM CHLOROPREN WATER IN ABSENCE
OF THE SOAP**

A. A. HOVHANNISYAN, G. M. MURADYAN, G. K. GRIGORYAN and A. G. NADARYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
167a Z. Sarkavag str., 0091, Yerevan, Armenia
e – mail: hovarnos@gmail.com
tel.: (3741) 28 83 34 fax: (3741) 28 83 37

It is established, that in static conditions processes of polymerization in system chloropren-water, at presence $K_2S_2O_8$ result in formation of monodisperse latex with diameter of particles 310nm. It is shown, that latex particles initially have polymer-monomer the nature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Быков В.А.* Полимерные микросферы в диагностике. М., Научно-исследовательский и учебно-методический центр БМТ ВИЛАР, 2005, 137 с.
- [2] *Оганесян А.А., Гукасян А.В., Бояджян В.Г., Мацоян С.Г., Грицкова И.А., Праведников А.Н.* // ДАН СССР, 1985, т. 281, №5, с.1145.
- [3] *Елисеева В.И., Асламазова Т.Р.* // Успехи химии, 1991, т. 60, №2, с 398.
- [4] *Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е.* // Успехи химии, 1996, т.65, с.178.
- [5] *Jain K.K.* Nanobiotechnology in molecular diagnostics:current techniques and applications Publisher: Taylor & Francis Group - Norfolk: Horizon bioscience, 2006, 185 с
- [6] *Оганесян А.А., Григорян Г.К.* // Хим.ж. Армении, 2004, т. 57 №4, с. 123.
- [7] *Оганесян А.А., Гукасян А.В., Бояджян В.Г., Айрапетян К.С., Мацоян С.Г.* // Арм. хим. ж., 1986, т.39, 12, с.126.

Научно-технологический центр
органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167а
Факс (3741) 28 83 37
e-mail: hovarnos@gmail.com

**А. А. ОГАНЕСЯН
Г. М. МУРАДЯН
Г. К. ГРИГОРЯН
А. Г. НАДАРЯН**

Поступило 26 VIII 2009

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАНИЛИНА С ДВУОКИСЬЮ ТИТАНА

Композиты полианилина с неорганическими наполнителями нашли широкое применение в технике из-за ряда полезных свойств. В частности, композиты с двуокисью титана используются для различного типа датчиков, пьезоэлектрических материалов [1,2]. Наиболее перспективны нанокompозиты полианилина с двуокисью титана, размер частиц которых находится в пределах 10-100 нм. Эти материалы обладают высокой чувствительностью к свету и каталитической активностью, что позволяет применять их для фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии в электричество и для очистки воздуха от некоторых вредных примесей [3, 4]. Методы синтеза указанных композитов сводятся к полимеризации анилина в суспензии порошков двуокиси титана (рутила или анатеза) заданного размера, обычно более 100 нм [2].

Нами разработан способ получения высокопроводящих наноразмерных композитов полианилина с двуокисью титана (PANi-TiO₂). Суть метода заключается в химической полимеризации анилина в присутствии наноразмерных частиц TiO₂, полученных (in situ) в процессе синтеза. Образование наноразмерных частиц TiO₂ и поликонденсация анилина совмещены в одном реакторе. Метод получения позволяет регулировать размер частиц TiO₂ от 10 до 300 нм и его содержание в нанокompозите изменением параметров синтеза – температуры, концентрации реагентов и кислотности среды. Показано, что скорость поликонденсации анилина растет в присутствии частиц TiO₂ размером 15-30 нм почти в два раза (рис. 1). По данным энергодисперсной рентгеномикрокопии и весового анализа, полученные полимеры, в зависимости от количества наночастиц в реакционной среде, содержат до 60% TiO₂. Из соотношения содержания титана к кислороду, которое находится в пределах 0.3-0.4, следует, что в композите содержится до 30% гидроксипроизводных титана – Ti (OH)_x, количество которых зависит от температуры сушки образцов.

Размер образующихся частичек композита не превышал 50 нм. Исследование морфологии, по данным сканирующей электронной микроскопии, показывает высокую однородность наноматериала, состоящего в основном из глобулярных части, размер которых находится в пределах 35-55 нм и может регулироваться в процессе синтеза (рис. 2).

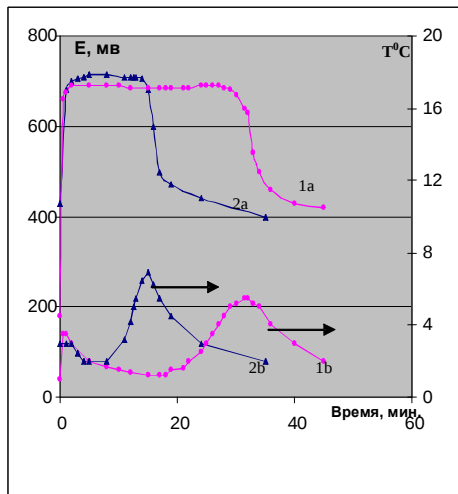


Рис. 1. Кинетика синтеза полианилина (1) и нанокompозита (2) по изменению потенциала (а), температуры (б).

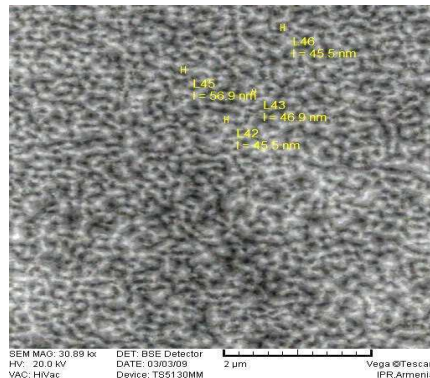


Рис. 2. Нанокompозит полианилина, содержащий 37.5 вес.% двуокиси титана.

Исходя из того, что PANi не удастся полностью экстрагировать из композита, мы предполагаем, что рост PANi начинается на поверхности TiO_2 и связан с ним химически. Взаимодействие полианилина со стеклом, сажей, графитом и другими наполнителями, по-видимому, осуществляется на первой стадии синтеза в процессе образования ион-радикала анилина или димера [5]. Электропроводность допированных нанокompозитов уменьшается от 0.1 до $0.005 \text{ (ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ с увеличением содержания двуокиси титана.

Распылением свежих гелей нанокompозита в токе воздуха или центрифугированием получены покрытия с низкой адгезией на различных подложках – стекле, высокопроводящей пленке двуокиси олова. Качество пленок намного улучшается при осаждении пленок химическим методом.

ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՆԱՆՈԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ՏԻՏԱՆԻ ԵՐԿՕՔՍԻՂԻ ՀԵՏ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Ի. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Մեր կողմից մշակված է տիտանի երկօքսիդի հետ պոլիանիլինի բարձր հադորդականությամբ նանոկոմպոզիտների (PANI-TiO_2) ստացման եղանակը: Մեթոդի էությունը կայանում է նրանում, որ անիլինի քիմիական պոլիմերացումը տեղի է ունենում սինթեզի ընթացքում ստացված (in situ) TiO_2 -ի նանոչափ մասնիկների ներկայությամբ: TiO_2 -ի նանոչափ մասնիկների առաջացումը և անիլինի պոլիկոնդենսացումը տեղի են ունենում նույն ռեակտորի մեջ: Ստացման մեթոդը թույլ է տալիս սինթեզի պարամետրերի՝ ջերմաստիճանի, ռեագենտների կոնցենտրացիայի և միջավայրի թթվայնության փոփոխմամբ կարգավորել TiO_2 -ի մասնիկների չափը 10-ից մինչև 300 նմ և նանոկոմպոզիտի մեջ նրա պարունակությունը: Ցույց է տրված, որ 15-30 նմ չափեր ունեցող TiO_2 -ի մասնիկների ներկայությամբ անիլինի պոլիկոնդենսման արագությունն աճում է զրեթե երկու անգամ:

Ըստ էներգոդիսպերս ռենտգենոմիկրոսկոպիայի և կշռային անալիզի տվյալների, ստացված պոլիմերները, կախված ռեակցիոն միջավայրում գտնվող նանոմասնիկների քանակությունից, պարունակում են մինչև 60% TiO_2 : Լցոնների հետ պոլիանիլինի փոխազդեցությունը, ըստ երևույթին, տեղի է ունենում սինթեզի առաջին փուլում՝ անիլինի կամ դիմերի իոն-ռադիկալի առաջացման ընթացքում: Տիտանի երկօքսիդի պարունակության մեծացմանը զուգընթաց դոպացված նանոկոմպոզիտների էլեկտրահաղորդականությունը փոքրանում է 0,1-ից մինչև 0,005 (օհմ·սմ)⁻¹:

SYNTHESIS NANOCOMPOSITES OF POLYANILINE WITH DIOXIDE OF THE TITAN

H. A. MATNISHYAN, T. L. HAKHAZARYAN and M. I. HAKOPYAN

Yerevan Research Institute of Optical and Physical Measurements CJSC

5a Ara Sargsyan, 0031, Yerevan, Armenia

E – mail: hakobm@rambler.ru

We developed new methods of synthesis of reception highly conductivity nanodimensional composites of polyaniline with dioxide of the titan. The essence of a method consists in chemical polymerization of aniline at presence nano particles TiO_2 received in situ during synthesis. Formation nanoparticles of TiO_2 and polycondensation of aniline combined in the same reactor. The method of reception allows regulating the size of particles TiO_2 from 10 up to 300 nm and its contents in a composite change of parameters of synthesis – temperatures, concentration of reagents and acidities. Synthesized composites were stable homogeneous suspensions with particle size 50-60 nm. The dc conductivity of samples was in the range from 1 to $10^{-3} \text{ Ohm} \cdot 1\text{cm}^{-1}$ and decreases with growth of titanium dioxide concentration.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Luo J., Huang H.G., Zhang H.P., Wu L.L., Lin Z.H., Hepe M. // Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2000, v. 3, p. 249.
- [2] Prakash R., Somani R., Marimuthu U.P., Mulik S.R., Sainkar D.P. Amalnerkar // Synthetic Metals, 1999, v.106, №1, p. 45.
- [3] Jinzhang Gao, Shengying Li, Wu Yang, Gang Ni, Lili Bo // J. Mater. Sci., 2007, v. 42, p.3190.
- [4] Xiuqin Zhang, Guolun Yan, Hanming Ding, Yongkui Shan // Materials Chemistry and Physics, 2007, v. 102, p. 249.
- [5] Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л. // Хим. ж. Армении, 2007, т. 60, №5, с. 801.

Երևանский научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений
Армения, 0031, Ереван, ул. Саркисяна, 5а

E-mail: hakobm@rambler.ru

Поступило 27 VIII 2009

**А. А. МАТНИШЯН
Т. Л. АХНАЗАРЯН
М. И. АКОПЯН**

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №3-4, 2009 Химический журнал Армении

ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ НА СЛУЖБЕ ХИМИИ

А. Н. ГРИГОРЬЕВ

Президент Евразийского патентного ведомства

Тему этой статьи можно было бы сформулировать так: «Актуальна ли сегодня на постсоветском пространстве проблема патентования изобретений в области химии, и есть ли у заявителей выбор системы патентования?»

Специалисты в области интеллектуальной собственности сегодня не сгущают краски, когда оценивают объемы патентования на постсоветском пространстве, включая и Россию, и Армению, как низкие и не соответствующие потенциалу наших стран. Понятия «низкие-высокие», конечно же, относительны, и судить об активности патентования в стране следует в сопоставлении. Например, с 2004 г. в Японии граждане страны и иностранные граждане подают более 400 тысяч патентных заявок. Немногом ниже патентная активность в США. В Республике Корея достигнут наивысший относительный показатель активности патентования в расчете на ВВП. Более четверти всех заявок на изобретения относятся к химии и химической технологии.

Что происходит в странах евразийского региона? В 2008 г. в России было подано около 42 тысяч заявок на изобретения, из них около 14 тысяч – иностранными заявителями. Все иностранные заявители получили около 6,5 тысяч патентов Российской Федерации (для сравнения: в том же 2008 г. в мире опубликовано более 3,5 тысяч новых патентов только одной химической транснациональной корпорации Дюпон). Химические и фармацевтические направления в России лидируют, но это лишь большая доля от малого.

Патентная система стала неотъемлемой частью экономической активности, и рост числа поданных заявок точно отражает экономический рост во всем мире. Низкая патентная активность в стране содержит в себе Тему этой статьи можно было бы сформулировать так: «Актуальна ли сегодня на постсоветском пространстве проблема патентования изобретений в области химии, и есть ли у заявителей выбор системы патентования?» Специалисты в области интеллектуальной собственности сегодня не сгущают краски, когда оценивают объемы патентования на постсоветском пространстве, включая и Россию, и Армению, как низкие и не соответствующие потенциалу наших стран. Понятия «низкие-высокие», конечно же, относительны, и судить об активности патентования в стране следует в сопоставлении. Например, с 2004 г. в Японии граждане страны и иностранные граждане подают более 400 тысяч патентных заявок. Нем-

ногим ниже патентная активность в США. В Республике Корея достигнут наивысший относительный показатель активности патентования в расчете на ВВП. Более четверти всех заявок на изобретения относятся к химии и химической технологии. Что происходит в странах евразийского региона? В 2008 г. в России было подано около 42 тысяч заявок на изобретения, из них около 14 тысяч – иностранными заявителями. Все иностранные заявители получили около 6.5 тысяч патентов Российской Федерации (для сравнения: в том же году инновационная политика питается инновационно).

Экономисты считают, что инновации – это не только фактор конкурентоспособности товаров и предприятий. Сегодня они становятся фактором формирования национальной конкурентоспособности, которую часто определяют как способность экономики генерировать, воспринимать и внедрять новые технологии.

2008 г. войдет в мировую историю как начало серьезных испытаний экономических систем, переоценки и переосмысления сложившихся стереотипов. Патентное сообщество не может быть в стороне от прогнозов 2008 г. в мире опубликовано более 3,5 тысяч новых патентов только одной химической транснациональной корпорации (Дюпон). Химические и фармацевтические направления в России лидируют, но это лишь большая доля от малого. Патентная система стала неотъемлемой частью экономической активности, и рост числа поданных заявок точно отражает экономический рост во всем мире. Низкая патентная активность в стране содержит в себе угрозу технологическому развитию.

Для стран нашего региона важен реальный переход от сырьевой экономики к инновационной. Хорошо известно, что высокая «наделенность» природными ресурсами способствует консервации неэффективной структуры промышленности, а экономика стран, слишком сильно зависящих от природных ресурсов и их поставок на мировой рынок, не имеет достаточных импульсов к повышению эффективности производства. Инновационная экономика — это, прежде всего, новые прогрессивные технологии, а, следовательно, новые патенты.

Не вызывает сомнения, что вместе с ростом обновленной экономики в наших странах усилится тенденция роста количества заявок из стран — членов Евразийской патентной организации. Евразийская патентная система работает и будет работать в интересах государств региона, увеличивая национальный багаж интеллектуальной собственности.

О том, как относятся ученые Армении к состоянию инновационного сектора отрасли, можно судить по анализу публикаций в армянской печати. Здесь следует, прежде всего, сослаться на опубликованный доклад «Развитие армянской науки в русле Стратегии национальной безопасности Армении», сделанный на парламентских слушаниях 5 ноября 2008 г. руководителем Национального института стратегических исследований им. Драстамата Канаяна, доктором политических наук Айком Котанджяном. В докладе показана важность развития инновационных инфраструктур, регулирования вопросов интеллектуальной собственности, активного внедрения отраслевых исследований и разработок в мировую экономику.

Однозначно «прохимически» названо интервью декана химического факультета ЕГУ Аиды Аветисян – «Без химии развитие невозможно», с чем нельзя не согла-

ситься. В конце 2008 г. академик НАН РА А.Аветисян – автор 120 авторских свидетельств СССР и патентов – сообщила, что в ЕГУ есть изобретения, касающиеся новых методов синтеза, новых веществ или веществ с новыми свойствами, которые в случае коммерциализации могут быть востребованы как в Армении, так и за рубежом.

Среди научных учреждений в странах евразийского региона по количеству полученных патентов впереди институты химического профиля. То, что лидерами патентования являются химики — понятно, так было всегда и везде. И дело здесь не только в активности химиков, но в самой химии, этой наиболее «изобретательской» из наук. Химия – отрасль, обеспечивающая огромное количество связей с другими сферами экономики через производство различных продуктов и технологий. В России она также получила сильнейший удар из-за нарушения единой системы кооперации. Если в США доля химии в ВВП составляет 25%, в России – немногим больше 5%. Количество заявок, подаваемых армянскими заявителями, не отвечает даже вынужденно уменьшенному потенциалу Республики и исчисляется единицами. Например, всего около 60 заявок на изобретения во всех областях химии и металлургии подано в Армении по национальной процедуре в 2008 г. Примером практически полного отказа от патентования разработок после успешного многолетнего опыта авторов в области интеллектуальной собственности могут служить, например, яркие направления деятельности Института химической физики НАН РА (химико-металлургические процессы переработки полиметаллических руд Армении; синтез соединений редких металлов в режиме горения), а также Государственного инженерного университета Армении (синтез ингибиторов коррозии).

Такая ситуация тревожна, потому что создание новых продуктов и технологий «по определению» связано с приобретением на них патентных прав. К этому выводу «изнутри отрасли» приходят в разных странах, и он не ингибиторов коррозии). Такая ситуация тревожна, потому что соз

дание новых продуктов и технологий «по определению» связано с приобретением на них патентных прав. К этому выводу «изнутри отрасли» приходят в разных странах, и он не навязан специалистами в области интеллектуальной собственности. Понятно, что для возникновения патентных прав на изобретение необходимо оформить и подать заявку в патентное ведомство. У граждан девяти государств на постсоветском пространстве уже более двенадцати лет есть выбор: для получения патента, действующего на территории страны, они могут подать заявку на получение национального или евразийского патента. Для принятия решения о стратегии Казахстан, Республика Молдова, Республика патентов Азербайджанская Республика, ания в условиях выбора нужно иметь полную информацию о возможностях имеющихся систем. Евразийское патентное пространство – это Туркменистан, Республика Беларусь, Республика патентная организация со штаб-квартирой в Москве, и начало работать ее Евразийское патентное ведомство.

С каждым годом евразийская патентная система становится все более востребованной. А начиналось все трудно и с нуля. Немногим более ста заявок на изобретения было подано в 1996 г., в первый год работы Евразийского патентного ведомства,

и химические направления, как и следовало ожидать, уже тогда доминировали. Например, в первую дюжину озу ее научно

-технической самостоятельности, в результате чего страна стаакролеин (Рон-Пуленк Нютрисьон Анималь, Франция);

- Производные полипирролкарбоксамидонафталина, способ их получения и их применение (Фармация энд Аптджон С.П.А., Италия);

- Способ и устройство для полимеризации олефинов в газовой фазе (БП Кемикэлс лимитед, Великобритания);

- Способ термообработки стеклокремнезитных плит (авторы, Чехия);

- Способ конденсации цианистоводородной кислоты с альдегидом (Рон-Пуленк Нютрисьон Анималь, Франция);

- Способ извлечения благородных металлов из отходов (ОАО новится не только сырьевым, но и интеллектуальным придатком раз

витых стран. Компании все более активно используют систему интеллектуальной собственности для охраны своих инвВискосюисс, Швейцария).

С 1998 г. ежегодное поступление евразийских заявок превысило тысячную отметку, а через десять лет – трехтысячную.

Несмотря на то, что взаимодействие со странами-участницами Евразийской патентной конвенции пока только на периферии экономических интересов крупнейших компаний мира, многие транснациональные естий на новых рынках, и патентная система используется для ее исконных целей, а именно, для стимулирования инноваций и содействия экономической деятельности.Итак, известно, что увеличение объемов патентования и использования изобретений отвечает интересам государств. Специалисты в области патентной информации добавляют: патенты — универсальный способ получения информации. Речь идет не только о проведении патентного поиска в связи с оформлением собственной заявки на изобретение. Например,этим направлениям относятся к созданию, технологическим процессам и способам использования широкого круга химических соединений, веществ, их модификаций и композиций многоцелевого назначения. Анализ существа заявляемых решений показывает, как усложняются формулы заявок вместе с усложнением разработок. Возникают новые проблемные вопросы правовой охраны лекарственных средств, необходимо учитывать особенности заявок на изобретения, касающиеся, например, последовательностей нуклеотидов и/или аминокислот и т.п. Существуют и традиционные для изобретений в области органической химии проблемы. Так, отдельные соединения довольно редко становятся объектом изобретения. Обычно патенты выдают на группу соединений, которую характеризуют при помощи общей структурной формулы, известной в патентной практике как формула Маркуша. Из-за широты и неопределенности этих формул заявки, содержащие притязания в виде формулы Маркуша, традиционно относят к категории «сложных».

Но и «рядовая» евразийская заявка стала объемной по содержанию, часто она включает несколько независимых изобретений, связанных единым замыслом. Некоторые объекты еще совсем недавно казались экзотичными. Например, формула евразийского патента №6645 «Производные аминифталазинона, активные как ингибиторы киназ, способ их получения и содержащие их фармацевтические композиции»,

выданного компании Фармация Италия С.П.А., наряду с объектами «композиция», «набор», «продукт» содержит относительно новую в мировой практике разновидность объекта «вещество» - «комбинаторная библиотека». В формуле приведенного евразийского патента объект представлен как «библиотека из двух или более аминифталазиновых производных».

Основную долю евразийских заявок составляют заявки, поданные по процедуре Договора о патентной кооперации (РСТ) - более 80 % от общего количества. Значит ли это, что система работает преимущественно в интересах внешних пользователей? Для такого предположения оснований нет. Инновационный процесс не может основываться только на собственных разработках, не может не использовать достижения мировой науки и техники. В условиях рынка патентовладелец определяет территорию своих коммерческих интересов, а инвестор выбирает, на основе каких технологий осуществлять инновации.

Выбор системы патентования – добрая воля пользователя. Как бы хороша изначально ни была идея объединения, жизнеспособность региональной патентной системы зависит от ее полезности для тех, кто создает, использует интеллектуальную собственность и нуждается в ее правовой охране. Рассмотрим подробнее некоторые аргументы в пользу евразийской патентной системы.

Известно, что сдерживающим фактором на пути патентования во всем мире является высокая стоимость патента для заявителей, обусловленная объективно высокими затратами ведомств на обработку и экспертизу заявок. Например, сегодня получение европейского патента финансово оправдано, если заявитель испрашивает защиту в трех или более странах, но все равно она считается дорогой и является препятствием для широкого использования патентов в Европе (средняя стоимость европейского патента на сегодня приближается к 50 тысяч евро).

Евразийское патентное ведомство для заявителей из государств своего региона с первых дней работы установило льготный тариф для уплаты пошлин (со скидкой 90%). С учетом этого льготного тарифа затраты на получение евразийского патента приблизительно на 25% больше, чем затраты российского заявителя на получение российского патента. Однако есть случаи, когда разница в оплате уменьшается и евразийский патент сопоставим по стоимости с российским. Речь идет о группе изобретений, объединенных единым изобретательским замыслом (если, например, заявлены вещество, способ, специально предусмотренный для его получения, устройство для его получения, композиция на основе вещества). Причина относительного «удешевления» евразийского патента состоит в том, что по российскому законодательству каждый независимый пункт формулы удорожает экспертизу по существу, а по евразийскому – дополнительно оплачивается только один независимый пункт.

Следует отметить, что приведенное сопоставление затрат относится к самой «тяжелой» для евразийского патента ситуации, когда он охраняет изобретение только в одной стране. Понятно, что очевидные преимущества экономического характера возникают, если затраты распределяются на несколько стран региона, в которых предполагается использовать патент. Так, охрана изобретения евразийским патентом в двух или более странах региона (например, в Армении, России, Бело-

руссии), безусловно, экономически выгодна. Однако денежной экономией преимущества евразийского патента не исчерпываются.

Заявителю, заинтересованному в охране изобретения в нескольких странах, достаточно подать только одну заявку в одно ведомство на русском языке и взаимодействовать с одним ведомством. Соответственно уплата всех видов пошлин производится в одно ведомство. В период до уплаты первой годовой пошлины заявителю предоставляются исключительные права на изобретение во всех девяти государствах. Появляется дополнительное время для уточнения перечня стран, в которых будет целесообразно поддерживать патент.

Есть и еще один «источник экономии»: как известно, патентные законодательства стран мира требуют, чтобы заявитель, не имеющий постоянного местожительства или местонахождения на территории страны патентования, был представлен официальным патентным поверенным этой страны. Следовательно, при патентовании в нескольких странах через национальные патентные системы понадобятся услуги нескольких патентных поверенных, в то время как при подаче евразийской заявки – максимум одного (заявители из стран евразийского патентного пространства могут действовать как через патентного поверенного, так самостоятельно). Каждому, кто столкнулся с международным патентованием, хорошо известно, что стоимость услуг патентных поверенных и перевода материалов заявки на языки стран патентования значительна и сопоставима с официальными патентными пошлинами.

Нашим заявителям, у которых уже есть опыт получения евразийского патента, евразийские правила и процедуры ясны, здесь нет никаких неожиданностей. Не сложны требования евразийского патентного права и для новых заявителей. Мы привели свое право в соответствие с международными договорами и мировой практикой. На базе евразийской заявки (или заявок) легко подготовить международную, если до истечения одного года после подачи заявитель решит далее патентовать заявку в соответствии с Договором о патентной кооперации (РСТ). В этом случае Евразийское патентное ведомство будет играть роль получающего ведомства, и международная заявка будет направлена для дальнейших процедур в Международное бюро ВОИС.

Опытным заявителям хорошо известно, что, приступая к патентованию, они не всегда могут прогнозировать, когда именно им понадобится патент (есть доводы как для некоторой допустимой по срокам отсрочки выдачи патента, так и для его скорейшего получения). Нормативными документами Евразийского патентного ведомства в качестве услуг, относящихся к рассмотрению евразийских заявок и выдаче евразийских патентов, предусмотрено, например, ускоренное проведение по просьбе заявителя формальной экспертизы (в течение пяти или десяти рабочих дней), а также экспертизы по существу (от одного до трех месяцев); ускоренное опубликование по просьбе заявителя евразийской заявки, официальными патентными пошлинами. Нашим заявителям, у которых уже есть опыт получения евразийского патента, евразийские правила и процедуры ясны, здесь нет никаких неожиданностей. Не сложны требования евразийского патентного права и для новых заявителей. Мы привели свое право в соответствие с международными договорами и

мировой практикой. На базе евразийской заявки (или заявок) легко подготовить международную, если до истечения одного года после подачи заявитель решит далее патентовать заявку в соответствии с Договором.

В заключение мне хотелось бы сказать еще об одном, мало заметном на первый взгляд, но важном преимуществе евразийского патента – его качестве. Надежный патент не подведет своего владельца в сложной ситуации. Двенадцать лет деятельности Евразийского патентного ведомства показали, что выданные с соблюдением всех современных требований, предъявляемых к проверочной экспертизе изобретений, евразийские патенты на изобретения надежны и успешно влияют на процесс коммерциализации этих изобретений. Немалая заслуга в обеспечении высокого качества патента принадлежит многонациональному коллективу высококлассных специалистов Евразийского патентного ведомства.

Евразийская патентная система ждет своих новых пользователей.

ЮБИЛЕИ

к 80 – летию Норайра Манвеловича Бейлеряна



Норайр Манвелович Бейлерян родился 14 июля 1929 года в Каире. В 1947 году закончил с отличием Галустяновский национальный лицей в Каире. В том же году репатриировался с родителями в Советскую Армению.

В 1948 году поступил и в 1953 году с отличием закончил химический факультет Ереванского государственного университета и был назначен лекционным ассистентом кафедры физической и коллоидной химии ЕГУ, затем ассистентом, а в 1972-1976 годах был доцентом кафедры. В 1976-2000 годах заведовал кафедрой физической и коллоидной химии ЕГУ. В 2000 году ему было присвоено звание «Почетного заведующего кафедрой ЕГУ». В 1962 году ему была присвоена ученая степень кандидата химических наук, а в 1974 году – доктора химических наук.

Усилиями его учителя, тогдашнего заведующего кафедрой физической и коллоидной химии профессора О.А.Чалтыкяна в 1959 году при кафедре была создана проблемная лаборатория «Кинетики полимеризационных процессов» (в настоящее время – базовая лаборатория). В 1964-1976 годах Н.М.Бейлерян был заведующим, а в 1976-2000 годах научным руководителем этой лаборатории. В настоящее время руководит немногочисленной научно-исследовательской группой.

Им создано и развито несколько научных направлений, в частности, изучение механизма нерадикальных и радикально-цепных процессов, протекающих в растворах и упорядоченных молекулярных системах с участием электронодоноров и электроноакцепторов, в частности, реакций полимеризации; изучение кинетики реакций в почвах, катализируемых ферментами пероксидаза и фосфатаза; исследования в области лазерохимии конденсированных систем и радиационной химии малых доз; исследования в области обращенного межфазного катализа.

В настоящее время Н.М.Бейлерян изучает влияние некоторых веществ природного происхождения на кинетику и механизм нерадикальных, а также низко- и высокомолекулярных радикально-цепных реакций.

В соавторстве с сотрудниками он опубликовал более 630 научных статей, имеет 30 авторских свидетельств (патентов). Некоторые результаты работ, выполненных под его руководством, были внедрены на ряде предприятий г.Еревана (НПО «Наирит», завод «Поливинилацетат», Ереванский завод химических реактивов, Ереванский завод шампанских вин, Завод безалкогольных напитков).

Н.М.Бейлерян выступал с научными докладами в известных центрах химической науки бывшего СССР, в ряде бывших социалистических стран, в Индии, в США (университет Буффало).

Под его руководством защищено около 50 кандидатских диссертаций, он был научным консультантом семи докторских диссертаций. Четверо из этих докторов в настоящее время являются заведующими кафедрами, один был заведующим кафедрой, двое – профессора.

Пятеро из учеников Н.М.Бейлеряна были удостоены Премии Ленинского Комсомола Арм.ССР в области науки и техники: трое – в 1980 году за работы в области химии поверхностно-активных веществ; двое – в 1988 году за исследования в области лазерохимии.

Начиная с 1997 года Н.М.Бейлерян осуществляет активное научное сотрудничество с кафедрой физико-органической химии Университета Монпелье-2 (Франция). Результатами явились: защита одной диссертации и разработка принципа осуществления органических реакций, который был назван «обращенный межфазный и межповерхностный (interface) катализом». Этот принцип применяется и развивается в ЕГУ. Н.М.Бейлерян успешно руководил работами в рамках научных грантов, финансируемых зарубежными фондами (CRDF и ANSEF).

Опубликованная в 1983 году в соавторстве с Ц.Л.Петросян и Л.М.Джанполадян статья, в которой впервые было показано, что созревание коньяка является свободно-радикальным процессом, была включена в справочник Landolt (1986 г.).

Профессор Н.М.Бейлерян – один из наиболее уважаемых и авторитетных лекторов ЕГУ. Около 30 лет он читал курс «Физической химии» и около 45 лет – специальные курсы, посвященные в основном химической кинетике.

Он автор двухтомного учебника «Химическая кинетика», впервые изданного на родном языке (1978 г., 1980 г.). Под его руководством был составлен и издан сборник «Закрома химии» который более 15 лет использовался при организации вступительных экзаменов в вузы.

Н.М.Бейлерян активно участвовал в работах по организации обучения по специальностям «Прикладная химия» и «Экологическая химия» на химическом факультете ЕГУ. Н.М.Бейлерян был членом отраслевого совета «Химия» Армянской Советской энциклопедии; редакционной коллегии «Ученых записок ЕГУ»; председателем учебно-методической комиссии «Химия» Министерства науки и образования Армении (1993-1997 гг.); Ученого Совета химического факультета ЕГУ; Специализированного Совета 017 ВАК РА по присуждению ученых степеней при Институте химической физики НАН РА.

В 1976 году он был включен в состав Совета «Химия пероксидов» Комитета по науке и технике при Совете Министров СССР. В 1991 году решением №75 бю-

ро «Общей и технической химии» был включен в состав научного совета «Коллоидная химия и физико-химическая механика».

С 1995 года Н.М.Бейлерян является заместителем председателя культурного общества «Армения-Египет». В 2005 году он был назначен председателем Ереванского управления образовательного фонда «Маштоц», созданного в Канаде. В настоящее время 17 студентов ЕГУ получают стипендии данного фонда. Шестеро из них, закончив обучение в ЕГУ, стали в этом году магистрантами.

Кроме научных статей, профессор Н.М.Бейлерян выступает в республиканской печати со статьями, посвященными проблемам армянского языка и образования, социально-экономической жизни страны.

Его научно-педагогическая деятельность получила должную оценку: в 1953 году он получил грамоту ЦК ВЛКСМ «За отличную учебу и активное участие в студенческой жизни»; в 1970 году – медаль «За доблестный труд» в ознаменование 100-летия В.И.Ленина; в 1971 году – Почетная грамота Министерства высшего и среднего специального образования Арм.ССР «За многолетнюю безупречную работу»; в 2009 году – Почетная грамота Министерства образования и науки РА в связи с 90-летием ЕГУ; в 1999 году – золотая медаль ЕГУ в связи с 80-летием ЕГУ; в 2004 году – «Синий Крест» Европейской Академии естественных наук.

Н.М.Бейлерян удостоен следующих почетных званий: «Заслуженный работник высшей школы Арм.ССР» (1981 год); член-корреспондент Инженерной Академии Республики Армения; академик Международной экологической Академии; академик Армянского отделения Российской Академии естественных наук.

Биографический Институт США удостоил Н.М.Бейлеряна звания «Человек года» в 1998 и 2008 годах.

Редакция «Химического журнала Армении» поздравляет заслуженного педагога и ученого, профессора Норайра Манвеловича Бейлеряна с 80-летием, желает крепкого здоровья и новых свершений во славу отечественной науки.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №3-4, 2009** Химический журнал Армении

ИНФОРМАЦИЯ

**О Десятом Международном симпозиуме
по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу**

6-11 июля 2009 года в Армении, в живописном Цахкадзорском гостиничном комплексе "Multi Rest House" состоялся десятый (юбилейный) симпозиум по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС).

Симпозиумы по СВС проводятся с определенной периодичностью – раз в два года, и включают в круг рассматриваемых проблем научные основы и прикладные аспекты экзотермического синтеза и обработки материалов. Все десять симпозиумов были проведены в разных странах: СССР (Казахстан, Алма-Ата, 1991 г.), США (Гавайи, Гонолулу, 1993 г.), Китай (Ухань, на пароходе в круизе по реке Янцзы, 1995 г.), Испания (Толедо, 1997 г.), Россия (Москва, 1999 г.), Израиль (Хайфа, 2002 г.), Польша (Краков, 2003 г.), Италия (Сардиния, Кальяри, 2005 г.), Франция (Дижон, 2007 г.).

Эти симпозиумы, посвященные новой, молодой области знания, отражают ее развитие и углубь, и ширишь – от традиционных вопросов теории горения к тонким проблемам современного материаловедения; от феноменологического описания научного открытия к математическому моделированию твердопламенного горения; от синтеза простых тугоплавких соединений к получению сложнейших соединений, материалов и изделий; от скромных попыток найти применение полученных в лаборатории образцов к созданию супернаучоемких производств.

Это относительно молодая область науки, но в Армении она в последние годы развивается весьма успешно. Пионером в этой области и фактическим ее создателем является выдающийся российский ученый армянского происхождения Александр Григорьевич Мержанов. Его вклад в развитие СВС поистине трудно переоценить.

Организаторами X симпозиума по СВС являлись Институт химической физики НАН РА, Национальная Академия наук Республики Армения, Институт структурной макрокинетики и материаловедения АН Российской Федерации, Ереванский государственный университет, Международная ассоциация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-АС); Армянская национальная ассоциация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Организационный комитет конференции составлялся по паритетному принципу, который обеспечивал представительство как армянских, так и зарубежных ученых. Сопредседателями конференции являлись академик Российской Академии наук и НАН РА Александр

Мержанов и президент НАН РА Радик Мартиросян. Их заместителями были профессор Сурен Харатян (Армения) и профессор Александр Рогачев (Россия). Был избран также довольно представительный консультативный совет.

В X симпозиуме по СВС приняли участие 130 полноправных участников и 20 сопровождающих лиц из 15 стран (Армения, Россия, Казахстан, Грузия, Франция, Испания, Италия, Греция, Польша, США, Китай, Южная Корея, Япония, Иран, Турция). Надо отметить, что из Армении в симпозиуме участвовали 35 ученых, более чем половина из которых были молодые ученые из Ереванского государственного университета, остальные – из Института химической физики НАН РА и Государственного инженерного университета Армении.

Целью симпозиума была организация научного обсуждения современного состояния данной области, обмен важнейшей информацией, которая в дальнейшем даст возможность стимулировать исследования и проложит новые пути для сотрудничества ученых-специалистов. Научная дискуссия сконцентрировалась на процессах горения, которые происходят в реакционных системах в условиях наличия или отсутствия внешнего обогрева.

Еще с 2008 года оргкомитет открыл специальную интернет-страницу (www.shs2009.sci.am), на которой была размещена вся необходимая информация. Ко всему прочему, веб-страница обеспечивала регистрацию и прием тезисов докладов в режиме on-line.

Организационному комитету симпозиума были представлены двести научных работ, половина из них была отобрана в качестве пленарных и устных докладов и выступлений, остальные – в виде стендовых докладов. Техническая программа научной конференции включала три параллельных заседания. Также был организован «круглый стол» по тематике "Развитие СВС в XXI веке".

Сборник тезисов представленных работ был предоставлен участникам научной конференции. Наиболее интересные работы намечается опубликовать в международном журнале, посвященном проблеме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (International Journal of Self-propagating High-temperature Synthesis).

Симпозиум открылся выступлениями мэра города Цахкадзора Г. Мирзояна, сопредседателей Оргкомитета президента Академии наук Республики Армения академика Р.М. Мартиросяна, и академика РАН А.Г. Мержанова. Первую лекцию на симпозиуме прочитал гость оргкомитета, выдающийся российский физик, академик В.Е. Фортов. Она была посвящена методу создания супервысоких динамических давлений и поведению веществ в таких условиях.

В Цахкадзоре собрались почти все активно действующие в области СВС ученые – А.П. Амосов (Россия), П. Авакян (Армения), Ф. Бернард (Франция), И.П. Боровинская (Россия), Ч.Ч. Ге (Китай), В.В. Грачев (Россия), С.К. Долуханян (Армения), Е.А. Левашов (Россия), К. Мартиросян (США), А. Мукасян (США), О. Одавара (Япония), Я. Пушинский (США), А.С. Рогачев (Россия), С.Л. Харатян (Армения), М. Родригес (Испания) А.С. Штейнберг (Россия), Г. Тавадзе (Грузия), Ч.В. Вон (Корея), Г. Ксандопуло (Греция), Л. Такач (США) и др. Многие из них выступили с пленарными лекциями и ключевыми докладами, что способствовало созданию на симпозиуме творческой обстановки, благодаря которой симпозиум получился и полезным, и интересным.

На симпозиуме применительно к процессам СВС рассматривались такие направления исследований, как:

- закономерности, механизм и теория безгазового и фильтрационного горения;
- нелинейная динамика автоволновых химических процессов;
- кинетика и термодинамика быстропротекающих химических реакций при высоких температурах;
- химия горения и прямые синтезы химических соединений, материалов, изделий и покрытий;
- особенности материаловедения СВС-продуктов как нового класса материалов с анализом их состава, структуры и свойств;
- принципы новой, альтернативной технологии неорганических материалов и разновидности технологических процессов;
- вторичные технологические процессы, связанные с переработкой продуктов горения;
- применение СВС-продуктов в различных отраслях техники и промышленности, а также научных исследованиях;
- проблемы индустриализации СВС-процессов.

На церемонии закрытия симпозиума с докладом выступил академик А.Г. Мержанов. Доклад был посвящен истории организации и проведения всех СВС симпозиумов. Мировая Академия керамики (WAC) учредила специальную медаль «За организацию всех десяти симпозиумов по СВС», которую вручили А.Г. Мержанову академики WAC А.С. Рогачев и Е. Лис по поручению Президента WAC профессора П. Винченцини.

Кроме научной, была организована интересная и насыщенная культурная программа, в рамках которой проводились экскурсии в различные достопримечательные места Армении (Гарни, Гегард, Нораванк, Эчмиадзин, Амберд, Севан), а также Музей истории Армении и Матенадаран.

Обобщая результаты состоявшегося симпозиума по СВС, можно с уверенностью сказать, что удалось создать условия для восстановления прежних научных контактов с исследователями стран СНГ. А также были установлены новые связи с ведущими специалистами и научными организациями других стран мира. Свидетельством этого является подписанный договор о научном сотрудничестве и обмене кадров между Ереванским государственным университетом и Краковским технологическим университетом (Польша).

*От имени оргкомитета конференции
Хачатур Манукян*

НЕКРОЛОГ

АВETИCЯН АИДА АВETИCОВНА

(1938-2009)



Химическая наука Армении понесла тяжелую утрату. Не стало академика НАН РА, члена Международной экологической академии, Международной академии “Армения”, Инженерной академии РА, Академии естественных наук Российской Федерации, доктора химических наук, профессора Аиды Аветисовны Аветисян – неординарной личности, вся жизнь которой была посвящена служению химической науке и ее преподаванию в стенах родного для нее Ереванского государственного университета.

Академик А.А.Аветисян родилась в Ереване в 1938 г. в семье рабочего. В 1955 г. окончила ереванскую среднюю школу им. П. Прояна с золотой медалью, а в 1960 г. – химический факультет ЕГУ с дипломом с отличием. Поступив по окончании университета в аспирантуру, А.А.Аветисян работала в научной группе прославленного академика М.Ф.Шостаковского в одном из всемирно известных центров развития органической химии – Институте органической химии им.Н.Д.Зелинского АН СССР. Защитив в 1964г. в Москве кандидатскую диссертацию, она навсегда связала свою научную деятельность с химией гетероциклических соединений, а точнее, кислород-, азот- и серосодержащих гетероциклических соединений.

Вернувшись в родной университет, А.А.Аветисян с 1965 г. начинает свою плодотворную научно-педагогическую деятельность на кафедре органической химии химического факультета ЕГУ, пройдя путь от ассистента до профессора кафедры. В период с 1979 г. по 2000 г. она заведовала кафедрой органической химии химического факультета ЕГУ, а с 1985 г. и до конца своей жизни А.А.Аветисян была деканом химического факультета ЕГУ. Скупые цифры не могут отразить всю ту целеустремленность и полную отдачу, которые были присущи ей в течение всей ее плодотворной научно-педагогической деятельности. В 1975 г. ею была защищена докторская диссертация по теме “Исследования в области γ - и δ -лактонов”. Круг ее научных интересов включал работы в области синтеза и изучения химических свойств производных фуранонов, пиранонов, пиразолонов, кумаринов, тиолактамов, тетразолов и др.

гетероциклических соединений. Ею была обнаружена реакция получения пиразолидонов циклизацией гидразонов, а также получен модифицированный поливинилпирролидон, являющийся заменителем крови. Под ее руководством были получены многочисленные соединения с ярко выраженной биологической активностью – противоаллергенной, противосудорожной, противомикробной и др., многие из которых защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами РА.

А.А.Аветисян – автор около 500 научных работ, в том числе 120 авторских свидетельств. Под ее руководством защищены 4 докторские и 35 кандидатских диссертаций. А.А.Аветисян в течение десятилетий внесла значительный вклад в воспитание и профессиональную подготовку многих поколений студентов, молодых специалистов. В разные годы она читала студентам- химикам, биологам, фармакологам курсы “Органической химии”, “ Химии полимеров”, “Теоретических основ органической химии” и др.

А.А.Аветисян в течение многих лет являлась членом Ученых советов по присуждению ученых степеней по специальности “Органическая химия”, а также членом редакционных коллегий ряда научных журналов. Ее плодотворная научно-педагогическая деятельность была по достоинству оценена как руководством ЕГУ (в 2008 и 2009 г.г. ей была присуждена золотая медаль ЕГУ), а также руководством республики, присуждением ей медали Анания Ширакаци (1999 г.), а в 2004 г. А.А.Аветисян с группой соавторов была присуждена премия Президента РА в области естественных наук за работы по асимметрическому синтезу.

А.А.Аветисян представляла собой интересный синтез требовательности, строгости, а также умения сострадать и всегда быть готовой протянуть руку помощи друзьям и коллегам.

Нельзя не отметить, что, помимо своей научной деятельности, она была прекрасной матерью и бабушкой. Поэтому наследство А.А.Аветисян – не только ее многочисленные научные труды, но и ее дочери и внуки, которые и продлят ее жизнь на земле.

Ученики, коллеги, друзья Аиды Аветисовны надолго сохраняют в памяти ее образ – образ многодеятельного ученого и педагога.

*Доцент кафедры органической химии
Ереванского государственного университета
к. х. н. Г.Г.Токмаджян*

ГОДИЧНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

- Аветисян А.А., см. Месропян Э.Г. №1-2, с. 156
- Аветисян А.А., Хачатрян Л.А., Карапетян Л.Ф. Некоторые химические превращения 2-циан-3-метил-4,4-циклопентаметилен-2-бутен-4-олида. №1-2, с. 183
- Аветисян Г.А., см. Айрапетян С.С. №3-4, с. 330
- Агабабян А.Г., Геворгян Г.А., Пароникян Р.Г., Марданян С.С., Вермишян И.Г., Паносян Г.А. Синтез и биологическая активность N-[3-гидрокси-3-(4'-замещенных фенил)-1-пропил]аминокислот. №1-2, с. 170
- Адамян Ц.А., Киракосян А.Г., Харатян А.С., Чатилян А.А., Харатян С.Л. Особенности высокотемпературной карбидизации ниобия в неизотермических условиях. №1-2, с. 30
- Адимосян А.Р., см. Ханамирова А.А. №1-2, с. 93; №3-4, с. 339, 347
- Азизян А.С. Низкотемпературное взаимодействие окиси азота с микропористыми слоями мезо-тетрафенилпорфирина железа(II). №1-2, с. 11
- Айоцян С.С., см. Саргсян М.С. №3-4, с. 392
- Конькова С.Г. №3-4, с. 401
- Айоцян С.С. Взаимодействие N-(4-гидроксibuтил)аральдиминов с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром. №1-2, с. 134
- Айрапетян С.С., Аветисян Г.А., Хачатрян А.Г. Микросферические сорбенты и носители с магнитными свойствами. №3-4, с. 330
- Акопян Г.В. Новый хелатный комплекс Ni (II). №1-2, с. 228
- Акопян К.В., см. Сагиян А.С. №3-4, с. 362
- Акопян М.И., см. Матнишян А.А. №3-4, с. 439
- Акопян Ш.Ф., см. Пароникян Е.Г. №1-2, с. 140
- Алебян Г.П., см. Мнацаканян М.Р. №1-2, с. 188
- Амбарцумян Г.Б., см. Месропян Э.Г. №1-2, с. 156
- Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П. Взаимодействие цианамино-1,3,5-триазинов с эфирами и амидами α -галогенкарбоновых кислот и некоторые превращения полученных продуктов. №1-2, с. 176
- Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П. Синтез и превращения азинилоксибензальдегидов. №3-4, с. 408
- Апресян Л.П., см. Ханамирова А.А. №1-2, с. 93; №3-4, с. 339, 347
- Арсентьев С.Д., см. Григорян Р.Р. №3-4, с. 276
- Арсентьев С.Д. Окисление метана в водных растворах в условиях кавитации. №1-2, с. 18
- Арсенян Ф.Г., см. Маркосян А.И. №1-2, с. 148.
- Асатрян Г.В., см. Хачикян Р.Дж. №1-2, с. 225.
- Аттарян О.С. Термическое расщепление метилового эфира 3[(2-метоксикарбонилэтил)-(2-пиразол-3-метил-1-илэтил)-амино]пропионовой кислоты. №3-4, с. 432
- Ахназарян Т.Л., см. Матнишян А.А. №3-4, с. 439
- Багдасарян М.Р., см. Дабаева В.В. №3-4, с. 386

- Бадасян А.Э., см. Конькова С.Г. №3-4, с. 401
 Саргсян М.С. №3-4, с. 392
- Балаян Г.Г., Григорян С.Г., Балекаев А.Г., Ткаченко Л.Э. Модификация силикагеля порфирин- и металлопорфиринсодержащими полимерами. №1-2, с. 212
- Балаян Г.Г., Ткаченко Л.Э., Григорян С.Г. Исследование некоторых закономерностей сорбции белков на полимерсодержащих силикагелях. №3-4, с. 324
- Балекаев А.Г., см. Балаян Г.Г. №1-2, с. 212.
- Бегларян А.А., см. Григорян Г.Л. №1-2, с. 57.
- Бейбутиян А.М., см. Вартамян С.В. №1-2, с. 111.
- Вартамян С.В., Бейбутиян А.М., Хачатрян А.Г. Спектрофотометрическое исследование взаимодействия меди(II) с моно-, ди- и триэтаноламинами. №1-2, с. 111
- Вартикян Л.А., см. Гарибян Т.А. №1-2, с. 41
 Григорян Р.Р. №1-2, с. 49
- Вермишян И.Г., см. Агабабян А.Г. №1-2, с. 170
- Ворсканян А.С., см. Амбарцумян Э.Н. №1-2, с. 176; №3-4, с. 408
- Галстян А.С., см. Месропян Э.Г. №1-2, с. 156
- Гарибян О.А., Макарян Г.М., Киноян Ф.С., Чобанян Ж.А. Гидроалюминирование-бромирование ацетиленовых α -спиртов. №3-4, с. 369
- Гарибян Т.А., см. Григорян Р.Р. №1-2, с. 49
- Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Вартикян Л.А., Малхасян Р.Т., Григорян С.Л. Применение наноразмерных аморфных порошков Мо в процессе дегидрогенизации циклогексана. №1-2, с. 41
- Геворгян Г.А., см. Агабабян А.Г. №1-2, с. 170
- Геолчанян А.В., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 117; №3-4, с. 362
- Григорьев А.Н. Евразийский патент на службе химии. №3-4, с. 442
- Григорьян Е.Г. Десульфуризация сульфидов меди и молибдена (Cu_2S и MoS_2) в присутствии неорганического окислителя. №1-2, с. 23
- Григорян Г.Г., Оганнисян Г.Р., Зулумян Н.О. Синтез и ИК-спектроскопическое исследование системы Pt/SiO_2 в процессе гидрогенолиза *n*-гептана. №1-2, с. 64
- Григорян Г.К., см. Оганесян А.А. №3-4, с. 435
- Григорян Г.Л., Бегларян А.А. Низкотемпературный химический перенос соединений цинка с помощью паров воды. №1-2, с. 57
- Григорян Н.П., Тарзян Л.А., Маркосян А.И., Пароникян Р.Г., Сукасян Р.С. Синтез и некоторые превращения этилового эфира 1-амино-3-циклопентил-3,4-дигидро-2-нафталинкарбоновой кислоты. Антидепрессивная и противосудорожная активность полученных соединений. №1-2, с. 160
- Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Мантяшян А.А. Эпоксидирование этилена, инициированное реакцией термического газофазного окисления метана. Влияние температуры. №3-4, с. 276
- Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Гарибян Т.А., Григорян С.Л., Малхасян Р.Т. Влияние аморфности и размера частиц катализаторов на превращение метанола. №1-2, с. 49
- Григорян С.Г., см. Балаян Г.Г. №1-2, с. 212, №3-4, с. 324
- Григорян С.Л., см. Гарибян Т.А. №1-2, с. 41
 Григорян Р.Р. №1-2, с. 49
- Гукасян М.С., см. Сиракян С.Н. №3-4, с. 378

- Гуксян П.С. Сравнительные характеристики реакций окисления пропана и циклогексана в области холодных пламен. №3-4, с. 378
- Дабаева В.В., Багдасарян М.Р., Норавян А.С., Пароникян Р.Г. Синтез новых конденсированных производных пиранопиридо[3,2:4",5"]тиено[3",2"-d]пиримидина. №3-4, с. 386
- Давтян С.П., см. Тоноян А.О. №1-2, с. 201
Хачатрян А.Р. №3-4, с. 298
- Дадаян С.А., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 117
- Дарбинян Г.Г., Закарян Ш.С., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Взаимодействие ртути(II) с аллил- и фенилтиомочевинами и ее определение в ртутьсодержащей руде. №1-2, с. 106
- Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Изучение взаимодействия хрома(VI) с тиомочевинной методами потенциометрии, спектрофотометрии, амперометрии и его определение в хромсодержащей руде. №3-4, с. 355
- Енгоян А.П., см. Амбарцумян Э.Н. №1-2, с. 176; №3-4, с. 408
- Закарян Ш.С., см. Дарбинян Г.Г. №1-2, с. 106
- Зулумян Н.С., см. Григорян Г.Г. №1-2, с. 64
- Ирадян М.А., Ирадян И.С., Пароникян Р.В. Синтез и антибактериальная активность S-замещенных 3-феноксиметил-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазолов. №3-4, с. 415
- Ирадян Н.С., см. Ирадян М.А. №3-4, с. 415
- Казарян А.Г., см. Хачатрян Э.А. №3-4, с. 291
- Калпакян А.М., см. Хачатрян А.Р. №1-2, с. 85
- Карапетян Л.Ф., см. Аветисян А.А. №1-2, с. 183
- Кетян А.Г., см. Тоноян А.О. №1-2, с. 201
- Киноян Ф.С., см. Гарибян О.А. №3-4, с. 369
- Киракосян А.Г., см. Адамян Ц.А. №1-2, с. 30
- Киракосян Н.Н., см. Тоноян А.О. №1-2, с. 201
- Князян Н.Б., см. Оганесян М.Р. №1-2, с. 100
- Конькова С.Г., см. Саргсян М.С. №3-4, с. 392
- Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Киноян Ф.С., Саргсян М.С. Синтез производных 5-N-алкиламино-4-циклогексен-1-олов посредством трехкомпонентной домино реакции с участием альдегидов, β-дикарбонильных соединений и их енаминов. №3-4, с. 401
- Кочикян В.Т., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 117; №3-4, с. 362
- Кристоф Шик, см. Тоноян А.О. №1-2, с. 201
- Макарян Г.М., см. Гарибян О.А. №3-4, с. 369
- Малеев В.И., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 117
- Малхасян Р.Т., см. Гарибян Т.А. №1-2, с. 41
Григорян Р.Р. №1-2, с. 49
- Мантасян А.А., см. Григорян Р.Р. №3-4, с. 276
- Марданян С.С., см. Агабабян А.Г. №1-2, с. 170
- Маркосян А.И., см. Григорян Н.П. №1-2, с. 160
Погосян С.А. №3-4, с. 425

- Маркосян А.И., Погосян С.А., Арсенян Ф.Г., Сукасян Р.С. Синтез и превращения 5,5-диэтил-2-хлорметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[h] хиназолина. Некоторые биологические свойства синтезированных соединений. №1-2, с. 148
- Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Акопян М.И. Синтез нанокompозитов полианилина с двуокисью титана. №3-4, с. 439
- Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А., Амбарцумян Г.Б. Синтез новых производных вицинальных аминспиртов на базе N-глицидилморфолина и N-глицидилпиперидина. №1-2, с. 156
- Минасян В.Т., см. Гарибян Т.А. №1-2, с. 41
- Мнацаканян М.Р., Папоян А.О., Самокиш В.А., Алебян Г.П. Кинетические особенности гидролиза дихолинового эфира себадиновой кислоты под действием сывороточной бутирилхолинэстеразы. №1-2, с. 188
- Мурадян Г.М., см. Оганесян А.А. №3-4, с. 435
- Надарян А.Г., см. Оганесян А.А. №3-4, с. 435
- Норавян А.С., см. Дабаева В.В. №3-4, с. 386
- Пароникян Е.Г. №1-2, с. 140
- Сираванян С.Н. №3-4, с. 378
- Оганесян А.А., Мурадян Г.М., Григорян Г.К., Надарян А.Г. Синтез монодисперсных латексов в гетерогенной системе хлоропрен–вода в отсутствие эмульгатора. №3-4, с. 435
- Оганесян М.Р. Синтез нового соединения $\text{BaBi}_{10}\text{B}_6\text{O}_{25}$ в системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. №1-2, с. 223
- Оганесян М.Р., Оганесян Р.М., Князян И.Б. Температура ликвидуса, кристаллические фазы и свойства стекол по разрезу $\text{Te}_2\text{MoO}_7 - \text{ZnMoO}_4$ системы $\text{ZnO}-\text{MoO}_3-\text{TeO}_2$. №1-2, с. 100
- Оганесян Р.М., см. Оганесян М.Р. №1-2, с. 100
- Оганнисян Г.Р., см. Григорян Г.Г. №1-2, с. 64
- Паносян Г.А., см. Агабабян А.Г. №1-2, с. 170
- Погосян С.А. №3-4, с. 425
- Сагиян А.С. №1-2, с. 117
- Папоян А.О., см. Мнацаканян М.Р. №1-2, с. 188
- Пароникян Е.Г., см. Сираванян С.Н. №3-4, с. 378
- Пароникян Е.Г., Акопян Ш.Ф., Норавян А.С. Синтез 8-аминопроизводных 2,2,5-тризамещенных пирано[4",3":4',5']пиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-d]пиримидинов. №1-2, с. 140
- Пароникян Р.В., см. Ирадян М.А. №3-4, с. 415
- Пароникян Р.Г., см. Агабабян А.Г. №1-2, с. 170
- Григорян Н.П. №1-2, с. 160
- Дабаева В.В. №3-4, с. 386
- Погосян М.Дж., см. Погосян Н.М. №3-4, с. 316
- Погосян Н.М., Погосян М.Дж. Совместное газофазное окисление метана и этилена. №3-4, с. 316
- Погосян С.А., см. Маркосян А.И. №1-2, с. 148
- Погосян С.А., Маркосян А.И., Паносян Г.А., Сукасян Р.С. Синтез и биологическая активность новых N-метил(н)индолил-3-сукцинимидов. №3-4, с. 425

- 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. Асимметрический синтез аминокислот с укороченным контролем времени при использовании комплексов Ni^{II} на основе новых фторсодержащих хиральных вспомогательных реагентов. №1-2, с. 117
- Сагиян А.С., Симонян А.М., Акопян К.В., Товмасын А.Г., Геолчанян А.В., Кочикян В.Т. Асимметрический синтез гетероциклически замещенных α -аминокислот (S)- β -[4-аллил-3-(пиридин-3 или 4-ил)-5-тиоксо-1,2,4- триазол-1-ил]- α -аланинов. №3-4, с. 362
- Самокиш В.А., см. Мнацаканян М.Р. №1-2, с. 188
- Саргсян Г.Н. Методика исследования цепных газофазных процессов в поточном реакторе полного перемешивания с регистрацией излучения реакционной смеси. №3-4, с. 283
- Саргсян М.С., см. Конькова С.Г. №3-4, с. 401
- Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадамян А.Э., Конькова С.Г. Взаимодействие аральдиминов с ацетилацетоном. Новая реакция шиффовых оснований. №3-4, с. 392
- Саргсян Т.О., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 117
- Саркисов П.Д. Д.И.Менделеев – гениальный ученый России. №3-4, с. 264
- Симонян А.Г., см. Хачикян Р.Дж. №1-2, с. 225
- Симонян А.М., см. Сагиян А.С. №3-4, с. 362
- Сиранкян С.Н., Пароникян Е.Г., Гукасян М.С., Норавян А.С. Синтез новых производных пиперазинозамещенных пирано[3,4-с]пиридинов. №3-4, с. 378
- Сукасян Р.С., см. Григорян Н.П. №1-2, с. 160
- Маркосян А.И. №1-2, с. 148
- Погосян С.А. №3-4, с. 425
- Тарзян Л.А., см. Григорян Н.П. №1-2, с. 160
- Ткаченко Л.Э., см. Балаян Г.Г. №1-2, с. 212; №3-4, с. 324
- Товмасын А.Г., см. Сагиян А.С. №3-4, с. 362
- Тоноян А.С., см. Хачатрян А.Р. №3-4, с. 298
- Тоноян А.О., Киракосян Н.Н., Кетян А.Г., Кристоф Шик, Давтян С.П. Наноккомпозиты полиметилметакрилат/ SiO_2 и их свойства. №1-2, с. 201
- Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П., Чилингарян Л.А. Синтез исходных компонентов износостойкой корундовой керамики. №1-2, с. 93
- Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. Механохимический твердофазный синтез субмикрорекристаллического модифицированного корунда. №3-4, с. 339
- Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. Разработка различных способов получения ультрадисперсной алюмомагниево-шпинели. №3-4, с. 347
- Харатьян А.С., см. Адамян Ц.А. №1-2, с. 30
- Хачатрян А.Г., см. Айрапетян С.С. №3-4, с. 330
- Вартанян С.В. №1-2, с. 111
- Дарбинян Г.Г. №1-2, с. 106; №3-4, с. 355
- Хачатрян А.Р., Калтакян А.М. Расчет термодинамических величин адсорбции легких $C_1 \div C_4$ насыщенных углеводородов на модифицированном ширакском мордените. №1-2, с. 85
- Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян С.П. Структура тепловых волн для двухстадийных последовательных и параллельных реакций в потоке. №3-4, с. 298
- Хачатрян А.Х., см. Конькова С.Г. №3-4, с. 401

Саргсян М.С. №3-4, с. 392

Хачатрян Л.А., см. Аветисян А.А. №1-2, с. 183

Хачатрян Л.А. Ультратонкие термостабильные слоистые филлосиликаты из синтетического дигидрата силиката магния. №1-2, с. 74

Хачатрян Э.А., Казарян А.Г. Влияние способа получения металлического титана на его коррозионное поведение в 40% растворе H_2SO_4 . №3-4, с. 291

Хачикян Р.Дж., Асатрян Г.В., Инджикян М.Г., Симонян А.Г. Нуклеофильное присоединение пиридина к винилпиридиниевым солям. №1-2, с. 225

Хрусталева В.Н., см. Сагиян А.С. №1-2, с. 117

Чатилян А.А., см. Адамян Ц.А. №1-2, с. 30

Чилингарян Л.А., см. Ханамирова А.А. №1-2, с. 93

Чобанян Ж.А., см. Гарибян О.А. №3-4, с. 369

Шапошникова Г.Н., см. Дарбинян Г.Г. №1-2, с. 106; №3-4, с. 355

ANNUAL INDEX OF AUTHORS

Adamyan Ts.A., Kirakosyan A.G., Kharatyan A.S., Chatilyan H.A., Kharatyan S.L. Kinetic features of niobium high temperature carbidizing under the nonisothermal conditions. №1-2, p. 30

Agababyan H.G., Gevorgyan G.A., Paronikyan R.G., Mardanyan S.S., Vermishyan I.G., Panosyan H.A. Synthesis and biological activity of N-[3- hydroxy-3-(4'-substituted phenyl)-1-propyl]amino acids. №1-2, p. 170

Arsentiev S.D. Oxidation of methane in water solutions under the effect of cavitation. №1-2, p. 18

Attaryan H.S. Thermolysis of methyl ether of 3-[2-(3-methoxysikarbonylethyl)-(2-pyrazole-3-methyl-1-ylethyl)amino]propionic acid. №3-4, p. 432

Avetissyan A.A., Khachatryan L.A., Karapetyan L.F. Study of chemical transformations of 2-cyano-3-methyl-4,4-cyclopentamethylene-2-butene-4-olides. №1-2, p. 183

Azizyan A.S. Low-temperature interaction of nitric oxide with microporous layers of meso-tetra-phenylporphyrinato iron (II). №1-2, p. 11

Balayan G.G., Tkachenko L.E., Grigoryan S.G. Study of some regularities of protein sorption on polymercontaining silica gels. №3-4, p. 324

Balayan H.G., Grigoryan S.G., Balekayev A.G., Tkachenko L.E. Silica gel modification by porphyrin- and metalloporphyrin-containing polymers. №1-2, p. 212

Dabaeva V.V., Bagdasaryan M.R., Noravyan A.S., Paronikyan R.G. Synthesis of new derivatives of pyranopyrido[3,2:4",5"]thieno[3",2"-d]pyrimidines. №3-4, p. 386

Darbinyan H.H., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G. The study of the interaction of chromium(vi) with thiourea by means of potentiometry, spectrophotometry, amperometry

- methods and its determination in the chromium-containing ore. №3-4, p. 355
- Darbinyan H.H., Zaqaryan Sh.S., Shaposhnikova G.N., Khachatryan H.G.* The interaction of mercury(II) with allyl- and phenylthiourea and its determination in mercury-containing ore. №1-2, p. 106
- Gharibyan H.A., Makaryan G.M., Kinoyan F.S., Chobanyan Zh.A.* Hydroalumination-bromination of acetylenic α -alcohols. №3-4, p. 369
- Gharibyan T.A., Minasyan V.T., Vartikyan L.A., Malkhasyan R.T., Grigoryan S.L.* Application of nanosize amorphous powders of Mo in the process of cyclohexane dehydrogenation. №1-2, p. 41
- Grigorjev A.N.* Eurasian patent. №3-4, p. 442
- Grigoryan G.G., Hovhannisyan G.R., Zulumyan N.H.* Synthesis and IR spectroscopic study of Pt/SiO₂ system in the process of hydrogenolysis of *n*-heptane. №1-2, p. 64
- Grigoryan G.L., Beglaryan H.A.* Low-temperature chemical transportation of zinc compounds by means of water vapors. №1-2, p. 57
- Grigoryan N.P., Tarzyan L.A., Markosyan A.I., Paronikyan R.G., Sukasyan R.S.* 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. №1-2, p. 160
- Grigoryan R.R., Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* Ethylene epoxidation promoted by methane gas-phase thermic oxidation. The influence of temperature. №3-4, p. 276
- Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Gharibyan T.A., Grigoryan S.L., Malkhasyan R.T.* The influence of the amorfism and size of the catalysts particles on the transformation of methanol. №1-2, p. 49
- Grigoryan Y.G.* Desulphurization of copper and molybdenum sulfides (Cu₂S and MoS₂) in the presence of inorganic oxidizer. №1-2, p. 23
- Gukasyan P.S.* The comparative peculiarities of propane and cyclohexane cool flame oxidation. №3-4, p. 309
- Hakobyan G.V.* The new chelate complex on the basis of Ni (II) . №1-2, p. 228
- Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Yengoyan A.P.* Interaction of cyanamino-[1,3,5]-triazines with esters and amides of α -halogenocarboxylic acids and some transformations of reaction products. №1-2, p. 176
- Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Yengoyan A.P.* Synthesis and transformations of azinyloxybenzaldehydes. №3-4, p. 408
- Hayotsyan S.S.* Interaction of N-(4-hydroxybutyl)araldimines with acetylacetone and ethyl acetoacetate. №1-2, p. 134
- Hayrapetyan S.S., Avetisyan G.A., Khachatryan H.G.* Microspheric sorbents and carriers with magnetic properties. №3-4, p. 330
- Hovhannisyan A.A., Muradyan G.M., Grigoryan G.K., Nadaryan A.G.* About the opportunity of synthesis of monodisperse latex in heterogeneous system chloropren water in absence of the soap. №3-4, p. 435
- Hovhannisyan M.R.* Synthesis of new BaBi₁₀B₆O₂₅ compound in the BaO-Bi₂O₃-B₂O₃ system. №1-2, p. 223

- Hovhannisyan M.R., Hovhannisyan R.M., Knyazyan N.B.* 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. №1-2, p. 100
- Iradyan M.A., Iradyan N.S., Paronikyan R.V.* Synthesis and antibacterial activity of S-substituted 3-phenoxyethyl-4-phenyl-5-thio-1,2,4-triazoles. №3-4, p. 415
- Khachatryan E.A., Ghazaryan A.H.* The influence of the method for obtaining metallic titanium on its corrosion behavior in 40% H_2SO_4 solution. №3-4, p. 291
- Khachatryan H.R., Kalpakyan A.M.* Gas-chromatography determination of thermodynamic characteristics of saturated hydrocarbons on Shirak mordenite of Armenia. №1-2, p. 85
- Khachatryan H.R., Tonoyan A.O., Davtyan S.P.* The structure of thermal waves of consecutive and concurrent reactions in the flow. №3-4, p. 298
- Khachatryan L.A.* Ultrafine thermostable layered fillosilicates from the synthetic dihydrate of magnesium silicate. №1-2, p. 74
- Khachikyan R.J., Asatryan G.V., Injikian M.H., Simonyan H.H.* Nucleophilic joining of pyridine to vinylpyridinium salts. №1-2, p. 225
- Khanamirova A.A., Hadimosyan H.R., Apresyan L.P.* Development of different methods for ultradisperse magnesium-aluminate spinel obtaining. №3-4, p. 347
- Khanamirova A.A., Hadimosyan H.R., Apresyan L.P.* Mechanochemical solid phase synthesis of submicrocrystalline modified corundum. №3-4, p. 339
- Khanamirova A.A., Hadimosyan H.R., Apresyan L.P., Chilingaryan L.A.* Synthesis of initial components for wearproof corundum ceramics. №1-2, p. 93
- Konkova S.G., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Kinoyan F.S., Sargsyan M.S.* The synthesis of 5-n-alkylamino-4-cyclohexene-1-ole derivatives by three-component domino reaction of aldehydes, β -dicarbonyl compounds and their enamines. №3-4, p. 401
- Markosyan A.I., Poghosyan S.H., Arsenyan F.H., Sukasyan R.S.* 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. №1-2, p. 148
- Matnishyan H.A., Hakhnazaryan T.L., Hakopyan M.I.* Synthesis nanocomposites of polyaniline with dioxide of the titan. №3-4, p. 439
- Mesropyan E.G., Galstyan A.S., Avetissyan A.A., Hambardzumyan G.B.* Synthesis of new derivatives of vicinal aminoalcohols on the basis of N-glycidylmorpholine and N-glycidylpiperidine. №1-2, p. 156
- Mnatsakanyan M.R., Papoyan A.H., Samokish V.A., Halebyan G.P.* Features of enzymatic hydrolysis of sebacic acid dicholine ester by serum butyrylcholinesterase. №1-2, p. 188
- Paronikyan E.G., Hakobyan Sh.F., Noravyan A.S.* 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. №1-2, p. 140
- Poghosyan N.M., Poghosyan M.Dj.* Combined gas-phase oxidation of methane and ethylene. №3-4, p. 316
- Poghosyan S.H., Markosyan A.I., Panosyan H.A., Sukasyan R.S.* Synthesis and biological activity of new n-methyl(h)indolyl-3-succinimides. №3-4, p. 425

- 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.* Asymmetric synthesis of amino acids with shortened time monitoring in utilization of Ni^{II} complexes based on new F-containing chiral auxiliaries. №1-2, p. 117
- Saghiyan A.S., Simonyan H.M., Hakobyan K.V., Tovmasyan A.G., Geolchanyan A.V., Ghochikyan V.T.* Asymmetric synthesis of heterocyclic substituted (s)- β-[4-allyl-3-(pyridin-3 or 4-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-α-alanines. №3-4, p. 362
- Sargsyan G.N.* A method for investigation of gas-phase chain reactions in the continuous-flow well stirred reactor by registration of light radiation of the reaction mixture. №3-4, p. 283
- Sargsyan M.S., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Konkova S.G.* Interaction of araldimines with acetylacetone: the new reaction of schiff bases. №3-4, p. 392
- Sirakanyan S.N., Paronikyan E.G., Ghukasyan M.S., Noravyan A.S.* Synthesis of new derivatives of piperazinsubstituted pyrano[3,4-c]pyridines. №3-4, p. 378
- Tonoyan A.O., Kirakosyan N.N., Ketyan A.G., Kristoph Shickh, Davtyan S.P.* Polymethylmethacrylate/SiO₂ nano-composites – synthesis and properties. №1-2, p. 201
- Vardanyan S.V., Beybutyan H.M., Khachatryan H.G.* Spectrophotometric investigation of the interaction of copper(II) with mono-, di- and triethanolamines. №1-2, p. 111

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 120×55 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^b

^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

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

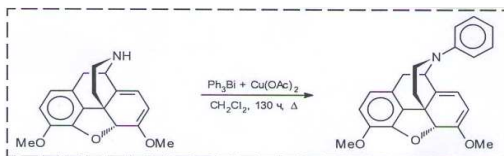
Разработан новый эффективный метод асимметрического синтеза β -гетероциклически замещенных L- α -аминокислот посредством присоединения 3-амино-1,2,4-тиадиазола и 5-меркапто-1,2,4-триазолов, содержащих различные заместители в положениях 3 и 4, к C=C связи Ni(II) комплекса с основанием Шиффа дегидроаланина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

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,
2, с.595



т. 61, №.

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 файлам** 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, 210×297 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. Полутонные 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 общеупотребительных 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, *n*-ксилол, (*S*)-*N*-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), λ_{max} , нм (ϵ (или $\lg \epsilon$)): 239 (6900), 305 (1200). **ИК-спектр** (CCl₄), ν , см⁻¹: 3310 ($\equiv$ C—H); 1722 (C=O). При описании **спектров ЯМР** приводятся химические сдвиги, мультиплетность, интегральная интенсивность, отнесение, КССВ, например: спектр ЯМР ¹H (ацетон-*d*₆, 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 растворе, химические сдвиги измерены в δ -шкале и даны в миллионных долях, а КССВ — в Гер-

цах, 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: δ_{H} 3.78 и δ_{C} 51.2 м.д.

Параметры спектров ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{31}P 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 (Иотн, %): 386 [M]⁺ (36), 368 [M – H₂O]⁺ (100), 353 [M – H₂O – Me]⁺ (23) и т.д. Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z (Иотн, %): 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*: C, H и далее согласно латинскому алфавиту. Формулы молекулярных соединений и ониевых солей записывают с использованием точки (например, C₆H₁₂N₂·2HCl).

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 Торр), d_4^{20} 0.9980, n_D^{20} 1.4935. Найдено, %: C 39.74; H 4.07; Cl 43.68; N 5.71. C₈H₁₀Cl₃NO. Вычислено, %: C 39.62; H 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 расфигуровки 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 P3/PC» (графитовый монохроматор, $\lambda(\text{Mo}+\text{K}\alpha)=0.71073 \text{ \AA}$, температура 153 K, $\theta/2\theta$ +сканирование). Кристаллографические данные и основные параметры уточнения для соединения **1** приведены в табл. 1. Учет поглощения проведен по экспериментальным кривым азимутального сканирования  Структура расфигурована 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, **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), ББА — 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 гомоядерные 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; Ас₂O — уксусный ангидрид; АсOEt — этилацетат; Ад — адамантил; AIBN — азобис (изобутиронитрил); Alk — алкил; Алл — аллил; Аг — 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*-бутил; 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-дизабицикло [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; DIBAL — диизобутилалюминийгидрид; dien — диэтилентриамин; DMAP — 4-диметиламинопиридин; DME — 1,2-диметоксиэтан (моноглим); DMF — диметилформамид; DMSO — диметилсульфоксид; en — этилендиамин (только как лиганд); Et — этил; EtOH — этиловый спирт; Et₂O — диэтиловый эфир; Ger — геранил; Far — фарнезил; Fc — ферроценил; Насас — ацетил-ацетон; Hal — галоген; H₄edta — этилендиаминтетрауксусная кислота; HMPA — гексаметилфосфотриамид (гексаметалпол); Het — гетарил; hmta — гексаметилентетрамин; LDA — лития диизопропиламид; MCPBA — *м*-хлорпербензойная кислота; Me — метил; MEM — 2-метоксиэтоксиметил (в производных типа AlkOMEM); MeCN — ацетонитрил; Me₂CO — ацетон; MeOH — метиловый спирт; Mes — мезитил (2,4,6-триметилфенил); MOM — метоксиметил; MPPA — монопарафталевая кислота; Ms — метансульфонил (мезил); МТРА — α-метокси-α-трифторметилфенилуксусная кислота; NAD — никотинадениндинуклеотид; NADH — восстановленная форма NAD; NBS — *N*-бромсукцинимид; NCS — *N*-хлорсукцинимид; NIS — *N*-иодсукцинимид; PCC — хлорхромат пиридиния; PDC — дихромат пиридиния; Ph — фенил; *pn* — пропилендиамин; PPTS — пиридиния *пара*-толуолсульфонат; Pr — *n*-пропил; Pri — изопропил; PriOH — изопропиловый спирт; Py — пиридин; *py* — пиридил; Puz — пиразолил; 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, Сер. 2. Химия [Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim. (Engl. Transl.)]
Высокомолекулярные соединения, ВМС; с 1967 г. — **Сер. 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.)] и **ДНАН Армении**
Журнал аналит. химии, ЖАХ [J. Anal. Chem. USSR; с 1992. — J. Anal. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал Всесоюзного хим. 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 физ. химии, ЖФХ [Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал экспериментальной, теоретической физики, ЖЭФ [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 физики, теоретический [JETP Lett. (Engl. Transl.)]
Радиохимия [Sov. Radiochem. (Engl. Transl.)]
Теоретическая экспериментальная химия [Theor. Exp. Chem. (Engl. Transl.)]
Теоретические основы химической технологии [Theor. Foundations Chem. Technol. (Engl. Transl.)]
Украинский журнал химии [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, Химико-фармацевтический [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, Химический журнал Армении
Химия, технология топлива, 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 гг.)
Acta Crystallographica, Section A (с 1968 г.)
Acta Crystallographica, Section B (с 1968 г.)
Acta Crystallographica, Section C (с 1968 г.)
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 гг.)
Antibiotics and Chemotherapy (Basel)
Antibiotics and Chemotherapy (Washington, DC)
Antimicrobial Agents Annual (1960 г.)
Antimicrobial Agents and Chemotherapy (c 1961 г.)
Applied Spectroscopy
Archives of Biochemistry (1942—1951 гг.)
Archives of Biochemistry and Biophysics
Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (no 1971 г.)
Archiv der Pharmazie (Weinheim, Germany) (c 1972 г.)
Arkiv för Kemi (no 1970 г.)
Arzneimittel-Forschung
Australian Journal of Biological Sciences
Australian Journal of Chemistry
Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie (c 1963 г.)
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (no 1946 г.)
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 г.)
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 (no 1965 r.)
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
Croatia 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 Quimica
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 (no 1984 г.)
Industrial and Engineering Chemistry
Indian Journal of Biochemistry (no 1970 г.)
Indian Journal of Biochemistry and Biophysics (c 1971 г.)
Indian Journal of Chemistry (no 1975)
Indian Journal of Chemistry, Section A (c 1976 г.)
Indian Journal of Chemistry, Section B (c 1976 г.)
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 гг.)
J. of the Chemical Society [Section] B (1966—1971 гг.)

J. of the Chemical Society [Section] **C** (1966—1971 гг.)
J. of the Chemical Society [Section] **D** (1970—1971 гг.)
J. of the Chemical Society, Chemical Communications
 (c 1972г.)
J. of the Chemical Society, Dalton Transactions (c 1972 г.)
J. of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 (c 1972)
J. of the Chemical Society, Faraday Transactions 2 (c 1972 г.)
J. of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (c 1972 г.)
J. of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (c 1972 г.)
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 г.)
J. of Macromolecular Science [Part A] **Chemistry** (c 1967 г.)
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 г.)
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. rnal of Steroid Biochemistry
Justus Liebigs Annalen der Chemie (по 1978 г.)
Kagaku Kogaku (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 Kemikusok 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 (no 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 (no 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 (no 1975 r.)
Phosphorus, Sulfur, and Related Elements (1976—1988 r.)

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
Quimia (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 Quimica
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 r.)
Tetrahedron Letters (1980 r.)
Topics in Current Chemistry (1974 r.)
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(ов) 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 О 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 А4, 210×297 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

Սարգիսով Պ.Դ. Դ.Ի.Մենդելևեր՝ հանճարեղ ռուս գիտնական..... 264

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

- Գրիգորյան Ռ.Ռ., Արսենտև Ս.Դ., Մանթաշյան Ա.Հ. Էթիլենի էպօքսիդացումը հարուցված մեթանի ջերմային զագաֆազ օքսիդացման ռեակցիայով: Ջերմաստիճանի ազդեցությունը 276
- Սարգսյան Գ.Ն. Շղթայական զագաֆազ ռեակցիաների հետազոտման եղանակ՝ լրիվ խառնման հոսքային ռեակտորում ռեակցիոն միջավայրի ճառագայթման գրանցմամբ..... 283
- Խաչատրյան Է.Ա., Ղազարյան Ա.Հ. Մետաղական տիտանի ստացման եղանակի ազդեցությունը 40%-ոց H₂SO₄-ի լուծույթում նրա կոռոզիոն վարքագծի վրա 291
- Խաչատրյան Հ.Ռ., Տոնոյան Ա.Հ., Դավթյան Ս.Պ. Հոսքում բնթացող երկփուլ հաջորդական և զուգահեռ ռեակցիաների ջերմային ալիքների կառուցվածքը 298
- Ղուկասյան Պ.Ս. Պրոպանի և ցիկլոհեքսանի սառը բոցային օքսիդացման համեմատական բնութագրերը 309
- Պողոսյան Ն.Մ., Պողոսյան Մ.Ջ. Մեթանի և էթիլենի համատեղ զագաֆազ օքսիդացումը 316
- Բալայան Հ.Գ., Տկաչենկո Լ.Է., Գրիգորյան Ս.Գ. Սպիտակուցների սորբցիայի որոշ օրինաչափությունների ուսումնասիրությունը պոլիմեր պարունակող սիլիկահողերի վրա 324

Անօրգանական և անալիտիկ քիմիա

- Հայրապետյան Ս.Ս., Ավետիսյան Գ.Ա., Խաչատրյան Հ.Գ. Մագնիսական հատկություններով միկրոզնային սորբենտներ և կրիչներ 330
- Խանամիրովա Ա.Ա., Հադիմոսյան Հ.Ռ., Ապրեսյան Լ.Պ. Ենթամանրաբյուրեղային բարեփախված կորունդի մեխանաքիմիական կարծրափուլային սինթեզ 339
- Խանամիրովա Ա.Ա., Հադիմոսյան Հ.Ռ., Ապրեսյան Լ.Պ. Գերդիսպերս ալյումա-մագնեզիումի շալինելի ստացման տարբեր եղանակների մշակում 347
- Դարբինյան Հ.Հ., Շապոշնիկովա Գ.Ն., Խաչատրյան Հ.Գ. Թիոմիզանյութի հետ քրոմ(VI)-ի փոխազդեցության ուսումնասիրումը պոտենցիալաչափական, սպեկտրալուսաչափական, ամպերաչափական եղանակներով և նրա որոշումը քրոմ պարունակող հանքում 355

Օրգանական քիմիա

- Սադիյան Ա.Ս., Սիմոնյան Հ.Մ., Հակոբյան Կ.Վ., Թովմասյան Ա.Գ., Գեոլչանյան Ա.Վ., Ղոչիկյան Վ.Տ. Հետերոցիկլիկ տեղակալված (S)- β -[4-ալիլ-3-(պիրիդին-3 կամ 4-իլ)-5-թիօքսո-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ]-a-ալանինների ասիմետրիկ սինթեզը 362
- Ղարիբյան Հ.Ա., Մակարյան Գ.Մ., Քինոյան Ֆ.Ս., Չոբանյան Ժ.Ա. Ացետիլենային α -սպիրտների հիդրոալյումինացում-բրոմացումը 369
- Սիրականյան Ս.Ն., Պարոնիկյան Ե.Գ., Ղուկասյան Մ.Ս., Նորավյան Ա.Ս. Պիպերազինտեղակալված պիրանո[3,4-c]պիրիդինների նոր ածանցյալների սինթեզը 378

Դաբանա Վ.Վ., Բաղդասարյան Մ.Ռ., Նորավյան Ա.Ս., Պարոնիկյան Ռ.Գ. Պիրանոպիրիդո[3,2:4",5"]թիենո[3",2"-d]պիրիմիդինների նոր ածանցյալ- ների սինթեզը	386
Սարգսյան Ս.Ս., Հայոցյան Ս.Ս., Խաչատրյան Ա.Խ., Բաղասյան Ա.Է., Կոնկովա Ս.Գ. Արալդիմինների փոխազդեցությունը ացետիլացետոնի հետ: Շիֆֆի հիմքերի նոր ռեակցիա	392
Կոնկովա Ս.Գ., Հայոցյան Ս.Ս., Խաչատրյան Ա.Խ., Բաղասյան Ա.Է., Քինոյան Ֆ.Ս., Սարգսյան Ս.Ս. 5-N-ալկիլամինո-4-ցիկլոհեքսեն-1-օլերի սինթեզ ալդեհիդների, β-դիկարբոնիլային միացությունների եվ վերջիններիս ենամինների եռկոմպոնենտ դոմինո ռեակցիայով	401
Համբարձումյան Է.Ն., Որսկանյան Ա.Ս., Ենգոյան Ա.Փ. Ազինիլօքսիբենզալդեհիդների սինթեզը եվ փոխարկումները	408
Իրադյան Ս.Ա., Իրադյան Ն.Ս., Պարոնիկյան Ռ.Վ. S-տեղակալված 3-ֆենօքսիմեթիլ- 4-ֆենիլ-5-թիո-1,2,4-տրիազոլների սինթեզը և հակաբակտերիալ ակտիվության ուսումնասիրությունը	415
Պողոսյան Ս.Հ., Մարկոսյան Ա.Ի., Փանոսյան Հ.Ա., Սուքասյան Ռ.Ս. Նոր N- մեթիլ(Н)ինդոլիլ-3-սուկցինիմիդների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվու- թյունը	425

Կարճ հաղորդագրություններ

Աթթարյան Հ.Ս. 3[(2-Մեթօքսիկարբոնիլէթիլ)-(2-պիրազոլ-3-մեթիլ-1-իլէթիլ) ամինո]պրոպիոնաթթվի մեթիլ էսթերի թերմիկ քայքայումը	432
---	-----

Նամակներ խմբագրությանը

Հովհաննիսյան Ա.Ա., Մուրադյան Գ.Մ., Գրիգորյան Գ.Կ., Նադարյան Ա.Գ. Քլորոպրեն-ջուր հետերոգեն համակարգում մոնոդիսպերս լատեքսների սինթեզը էմուլզատորի բացակայության պայմաններում	435
Մատնիշյան Հ.Ա., Հախնազարյան Տ.Լ., Հակոբյան Մ.Ի. Պոլիանիլինի նանոկոմպո- զիտների սինթեզը տիտանի երկօքսիդի հետ	439

Գրիգորյեվ Ա.Ն. Եվրասիական պատենտ	442
---	-----

Հոբելյաններ

Բեյլերյան Ն.Ս.	449
-----------------------------	-----

Բնֆորմացիա	452
-------------------------	-----

Մահախոսական

Ավետիսյան Ա.Ա.	455
-----------------------------	-----

Հեղինակների ցանկ	457
-------------------------------	-----

Կանոններ հեղինակների համար	466
---	-----

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Саркисов П.Д., Д.И.Менделеев – гениальный ученый России.</i>	264
---	-----

Общая и физическая химия

<i>Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Мантаян А.А.</i> Эпоксидирование этилена, инициированное реакцией термического газофазного окисления метана. Влияние температуры	276
<i>Саргсян Г.Н.</i> Методика исследования цепных газофазных процессов в поточном реакторе полного перемешивания с регистрацией излучения реакционной смеси	283
<i>Хачатрян Э.А., Казарян А.Г.</i> Влияние способа получения металлического титана на его коррозионное поведение в 40% растворе H_2SO_4	291
<i>Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян С.П.</i> Структура тепловых волн для двухстадийных последовательных и параллельных реакций в потоке	298
<i>Гукасян П.С.</i> Сравнительные характеристики реакций окисления пропана и циклогексана в области холодных пламён	309
<i>Погосян Н.М., Погосян М.Дж.</i> Совместное газофазное окисление метана и этилена	316
<i>Балаян Г.Г., Ткаченко Л.Э., Григорян С.Г.</i> Исследование некоторых закономерностей сорбции белков на полимерсодержащих силикагелях	324

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Айрапетян С.С., Аветисян Г.А., Хачатрян А.Г.</i> Микросферические сорбенты и носители с магнитными свойствами	330
<i>Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.</i> Механохимический твердофазный синтез субмикрористаллического модифицированного корунда.....	339
<i>Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П.</i> Разработка различных способов получения ультрадисперсной алюмомагнетитовой шпинели	347
<i>Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.</i> Изучение взаимодействия хрома(VI) с тиомочевинной методами потенциометрии, спектрофотометрии, амперометрии и его определение в хромсодержащей руде.....	355

Органическая химия

<i>Сагиян А.С., Симонян А.М., Акопян К.В., Товмасын А.Г., Геолчанян А.В., Кочикян В.Т.</i> Асимметрический синтез гетероциклически замещенных α -аминокислот (S)- β -[4-аллил-3-(пиридин-3 или 4-ил)-5-тиоксо-1,2,4- триазол-1-ил]- α -аланинов	362
<i>Гарибян О.А., Макарян Г.М., Киноян Ф.С., Чобанян Ж.А.</i> Гидроалюминирование-бромирование ацетиленовых α -спиртов	369
<i>Сиракян С.Н., Пароникян Е.Г., Гукасян М.С., Норавян А.С.</i> Синтез новых производных пиперазинозамещенных пирано[3,4-с]пиридинов	378
<i>Дабаева В.В., Багдасарян М.Р., Норавян А.С., Пароникян Р.Г.</i> Синтез новых конденсированных производных пиранопиридо[3,2:4'',5'']тиено[3'',2''-d]пиримидина	386

<i>Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г.</i> Взаимодействие аральдиминов с ацетилацетоном. Новая реакция шиффовых оснований.....	392
<i>Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Киноян Ф.С., Саргсян М.С.</i> Синтез производных 5-N-алкиламино-4-циклогексен-1-олов посредством трехкомпонентной домино реакции с участием альдегидов, β-дикарбонильных соединений и их енаминов	401
<i>Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П.</i> Синтез и превращения азинилоксибен- зальдегидов	408
<i>Ирадян М.А., Ирадян И.С., Пароникян Р.В.</i> Синтез и изучение антибактериальной ак- тивности 5-замещенных 3-феноксиметил-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазолов	415
<i>Погосян С.А., Маркосян А.И., Паносян Г.А., Сукасян Р.С.</i> Синтез и биологическая ак- тивность новых N-метил(н)индолил-3-сукцинимидов	425
Краткие сообщения	
<i>Аттарян О.С.</i> Термическое расщепление метилового эфира 3[(2-метоксикарбонилэ- тил)-(2-пиразол-3-метил-1-илэтил)-амино]пропионовой кислоты.....	432
Письма в редакцию	
<i>Оганесян А.А., Мурадян Г.М., Григорян Г.К., Надарян А.Г.</i> Синтез монодисперсных ла- тексов в гетерогенной системе хлоропрен–вода в отсутствие эмульгатора	435
<i>Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Акоюн М.И.</i> Синтез нанокомпозитов полианилина с двуокисью титана.....	439
<i>Григорьев А.Н.</i> Евразийский патент	442
Юбилей	
<i>Бейлерян Н.М.</i>	449
<i>Информация</i>	452
Некролог	
<i>Аветисян А.А.</i>	455
Годичный указатель авторов	457
Правила для авторов	466

CONTENTS

<i>Sargisov P.D.</i> , <i>D.I. Mendeleev</i> – genius scientist of Russia	264
---	-----

General and Physical Chemistry

<i>Grigoryan R.R.</i> , <i>Arsentiev S.D.</i> , <i>Mantashyan A.A.</i> Ethylene epoxidation promoted by methane gas-phase thermic oxidation. The influence of temperature	276
<i>Sargsyan G.N.</i> A method for investigation of gas-phase chain reactions in the continuous-flow well stirred reactor by registration of light radiation of the reaction mixture	283
<i>Khachatryan E.A.</i> , <i>Ghazaryan A.H.</i> The influence of the method for obtaining metallic titanium on its corrosion behavior in 40% H ₂ SO ₄ solution	291
<i>Khachatryan H.R.</i> , <i>Tonoyan A.O.</i> , <i>Davtyan S.P.</i> The structure of thermal waves of consecutive and concurrent reactions in the flow	298
<i>Gukasyan P.S.</i> The comparative peculiarities of propane and cyclohexane cool flame oxidation	309
<i>Poghosyan N.M.</i> , <i>Poghosyan M.Dj.</i> Combined gas-phase oxidation of methane and ethylene	316
<i>Balayan G.G.</i> , <i>Tkachenko L.E.</i> , <i>Grigoryan S.G.</i> Study of some regularities of protein sorption on polymercontaining silica gels	324

Anorganic and Analytic Chemistry

<i>Hayrapetyan S.S.</i> , <i>Avetisyan G.A.</i> , <i>Khachatryan H.G.</i> Microspheric sorbents and carriers with magnetic properties	330
<i>Khanamirova A.A.</i> , <i>Hadimosyan H.R.</i> , <i>Apresyan L.P.</i> Mechanochemical solid phase synthesis of submicrocrystalline modified corundum	339
<i>Khanamirova A.A.</i> , <i>Hadimosyan H.R.</i> , <i>Apresyan L.P.</i> Development of different methods for ultradisperse magnesium-aluminate spinel obtaining	347
<i>Darbinyan H.H.</i> , <i>Shaposhnikova G.N.</i> , <i>Khachatryan H.G.</i> The study of the interaction of chromium(VI) with thiourea by means of potentiometry, spectrophotometry, amperometry methods and its determination in the chromium-containing ore	355

Organic Chemistry

<i>Saghiyan A.S.</i> , <i>Simonyan H.M.</i> , <i>Hakobyan K.V.</i> , <i>Tovmasyan A.G.</i> , <i>Geolchanyan A.V.</i> , <i>Ghochikyan V.T.</i> Asymmetric synthesis of heterocyclic substituted (S)- β-[4-allyl-3-(pyridin-3 or 4-yl)-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-α-alanines	362
<i>Gharibyan H.A.</i> , <i>Makaryan G.M.</i> , <i>Kinoyan F.S.</i> , <i>Chobanyan Zh.A.</i> Hydroalumination-bromination of acetylenic α-alcohols	369
<i>Sirakanyan S.N.</i> , <i>Paronikyan E.G.</i> , <i>Ghukasyan M.S.</i> , <i>Noravyan A.S.</i> Synthesis of new derivatives of piperazine substituted pyrano[3,4-c]pyridines	378
<i>Dabaeva V.V.</i> , <i>Bagdasaryan M.R.</i> , <i>Noravyan A.S.</i> , <i>Paronikyan R.G.</i> Synthesis of new derivatives of pyranopyrido[3,2:4",5"]thieno[3",2"-d]pyrimidines	386
<i>Sargsyan M.S.</i> , <i>Hayotsyan S.S.</i> , <i>Khachatryan A.Kh.</i> , <i>Badasyan A.E.</i> , <i>Konkova S.G.</i> Interaction of araldimines with acetylacetone. The new reaction of schiff bases	392

<i>Konkova S.G., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Kinoyan F.S., Sargsyan M.S.</i> The synthesis of 5-N-alkylamino-4-cyclohexene-1-ole derivatives by three-component domino reaction of aldehydes, β -dicarbonyl compounds and their enamines.....	401
<i>Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Yengoyan A.P.</i> Synthesis and transformations of azinyloxybenzaldehydes	408
<i>Iradyan M.A., Iradyan N.S., Paronikyan R.V.</i> Synthesis and study of antibacterial activity of S-substituted 3-phenoxyethyl-4-phenyl-5-thio-1,2,4-triazoles.....	415
<i>Poghosyan S.H., Markosyan A.I., Panosyan H.A., Sukasyan R.S.</i> Synthesis and biological activity of new N-methyl(H)indolyl-3-succinimides	425
Short Reports	
<i>Attaryan H.S.</i> Thermolysis of methyl ether of 3-[2-(3-methoxycarbonyl-ethyl)-(2-pyrazole-3-methyl-1-ylethyl)amino]propionic acid.....	432
Letters to Editors	
<i>Hovhannisyan A.A., Muradyan G.M., Grigoryan G.K., Nadaryan A.G.</i> About the opportunity of synthesis of monodisperse latex in heterogeneous system chloropren water in absence of the soap.....	435
<i>Matnishyan H.A., Hakhnazaryan T.L., Hakopyan M.I.</i> Synthesis nanocomposites of polyaniline with dioxide of the titan.....	439
<i>Grigorjev A.N.</i> Eurasian patent.....	442
Anniversaries	
<i>Bejleryan N.M.</i>	449
Information	452
Necrology	
<i>Avetissyan A.A.</i>	455
Annual Index of Authors	457
Rules for Authors	466