



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

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

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔԻԱ

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

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Алебян Г.П., Арсентьев С.Д. (ответственный редактор), Бабаян С.Г. (ответственный редактор), Бельский 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
Injikyany 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).*

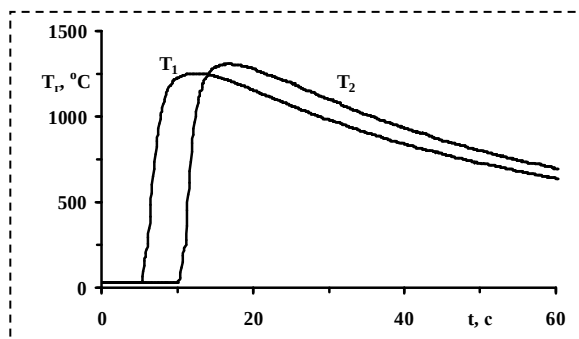
<http://chemjournal.sci.am>

ГРАФИЧЕСКИЕ РЕФЕРАТЫ

Влияние разбавления исходной шихты на тепловой режим восстановления MoO_3 смесью $\text{Mg}+\text{C}$

С. В. Айдинян

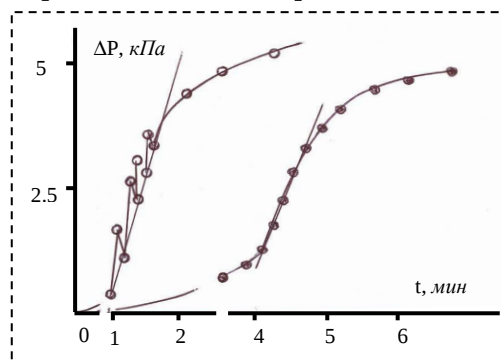
Хим. ж. Армении,
2011, т. 64, №4, с. 465



Влияние природы обработки поверхности реактора на выраженность и область явления отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции окисления пропана

П. С. Гукасян

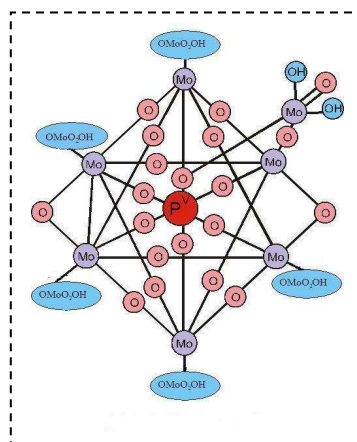
Хим. ж. Армении,
2011, т. 64, №4, с. 477



Проявление более трех основности 12-молибдофосфорной гетерополиокислоты в ее реакции с основным красителем фуксином

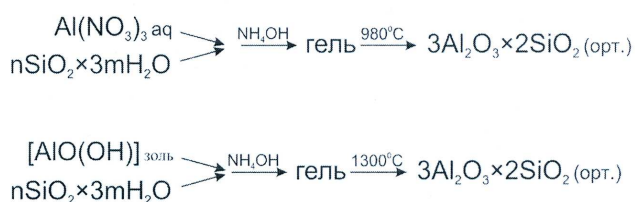
Ф. В. Мирзоян
А. А. Карапетян
Н. А. Оганян
Л. С. Багдасарян

Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 484



Синтез муллита из ксерогелей, полученных золь-гель методом

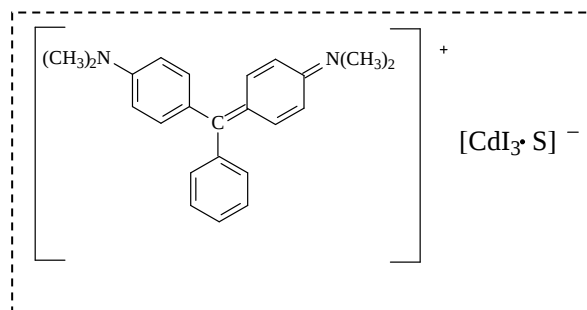
А. К. Костанян
А. Г. Манукян
А. С. Бабанова
В. П. Тороян



Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 494

Сравнительная характеристика трифенилметановых красителей как реагентов для экстракционно-абсорбиметрического определения кадмия

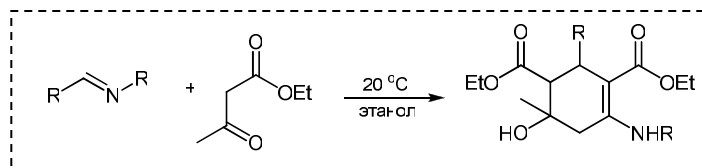
Ж. М. Арстамян
С. В. Мкртчян



Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 502

О взаимодействии N-алкилиминов с ацетоуксусным эфиром

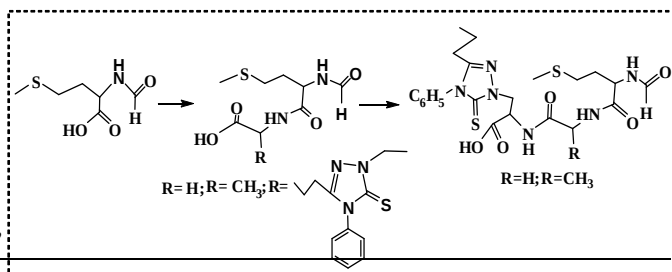
М. С. Саргсян
С. С. Айоцян
А. Х. Хачатрян
А. Е. Бадасян
С. Г. Конькова



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

Синтез N-формилди- и трипептидов с использованием (S)-β-[4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-α-аланина и изучение их влияния на активность сериновых протеаз

Т. О. Саргсян



Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 518

Асимметрический синтез энантимерно обогащенных (S)-β-(N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)- и (S)-β-(N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинил)-α-аланинов

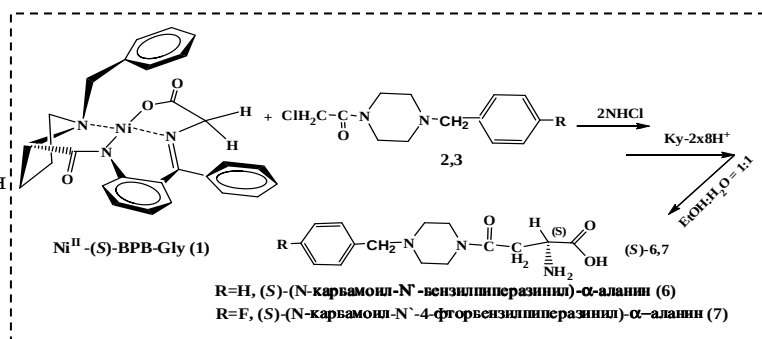
С. А. Дадаян

А. С. Дадаян

С. Г. Казарян

А. С. Погосян

А. С. Сагиян



Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 524

Синтез и биологическая активность новых N-замещенных 1-фенил-1-циклопентилметиламинов

А. А. Агекян

Г. Г. Мкрян

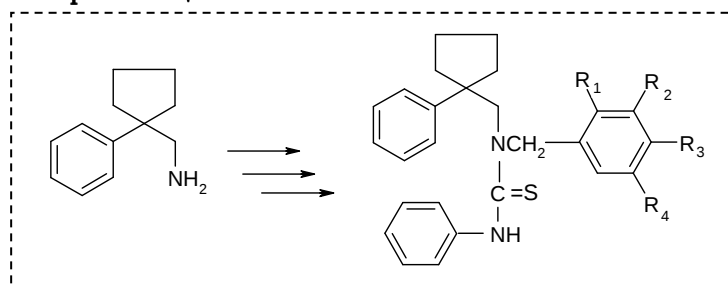
А. С. Цатинян

О. С. Норавян

Т. Г. Гукасян

Э. А. Ширинян

Э. А. Маркарян



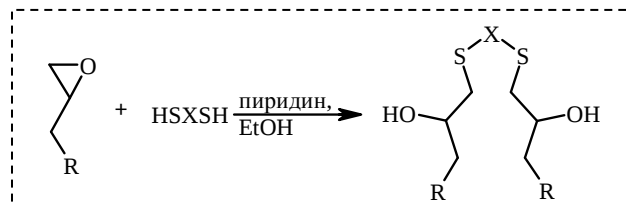
Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 531

Синтез новых производных серосодержащих пропан-2-олов

Э. Г. Месропян

А. С. Галстян

Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 538

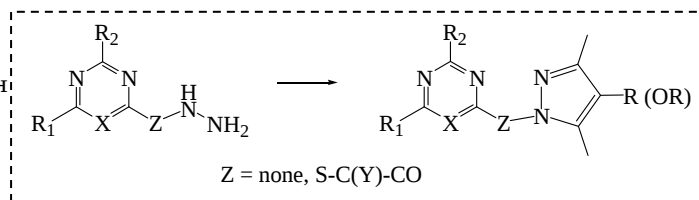


Синтез и превращения хлорпирозолилазинов

Э. Н. Амбарцумян

А. С. Ворсканян

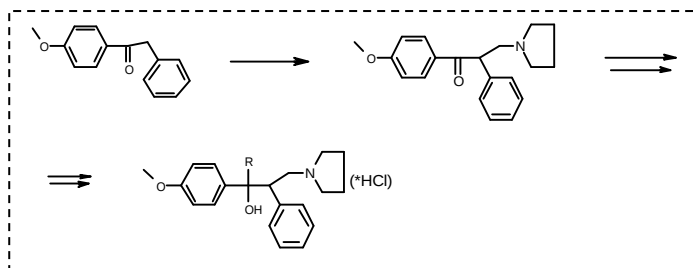
А. П. Енговян



Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 544

Синтез гидрохлоридов 1-(4-метоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-олов

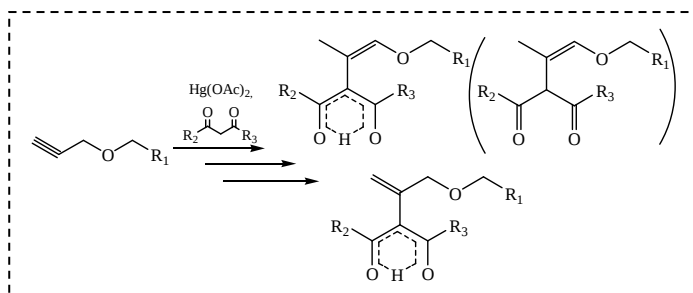
А. У. Исаханян
Г. А. Геворгян
Г. А. Паносян



Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 551

Поведение некоторых замещенных этилокси- и аллилпропаргиловых эфиров в реакциях с СН-кислотами

Н. Г. Обосян
А. Л. Петросян
К. В. Балян
Л. М. Генджоян
Г. В. Микаелян
А. Б. Саргсян
Ж. А. Чобанян

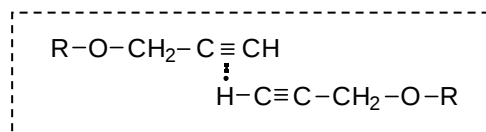


Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 556

Исследование комплексов монозамещенных ацетиленовых производных третичных аминов и четвертичных аммониевых солей методом инфракрасной спектроскопии

Ф. С. Киноян

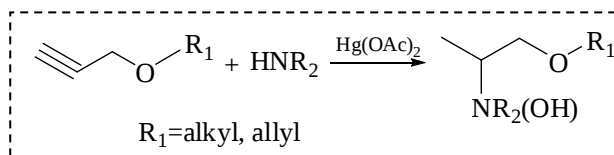
Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 565



О взаимодействии диэтиламина и морфолина с пропаргиловыми эфирами при электрофильном содействии ацетата ртути (II)

А. Л. Петросян

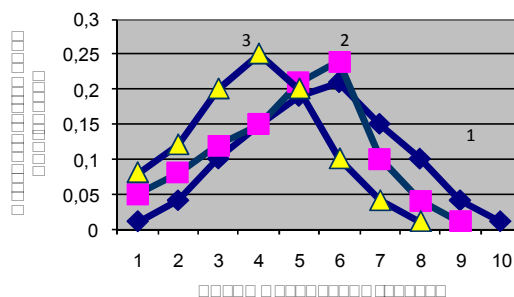
Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 570



О стабильности безэмульгаторных полихлоропреновых монодисперсных латексов

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

Хим. ж. Армении,
2011, т. 64, №4, с. 575



Углекислотная конверсия метана на нанопорошках металлов Ni, Co и их сплава, полученных методом плазмомеханохимии

Р. Р. Григорян
Л. А. Вартикян
С. Г. Алоян
В. Г. Арутюнян

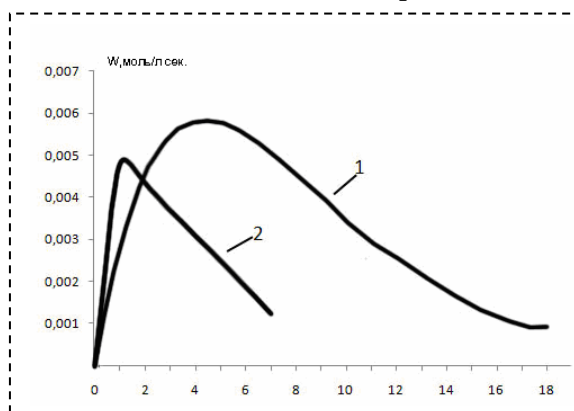
Ni, Co, Ni-Co (сплав)
 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$

Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 580

Зависимость скорости образования полианилина от концентрации кислот

А. А. Матнишян
Т. Л. Ахназарян
М. Г. Егикян
Г. В. Амбарцумян

Хим. ж. Армении,
2011, т. 64, №4, с. 583



ЮБИЛЕИ

К 80-летию академика РАН, иностранного члена НАН РА АЛЕКСАНДРА ГРИГОРЬЕВИЧА МЕРЖАНОВА*

Лучшее слово, описывающее личность и таланты профессора Александра Григорьевича Мержанова, это его многогранность. Он человек многих достоинств: выдающийся ученый в области гетерогенного горения и изобретатель нового метода синтеза современных материалов, сильный теоретик и руководитель выдающихся экспериментальных работ, признанный лидер в области фундаментальной науки, редактор международных журналов, эссеист, спортсмен, надежный друг и всесторонне интересный человек. Его имя хорошо известно во всем мире.

Мержанов сделал свой первый значительный вклад в науку о горении еще довольно молодым. Он разработал теорию нестационарного теплового взрыва в конденсированных средах. Эта теория сыграла важную роль в практическом применении твердых ракетных топлив и до сих пор не потеряла свое значение. Можно было бы думать, что эта работа, высоко оцененная и поддержанная Н.Н. Семеновым и Я. Б. Зельдовичем, сразу обеспечила бы ему блестящую карьеру в области фундаментальной науки. Но такая жизнь не интересовала молодого Мержанова, мечтавшего о новаторских уникальных работах в науке. И вскоре он сумел найти свой собственный путь.

Явление “твердого пламени” было обнаружено и постулировано на стыке наук о материалах и горении. Основываясь на этом открытии, Мержанов и его коллеги разработали новый метод синтеза современных материалов, названный самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), после чего – новую научную дисциплину – структурную макрокинетiku, которая исследует формирование микроструктур материалов в реальных условиях протекания быстрых высокотемпературных реакций. В эти годы Мержанов продемонстрировал свой талант организатора науки, способность вдохновлять людей яркими идеями и силу в отстаивании своей позиции в очень сложных ситуациях.

Переведена с журнала “International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis” (2011, Vol. 20, №3, pp.141–142).

Преодолевая множество препятствий, он создал новый институт Российской академии наук – Институт структурной макрокинетики (ИСМАН), и стал его первым директором. Он организовал Международный журнал самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ("Allerton Press") и является его главным редактором в течение более 20 лет. Его потрясающая активность, которая включает в себя также организацию международных симпозиумов, семинаров, конференций, многочисленных лекций в различных странах, и публикации аналитических обзоров, привели к мировому признанию этой новой научной области. В настоящее время СВС процессы исследуются в более чем 50 странах, каждый год публикуются сотни статей на эту тему, создано несколько промышленных предприятий.

Вклад Мержанова в фундаментальные и прикладные исследования был признан как в России, так и за рубежом. Он был избран действительным членом (академиком) Российской академии наук (1997); академиком и членом Международного совета Всемирной академии керамики, Италия (1994); почетным членом Общества исследователей материалов, Индия (1997); Действительным членом Европейской Академии наук и искусств, Австрия (1996); иностранным членом Национальной академии наук Армении (2004); почетным профессором нескольких российских и зарубежных университетов. Мержанову был присвоен статус почетного гражданина Черногловки (2001).

Его успешная деятельность исследователя была высоко оценена правительством. Он награжден двумя орденами Трудового Красного Знамени, несколькими государственными премиями, а также многочисленными медалями. Он подготовил свыше 40 докторов и 150 кандидатов наук, многие из которых сейчас занимают лидирующие позиции в разных областях химии, физики, механики, материаловедения, химической кинетики, катализа и т.д.

Мержанов все еще активен: он научный руководитель института и возглавляет один из отделов ИСМАН. Он уделяет много времени на обдумывание и анализ проблем и тенденций в развитии российской науки. Его идеи, выводы и предложения в ряде научных публикаций и на он-лайн форумах характеризуются философской глубиной и смелыми решениями.

Желаем Александру Григорьевичу Мержанову крепкого здоровья, много энергии и удачи в его творчестве на благо науки, чему он посвятил всю свою жизнь.

Редакция "Химического журнала Армении" присоединяется ко всем добрым пожеланиям.

К 80-летию юбилею

БАБАЯНА СТЕПАНА ГРИГОРЬЕВИЧА

Крупный ученый, видный организатор науки, доктор химических наук, профессор Степан Григорьевич Бабаян отмечает свое 80-летие.

С.Г.Бабаян родился 28 октября 1931 года в г.Ереване. В 1955 году закончил силикатный факультет Московского химико-технологического института им. Д.И.Менделеева, в 1962 году – аспирантуру при кафедре радиохимии Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

С 1955 по 1971 год С.Г.Бабаян работал в Институте общей и неорганической химии АН Арм.ССР на должностях лаборанта, младшего научного сотрудника, заведующего лабораторией радиохимии, а с 1971 года – во Всесоюзном научно-исследовательском институте химических реактивов и особо чистых веществ (ВНИИ ИРЕА) на должности заведующего Ереванской лабораторией неорганических сорбентов, Ереванским отделом неорганических материалов, директора Армянского филиала, заведующего Ереванским отделением неорганических материалов. В 1992-1995 годах С.Г.Бабаян – директор Научно-исследовательского института химической технологии «Химтех» Министерства промышленности РА, а в 1997-1999 гг. – начальник Управления по развитию технологий, в 1999-2000 гг. – начальник Управления нерудного сырья и стройматериалов Министерства промышленности и торговли РА. В 2000-2001 годах Степан Григорьевич был назначен советником первого заместителя министра промышленности и торговли РА.

С 2002 года по настоящее время С.Г.Бабаян является начальником отдела Международного бизнес-центра.

С 1962 года С.Г.Бабаян – кандидат химических наук, а с 1977 года – доктор химических наук. В 1980 году решением ВАК СССР ему присвоено ученое звание профессора.

Основное направление деятельности профессора С.Г.Бабаяна – технология неорганических веществ. Ереванское подразделение ВНИИ ИРЕА, организованное по его инициативе, при непосредственном участии и руководстве, вскоре превратилось в ведущий научный и опытно-производственный фирменный центр бывшего СССР по разработке, освоению в опытных условиях и систематическому производству материалов, не выпускаемых в СССР и закупаемых по импорту, в том числе: неорганических материалов и готовых изделий для всех видов хроматографии и сорбционной техники, алюмосиликатных носителей для катализаторов, молекулярных сит, кремнезолей, силикагелей (в том числе особо чистых) и т.д.

Степан Григорьевич является одним из ведущих специалистов в области исследования кинетики кристаллизации, соосаждения и сорбции примесей, а также технологии неорганических веществ.

Цикл работ профессора С.Г.Бабаяна с сотрудниками, посвященный проблеме изоморфизма в водорастворимых силикатах, теоретические и модельные исследования в данной области, позволили на практике разработать принципиально новые методы глубокой очистки силикатных материалов и синтеза многокомпонентных композиционных материалов для оптического стекловарения и хроматографии.

Путем комплексной переработки диатомитов была разработана технология получения особо чистого диоксида кремния марки «ОСЧ 7-3», в том числе легированные редкоземельными элементами композиции на основе кремнезема, а также гидроксид алюминия марки «ОСЧ 7-4» для оптического стекловарения, лазерной техники, получения оптических светофильтров. На площадях опытного участка отдела была создана установка по получению диоксида кремния «ОСЧ 7-3» производительностью до 10 тонн/год и были выданы данные для проектирования промышленного производства.

В рамках Постановлений ЦК КПСС и Совета Министров СССР «О дальнейшем развитии физико-химической биологии и биотехнологии и использовании их достижений в медицине, сельском хозяйстве и промышленности», «О дальнейшем развитии новых направлений биологии и биотехнологии» на период 1984-1985 гг. и 1986-1990 гг. профессор С.Г.Бабаян принимал активное участие в выполнении задания по освоению приборов, специальных прецизионных изделий, материалов и оборудования и освоению их серийного производства.

Выполненная под руководством Степана Григорьевича комплексная научно-техническая программа позволила заложить основу для создания в СССР новой подотрасли – производства базового ассортимента отечественных аналогов сорбентов и готовых изделий на их основе для всех видов хроматографии и сорбционной техники, выпускаемых ведущими хроматографическими фирмами развитых капиталистических стран. Были разработаны и освоены в условиях опытно-наработочного производства из расчета практически полного удовлетворения потребителя СССР и реализовывались в качестве фирменной продукции:

- сорбенты («Армсфер» и «Армсорб» двадцати наименований) для высокоэффективной жидкостной хроматографии из силикагелей с размерами пор 6, 10, 20, 50, 100 и 200 нм и размерами зерен 3, 5, 7, 10 и 30 мкм, а также из силикагелей, химически модифицированных для эксклюзионной, обращенно-фазовой и ионообменной хроматографии с размерами пор 10, 30, 50 и 100 нм;

- упакованные сорбентами высокоэффективные колонки в антикоррозионном исполнении для микроколоночной, аналитической и препаративной хроматографии высокого давления с эффективностью 45-50 тыс. теоретических тарелок на метр. Базовый ассортимент колонок, упакованных сорбентами «Армсфер» и «Армсорб», модифицированных фазами C₄, C₈, C₁₆, NH₂, CN, насчитывал 22 наименования (созданные мощности позволяли производить до 5000 колонок в год).

– пластины для тонкослойной хроматографии с силикагелем, оксидом алюминия, диатомитом, с органическим и силиказолевым связующим, с УФ-люминофором и без него, высокоэффективные пластины на алюминиевой и стеклянной подложках, а также с силикагелем, модифицированным C_1 , C_3 , C_{16-18} и H_2 -группами (мощности позволяли производить до 1,0 млн. пластин в год в ассортименте).

Для решения актуальной проблемы получения отечественного ассортимента кремнезоля (в том числе обратимого, а также морозостойкого) взамен импортного (типа «Людокс», США), используемого в производстве цветных кинескопов, полировального агента в микроэлектронике, связующего реагента в стоматологии и т.д., профессором С.Г.Бабаяном совместно с сотрудниками были проведены теоретические и экспериментальные исследования процесса золеобразования и роста частиц в широком диапазоне изменения феноменологических факторов. Результаты исследования были положены в основу разработки технологии и создания опытно-промышленной установки мощностью до 10 тонн/год, что позволило отказаться от импорта из США и удовлетворить в полном объеме потребности заводов Министерства электронной промышленности СССР, производящих кинескопы.

Благодаря систематическим поставкам с 1985 года Минскому НПО «Горизонт» сурика свинцового (до 10 тонн/год) в совокупности с пятью добавками оксидов, гидроксидов и карбонатов сурьмы, олова, марганца (до 150 кг/год каждого), используемых для изготовления высокочастотных пьезокерамических фильтров на поверхностно-акустических волнах частотой 38 МГц (технология была закуплена у фирмы «Мурата», Япония), стала возможной организация серийного производства цветных телевизоров нового поколения «Горизонт» на отечественном сырье.

Сурик свинцовый, используемый для изготовления высокочастотных керамических фильтров на поверхностно-акустических волнах по текстурным, физико-химическим свойствам и гранулометрическому составу не имел отечественного промышленного аналога. Для его получения коллективом сотрудников под руководством Степана Григорьевича была разработана оригинальная технология окисления в токе воздуха губчатого свинца с последующим превращением оксида в сурик свинцовый во вращающихся печах или в противоточных струйных мельницах.

В рамках научно-технической программы «Об обеспечении закупленных по импорту производств отечественными катализаторами, вспомогательными материалами и сырьем для их наработки» профессор С.Г.Бабаян принимал активное участие в разработке технологии и организации опытно-промышленного производства (с целью полного удовлетворения потребностей отрасли) алюмосиликатного сферического носителя для катализатора парофазного синтеза винилацетата, а также молекулярных сит 3E, 4E и 13X для производства стирола и полистирола. Нарботанные партии сферического носителя прошли успешные испытания на стендовой установке фирмы «Байер» (ФРГ) и были рекомендованы к промышленному освоению. На площадях научно-производственного комплекса отделения была создана опытно-промышленная установка мощностью до 30 тонн/год.

Особого внимания заслуживают работы, выполненные под руководством Степана Григорьевича, по комплексной переработке природного цеолита – клиноптилолита, с целью получения продуктов различного целевого назначения:

- промышленного ассортимента молекулярных сит типа 3E, 4E и 13X;
- цеолитовых катализаторов, в частности, для диспропорционирования пропаргилового спирта и получения акролеина:
- наполнителя для синтетических моющих средств с целью частичной замены дефицитного и экологически опасного триполифосфата натрия;
- запахопоглотителей с высокими потребительскими свойствами для бытовых и промышленных холодильников, кухонных агрегатов, сельского хозяйства (животноводческих и птицеводческих) и т.д.

В результате проведенных работ из природного сырья без использования остродефицитных оксидов кремния и алюминия был получен основной ассортимент молекулярных сит с регулируемыми размерами входных окон в диапазоне 3-13E (цеолиты типа шабазита, филлипсита, гидросалита, фожазита). Цеолиты синтезировались по единой, практически безотходной технологии с применением стандартного оборудования, производимого в бывшем СССР. На площадях опытного завода отделения была создана опытно-наработочная установка по производству молекулярных сит типа 3E, 4E и 13X мощностью более 100 тонн/год для удовлетворения потребностей Прикумского и Шевченковского заводов пластмасс, а также Казанского ПО «Оргсинтез» (Россия).

Синтезу новых кристаллических высококремнеземистых цеолитовых катализаторов, аналогичных типу ZSM, была посвящена еще одна серия работ под руководством С.Г.Бабаяна. Был разработан способ прямого синтеза цеолитного катализатора, отличающегося высокой каталитической активностью вследствие равномерного распределения в процессе синтеза каталитических металлов по всей структуре цеолита и создания большого числа активных центров. Создание принципиально новых типов катализаторов дало возможность осуществить превращение большой группы углеводородов, а также метанола, в высокооктановый бензин. Путем каталитической конверсии метанола был получен гексаметилбензол. Конверсия метанола за один проход составляла 70%, а выход гексаметилбензола в расчете на углеводородную часть прореагировавшего метанола – 66.1%. Указанный способ открыл возможность очень дешевого прямого синтеза этого чрезвычайно нужного и дорогого продукта.

Особо следует отметить серию работ по комплексным исследованиям в области средств индикации алкоголя, наркотических веществ (анаши, гашиша, кокаина и др.), вредных газов и промышленных стоков, выполненных под руководством Степана Григорьевича. Разработанные методы объемного модифицирования силикагелей позволили подготовить к массовому выпуску наборы КИС для индикации вредных газов (SO₂, NO, CO, аммиака, H₂S и др.). Индикаторные трубки для контроля трезвости с улучшенными потребительскими свойствами и чувствительностью (по сравнению с массовой продукцией Черкасского завода химических реактивов, Украина), разработанные в отделении, производились опытным заводом в количестве 100 тыс. штук/год.

Под руководством С.Г.Бабаяна был разработан метод воспроизводства на отечественном сырье многокомпонентного ацетатного состава для аппаратов электродиализа «искусственная почка». Составы были опробованы голландской группой Международной организации «Врачи мира без границ» и получили высокую оценку, что позволило организовать их систематическое массовое производство (до 2.0 тонн/год) в условиях опытного завода отделения для удовлетворения потребностей больниц г.Еревана.

Работы, проведенные Степаном Григорьевичем, широко известны в странах СНГ и за рубежом. Проф. С.Г. Бабаян с 1986 года осуществлял научное руководство заданием по материалам для хроматографии приоритетного направления «Биотехнология» стран-членов Совета экономической взаимопомощи. По линии научно-технического сотрудничества с Чехословацкой Социалистической Республикой (фирма «Лахема», Брно) были установлены коммерческие связи по совместному производству тонкофракционных сферических силикагелевых сорбентов, а также заполненных металлических колонок для высокоэффективной жидкостной хроматографии в ассортименте под фирменной маркой «Рела».

Профессор С.Г. Бабаян – автор более ста научных трудов и пятидесяти авторских свидетельств и патентов, большая часть из которых была использована при организации опытно-наработочного и промышленного производства на площадях научно-производственного комплекса Ереванского отделения ВНИИ ИРЕА и НИИ «Химтех» МП РА.

Под его научным руководством защищено 10 кандидатских диссертаций.

Наряду с научной и организаторской работой Степан Григорьевич принимает активное участие в общественной жизни республики. На протяжении ряда лет он преподавал курс радиохимии студентам химического факультета Ереванского государственного университета. Профессор С.Г. Бабаян был членом Специализированных Советов по присуждению ученых степеней при ЕГУ, ВНИИ ИРЕА, Государственном инженерном университете Армении и является в настоящее время членом Специализированного Совета при Институте химической физики НАН РА. Много лет он был членом Правления Армянского отделения Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева.

Степан Григорьевич в 1999 году избран действительным членом Международной инженерной академии, награжден Почетной грамотой Президиума Верховного Совета Арм.ССР, знаком «Отличник химической промышленности СССР». Ряд работ, выполненных под его руководством, удостоен Серебряной и Бронзовой медалей Выставки достижений народного хозяйства СССР.

Редколлегия “Химического журнала Армении” и вся химическая общественность республики поздравляют Степана Григорьевича Бабаяна с юбилеем, желает ему крепкого здоровья, дальнейших творческих успехов на благо развития химической науки.

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.46:546.77

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ ИСХОДНОЙ ШИХТЫ НА ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ MoO_3 СМЕСЬЮ $\text{Mg}+\text{P}$

С. В. АЙДИНЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: a-sofya-1984@rambler.ru

Поступило 6 X 2011

В работе исследованы тепловые режимы восстановления триоксида молибдена смесью ($\text{Mg}+\text{P}$) в зависимости от содержания одного из продуктов горения (молибден) в исходной шихте в качестве теплового разбавителя. Выявлено, что зависимость температуры горения от количества молибдена в исходной смеси имеет монотонно убывающий характер, в которой можно выделить три характерные области: высокотемпературная (I), постоянная (II) и низкотемпературная (III), которые отличаются как фазовым составом, так и микроструктурой конечных продуктов. Проведена оценка эффективных значений энергий активации процессов, ответственных за распространение волны горения в I и III областях.

Рис. 7, табл. 1, библиографических ссылок 17.

Процессы горения в металлотермических системах из-за сильной экзотермичности протекают при высоких температурах, обычно очень интенсивно и неуправляемо [1-5]. При высоких температурах увеличивается давление паров исходных реагентов и промежуточных веществ. Для подавления испарения веществ прибегают к применению высоких давлений [6], либо понижению температуры процесса путем разбавления исходной смеси инертным разбавителем или одним из конечных продуктов [1,7-10]. В работе [9] исследовано влияние галогенидов натрия на тепловые режимы экзотермической реакции $\text{ZrSiO}_4+4\text{Mg}$ и микроструктуру целевого продукта ZrSi . Показано, что добавление 1.5 моля NaCl в исходную шихту понижает максимальную температуру процесса от 1900 до 1490°C и позволяет получить сферические частицы ZrSi с

размером 0.4-2.5 *мкм*. В другой работе [10] с целью получения мелкозернистого порошка (25-40 *нм*) ZrB_2 было исследовано повторное горение смеси $ZrO_2+Mg+H_3BO_3$, используя хлорид натрия в качестве теплового разбавителя. В работе [11] путем натрийтермического восстановления K_2NbF_7 в присутствии разбавителя смеси KCl-KF удалось получить порошок ниобия с размером частиц от 20 до 50 *нм*. В работе [12] описано получение мелкодисперсного порошка (0.1-0.5 *мкм*) тантала в режиме горения смеси $Ta_2O_5-xMg-kNaCl$ в среде аргона. В этом случае размер частиц и морфология конечных продуктов регулируются значениями x и k . Одним из методов металлтермического восстановления является алюминотермическое восстановление, во время которого в качестве теплового разбавителя часто используется продукт восстановления – окись алюминия [1,13]. Процесс горения NiO-Al порошковой смеси был реализован при наличии 20% Al_2O_3 [1]; он позволил снизить температуру горения от 2800 до 2000°C, а это привело к уменьшению размера частиц продукта от 0.2-4 *мм* до 100-300 *мкм*. В [13] исследовано горение реакционной смеси $3TiO_2+4Al+3.5C$ в присутствии разбавителя Al_2O_3 с целью получения TiC- Al_2O_3 композита. Показано, что самораспространяющийся характер процесса сохраняется до содержания 2.5 *моля* разбавителя. При этом температура горения снижается от 2000 до 1500°C, а микроструктура продуктов горения не подвергается существенным изменениям.

В последнее время было реализовано восстановление трехокси молибдена смесью (Mg+C) в режиме горения [14]. Учитывая сильно экзотермический характер восстановления трехокси молибдена магнием ($T_{ад} \sim 3500^\circ C$), часть магния была заменена углеродом, в результате чего процесс восстановления протекал в относительно мягких температурных условиях (2000-2200°C), увеличивался выход молибдена за счет образования газообразных продуктов (CO/CO₂). Кроме того, уменьшались затраты магния, а также количество кислоты и времени, необходимого на кислотное выщелачивание MgO. В этой же работе показана возможность получения порошка молибдена с минимальным содержанием углерода (0.42%) при горении исходной смеси $MoO_3+1.5Mg+1.25C$.

Целью данной работы является изучение влияния разбавителя на тепловые режимы восстановления трехокси молибдена смесью (Mg+C) и состав конечных продуктов в широком диапазоне изменения количества разбавителя. Для этого изучаемая базовая реакционная смесь $MoO_3+1.5Mg+1.25C$ была разбавлена одним из конечных продуктов горения – молибденом. Добавление молибдена снижает температуру горения и скорость нагревания веществ в волне горения. Предполагалось, что добавление молибдена позволит реализовать процесс в

более мягких температурных условиях, а также регулировать фазовый состав и микроструктуру конечных продуктов.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. В экспериментах использовались следующие исходные вещества: MoO_3 (завод “Победит”, Россия, размер частиц $<15 \text{ мкм}$), Mg (МПФ-3, Россия, размер частиц $150\text{--}300 \text{ мкм}$), гранулированная сажа (П-803ТМ, Россия, размер частиц $<1 \text{ мкм}$) и Mo (завод “Победит”, Россия, размер частиц $<10 \text{ мкм}$). Исходные порошки перемешивались в течение 30 мин в фарфоровой ступке. Из полученной смеси готовились цилиндрические образцы диаметром 20 мм, высотой 50–70 мм и относительной плотностью 0.3–0.4, которые помещались в лабораторный реактор постоянного давления (“РПД-31”). Реактор вакуумировался и наполнялся азотом (99.97 % чистоты, содержание кислорода $<0,02 \%$) при давлении 2 МПа. Процесс горения инициировался коротким нагреванием вольфрамовой проволоки (18 В, 2 с), приложенной к верхнему торцу образца. Температура горения (T_r) и скорость распространения волны горения (U_r) были измерены с помощью вольфрам-рениевых термопар (W-5Re/W-20Re) диаметром 200 мкм. Термопары были расположены в середине (10 мм глубиной) образца на расстоянии 15 мм друг от друга. Стандартная ошибка измерений для T_r и U_r была $\pm 20^\circ\text{C}$ и 5 %, соответственно. Выходящие сигналы термопар с помощью аналого-цифрового преобразователя передавались на персональный компьютер и регистрировались с частотой 2 кГц. Скорость распространения волны горения (U_r) рассчитывалась по формуле $U_r = L/t$, где L – расстояние между термопарами, t – временное расстояние между сигналами термопар. Полученные продукты после охлаждения подвергались дроблению и промывались 10% соляной кислотой, затем деионизированной водой для удаления MgO . Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра “ДРОН-3.0” с $\text{CuK}\alpha$ излучением ($\lambda = 0.15406 \text{ нм}$). Для идентификации продуктов данные рентгенофазового анализа сравнивались с данными базы JCPDS-ISDD. Микроструктуру образцов исследовали сканирующим электронным микроскопом (“BS-300”). Химический состав газовых продуктов горения анализировался газ-хроматографическим методом (газовый хроматограф “ЛХМ-72”). Для выявления стадийного механизма взаимодействия в смеси $\text{MoO}_3 + 1.5\text{Mg} + 1.25\text{C} + n\text{Mo}$ были проведены дифференциально-термические и термогравиметрические исследования (дериватограф “Q-1500”, MOM Венгрия).

Результаты и обсуждение

Влияние разбавителя на тепловые режимы горения смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}$. Для предварительной оценки адиабатических температур горения и равновесных концентраций продуктов сгорания в рассматриваемой системе перед началом экспериментальных исследований проводился термодинамический анализ, используя пакет программного обеспечения ISMAN-THERMO [15]. На рис. 1 представлена зависимость адиабатической температуры и равновесных концентраций продуктов взаимодействия от количества разбавителя (n , моль) в исходной смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}+n\text{Mo}$. Из рисунка видно, что в зависимости от количества разбавителя существуют три отчетливо выраженные температурные области, отличающиеся также по составу продуктов. При высоких температурах (2300-1300°C) твердыми продуктами взаимодействия являются Mo и MgO, в области постоянной температуры (~1300°C) – Mo, MgO, Mo_2C , MoO_2 , а в низкотемпературной области (1300-1000°C) – Mo_2C , MoO_2 и MgO. Газообразные продукты (CO и CO_2) образуются только в первой и второй областях. Причем в высокотемпературной области ($n=0-4$) количество CO в 3-4 раза больше, чем CO_2 , во второй области ($n=4-12$) их количества приближаются друг к другу. Аналогичные расчеты, проведенные в изобарно-изотермических равновесных условиях, также подтверждают существование трех областей формирования конечных продуктов в зависимости от температуры, которые совпадают с результатами термодинамического анализа, проведенного для адиабатических условий (режим горения).

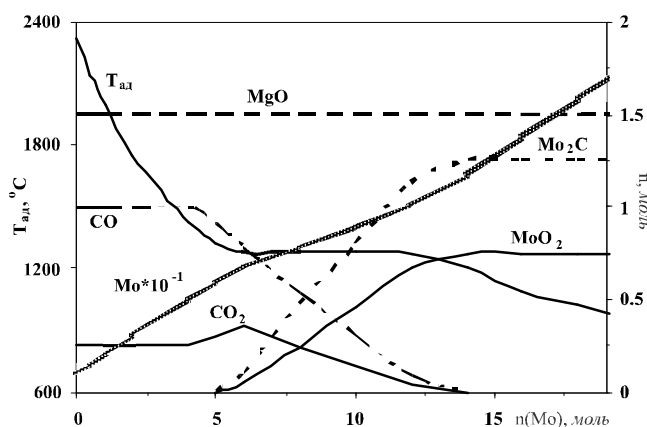


Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры и равновесных концентраций продуктов от количества разбавителя (n) в смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}$, $P = 2$ МПа.

В экспериментальных исследованиях для выяснения влияния разбавителя на тепловые режимы горения и состав конечных продуктов были изучены закономерности горения смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}+n\text{Mo}$, где n варьировался до достижения предела горения. Зависимости макси-

мальной температуры горения (T_r) и расчетной адиабатической температуры ($T_{ад}$) от количества разбавителя – молибдена, приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, добавление до 4 *молей* молибдена приводит к монотонному снижению температуры горения от 2200 до 1300°C. Дальнейшее увеличение количества разбавителя до 12 *молей* не влияет на T_r , а при более высоких количествах молибдена (до 14 *молей*) температура снова снижается до 1000°C. Добавление 15 *молей* молибдена приводит к срыву горения. Как видно, изменение температуры горения качественно повторяет кривую расчетной адиабатической температуры. В работе [16] для регулирования температуры горения и определения возможного влияния разбавителя на тепловые режимы процесса и фазовый состав продуктов горения смеси $MoO_3+1.5Mg+1.25C$ была использована окись магния в качестве теплового разбавителя. Примечателен тот факт, что при качественно аналогичном поведении температуры горения от количества разбавителя предел горения достигается при значительно меньшем количестве MgO (6.5 *моля*), чем в случае добавления молибдена (15 *молей*).

Таблица

**Основные параметры горения и состав продуктов
в трех температурных областях**

Температурная область	T_r , °C (температура горения)	dT/dt , °C/с (скорость нагрева веществ в волне горения)	Фазовый состав твердых продуктов горения	Газообразные продукты горения	$E_{эфф}$ (эффективная энергия активации), кДж/моль
I $0 < p < 4$	1300-2200	1000-2000	Mo, MgO	CO, CO ₂ CO/CO ₂ ≈ 50	122
II $4 < p < 12$	1300	200-400	Mo, MgO, Mo ₂ C, MoO ₂	CO, CO ₂ CO/CO ₂ ≈ 2	–
III $12 < p < 14$	1000-1300	100-200	MoO ₂ , Mo ₂ C, MgO	–	55

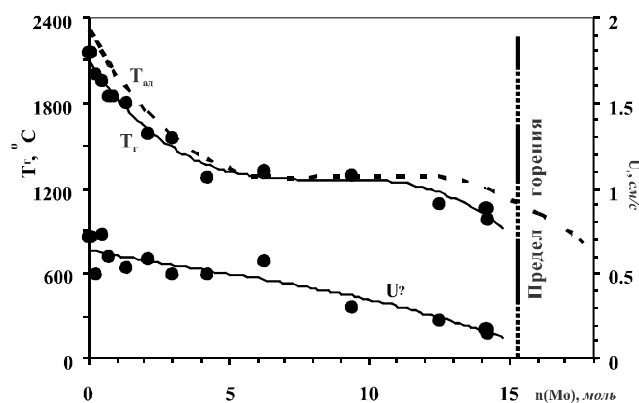


Рис. 2. Зависимость параметров горения от количества разбавителя (n) в смеси $\text{MoO}_3 + 1.5\text{Mg} + 1.25\text{C} + n\text{Mo}$.

Другой параметр, характеризующий процесс горения – это скорость нагревания реагентов в волне горения (V_n , $^{\circ}\text{C}/\text{с}$), которая существенно зависит от количества разбавителя и определяется из термограмм горения (рис. 3, таблица). Значение параметра V_n в высокотемпературной области составляет 1000-2000, в области постоянной температуры – 200-400, а в низкотемпературной области – 100-200 $^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

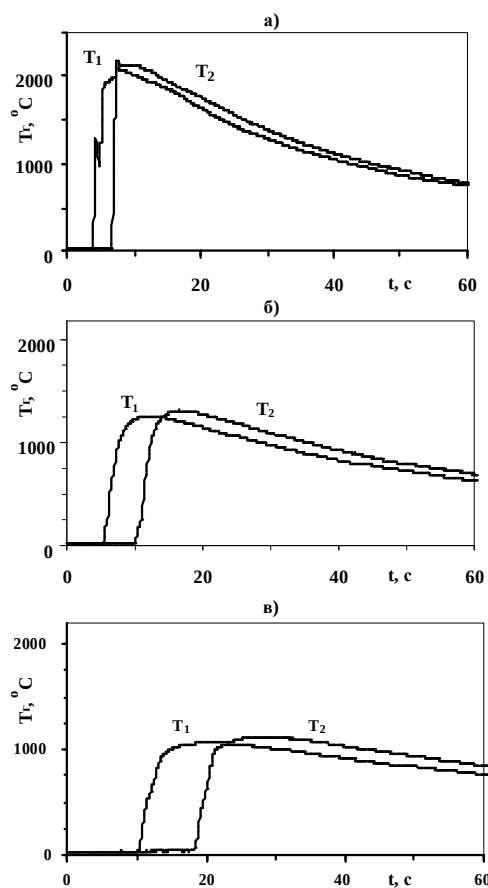


Рис. 3. Трансформация термограмм горения при вариации количества разбавителя: а) $n=0$, $V_n=2000$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$; б) $n=6.25$, $V_n=300$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$; в) $n=12.5$, $V_n=100$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$.

Количество молибдена (n) имеет существенное влияние также и на скорость распространения волны горения (U_f). В зависимости от количества молибдена U_f меняется почти линейно. При изменении значения n от 0 до 14 скорость горения уменьшается примерно в 5 раз – от 0,72 до 0,15 см/с.

Значительный интерес для механизма взаимодействия в волне горения представляют газовыделение, сопровождающее процесс горения, и химический состав газовой фазы. Газообразные продукты горения смесей, соответствующие I и II областям, содержат окиси углерода CO и CO₂ в следующем соотношении: в высокотемпературной области ($0 < n < 4$) моноокись углерода доминирует примерно в 50 раз, в постоянной температурной области ($4 < n < 12$) отношение CO/CO₂ составляет 1.5-2, а в III области ($12 < n < 14$) газообразные продукты отсутствуют.

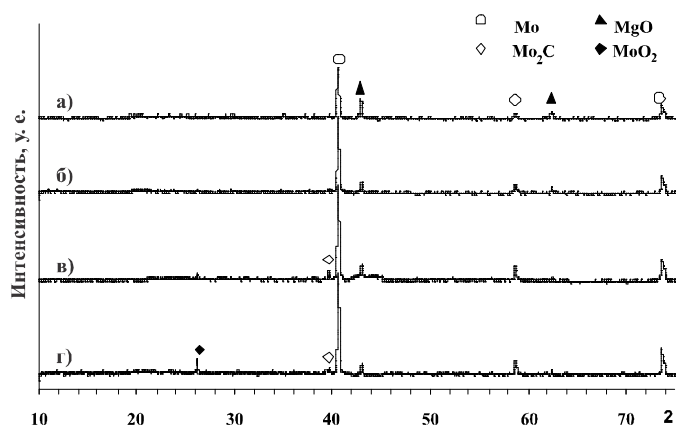


Рис. 4. Рентгенограммы конечных продуктов горения в зависимости от количества разбавителя в исходной шихте: а) $n=0$; б) $n=1.25$; в) $n=6.25$; г) $n=12.5$.

По результатам рентгенофазового анализа конечных продуктов (рис. 4) в интервале $n=0-4$ твердые продукты горения представляют собой Mo и MgO, в области $4 < n < 12$ – Mo, Mo₂C, MoO₂ и MgO, а в случае $12 < n < 14$ молей обнаруженные твердые продукты – это Mo, Mo₂C, MoO₂ и MgO. Причем в последнем случае наличие молибдена, скорее всего, обусловлено его введением в большом количестве в исходную шихту. Постоянство температуры во II области, по всей вероятности, обусловлено тем, что понижение температуры, связанное с разбавлением исходной шихты, компенсируется экзотермической реакцией между молибденом и CO/CO₂ газовой смесью: $8\text{Mo} + 2\text{CO} + \text{CO}_2 = 3\text{Mo}_2\text{C} + 2\text{MoO}_2$. Важно отметить также, что с повышением давления (с 0.1 до 5 МПа) температура постоянной области сдвигается в сторону ее повышения (с 1000 до 1450°C). Таким образом, понижение давления способствует образованию Mo₂C и MoO₂ при более низких температурах. С другой стороны, повышение давления сужает область постоянной температуры по величине n . Значения основных параметров, характеризующие процесс горения и фазообразования в рассмотренных трех температурных областях, представлены в таблице.

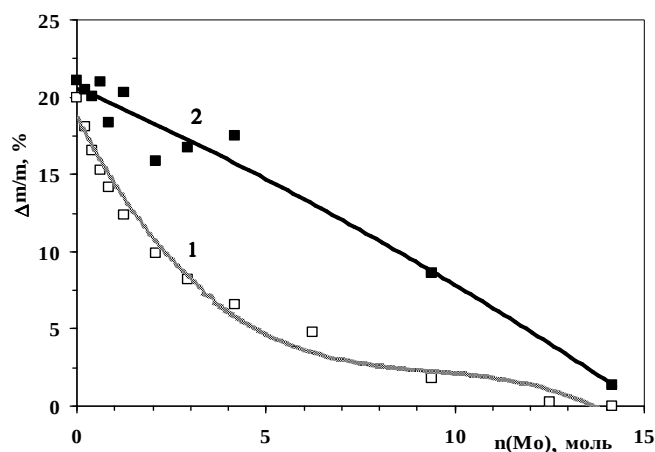
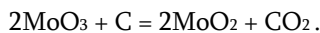


Рис. 5. Зависимость потери массы продуктов горения от количества разбавителя (n) для смеси $\text{MoO}_3 + 1.5\text{Mg} + 1.25\text{C}$; (1) — $(m/m)_{\text{расч.}}$, (2) — $(m/m)_{\text{эксп.}}$.

Зависимость потери веса образцов (экспериментальной и расчетной) от количества n показана на рис. 5. Потеря массы происходит в результате образования газообразных продуктов (CO/CO_2). Как следует из термодинамических расчетов и экспериментальных данных, потеря массы (а следовательно, и количество исходящих газов) уменьшается с увеличением количества молибдена, обусловленная переходом из одного теплового режима в другой. В III области углерод вовсе не участвует в процессе восстановления, из-за чего газообразные продукты практически исчезают и потеря веса стремится к нулю. Различие между расчетными и экспериментальными данными связано с определенными выбросами твердой массы, которые с газовым потоком покидают образец. Согласно рентгенофазовому анализу, твердые выбросы представляют собой Mo , MoO_2 и MgO .

Результаты дериватографических исследований показали, что добавление разбавителя не влияет на механизм взаимодействия. Как в отсутствие, так и в присутствии разбавителя процесс начинается при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ взаимодействием трехоксида молибдена и углерода:



Далее при температуре $700\text{--}800^\circ\text{C}$ происходит восстановление MoO_2 расплавленным магнием по реакции $\text{MoO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Mo} + 2\text{MgO}$. Взаимодействие молибдена и углерода протекает при $900\text{--}950^\circ\text{C}$. Вышеупомянутые факты подтверждены рентгенофазовым анализом образцов, закаленных на различных стадиях взаимодействия.

Согласно микроструктурному анализу (рис. 6), в отсутствие или при низком содержании разбавителя в реакционной смеси высокие температуры реакции способствуют росту зерен молибдена и полученный продукт содержит частицы с размерами $5\text{--}10$ мкм (рис. 6 а). При низкой

температуре, наоборот, получается мелкозернистый продукт (2-5 мкм) (рис. 6 г). Согласно результатам микроанализа, в отсутствие разбавителя и до 4 молей разбавления молибденом в твердых продуктах горения граненные частицы представляют собой MgO, сферические – Mo. При больших количествах разбавителя микроструктуры различных фаз становятся похожи друг на друга и различать их становится трудно.

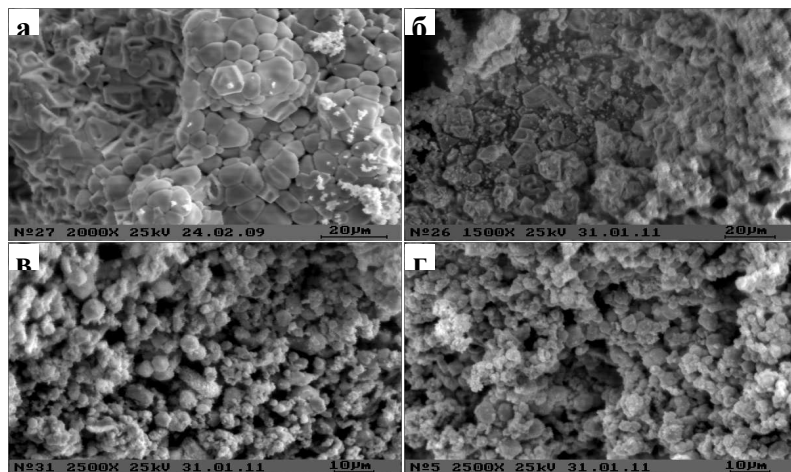


Рис. 6. Микроструктуры продуктов горения: а) $n=0$; б) $n=1.25$; в) $n=6.25$; г) $n=12.5$.

Расчет эффективной энергии активации. Как было показано выше, в I и III областях скорость горения существенно зависит от температуры горения (рис. 2), что позволяет оценить эффективную энергию активации реакции, ответственной за распространение волны горения. Уравнение, которое связывает температуру горения T_r со скоростью распространения U_r , имеет следующий вид [17]:

$$U_r^2 = AT_r^2 \exp\left(-\frac{E_{эфф}}{2RT_r}\right) \text{ или } \ln\left(\frac{U_r}{T_r}\right) = const - \frac{E_{эфф}}{2RT_r},$$

где $E_{эфф}$ – эффективная энергия активации реакции, определяющая скорость распространения волны горения; R – универсальная газовая постоянная; A – постоянный множитель. Согласно этой формуле, зависимость $\ln(U_r/T_r) - 1/T_r$ представляет собой прямую линию, по тангенсу угла наклона которой можно определить эффективную энергию активации процесса (рис. 7). Для указанных двух областей были рассчитаны значения эффективных энергий активации. Полученные данные приведены в таблице.

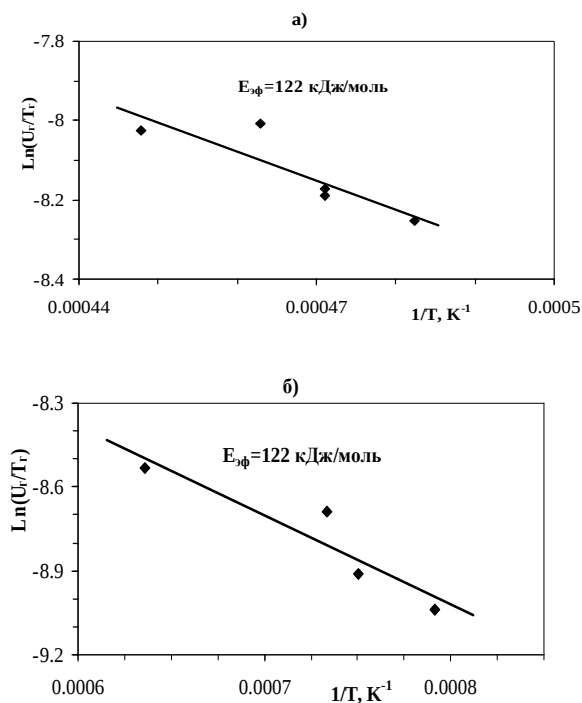
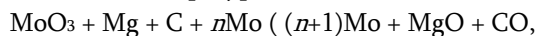


Рис. 7. Расчет эффективной энергии активации: а) I – высокотемпературная область, б) III – низкотемпературная область.

Основываясь на данных рентгенофазового и газ-хроматографического анализов, брутто-схемы взаимодействия в I и III температурных областях можно представить следующим образом:

1. высокотемпературная область ($n=0-4$):



$$E_{эфф}=122 \text{ кДж/моль}$$

2. низкотемпературная область ($n=12-14$):



$$E_{эфф}=55 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, исследовано влияние конечного продукта (молибдена) как разбавителя на тепловые режимы горения смеси $\text{MoO}_3+1.5\text{Mg}+1.25\text{C}$. Показано, что предел горения достигается при довольно большом количестве разбавителя ($n=15 \text{ молей Mo}$). В зависимости от количества добавки молибдена найдены три температурные области (высокотемпературная, постоянная и низкотемпературная), которые отличаются по составу твердых и газообразных продуктов, микроструктурой и характеризуются существенно отличающимися скоростями нагревания веществ в волне горения. В высокотемпературной (I) и низкотемпературной областях (III) определены эффективные энергии активации реакций, ответственные за распространение волны горения. В первой области ($n=0-4$) максимальная температура горения составляет $1300-2200^\circ\text{C}$; продуктами горения являются Mo и MgO с размерами частиц $5-10 \text{ мкм}$; эффективная энергия активации процесса –

122 $\kappa\text{Дж/моль}$. В третьей, низкотемпературной области ($n=12-14$) при $T_{ad}=1000-1300^\circ\text{C}$ эффективная энергия активации равна 55 $\kappa\text{Дж/моль}$, а размеры частиц конечных продуктов горения (MoO_2 , Mo_2C и MgO) составляют 2-5 $\mu\text{км}$.

ՆՈՍՐԱՅՈՒՑՉԻ ԱՁՐԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ($\text{Mg}+\text{C}$) ԽԱՌՆՈՒՐՈՎ MoO_3 -Ի ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԱՆ ՋԵՐՄԱՑԻՆ ՌԵԺԻՄՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ս. Վ. ԱՅԴԻՆՅԱՆ

Սույն աշխատանքում ուսումնասիրվել են այրման ռեժիմում MO_3 -ի՝ ($\text{Mg}+\text{C}$) խառնուրդով համատեղ վերականգնման պրոցեսի ջերմային ռեժիմները՝ կախված էլային բովանդակությամբ ռեակցիայի արգասիք հանդիսացող մոլիբդենի հավելանյութի քանակից: Ցույց է տրվել, որ նոսրացուցչի բավական մեծ քանակության դեպքում ($n=15$ մոլ Mo) ի հայտ է գալիս այրման սահման: Բացահայտվել է, որ այրման ջերմաստիճանի կախումը էլային խառնուրդում մոլիբդենի պարունակությունից ունի մոնոտոն նվազող բնույթ, որի վրա կարելի է առանձնացնել երեք բնութագրական տիրույթներ՝ բարձրջերմաստիճանային (I), հաստատունության (II) և ցածրջերմաստիճանային (III), որոնք տարբերվում են արգասիքների ֆազային բաղադրությամբ, միկրոկառուցվածքով և բնութագրվում են այրման ալիքում ռեագենտների տաքացման խիստ տարբերվող արագություններով: Բարձրջերմաստիճանային (I) և ցածրջերմաստիճանային (III) տիրույթների համար որոշվել են այրման ալիքի տարածման արագության համար պատասխանատու ռեակցիաների էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիայի արժեքները: Առաջին տիրույթում ($n=0-4$) այրման առավելագույն ջերմաստիճանը կազմում է $1300-2200^\circ\text{C}$, այրման արգասիքներն են՝ Mo , MgO 5-10 մկմ հատիկների չափով, իսկ պրոցեսի ակտիվացման էներգիան՝ 122 $\kappa\text{ջ/մոլ}$: Երրորդ՝ ցածրջերմաստիճանային տիրույթում ($n=12-14$), $T_{ad}=1000-1300^\circ\text{C}$, էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 55 $\kappa\text{ջ/մոլ}$ է, իսկ այրման արդյունքում առաջացած պինդ նյութերն (MoO_2 , Mo_2C և MgO) ավելի մանրահատիկ են (2-5 մկմ):

THE INFLUENCE OF DILUENT ON THE TEMPERATURE REGIMES OF MoO_3 REDUCTION BY $\text{Mg}+\text{C}$ MIXTURE

S. V. AYDINYAN

Yerevan State University
1, A. Manukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: a-sofya-1984@rambler.ru

In the presented research the end product (molybdenum) diluent influence on the temperature regimes of molybdenum trioxide reduction by $\text{Mg}+\text{C}$ reducer's mixture was investigated. It was shown that at significant amount of diluent ($n=15$ mol Mo) combustion limit appeared. Experiments showed that combustion temperature steadily decreased depending on the molybdenum amount in the initial mixture and comprised three characteristic areas. These three areas: high-temperature (I), constant (II) and low-temperature (III) differ by the phase composition and microstructure of final products, as well as are distinguished by reagents heating rates in the combustion wave. In the high-temperature (I) and low-temperature (III) areas effective activation energy values are evaluated for the reactions responsible for the combustion wave propagation. In the first

area ($n=0-4$) combustion products are Mo, MgO, 5-10 μm in particle size, and effective activation energy makes about 122 kJ/mol at combustion temperature 1300-2200°C. In the third low-temperature area ($n=12-14$) effective activation energy is 55 kJ/mol at $T_{ad}=1000-1300^\circ C$, and combustion condensed products are MoO₂, Mo₂C and MgO with particle sizes 2-5 μm .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I.* // Intern. J. of SHS, 2011, v.20 (1), p.15.
- [2] *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H.* // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2010, v.14 (3-4), p.53.
- [3] *Jiang N., Wang W., Fu Zh., Wang H., Zhang J.* // Adv. Mat. Res., 2010, v.105-106, p.351.
- [4] *Yuan B., Okabe T.H.* // J. Alloys Compd., 2007, v.443 (1-2), p.71.
- [5] *Yasuda K., Okabe T.H.* // JOM, 2010, v.62 (12), p.94.
- [6] *Yukhvid V.I., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G.* // Fiz. Goren. Vzryva, 1983, v.3, p.30.
- [7] *Wang D., Jin X., Chen G. Z.* // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem., 2008, v.104, p.189.
- [8] *Nekahi A., Firoozi S.* // Mater. Res. Bull., 2011, v.46 (9), p.1377.
- [9] *Kim S.H., Ryu H.R., Nersisyan H.H., Lee J.H.* // Combust. Flame, 2010, v.158 (5), p.1008.
- [10] *Khanra A K., Pathak L.C., Godkhindi M.M.* // J. Mater. Proc. Tech., 2008, v.202 (1-3), p.386.
- [11] *Yoon J-S.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 2010, v.28 (2), p.265.
- [12] *Won H.I., Nersisyan H.H., Won C.W.* // J. Alloys Compd., 2009, v.478 (1-2), p.716.
- [13] *Saw L.H., Rahbari R.G., Hamdi M., Yahya R.* // Mater. Res. Innovations, 2009, v.13(3), p.171.
- [14] *Aydinyan S.V., Gumruyan Zh., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L.* // Mater. Sci. Eng., B, 2010, v.172, p.267.
- [15] *Shiryaev A.* // Intern. J. of SHS, 1995, v.4 (4), p.351.
- [16] *Manukyan Kh., Aydinyan S., Aghajanyan A., Grigoryan Y., Niazyan O., Kharatyan S.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2011, doi:10.1016/j.ijrmhm.2011.09.001.
- [17] *Хайкин Б.И., Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва, 1996, т.3, с.36.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕХНОСТИ РЕАКТОРА
НА ВЫРАЖЕННОСТЬ И ОБЛАСТЬ ЯВЛЕНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ТЕМ-
ПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА МАКСИМАЛЬНОЙ
СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА**

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 8 IX 2011

Изучена реакция окисления пропана в области холодных пламён (ХП) и отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости (ОТКМС) при 580-720 К в реакторах, обработанных хлористым калием и борной кислотой. Установлено, что в реакторе, поверхность которого предварительно обработана насыщенным раствором KCl, выраженность проявления явления ОТКМС в 1,4 раза меньше, чем в реакторе с поверхностью, обработанной борной кислотой. Однако при этом температурная область проявления ОТКМС остается неизменной. Полученные данные однозначно свидетельствуют о решающей роли конкуренции гомогенных реакций разветвления и гибели одного и того же активного центра реакции.

Рис. 3, библиографических ссылок 12.

Пропан является наиболее легким компонентом промышленного сжиженного газа и широко используется в качестве как автомобильного топлива, так и химического сырья в нефтехимической промышленности [1]. Интерес к окислению этого углеводорода находится в поле зрения исследователей для создания новых химических и химико-технологических процессов [2]. Особенно важно знание зависимости параметров реакции от природы обработки поверхности и размеров камеры сгорания [2]. Известно, что состояние поверхности реакционного сосуда влияет на динамику газозажигательных цепных реакций [3,4], в том числе пропана [5]. В частности, установлено, что в области стабилизированного холодного пламени (СХП) и ОТКМС реакции окисления пропана покрытие поверхности солью KCl ингибирует, а борная кислота, наоборот, промотирует реакцию окисления [5]. Данные по влиянию природы об-

работки поверхности реакционного сосуда и других факторов на интенсивность проявления ОТКМС реакции отсутствуют. Лишь в работе [6], на примере реакции окисления пропана было отмечено, что в зависимости от начального состава реакционной смеси меняется выраженность проявления явления ОТКМС. Однако причина такого влияния пока не ясна.

Исходя из вышеизложенного, в данной работе поставлена задача изучить кинетические закономерности реакции окисления пропана в широком диапазоне температур, охватывающем как области ХП, так и ОТКМС реакции окисления, в зависимости от природы обработки поверхности реактора. Полученная информация позволит установить влияние природы обработки поверхности реакционного сосуда не только на динамику протекания процесса, но и на пределы и интенсивность проявления ОТКМС реакции.

Экспериментальная часть

Методика экспериментов. Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в двух одинаковых кварцевых реакторах длиной 14 см и диаметром 6 см, т. е. с практически постоянным значением величины удельной поверхности (S/V), равной $0,81 \text{ см}^{-1}$. Такой выбор параметров реактора продиктован данными работы [7]. Поверхность первого реактора обработана насыщенным раствором борной кислоты, а второго – насыщенным раствором KCl. Оба реактора были установлены в электропечи горизонтально. Температура печи регулировалась с помощью регулятора и поддерживалась постоянной с точностью до 0.5 градуса.

Опыты проводились со смесью $\text{C}_3\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1$ и общем давлении 16.6 кПа (при $T=300 \text{ K}$) в области температур 580-720 К. Смесь пропана с кислородом заранее набиралась в стеклянные колбы и во время опытов под нужным давлением подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой с диаметром 0.2 мм. Пассивированная головка термопары закреплялась на стенке реактора изнутри в его центральной части. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Анализ реагентов и основных продуктов реакции проводился хроматографическим [5] и химическим методами. Суммарная концентрация пероксидных радикалов определялась кинетическим методом вымораживания радикалов с помощью ЭПР [8].

С целью получения воспроизводимых результатов оба реактора предварительно “тренировались” проведением реакции окисления пропана при сравнительно высокой температуре ($T=720 \text{ K}$).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена кинетика изменения давления в реакции окисления пропана при $T=625\text{ K}$.

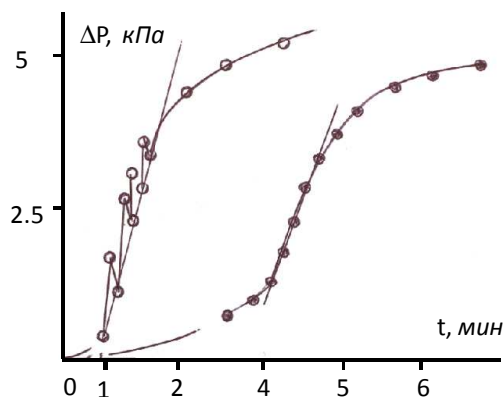


Рис. 1. Кинетика изменения давления при окислении пропана при $T=625\text{ K}$ для двух реакторов, обработанных борной кислотой (○) и хлористым калием (●).

Полученные экспериментальные данные показывают, что в первом реакторе, обработанном борной кислотой, окисление пропана в области температур $600\text{--}625\text{ K}$ сопровождается ХП вспышками. В общем случае, в зависимости от условий проведения эксперимента, число ХП вспышек меняется в пределах от одного до шести. При более высоких температурах ХП вспышки не наблюдаются. Во втором реакторе (с хлористым калием) во всей температурной области процесс окисления пропана не сопровождается ХП вспышками. Эксперименты показали также, что в зависимости от природы обработки поверхности реактора меняются как периоды индукции и максимальные скорости реакции, так и общая феноменология протекания процесса. По данным кинетических кривых, полученных при различных температурах, построена зависимость максимальной скорости и периодов индукции от температуры для двух типов обработок.

На рис. 2 представлена зависимость максимальной скорости изменения давления от температуры для изученных двух типов обработок реакторов. Видно, что закономерности изменения максимальной скорости от температуры для изученных обработок реакторов одинаковы, т. е. в обоих случаях максимальная скорость реакции сначала возрастает, достигая своего максимального значения в области температур $623\text{--}625\text{ K}$, а затем уменьшается до наименьшего значения при температурах $678\text{--}680\text{ K}$. С дальнейшим ростом температуры скорость реакции вновь возрастает в области температур $680\text{--}720\text{ K}$.

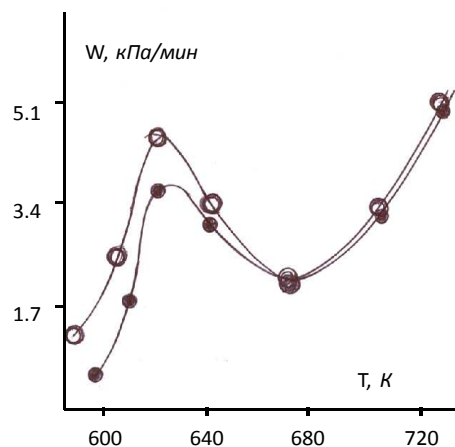


Рис. 2. Зависимость максимальной скорости изменения давления в реакции окисления пропана от температуры в реакторах, обработанных борной кислотой (о) и хлористым калием (●).

Видно также, что значения максимальных скоростей заметно отличаются в области 600-625 К и превосходят таковые в первом реакторе, где наблюдаются ХП вспышки. Полученные экспериментальные данные показывают, что интенсивность ХП и ОТКМС определяются природой обработки поверхности реакционного сосуда. Следует отметить, что хотя максимальная скорость, период индукции и общая феноменология процесса окисления при двух обработках отличаются, тем не менее, характер температурной зависимости максимальной скорости и периода индукции одинаков. Практически одинакова и температурная область существования ОТКМС. Из данных рис. 2 видно, что для двух обработок отрицательный температурный ход скоростей начинается с 625 К. Однако следует отметить, что интенсивность проявления ОТКМС в реакторе, обработанном борной кислотой, больше, чем в случае реактора, обработанного КСl. Соотношения значений максимальных скоростей процесса (т. е. интенсивность проявления ОТКМС) на изученных поверхностях при Т=625 и 680 К, рассчитанные из данных рис. 2, составляют 1.6 и 1.1, соответственно.

На рис. 3 представлена зависимость периода индукции от температуры. Как и следовало ожидать, здесь наблюдается обратная картина, т. е. при 625 К наблюдается минимум, а при 680 К – максимум.

Экспериментально измеренные концентрации ведущих цепь пероксидных радикалов в области максимальной скорости при Т=625 К в первом реакторе составляют $2,7(10^{13} \text{ част.см}^{-3})$, а во втором – $2,3(10^{13} \text{ част.см}^{-3})$.

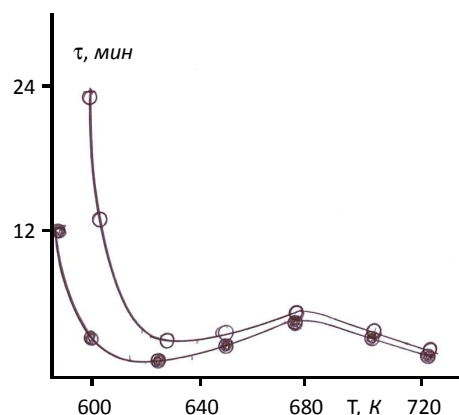
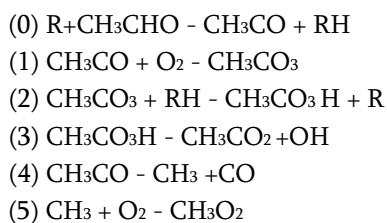


Рис. 3. Зависимость периода индукции (реакции окисления пропана от температуры в реакторах, обработанных борной кислотой (○) и хлористым калием (●).

Анализ молекулярных продуктов реакции при $T = 625\text{ K}$ показывает, что качественный состав молекулярных продуктов для двух изученных обработок реакторов практически одинаков. Разница лишь в том, что в первом реакторе обнаруживаются органические пероксиды, а во втором – они полностью отсутствуют. Что касается пероксида водорода, отметим, что концентрация его в первом реакторе в 1.3 раза больше, чем во втором. Кроме вышеуказанных факторов, суммарный выход олефинов, рассчитанный на израсходованный пропан, сравнительно больше во втором реакторе и достигает 31%, тогда как в первом реакторе он составляет 29%.

В работах [9,10] нами было изучено влияние добавок основных продуктов окисления пропана на реакцию в области ХП и ОТКМС. Было показано, что ацетальдегид и надуксусная кислота являются промоторами, а формальдегид, пары воды и олефины – ингибиторами процесса окисления. При этом максимальная концентрация пероксидных радикалов при добавках промоторов приблизительно в 2,5 раза больше, чем при добавках ингибитора. Следует отметить, что во всех случаях отрицательный температурный ход скоростей при всех упомянутых добавках начинается также примерно с 625 K и определяется совокупностью представленных ниже реакций:



Результаты настоящих исследований, а именно, неизменность температурной области ОТКМС при различных обработках поверхности реакционного сосуда, наряду с данными работ [9, 10], свидетельствуют

о решающей роли конкуренции гомогенных реакций разветвления (1-3) и распада (4) одного и того же активного центра – ацетильного радикала. Одной из причин изменения интенсивности проявления ОТКМС может быть и то, что диссоциативная адсорбция пропана зависит от природы поверхности реактора. Известно, в частности, что на оксидных поверхностях она составляет 60 *кДж/моль* [11]. В работе [12] методом ЭПР показано, что активация углеводородов, а также выход радикалов с поверхности в объем зависит как от природы углеводорода, так и от природы обработки поверхности реактора. Известно также, что радикалы легче погибают на поверхности, обработанной KCl, чем на поверхности, покрытой борной кислотой [3, 4].

Таким образом, природа обработки стенок реактора влияет на выраженность проявления явления ОТКМС, не затрагивая при этом температурную область его существования.

**ՌԵԱԿՏՈՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՄՇԱԿՄԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՆԻ
ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՌԱՎԵԼԱԳՈՒՅՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ԲԱՑԱՍՄԱԿԱՆ
ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԳՈՐԾԱԿՑԻ ՏԻՐՈՒՅԹԻ ԵՎ ԱՐՏԱՀԱՅՏՎԱԾՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ

Հետազոտվել է ռեակտորի մակերևույթի մշակման բնույթի ազդեցությունը պրոպանի օքսիդացման դինամիկայի վրա սառը բոցերի և ռեակցիայի առավելագույն արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթում (580-740) *К*։ Ցույց է տրվել, որ ռեակտորի մակերևույթի բնույթը էապես ազդում է պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայի առավելագույն արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի արտահայտվածության վրա։ Հաստատվել է, որ մակերևույթի բնույթը գրեթե չի ազդում օքսիդացման ռեակցիայի և բացասական ջերմաստիճանային գործակցի ջերմաստիճանային տիրույթի վրա։ 670 *К*-ից սկսած ջերմաստիճաններում օքսիդացման դինամիկան կախված չէ ռեակտորի մակերևույթի մշակման բնույթից։

**THE INFLUENCE OF THE REACTOR SURFACE NATURE ON DISPLAY
AND REGION OF NEGATIVE TEMPERATURE COEFFICIENT
OF MAXIMUM RATE IN PROPANE OXIDATION**

P. S. GUKASYAN

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

The influence of reactor surface nature on the propane oxidation dynamics in the region of cool flames and negative temperature coefficient (NTC) of maximum rate has been studied. Experiments were carried out in static reactor at $P_{C_3H_8} = P_{O_2} = 16.6 \text{ kPa}$ (calculated for $T=300 \text{ K}$), $T = 580\text{-}740 \text{ K}$.

It was shown that display of NTC in the reactor treated with boric acid is 1.5 times more than that in the reactor coated with KCl. The conclusion was made that the relationship may be explained by the difference in reaction products formed in the course of propane oxidation in reactors with different surfaces.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Owen K., Golley T.* //Automotive Fuels Reference Book. Warendale. PA 1995, 530 p.
- [2] *Northup Grumman* //Diesel Fuel Oils. 2003. X Report NGMS-232 PPS. January. 2004.
- [3] *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М., Изд. АН СССР, 1961, 495 с.
- [4] *Азатян В.В.* //Успехи химии, 1985, т. 54, вып. 1, с. 33.
- [5] *Погосян М.Дж., Гукасян П.С., Манташян А.А.* //Кинетика и катализ, 1983, т. 24, №6, с. 1493.
- [6] *Парфенов Ю.В., Веденеев В.И., Романович Л.Б., Басевич В.Я.* //Известия АН СССР, 1997, №12, с 2120.
- [7] *Гукасян П.С.* //Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 309.
- [8] *Манташян А.А., Налбандян А.Б.* //ЖФХ, 1972, т. 46, с. 3030.
- [9] *Манташян А.А., Гукасян П.С.* //Химическая физика, 1997, v. 16, №3, с. 92.
- [10] *Gukasyan P.S., Mantashyan A.A.* //Chem. Phys. Reports, 1997, v. 16, №3, p. 483.
- [11] *Gildardon F., Bell A.T., Chacabory A., Boubet P.* //J. Phys. Chem., B, 2000, v. 104, №51, p. 1225.
- [12] *Gukasyan P.S.* //Materials Inter. Conference "Physical Method for Catalytic Reazarch". Novosibirsk, 1999, p. 33.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.18 + 546-328 + 535.24

**ПРОЯВЛЕНИЕ БОЛЕЕ ТРЕХ ОСНОВНОСТИ
12-МОЛИБДОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ В ЕЕ
РЕАКЦИИ С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ФУКСИНОМ**

Փ. Վ. МИРЗОЯН, А. А. КАРАПЕТЯН, Н. А. ОГАНЯН и Л. С. БАГДАСАРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10
Факс: (374 10)231275, e-mail: mirferd@rambler.ru

Поступило 26 IX 2011

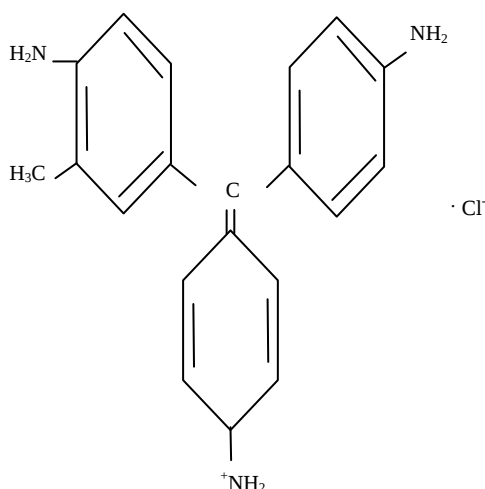
Методами физико-химического и химического анализов установлено, что из молибдофосфорных гетерополикислот (МФК) различных рядов по молибдену, находящихся в химическом равновесии в водных растворах, с основным красителем фуксином (R) избирательно реагирует 12-МФК, образуя мало растворимый в воде комплексный ассоциат, в котором число ассоциированных катионов R равно пяти. Экспериментально установлено, что оптимальная кислотность проведения реакции зависит от используемой концентрации молибдена (VI) и при повышении последней смещается в более кислую область: от pH 1,541,8 при $C_{Mo(VI)} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ M до pH 0,640,8 при $C_{Mo(VI)} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ M. В пределах указанной зоны оптимальной кислотности (pH 0,640,8) чувствительность реакции постоянна и высока: $\epsilon = (3,2 \pm 0,1) \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Она обусловлена высоким числом (5) катионов R в комплексном ассоциате и не объяснима до сих пор принятым составом 12-МФК: $H_3[PMo_{12}O_{40}]$. Обсуждены химизм образования комплексного ассоциата и его возможное строение.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылок 18.

Ранее проведенными нами исследованиями было показано, что использование основных красителей (ОК) в качестве реагентов для молибдофосфорной гетерополикислоты (МФК) позволяет установить образование комплексных ассоциатов МФК различного внешнесферного состава, в зависимости от кислотности проведения реакции [1-3] и, особенно, природы ОК [4-8]. Составы полученных комплексных ассоциатов

часто не объяснимы на основе существующих в настоящее время представлений химизма образования МФК: например, в случае 12-МФК – составом $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Следовательно, сравнительное изучение взаимодействия МФК с ОК различной природы представляет определенный теоретический интерес и позволяет сделать ценные выводы о химизме образования МФК в водных растворах и природе образующихся на ее основе комплексных ассоциатов.

В настоящей работе приводятся результаты изучения реакции МФК с основным красителем фуксином (R) ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$).



Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Реагенты, аппаратура и методика исследования. Использовали 0,01 *M* исходный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а."), стандартизированный гравиметрически [9], 0,24 и 0,024 *M* растворы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а."), 0,1% водный раствор реагента красителя фуксина ("ч.д.а."), конц. HNO_3 ("ос.ч.") (пл. 1,41) и ацетон ("ч.д.а."). Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой и хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика исследования описана ранее в [1-9, 13-16, 18]. Сущность ее заключается в выделении соединения ОК-МФК в твердом виде и дальнейшем исследовании его ацетоновых растворов. Растворы МФК выдерживали 10 мин (до введения красителя). Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром "СФ-26", учитывая, что значение ϵ красителя сохраняется и в комплексном ассоциате [17]. Равновесное значение pH водных растворов измеряли потенциометром "рН-340". Одновременно проводили холостые опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов фуксина.

Кислотность и концентрация Mo(VI) при получении соединения МФК·nR.

Известно, что на процесс образования "желтой" формы МФК кислотность и концентрация молибдат-иона действуют взаимосвязанно [10]. Эта закономерность наблюдается и нами [1-8]. В связи с этим взаимодействие R с МФК и изополимолибдат-ионами изучали при различных концентрациях молибдена(VI) и азотной кислоты и при постоянной концентрации R. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что фуксин реагирует как с МФК, так и с имеющимся в растворах МФК избытком молибдена(VI) с образованием мало растворимых в воде комплексных ассоциатов (кр. 1-6, 1'-6').

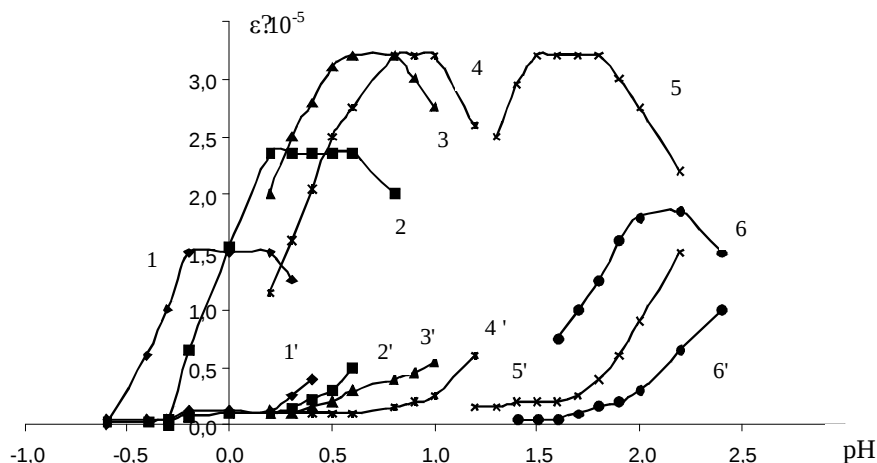


Рис. 1. Зависимости значений ϵ ацетонных растворов соединений R с МФК (кр. 1-6) и изополимолибдат-ионами (кр. 1'-6') от кислотности. $C_{P(V)} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_R = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{Mo(VI)}, \text{ M} \cdot 10^{-3}$: 1, 1' - 36; 2, 2' - 12; 3, 3' - 9,6; 4, 4' - 4,8; 5, 5' - 2,4; 6, 6' - 0,6; $l = 0,1 \text{ см}$; $\lambda = 542,5 \text{ нм}$.

Однако растворимость солей с МФК намного меньше, что и позволяет путем варьирования кислотности выявить условия для образования этой соли в индивидуальном состоянии. Согласно полученным данным, при использованных концентрациях молибдат-иона $((2,4-9,6) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})$ создаются условия для количественного выделения твердофазного МФК·nR соединения в достаточно широком интервале кислотности (pH 0,6-1,8) (кр. 3-5, рис. 1). В пределах всей указанной зоны чувствительность реакции постоянна и весьма высока: $\epsilon = (3,2(0,1) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$, что говорит в пользу неизменности внешнесферного состава образующегося комплексного ассоциата. Дальнейшее снижение кислотности влечет за собой выделение значительных количеств простых солей R и соответственно выход МФК·nR соединения падает из-за конкурентных взаимодействий (рис. 1, кр. 5, 5'). Повышение концентрации молибдат-иона смещает область оптимальной кислотности в сторону более кислых сред (кр. 1,2, рис. 1) и одновременно снижает ОП исследуемых аце-

тоновых растворов вследствие подавления процесса образования самой МФК. По всей вероятности, при этом образуются высокополимеризованные и неакционноспособные формы молибдена(VI). Не исключается также снижение эффективности основности МФК под действием неорганической кислоты (HNO_3), а также уменьшение при этом концентрации реакционноспособной формы R.

Снижение чувствительности реакции наблюдается и при $C_{\text{Mo(VI)}} < 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (кр. 6, рис. 1), по-видимому, вследствие неполного связывания P^{V} в 12-МФК.

Влияние концентрации красителя. Вышеизложенные закономерности образования МФК·nR установлены в условиях постоянной концентрации реагента-красителя. В найденных оптимальных условиях кислотности и концентрации молибдат-иона была изучена зависимость выхода МФК·nR соединения от концентрации R. Данные, полученные при pH 0,6 и 1,8, т.е. при двух предельных значениях оптимальной кислотности, представлены на рис. 2 и свидетельствуют о том, что в указанном интервале кислотности и при использованной концентрации молибдат-иона выход МФК·nR соединения максимален при $(0,6-1,2) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ концентрации R (кр. 1,2). Дальнейшее повышение C_{R} приводит к снижению контрастности реакции, и вследствие конкурентной реакции R с изополимолибдат-ионами (кр. 1', 2') чувствительность реакции с МФК несколько снижается. Замечено также, что для количественного образования комплексного ассоциата требуется заметный избыток красителя, что отличает данную систему от ранее изученных.

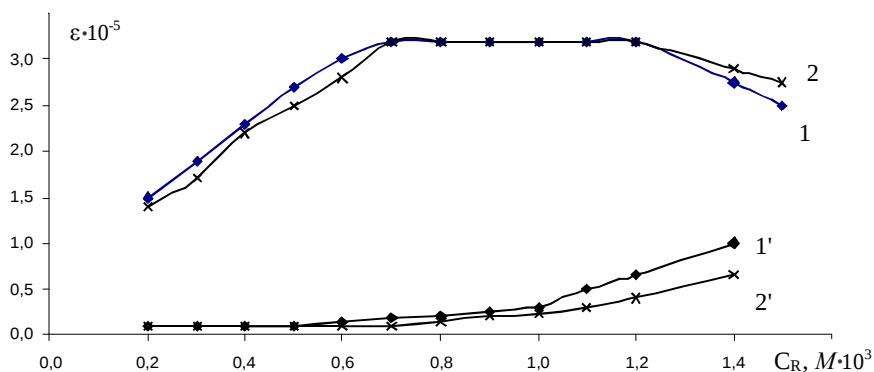


Рис. 2. Зависимости значений ϵ ацетоновых растворов соединений R с МФК (кр. 1, 2) и изополимолибдат-ионами (кр. 1', 2') от концентрации R. $C_{\text{P(V)}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{Mo(VI)}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH: 1, 1' - 1,6; 2, 2' - 0,6; $l = 0,1 \text{ см}$; $\lambda = 542,5 \text{ нм}$.

Состав соединения МФК·nR. Для определения внешнесферного состава МФК·nR соединения был использован метод изомолярных серий. Опыты проводили при различной кислотности (pH 0,6 и 1,5) и суммарной концентрации основных компонентов (R и МФК). Экспериментальные точки зависимостей оптической плотности ацетоновых растворов

от состава раствора, приведенные на рис. 3, отвечают соотношению R:МФК=5:1.

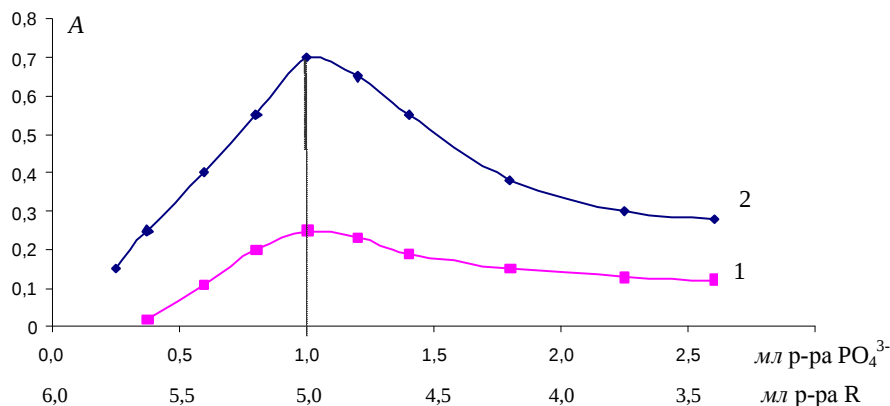


Рис. 3. Зависимости оптической плотности (A) ацетоновых растворов комплексного ассоциата МФК · nR от изомольного состава водных растворов (изомольные серии).
 $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; pH 1,6; 1 = 0,1 см; $\lambda = 542,5 \text{ нм}$; $\Sigma(C_{\text{P(V)}} + C_{\text{R}})$, $\text{M} \cdot 10^5$: 1 – 6,0; 2 – 12.

Практически на тот же самый внешнесферный состав указывает отношение $\varepsilon_{\text{МФК} \cdot \text{nR}} / \varepsilon_{\text{R}}$ ($3,2 \cdot 10^5 / 6,4 \cdot 10^4$), что одновременно свидетельствует о практически количественном выделении МФК·nR соединения. Соотношение компонентов соединения МФК·nR установили также анализом осадков на содержание R, P^{V} и Mo^{VI} , выделенных при оптимальных условиях из растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-7}$ или $5 \cdot 10^{-8}$ моль P^{V} . Для установления содержания R выделенные осадки растворяли в ацетоне и по оптической плотности полученных растворов определяли R, используя предварительно построенный градуировочный график. Для определения P^{V} осадки соединения МФК·nR растворяли в 0,5 мл конц. HNO_3 и в полученных растворах (после их нейтрализации КОН) определяли P^{V} в виде молибдофосфата родамина С [11]. Для установления содержания Mo^{VI} осадки растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 ($\rho = 1,83$), и в полученных растворах определяли Mo^{VI} роданидным методом [12]. Краситель в полученных сернокислых растворах разлагали перекисью водорода путем длительного кипячения. В каждом отдельном случае были поставлены и "холостые" опыты. Результаты анализа приведены в табл. 1, из которой видно, что в данном случае в оптимальных концентрационных условиях реакционной формой МФК с R является насыщенная гетерополиокислота предельного – 12-ого ряда. Судя по составу внешней координационной сферы, проявленная основность МФК равна пяти, но не трем, как это обычно представляется.

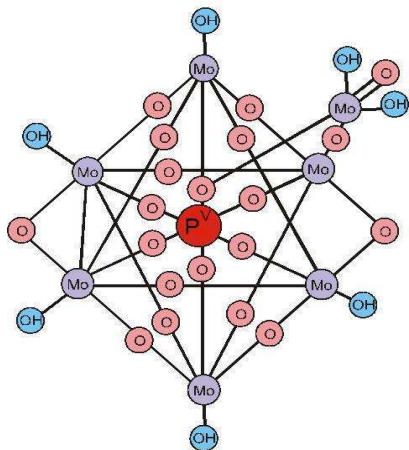
Таблица 1

Результаты анализа препаратов соединения МФК-пR ($n = 6$, $p = 0.95$)

Условия получения соединения			Найдено в осадках количество (v), $\text{моль} \cdot 10^{-7}$		
$C_{P(V)}$, $\text{м} \cdot 10^{-5}$	$C_{Mo(VI)}$, $\text{м} \cdot 10^{-3}$	$C_R, \text{м} \cdot 10^{-4}$	R	P^V	Mo^{VI}
1,0	4,8	6,3	5,00(0,05)	1,01(0,01)	12,01(0,05)
1,0	1,2	9,0	5,00(0,02)	0,99(0,01)	12,05(0,05)
0,5	4,8	6,3	2,50(0,03)	0,51(0,02)	6,02(0,03)
0,5	1,2	9,0	2,50(0,04)	0,50(0,01)	5,99(0,03)

В ранее проведенных нами исследованиях, в основу которых была положена соответствующая твердофазная реакция МФК с ОК, было установлено, что кристаллический фиолетовый (КФ) [1], метиловый зеленый (МЗ) [3], метиленовый голубой [2], малахитовый зеленый [5], родамин С (РС) [11] также образуют соединения состава ОК : МФК = 5:1. Эта основность, по-видимому, характерна для гетерополиоксидов пятивалентных элементов. В частности, она наблюдается нами и при изучении реакций молибдониобиевой (МНК) и молибдотанталовой (МТК) гетерополиоксидов с основными красителями тиазинового ряда толуидиновым голубым (ТГ) и триметилтионином (ТТ) [13-16] (табл. 2).

Как показывают данные табл. 2, пятизамещенные соли образуют и ГПК меньших по молибдену рядов. Это однозначно говорит о том, что основность, равная пяти, характерна для ГПК разных по молибдену рядов. Полученные данные никак не объяснимы исходя из представлений о трехосновности 12-МФК и легко объясняются на основе новых представлений о химизме образования ГПК в разбавленных растворах, выдвинутых нами ранее [8,18]. Согласно этим представлениям, 12-МФК является производным "ядра" α -МФК:

Рис. 4. Строение ядра α -7-МФК.

Как видно из представленной структуры, наличие семи ОН-групп, связанных с "ядром", обуславливает основность "ядра" α -МФК, равной семи, в том числе "сильной", равной пяти, и "слабой", равной двум: $(\text{HO})_5(\text{HO})_2[\text{PMo}_7\text{O}_{20}]$. Рост содержания молибдена(VI) α -МФК от α -7-МФК до α -12-МФК, вероятнее всего, обуславливается участием пяти ОН-групп с "сильной" основностью в стадийных реакциях конденсации с одной из двух ОН-групп молибденовой кислоты. При этом образуется второй – внешний, слой α -МФК, который может содержать от одного до пяти групп $-\text{O}-\text{MoO}_2-\text{OH}$.

Таблица 2

Составы комплексных ассоциатов ГПК·5R в зависимости от природы ОК

Основной краситель (R)	ГПК·5R	pH при получении ГПК·nR	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литература
кристаллический фиолетовый	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0,75ч1,5	5,0	[1]
метилловый зеленый	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	1,0ч1,3	5,8	[3]
малахитовый зеленый	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}]$	0,25ч1,8	4,0	[5]
родамин С	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_8\text{O}_{30}]$	0ч1,6	6,25	[11]
толуидиновый голубой	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{NbMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0,4ч0,85	2,10	[13]
триметилтионин	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{NbMo}_8\text{O}_{30}]$	0,35ч0,90	2,70	[14]
толуидиновый голубой	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{TaMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0,25ч0,75	2,10	[15]
триметилтионин	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{TaMo}_6\text{O}_{24}]$	-0,07ч0,60	2,50	[16]

Ввиду достаточной отдаленности этих групп друг от друга исключается возникновение мостиковых кислородных ($-\text{O}-$) связей между молибдат-ионами внешнего слоя. Это и определяет подвижность атомов молибдена второго слоя и наличие химических равновесий между семиосновными α -МФК различных по молибдену рядов – от α -7-МФК до α -12-МФК. Каждая из этих форм α -МФК может стабилизироваться в виде мало растворимого в воде комплексного ассоциата вследствие ее избирательного взаимодействия с ОК. Как показывают результаты данного исследования, использование фуксина приводит к стабилизации α -12-МФК.

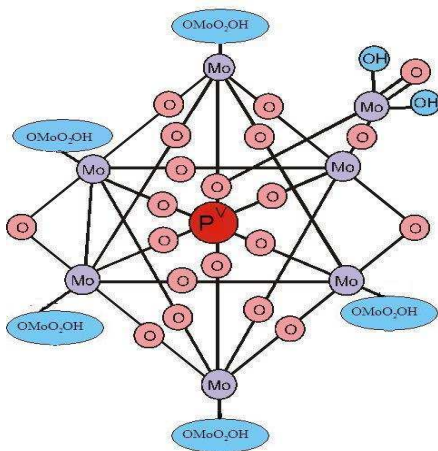
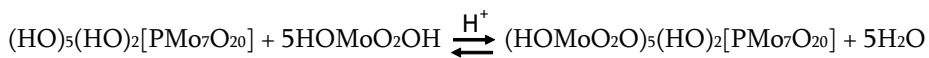


Рис. 5. Строение α-12-МФК.

Образование последней можно выразить следующим суммарным уравнением:



Как видно, в представленной структуре α-12-МФК сохраняется характерная для ее ядра семиосновность – как сумма "сильной" и "слабой" основностей, равных 5 и 2, соответственно. Максимальная основность α-12-МФК, равная семи, в частности, была реализована в ее реакции с основным красителем кристаллическим фиолетовым при достаточном снижении кислотности среды [1]. Образование комплексного ассоциата с пятью ассоциированными катионами фуксина хорошо объясняется на основе представленной структуры α-12-МФК, как результат реакции по OH группам сильной основности, т.е. пяти функциональных -OH групп, имеющих в составе групп -O-MoO₂OH. Возможно, такому взаимодействию способствует также пространственная доступность указанных функциональных групп.

12-ՄՈԼԻԲԴԱՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՂՈՒԻԹՅՈՒՆ ԵՐԵՔԻՅ ԲԱՐՁՐ ՀԻՄՆԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ԴՐՍԵՎՈՐՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ ՖՈՒՔՍԻՆԻ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՒՄ

**Ֆ. Վ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ն. Ա. ՕՀԱՆՅԱՆ և Լ. Ս. ԲԱՂՎԱՄԱՐՅԱՆ**

Ֆիզիկաքիմիական և քիմիական անալիզի մեթոդներով հաստատվել է, որ ջրային լուծույթներում քիմիական հավասարակշռության մեջ գտնվող մոլիբդենային տարբեր շարքերի պատկանող մոլիբդաֆոսֆորական հետերոպոլիթթթուներից (ՄՖԹ) հիմնային ներկանյութ ֆուքսինի (R) հետ ընտրողաբար փոխազդում է 12-ՄՖԹ-ն, առաջացնելով ջրում քիչ լուծվող կոմպլեքսային ասոցիատ, որում R-ի ասոցված կատիոնների թիվը հինգ է:

Ռեակցիայի իրագործման օպտիմալ թթվությունը կախված է մոլիբդեն(VI)-ի կիրառված կոնցենտրացիայից և վերջինիս մեծացումից տեղաշարժվում է ավելի թթվային մարզ՝ pH 1,5(1,8-ից, երբ $C_{Mo(VI)}=2,4\cdot 10^{-3}M$ մինչև pH 0,6(0,8, եթե $C_{Mo(VI)}=9,6\cdot 10^{-3}M$: Թթվության նշված միջակայքերում ռեակցիայի զգայնությունը հաստատուն է և բարձր՝ $\varepsilon=(3,2\pm 0,1)\cdot 10^5 l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$: Ռեակցիայի այս զգայնությունը պայմանավորված է կոմպլեքսային ասոցիատում կապված R-ի կատիոնների բարձր թվով (5), որն անբացատրելի է 12-ՄՖԹ-ի մինչ այժմ ընդունված բաղադրությամբ՝ $H_3[PMo_{12}O_{40}]$: Քննարկվել է կոմպլեքսային ասոցիատի առաջացման քիմիզմն ու հնարավոր կառուցվածքը:

MANIFESTATION OF MORE THAN THREE BASICITY OF 12-MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLYACID IN ITS REACTION WITH BASIC DYE FUCHSINE

F. V. MIRZOYAN, A. A. KARAPETYAN, N. A. OHANYAN and L. S. BAGHDASARYAN

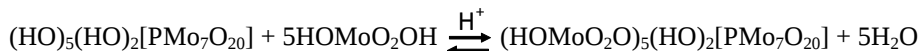
M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 231275, e-mail: mirferd@rambler.ru

It has been proved, that from molybdophosphoric heteropolyacids (MFA), belonging to different molybdenum rows and being in a chemical balance in solutions, 12-MFA selectively reacts to basic dye fuchsin (R), creating slightly soluble in water, complex associate, in which the number of bonded cations R is equal to five.

The formed complex associate is easily separated by centrifugation and is soluble in acetone. The “R” number of cations, bonded in the complex associate is established by the isomolar series method, and also by the ratio $\varepsilon_{MFA-nR}/\varepsilon_R$. The containment of Mo^{VI} and P^V in the inner coordination sphere is established by the chemical analysis of separate solid phases of the complex associate. The optimal acidity for the execution of the reaction depends on the used concentration of Mo^{VI} and when it is increased, the optimal acidity shifts to a more acidic area: from pH 1,5-1,8 at $C_{Mo(VI)} = 2,4\cdot 10^{-3} M$ to pH 0,6-0,8 at $C_{Mo(VI)} = 9,6\cdot 10^{-3} M$. The execution of the reaction in conditions $C_{Mo(VI)} < 1,2\cdot 10^{-3} M$ and of lesser acidity leads to a decrease in the reaction’s sensitivity, apparently as a result of an incomplete binding of P^V in 12 MFA. The reaction’s sensitivity also decreases in conditions $C_{Mo(VI)} > 9,6\cdot 10^{-3} M$ and respectively in conditions of more acidity. Within the limits of the above-mentioned area of optimal acidity (pH 1,8-0,6) the sensitivity of the reaction is constant and high: $\varepsilon = (3,2\pm 0,1)\cdot 10^5 l\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$. This sensitivity of the reactions is due to a high number (5) of R cations in the complex associate and cannot be explained with the still acknowledged composition of 12-MFA: $H_3[PMo_{12}O_{40}]$.

The obtained data can be easily explained on the basis of new conceptions about the chemistry of formation of HPA in diluted solutions, according to which 12-MFA is a derivative from an α -MFA containment “core” $(HO)_5(HO)_2[PMo_7O_{20}]$, in which the presence of seven OH groups is based on its basicity, which is equal to seven, including a “strong” – equal to five, and “weak” – equal to two. The increase in containment of Mo^{VI} α -MFA from α -7-MFA to α -12-MFA is apparently based on the participation of five OH-groups with “strong” basicity in the phasic reactions of condensation with one of the two OH-groups of molybdenum acid. A new – outer layer of α -MFA is formed, which can contain from one to five groups of MoO_2-OH .

The formation of α -12-MFA can be expressed with this summary equation:



Apparently, α -MFA maintains a typical for a “core” α -MFA heptabasicity, representing a sum of “strong” and “weak” basicities, equal to 5 and 2 respectably. The formation of a complex associate with five bonded fuchsin cations is easily explained as a result of a reaction of α -12-MFA by OH-groups of strong basicity, that is five functional OH-groups, present in the O-MoO₂-OH groups. Probably, the spatial availability of these functional groups also contributes to this interaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А. // Арм. хим. ж., 1977, т. 30, №1, с. 25.
- [2] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №8, с. 597.
- [3] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А. // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №5, с. 362.
- [4] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // Укр. хим. ж., 1980, т. 46, вып. 9, с. 995.
- [5] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Мушегян Л.Г., Карапетян З.А., Саркисян Л.Г. // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, №4, с. 295.
- [6] Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П. // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, №2, с. 92.
- [7] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // Укр. хим. ж., 1980, т. 46, вып. 9, с. 995.
- [8] Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Оганесян Л.М. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, № 3, с.44.
- [9] Шарло Г. Методы аналитической химии. М., Химия, т. 2, 1969, с. 1081.
- [10] Ситникова Г.А., Проскурякова Г.Ф. Физико-химическое исследование фосфорномолибденового комплекса // Тр. Свердл. с-х ин-та, 1969, 15, с. 349.
- [11] Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П., Тараян В.М. // ЖАХ, 1986, т. 41, вып. 9, с. 1601.
- [12] Зайчикова Л.Б. // Заводская лаборатория, 1949, т. 15, с. 1025.
- [13] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян А.А. // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №10, с. 630.
- [14] Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А. // ЖАХ, 1985, т. 40, вып. 9, с. 1649.
- [15] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян А.А. // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №7, с. 401.
- [16] Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А., Карапетян З.А. // ЖАХ, 1986, т. 41, вып. 10, с. 1836.
- [17] Сюй Шенцзе // Феньси хуасюэ, КНР, 1983, т. 11, вып. 4, с. 312.
- [18] Mirzoyan F.V. // Collection materials of International polyoxometalate symposium, Jacobs University, Bremen, Germany, 28 July – 1 August, 2009.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 549.613.4:661.1

**СИНТЕЗ МУЛЛИТА ИЗ КСЕРОГЕЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

А. К. КОСТАНЫАН, А. Г. МАНУКЯН, А. С. БАБАНОВА и В. П. ТОРОЯН

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

Поступило 10 VIII 2011

Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов изучен процесс синтеза муллита из ксерогелей, полученных золь-гель методом. Гели, полученные из раствора поликремневой кислоты и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ при pH 6.1–6.3, при обжиге образуют муллит при 980°C. Гели, полученные из раствора ПКК и золя оксигидрата алюминия в интервале pH 6.1–9.4, образуют муллит при температуре около 1300°C через образование промежуточной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 16.

Муллит является одним из востребованных материалов для конструкционной керамики благодаря ряду ценных свойств, таких, как высокое сопротивление ползучести, сравнительно низкие теплопроводность и плотность, а также высокие термостойкость и химическая стойкость. Для получения высококачественного муллита, спекающегося при низких температурах, применяются синтетические ультрадисперсные, гомогенные ксерогели, полученные различными вариантами золь-гель технологии. В качестве прекурсоров для синтеза гелей используются как неорганические, так и органические соединения алюминия (этилат, изопропилат, бутилат) и золи на их основе, а в качестве кремнийсодержащего компонента – тетраэтилортосиликат ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$), силикат натрия, коллоидный кремнезем. Свойства ксерогелей зависят от метода получения, природы исходных компонентов и микроструктуры гелей, из которых они получены. В работах [1,2] различие в микроструктуре гелей объясняется условиями гидролиза и гелеобразования (величиной

pH среды, температурой, количеством воды при гелеобразовании и др.). В [3,4] отмечено, что в “коллоидных” или дифазных гелях взаимодействия между компонентами минимальны и при обжиге таких ксерогелей формирование орторомбического муллита происходит при температурах выше 1250°C. При обжиге ксерогелей, полученных из “полимерных” или монофазных гелей в температурном интервале 980-1000°C, может протекать кристаллизация орторомбического муллита, γ - Al_2O_3 , алюмосиликатной шпинельной фазы или тетрагонального муллита. Главным критерием получения муллита при 980-1000°C является высокая гомогенность смеси оксидов алюминия и кремния в геле. Наличие микро-неоднородностей приводит к кристаллизации шпинельной фазы, обогащенной оксидом алюминия, который только при более высоких температурах, реагируя с остаточным аморфным SiO_2 , образует орторомбический муллит [4]. Для получения гомогенных гелей предлагается максимально нивелировать разницу в кинетике гидролиза прекурсоров алюминия и кремния, для чего, в частности, предлагается модифицировать органические прекурсоры алюминия хелатными соединениями [5]. В [6] сообщается о возможности кристаллизации орторомбического муллита при 700°C, но при соблюдении особых специфических условий.

Известно, что использование в качестве прекурсоров органических производных алюминия и кремния обеспечивает высокую чистоту получаемого муллита, однако некоторые авторы считают [7], что технологические трудности, связанные с регенерацией органической фазы и утилизацией выбросов, делают процесс синтеза из водных сред более предпочтительным. Кроме того, порошки ксерогелей, полученные из водорастворимых прекурсоров, имеют плотности существенно выше, чем полученные из органических производных, что немало важно для процесса спекания при получении керамических изделий [8].

Данная работа посвящена изучению процесса образования муллита из ксерогелей, полученных из различных прекурсоров алюминия и раствора поликремневой кислоты (ПКК).

Экспериментальная часть

Исходными материалами для получения гелей служили раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, раствор ПКК и золь оксигидрата алюминия. Последний получали гидролизом изопропоксида алюминия $((i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{Al})$, который синтезировали по методике [9]. Гидролиз проводили при мольном соотношении вода/алкоксид около 100, а полученный осадок пептизировали 2 М раствором HNO_3 при мольном соотношении кислота/оксигидрат, равном 0.07 [10]. Размеры частиц золя оксигидрата алюминия определяли турбидиметрическим методом [11]. Раствор ПКК с концентрацией SiO_2 3.6-4.2 масс.% получали обработкой разбавленного раствора сили-

ката натрия с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, равным 2.5, на ионообменной колонке со смолой КУ-2. Такие растворы, согласно [12], содержат преимущественно мономерные силикат-ионы и, кроме этого, имеют $\text{pH} \approx 3$, что позволяет избежать неконтролируемое гелеобразование при смешении его с растворами солей алюминия и золями гидроксида алюминия, имеющими близкое значение pH . Гели муллитового состава получали гелированием смеси растворов ПКК и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (первая серия, опыты 1-4, табл.), а также смеси растворов ПКК и золя оксигидрата алюминия (вторая серия, опыты 5-8) добавлением 10% раствора NH_4OH . Концентрацию кремния и алюминия в растворах и золях контролировали аналитически, весовым методом [13]. Эксперименты проводили в реакторе с мешалкой, полученные гели фильтровали, промывали и высушивали при 105°C . Отметим, что, по терминологии [14], первые из вышеназванных гелей относятся к монофазным гелям, в то время как вторые можно отнести к так называемым гелям смешанного типа, когда один из компонентов геля вводится в виде готового золя. Обжиг ксерогелей при различных температурах для исследования фазового состава проводили в печи "Nabertherm-LHT 08/17" с выдержкой 1 ч, термический анализ – на дериватографе "Q-1500" со скоростью нагрева $15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе "ДРОН-3" в $\text{CuK}\alpha$ излучении.

Таблица

Условия синтеза гелей муллитового состава

№ опыта	Температура опыта, $^\circ\text{C}$	Конечный pH опыта	Концентрация раствора ПКК, (SiO_2) , $\text{г}/\text{дм}^3$	Концентрация прекурсора алюминия, (Al_2O_3) , $\text{г}/\text{дм}^3$	Продолжительность опыта, ч
1	20	6.3	38.5	25.5	4.5
2	20	8.5	38.5	25.5	1.5
3	20	8.4	38.5	102.0	1.5
4	85	9.4	38.5	25.5	1.0
5	20	6.2	40.5	8.0	4.5
6	20	8.5	40.5	15.0	1.5
7	85	9.4	40.5	8.0	1.0
8	20	9.0	40.5	10.5	1.5

Обсуждение результатов

Полученные в результате экспериментов ксерогели были стекловидными, прозрачными с небольшой мутностью. Было установлено, что в обеих сериях экспериментов при медленном добавлении раствора NH_4OH гелеобразование завершается при pH 6.146.3 и дальнейшее добавление NH_4OH только увеличивает значение pH. На кривых ДТА образцов первой серии (опыты 1-4, рис 1) в области низких температур проявляются эндоэффекты при 180-190 и 465-480°C. Первый эндоэффект связан с удалением связанной воды геля кремнезема, а второй – структурной воды гидратированных форм оксида алюминия. Однако на кривой ДТА (оп. №1), в отличие от остальных кривых, проявляется лишь один эндоэффект при 190°C. Известно [12], что в интервале pH $\approx 3.46,5$ ионы алюминия, переходя в четырехкоординированное состояние, образуют алюминат-ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, которые с геометрически подобными $\text{Si}(\text{OH})_4$ ионами формируют гидратированные алюмосиликатные анионы с образованием Al–O–Si связей. Такие анионы устойчивы, если они стабилизированы катионами, в частности катионами NH_4^+ , но теряют агрегативную устойчивость при высоких и низких значениях pH. Образец геля этого опыта, вероятно, содержит такие алюмосиликатные ионы, которые при 190°C теряют связанную воду, но сохраняют свою структуру при дальнейшем нагревании. На кривой ДТА в высокотемпературной области проявляется ярко выраженный экзотермический эффект при 980°C. Рентгенофазовый анализ образца, обожженного при 1100°C, фиксирует наличие только одной фазы – орторомбического муллита (рис. 2). Можно предположить, что уже в геле возникают фрагменты будущего оксида сложного состава, что сводит к минимуму диффузионные препятствия в твердофазном синтезе муллита и, естественно, снижает температуру синтеза, обеспечивая при этом однородное распределение компонентов на молекулярном уровне.

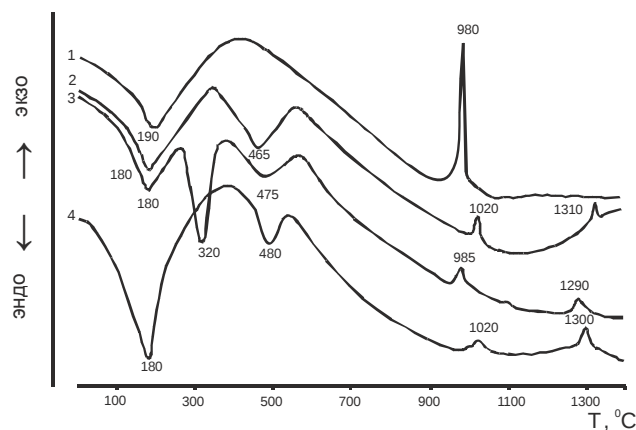


Рис. 1. Кривые ДТА опытов 1-4.

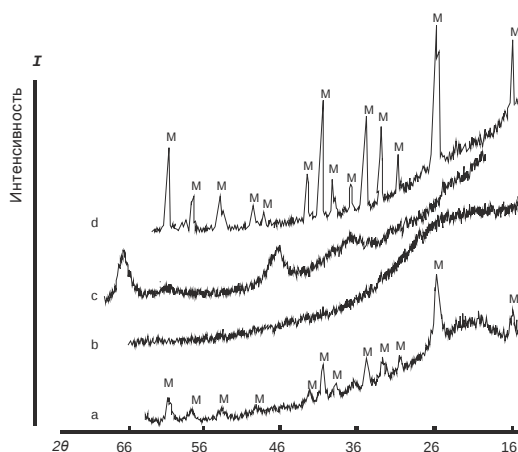


Рис. 2. Рентгенограммы опытов 1-4: а – опыт 1, обжиг при 1100°C; б* – опыты 2-4, обжиг при 900°C; с* – опыты 2-4, обжиг при 1100°C; д* – опыты 2-4, обжиг при 1400°C. * Рентгенограммы для опытов 2-4 идентичны.

В отличие от этого наличие нескольких эндоэффектов на кривых ДТА (оп. № 2, 3 и 4) свидетельствует о том, что компоненты гелей в них сегрегированны. На кривых ДТА в высокотемпературной области проявляются экзотермы при 985-1020 и 1290-1310°C, а рентгенограммы этих образцов после обжига при 1100°C показывают наличие двух широких диффузных экстремумов в области углов $2\theta = 44-48$ и $65-69^\circ$ с максимумами при 45.8 и 67.1° , что свидетельствует о наличии в образцах аморфизированной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После второго экзотермического эффекта во всех образцах рентгенограмм фиксируются рефлексы только орторомбического муллита (рис. 2). Таким образом в этих экспериментах образование муллита протекает через образование промежуточной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая при температуре около 1300°C взаимодействует с аморфным SiO_2 и образует орторомбический муллит. На кривой ДТА (оп. №3) наблюдается также третий эндотермический эффект при 320°C. Известно [15], что гидролиз прекурсоров алюминия при разных температурах приводит к образованию различных форм гидратированного оксида алюминия. Гидролиз при температуре $\geq 80^\circ\text{C}$ приводит к образованию высокодисперсной формы оксигидрата $\gamma\text{-AlOOH}$ бемита, а при комнатной температуре образуются фазы тригидроксида алюминия -Al(OH)_3 с модификацией гиббсита и псевдобемита, дегидратация которого протекает в температурном интервале 425-530°C (в данном случае при 475°C). По нашему мнению, эндотермический эффект при 320°C на кривой (оп. №3) связан с обезвоживанием гиббсита, образовавшегося при гидролизе концентрированного раствора $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Однако ксерогели всех образцов, обожженные при 600 и 900°C, рентгеноаморфны. Это связано с тем, что кристаллизация высокодисперсных

компонентов смеси затруднена, очевидно, ввиду стерических затруднений, препятствующих непосредственному контакту между отдельными частицами каждой фазы.

В соответствии с дериватографическими исследованиями, механизм дегидратации гелей во второй серии экспериментов аналогичен опытам 2-4 первой серии, с той лишь разницей, что наблюдаемое на кривых некоторое снижение температуры первого эндоэффекта и повышение температуры второго, вероятно, связано с изменением природы одного из компонентов и микроструктуры полученных гелей. В этой серии экспериментов прекурсором алюминия служил готовый золь оксигидрата γ -AlOOH бемита с размерами частиц 14 ± 1 нм (опыты 5-8). На кривых ДТА в области низких температур проявляются два эндоэффекта: первый – при 130-150 и второй – при 485-500°C (рис. 3). Экзоэффекты при 825, 985, 1110 и 1035 °C связаны с формированием фазы γ -Al₂O₃. На рентгенограммах всех образцов этой серии после обжига при 1100°C идентифицируется аморфизированная фаза γ -Al₂O₃. Природа экзотермических эффектов в интервале 1290-1325°C обусловлена образованием кристаллической фазы орторомбического муллита, что подтверждают рентгенограммы этих образцов (рис. 4). Во всех образцах в исследованном диапазоне температур рентгенофазовым анализом не выявлено наличия кристаллических фаз SiO₂. Это говорит о том, что до образования муллита кремнезем находится в аморфном состоянии. Следовательно, в этой серии экспериментов, независимо от pH гелеобразования, синтез муллита из ксерогелей протекает через взаимодействие аморфизированной фазы γ -Al₂O₃ и аморфного SiO₂. Необходимо отметить, что при синтезе муллита стехиометрического состава методом двухфазного золя [16] процесс также протекает в две стадии, но через образование промежуточной фазы тетрагонального муллита. Однако в этом случае орторомбический муллит синтезируется при температурах 1500-1600°C.

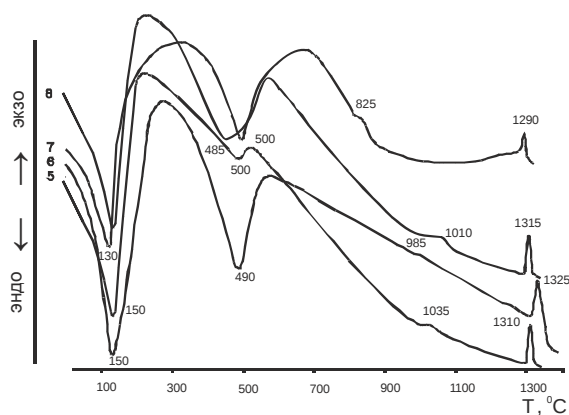


Рис. 3. Кривые ДТА опытов 5-8.

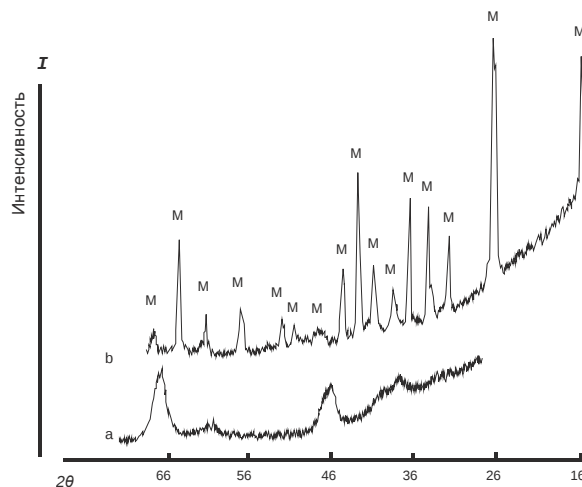


Рис. 4. Рентгенограммы опытов 5-8: а* – опыты 5-8, обжиг при 1100°C; б* – опыты 5-8, обжиг при 1400°C. * Рентгенограммы для опытов 5-8 идентичны.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что гель на основе растворов нитрата алюминия и ПКК, полученный при pH 6.1- 6.3, при обжиге образует орторомбический муллит при температуре 980°C. Гели, полученные из тех же прекурсоров при величине $pH \geq 8$, образуют орторомбический муллит при температуре 1300-1310°C через образование промежуточной аморфизированной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и дальнейшее ее взаимодействие с аморфным SiO_2 . Синтез муллита из гелей на основе ПКК и золя оксигидрата алюминия, полученных в интервале pH 6.1-9,4, также протекает через образование аморфизированной фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Дальнейшее ее взаимодействие с аморфным SiO_2 и образование орторомбического муллита происходит при температуре около 1300°C.

ՄՈՒԼԻՏԻ ՄԻՆԹԶԸ ԶՈՒ-ԺԵԼ ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ՔՍԵՐՈԺԵԼԵՐԻՑ

Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Հ. Գ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ա. Ս. ԲԱԲԱՆՈՎԱ և Վ. Պ. ԹՈՐՈՅԱՆ

Դիֆերենցիալ ջերմային և ռենտգենաֆազային անալիզների միջոցով ուսումնասիրվել է մուլիտի սինթեզի պրոցեսը զոլ-ժել եղանակով ստացված քսերոժելերից: Միջավայրի pH-ի 6.1-6.3 տիրույթում պոլիսիլիկատային թթվի և $\text{Al}(\text{NO}_3)_3(9\text{H}_2\text{O})$ լուծույթներից ստացված ժելերը թրծման ժամանակ մուլիտ են առաջացնում 980°C-ում: pH-ի 6.1-9.4 տիրույթում պոլիսիլիկատային թթվի և ալյումինի օքսիհիդրօքսիդի զոլերից ստացված ժելերը մուլիտ են առաջացնում մոտ 1300°C-ում միջանկյալ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ֆազի առաջացմամբ:

SYNTHESIS OF MULLITE FROM XEROGELS OBTAINED BY SOL-GEL METHOD

A. K. KOSTANYAN, A. G. MANUKYAN, A. S. BABANOVA and V. P. TOROYAN

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

Bld. 10, II lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia

E-mail: aram_kostanyan@yahoo.com

Differential-thermal and X-ray phase analyses were used to study mullite synthesis from xerogels obtained by sol-gel method.

Gel obtained on the basis of solutions of aluminum nitrate and polysilicon acid at pH=6.1-6.3 forms at sintering an orthorhombic mullite at 980°C. DTA curve of this gel only reveals one endothermic effect at 190°C that is related to the formation of hydrated aluminosilicate ions, which maintain their structure after dehydration and form mullite after further heating. Gels obtained from the same precursors at pH≥8 form orthorhombic mullite at 1300-1310°C through the formation of intermediate amorphized γ -Al₂O₃ phase and its further interaction with amorphous SiO₂. Mullite synthesis from the gels on the basis of solution of polysilicon acid and aluminum oxhydroxide sol (boehmite) obtained at pH within 6.1-9.4, also takes place through the formation of amorphized spinel γ -Al₂O₃ phase. Its further interaction with amorphous SiO₂ and the formation of orthorhombic mullite takes place at approximately 1300°C.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Okada K., Otsuka N.* // J. Am. Ceram. Soc., 1986, v. 69, issue 9, p. 652.
- [2] *Chakravorty A.K., Grosh D.K.* // J. Am. Ceram. Soc., 1988, v. 71, issue 11, p. 978.
- [3] *Huling J.S., Messing G.L.* // J. Am. Ceram. Soc., 1991, v. 7, issue 10, p. 2374.
- [4] *Wen-Cheng Wei, Halloran J.W.* // J. Am. Ceram. Soc., 1988, v. 71, issue 3, p. 166.
- [5] *Yun Fa Chen, Vilminot S.* // Materials Research Bulletin, 1995, v. 30, №3, p. 291.
- [6] *Huling J.S., Messing G.L.* // J. Non-Cryst. Solids, 1992, №147 and 148, p. 213.
- [7] *Бобкова Н.М., Каврус И.В., Радион Е.В., Поповская Н.Ф.* // Стекло и керамика, 1998, №6, с. 18.
- [8] *Bhattacharya A.K., Hartridge A., Mallick K.K.* // J. Mater Sci., 1996, №31, p. 5551.
- [9] *Вейганд К.* Методы эксперимента в органической химии. ч. II, М., ИЛ, 1952, с. 45.
- [10] *Назаров В.В., Павлова-Веревкина О.Б.* // Коллоидный журнал, 1998, т. 60, №6, с. 797.
- [11] Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г.Фролова и А.С. Гродского, М., Химия, 1986, с. 113.
- [12] *Айлер Р.* Химия кремнезема. М., Мир, 1982.
- [13] *Шарло Г.* Методы аналитической химии. М.-Л., Химия, 1965.
- [14] *Partlow D.P., Yoldas B.E.* // J. Non-Cryst. Solids, 1981, v. 46, №2, p. 153.
- [15] *Захарченя Р.И., Василевская Т.Н.* // ЖПХ, 1992, вып.12, т. 65, с. 2707.
- [16] *Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Мельничук С.В., Сталюгин В.В., Швейкин Г.П.* // Огнеупоры и техническая керамика, 2005, №4, с. 12.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.01+549.6+542.61+546.48

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ
КРАСИТЕЛЕЙ КАК РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-
АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ**

Ж. М. АРСТАМЯН и С. В. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: jularm07@yandex.ru

Поступило 19 IX 2011

Спектрофотометрическим методом изучены взаимодействие и экстракция кадмия (II) с трифенилметановыми красителями: кристаллическим фиолетовым, малахитовым зеленым, бриллиантовым зеленым, метиловым зеленым и фуксином. Изучено влияние природы реагента, галогенид-иона, органического растворителя. Найдены спектрофотометрические характеристики окрашенных экстрактов. Показаны возможности применения двухзарядного малореакционноспособного красителя метилового зеленого и фуксина (содержащего несколько гидрофильных $-NH_2$ групп) для экстракционно-абсорбциометрического определения кадмия. Кадмий извлекается изученными красителями в виде координационно-ненасыщенного галогенидного анионного комплекса, сольватированной молекулой растворителя. Состав экстрагируемых соединений: $B[CdX_3 \cdot S]$, где В – катион красителя, S – растворитель, X – I^- или Br^- .

Табл. 1 и библиограф. ссылок 17.

Ранее нами были разработаны экстракционно-абсорбциометрические (ЭА) методы определения кадмия красителями трифенилметанового (ТФМ) ряда: кристаллическим фиолетовым [КФ] [1], малахитовым зеленым [МЗ] [2], бриллиантовым зеленым [БЗ] [3], метиловым зеленым [МЗ] [4], фуксином [Ф] [5]. Эти реагенты с галогенидным анионным комплексом кадмия (II) образуют ионные ассоциаты (ИА), но имеют структурные различия и отличаются общей основностью. МЗ является двухзарядным, остальные – однозарядные, а Ф содержит несколько гидрофильных $-NH_2$ групп.

Противоречивость литературных сведений об экстракционной способности этих красителей, а также отсутствие единых критериев оценки реагентов не дают возможности для их объективного сравнения и выбора лучших. С этой точки зрения важными критериями могут быть интервал кислотности водной фазы, концентрация красителя, при которой оптическая плотность (ОП) экстрактов постоянная, коэффициент экстракции, молярный коэффициент погашения ИА в экстракте, число экстракции, селективность реакции, устойчивость трехкомпонентного соединения во времени и др.

Экспериментальная часть

Раствор кадмия (II) готовили растворением навески CdCl_2 в дистиллированной воде. Титр запасного раствора устанавливали комплексонометрическим методом.

Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой.

Навески красителей марки “для микроскопии” (КФ), “ч.д.а” (МЗ, БЗ, Ф), “Reanal” (МеЗ) растворяли в воде и отфильтровывали. Растворы иодистого и бромистого калия готовили растворением навески препаратов марки «ч.д.а» в воде.

Оптическую плотность (ОП) экстрактов измеряли на спектрофотометре “СФ-16”, а pH растворов – на потенциометре со стеклянным электродом.

В качестве растворителей были испытаны продажные марки “х.ч.” и “ч.”, хлорпроизводные предельных углеводов, бензол и его гомологи, сложные эфиры уксусной кислоты, а также их бинарные смеси.

Методика работы. В делительной воронке к раствору, содержащему кадмий (II), кислоту, KBr или KI , приливали краситель, растворитель, после минутного встряхивания разделяли и измеряли ОП органической фазы на спектрофотометре “СФ-16”.

Оптимальные условия образования и экстракции ИА галогенидного анионного комплекса кадмия (II) с ТФМК приведены в таблице.

Обсуждение результатов

Изученные красители относятся к одному классу ТФМ – однозарядные, имеющие в своем составе электронодонорные (ЭД) заместители: $-\text{NH}_2$ (Ф), $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (КФ, МЗ), $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (БЗ), двухзарядный $-\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ (МеЗ). Эти красители имеют структурные отличия, проявляют неодинаковую склонность к реакции с Cd (II). ЭД заместители, обладающие неодинаковой силой электронодонорности, оказывают различное поляризующее действие на молекулы красителей с сопря-

Таблица

Спектрофотометрическая характеристика экстракции кадмия (II) ТФМ красителями

Краситель	Экстрагент растворитель	λ , нм	Оптимальная кислотность	Концентрация красителя, М	Подчиняе- мость закону Бера, мкг/мл и ϵ	R	Концентра- ция галоген- ида, М	Литература
КФ	дихлорэтан- толуол (1:2)	575-590	pH 1 (по H ₂ SO ₄)	$6.3 \cdot 10^{-4}$ - $7.56 \cdot 10^{-4}$	0.25-5.0 97000±600	0.97	$3 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-2}$ KI	[1]
МЗ	дихлорэтан- толуол (1:3)	630-634	2,0-3.5 н H ₂ SO ₄	$5.48 \cdot 10^{-4}$ - $8.22 \cdot 10^{-4}$	0.625-10 98600±300	0.97	$4 \cdot 10^{-2}$ - $6 \cdot 10^{-2}$ KI	[2]
МЗ	дихлорэтан- толуол (1:2)	625-630	1,0н H ₂ SO ₄	$1.2 \cdot 10^{-3}$ - $2.1 \cdot 10^{-3}$	0.625 -10 69500	0.94	$3.2 \cdot 10^{-1}$ - $4.0 \cdot 10^{-1}$ KBr	[2]
БЗ	дихлорэтан- толуол (1:4)	625-640	2,0н H ₂ SO ₄	$8.3 \cdot 10^{-4}$ - $1.245 \cdot 10^{-3}$	0.125-10 101000±300	0.98	$4 \cdot 10^{-2}$ - $6 \cdot 10^{-2}$ KI	[3]
МеЗ	бутилацетат	635-640	pH 1	$6.88 \cdot 10^{-4}$ - $1.204 \cdot 10^{-3}$	0.24-10 94000±600	0.98	$3 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-2}$ KI	[4]
Ф	бутилацетат	540-550	pH 2	$5.92 \cdot 10^{-4}$ - $1.04 \cdot 10^{-3}$	0.625 -10 92300±300	0.966	$4 \cdot 10^{-2}$ - $7 \cdot 10^{-2}$ KI	[5]
Ф	бутилацетат	540-550	pH 2	$1.08 \cdot 10^{-3}$ - $1.89 \cdot 10^{-3}$	0.625-12.5 54600	0.935	$2 \cdot 10^{-1}$ - $4 \cdot 10^{-1}$ KBr	[5]

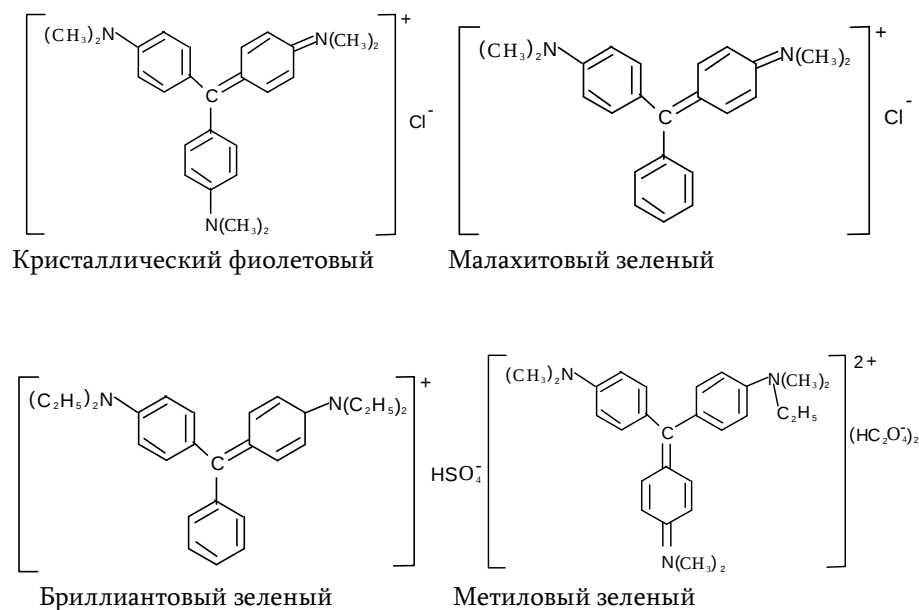
женными двойными связями, вызывая различное смещение π -электронов. Так, Ф, обладающий двумя ЭД аминогруппами, проявляет малоэкстрагирующую способность из-за недостаточно сильной поляризации молекул с сопряженными двойными связями.

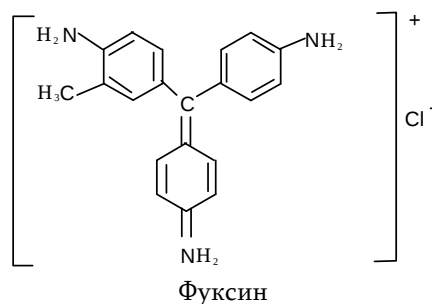
Алкилирование аминогрупп ароматических колец красителя усиливает их электронодонорность и перемещение электронов по цепи сопряженных связей.

В основе взаимодействия кадмийгалогенида с катионами красителей лежит образование ИА. Это подтверждается тем, что спектры поглощения водных растворов красителей практически идентичны спектрам экстрактов образуемых ими соединений, т.е. смещение электрона не наблюдается.

Способность ТФМК экстрагировать Cd (II) хорошо объясняется предложенным С.А.Ломоносовым [6] механизмом ассоциации и экстракции.

Образование ассоциата происходит по участку катиона красителя, имеющему наибольшую плотность положительного заряда, и суммарный заряд на участке ассоциации может служить критерием экстракционной способности красителей. Участок ассоциации определяется двумя группами, на которых наиболее вероятно образование крайней структуры с локализацией положительного заряда [7]. Методом МО ЛКАО в приближении Хюккеля [8] было рассчитано распределение зарядов в некоторых основных красителях. Величина зарядов на граничных группах, несущих максимальный положительный заряд, возрастает в ряду КФ–МЗ–БЗ и в этом же ряду растет их способность экстрагировать кадмий.

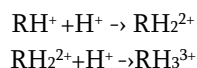




Согласно работе [9], замена однозарядного катиона двухзарядным приводит к уменьшению коэффициента распределения ИА. Это подтверждается результатами наших опытов.

ИА двухзарядного реагента MeЗ с Cd (II) извлекается более полярным растворителем – бутилацетатом. В отличие от других красителей фуксин содержит несколько гидрофильных ($-NH_2$) групп, которые сильно взаимодействуют с молекулами воды и ухудшают экстракцию ионов малополярными растворителями. Опыты показали, что извлечение Cd (II) можно осуществить также более полярным растворителем – бутилацетатом.

Важную роль играет склонность красителей к протонизации, т.е. при увеличении кислотности среды возможно образование двух или более протонизированных форм реагентов.



Опыты показали, что реагенты КФ, МЗ, БЗ по склонности к протонизации различаются незначительно, и извлечение Cd (II) протекает из более кислой среды. Максимальная экстракция ИА Cd (II) с двухзарядным MeЗ протекает в менее кислой среде (рН 1), где MeЗ находится в однозарядной форме.

Влияние природы и концентрации галогенид-иона. Изучено влияние иодид-, бромид- и хлорид-ионов на ЭА определение кадмия (II). С увеличением концентрации иодид- и бромид-ионов экстракция кадмия растет, однако по достижении определенной концентрации галогенид-ионов экстракция кадмия падает, что связано с образованием координационно-насыщенных галогенидных комплексов кадмия с более высоким зарядом $Cd X_4^{2-}$, не экстрагируемых основными красителями. Максимум экстракции ИА кадмия сдвинут в область больших концентраций бромид-ионов, что связано с уменьшением устойчивости бромидного комплекса кадмия. Хлоридный комплекс кадмия при низких концентрациях KCl извлекается незначительно, а при высоких сильно извлекается краситель в виде простой соли. ОП холостого опыта растет. Поэтому в дальнейшем хлоридную систему не изучали.

Влияние концентрации основного красителя. При экстракции ИА кадмия (II) концентрацию красителя изменяли от 10^{-5} до 10^{-3} М. Оптимальная концентрация красителя незначительно зависит от природы красителя и находится в интервале $5(10^{-4})$ – $1.2(10^{-3})$ М (KI) и $1.2(10^{-3})$ – $1.9(10^{-3})$ М (KBr), т.е. на порядок выше, чем при экстракции кадмия из иодидных растворов, что связано с ростом прочности иодидных комплексов кадмия [7].

Состав экстрагирующихся соединений и химизм экстракции кадмия ТФМК. Состав ИА кадмия установили спектрофотометрическими методами: прямой линии Асмуса и сдвига равновесия.

Опыты показали, что молярное отношение катиона красителя к галогенидному анионному комплексу кадмия равно 1:1. Очевидно, кадмий входит в состав ИА в виде координационно-ненасыщенного анионного комплекса Cd X_3^- . Соотношение $\text{Cd} : \text{X}$ ($\text{X} = \text{I}^-$ или Br^-), найденное вышеуказанными методами, а также $\text{Cd}:\text{Br}^-$ – аргентометрическим методом, равно 1:3. Состав экстрагируемых соединений можно выразить общей формулой $\text{B}[\text{Cd X}_3]$ (В – катион красителя). Однако об экстракции ИА, включающих такие анионы металлов, данных мало. Показано, что они не извлекаются инертными растворителями (ИР), а в присутствии донорно-активных растворителей (АР) экстракция улучшается [11].

Для выяснения химизма экстракции кадмия ТФМК исследовано влияние природы растворителя и других факторов на экстракции иодидного анионного комплекса кадмия в присутствии МЗ. Экстракцию проводили как с индивидуальными АР, так и их смесями с ИР. В качестве АР изучены эфиры уксусной кислоты и условно дихлорэтан. В качестве ИР изучен бензол и его гомологи и четыреххлористый углерод. Опыты показали, что ИР не извлекают ИА, индивидуальные АР мало пригодны в качестве экстрагентов.

Согласно работе [12], экстракция координационно-ненасыщенного галогенидного анионного комплекса кадмия протекает по сольватному механизму. Координационная сфера кадмия может дополняться молекулами воды, образуется $[\text{CdI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, который не извлекается в присутствии основного красителя ИР. Добавление к ним АР, обладающих сильными основными свойствами, вытесняет (или блокирует) молекулы воды из внутренней координационной сферы кадмия и повышает его экстракцию [13]. При выборе АР считают, что важную роль играет их координационная способность, в меньшей степени – ДП. Более эффективным являются кислородсодержащие органические растворители вследствие основного характера атома кислорода с высокой электронной плотностью. Благодаря этому появляется возможность включить молекулу растворителя в координационную сферу иона металла, обладающего кислотным свойством, и образовать ИА. Из таблицы следует, что ИА кадмия (II) с MeЗ и Ф извлекаются бутадиеном при низкой кислотности водной фазы pH 1-2.

При КФ, МЗ, БЗ применена смесь дихлорэтана¹ с толуолом, который улучшает свойства дихлорэтана, способствует подавлению ОП холостого опыта. Однако важную роль играет также кислотность водной фазы и природа красителя. Так, ИА кадмия (II) с КФ извлекается смесью дихлорэтана с толуолом (1:2) при pH 1, с МЗ 1:3 при 2-3.5 *н* H₂SO₄, а с более основным красителем – БЗ, – 1:4 при 2 *н* H₂SO₄. Возможно, конкурентная способность воды снижается при высокой концентрации кислоты, т.е. активность воды уменьшается из-за уменьшения ДП, способствует образованию ионных пар [2].

Таким образом, кадмий экстрагируется ТФМК в виде координационно-ненасыщенного галогенидного анионного комплекса, сольватированного молекулой растворителя (S)⁻. Состав экстрагируемых соединений можно выразить формулой B[CdГз.S]⁻, где В – катион красителя, Г – I или Br⁻.

Спектрофотометрические характеристики. Для снятия спектров поглощения ИА кадмия экстракцию проводили при Vo: VH₂O = 1:1 и оптимальной кислотности водной фазы (табл.).

Все реагенты находятся в мономерной форме, т. к. наблюдается один длинноволновый максимум. Реагенты не способны к агрегации, чему способствует увеличение ДП экстрагентов, что приводит к уменьшению димеризации реагентов, входящих в состав тройных комплексов [16]. Методом повторной экстракции [10] найдены коэффициенты распределения кадмия и рассчитаны степени однократного извлечения (R). Из таблицы следует, что во всех случаях R = 0.97-0.98 лишь при Ф, и в присутствии KBr R = 0.935-0.94.

Экстракция – динамичный процесс, протекающий с различной скоростью. В момент установления равновесия в составе “водный раствор – органический растворитель” скорости процессов экстракции и реэкстракции становятся равными [15]. Опыты показали, что во всех случаях экстракционное равновесие достигается за 0.5-1.0 мин. Согласно литературным данным [10,17], увеличение концентрации красителя уменьшает реэкстракцию ИА. ОП экстрактов ИА не меняется в течение нескольких часов.

Градуировочные графики получены в оптимальных условиях экстракции ИА кадмия. Закон Бэра соблюдается в интервале концентраций кадмия 0.125-10 мкг/мл для экстрактов иодидных и 0.625-12.5 мкг/мл для экстрактов бромидных комплексов кадмия.

Рассчитаны молярные коэффициенты погашения ИА (ξ). По чувствительности определения кадмия (в присутствии KI) реагенты располагаются в убывающий ряд: БЗ > МЗ > КФ > МеЗ > Ф. Извлечение кадмия в присутствии KBr приводит к уменьшению ξ почти в 1.5 раза.

¹ Дихлорэтан имеет высокую ДП (10.3), малую сольватирующую способность, не проявляет сильные основные свойства [14].

По избирательности изученные реагенты мало отличаются. Миллиграммовые количества многих элементов не мешают определению кадмия.

**ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԵՐԻ՝ ՈՐՊԵՍ
ԱԶՂԱՆՑՈՒԹԵՐԻ, ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ ԿԱՂՄԻՈՒՄԻ
ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՄԱՆ ՀԱՄԱՐ**

Ժ. Մ. ԱՌՍՏԱՄՅԱՆ և Ս. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Հետազոտված է կադմիումի(II) փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկայությունը՝ բյուրեղային մանուշակագույնի (ԲՄ), մալաքիտային կանաչի (ՄԿ), շողակնյա կանաչի (ՇԿ), մեթիլկանաչի (ՄԵԿ), ֆուքսինի (Ֆ) հետ: Ցույց է տրված ներկանյութի, հալոգեն-իոնի, օրգանական լուծիչի բնույթի և այլ գործոնների ազդեցությունը իոնական ասոցիատների լուծահանման ընթացքի վրա: Ցույց է տրված նաև երկլիցք մեթիլկանաչի և մի քանի ջրասեր -NH₂ խմբեր պարունակող ֆուքսինի կիրառման հնարավորությունը կադմիումի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման համար: Ըստ մեթոդի զգայունության աճման հաստատված է հետևյալ շարքը՝ ՇԿ>ՄԿ>ԲՄ>ՄԵԿ>Ֆ:

Կադմիումը լուծահանվում է կոորդինացիոն-չհազեցած կոմպլեքսի ձևով՝ սովորապես լուծիչի (S) մոլեկուլով [CdI₃.S]: Լուծահանվող միացության բանաձևն է՝ B[CdX₃.S]:

Ցույց է տրվել, որ կադմիումի լուծահանումը կախված է ներկանյութի, իներտ և դոնորակտիվ լուծիչների բնույթից, նրանց կոորդինացման ընդունակությունից:

**COMPARATIVE CHARACTER OF BASIC TRIPHENYLMETHANE DYES
AS REAGENT FOR EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC
DETERMINATION OF CADMIUM**

Zh. M. ARSTAMYAN and S. V. MKRTCHYAN

Yerevan State University
1, A.Manoukian, Yerevan, 0025, Armenia
e-mail: jularm07@yandex.ru

The interaction and solvent extraction of cadmium (II) with 5 triphenylmethane dyes (TPMD) have been studied spectrophotometrically. The effect of the nature of the reagent, halide ion, organic solvent and other factors on the extraction has been studied. Spectrophotometric characteristics of the coloured compounds have been determined. The extractability of TPMD explain well by mechanism of association and extraction which were developed Lomonosov.

The value of the effective positive charge in the section of association of the organic cation has been considered to be the extractability criterion. The cation section limited by the two most basic groups of the dye is responsible for the association.

Quantitative extraction of cadmium by methyl green (which cation have a two positive charge) carry out more polar organic solvent butyl acetate. Unlike other dyes fuchsine content hydrofill -NH₂ groups and extracted by butyl acetate from pH~2 H₂SO₄ aqueous phase because stability of ion associate with fuchsine is small.

The sensitivity of TPMD with regard cadmium follows the order: brilliant green> malachite green> crystal violet> methyl green >fuchisine.

Cadmium is extracted with the dyes as coordinatively unsaturated halide complex solvated with solvent (S) molecule $B[CdX_3 \cdot S]$.

In the extraction of such an ion associate the coordination power of the solvent (depending on its basicity, less extent, dielectric constant) plays an important role.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Ученые записки ЕГУ, Химия и биология, 2009, ¹¹, с. 29.
- [2] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, ¹¹, с. 34.
- [3] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, ¹², с. 220.
- [4] *Мкртчян С.В., Арстамян Ж.М.* // Ученые записки ЕГУ, Химия и биология, 2010, ¹³, с. 19.
- [5] *Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* // Информационные технологии и управление, 2007, ¹⁶, с. 146.
- [6] *Ломоносов С.А., Николаев А.В.* // ДАН СССР, 1966, т. 167, с. 354.
- [7] *Ломоносов С.А.* // ЖАХ, 1967, т. 22, ¹⁸, с. 1125.
- [8] *Ломоносов С.А., Звездин М.К., Инишев В.Д.* // ЖАХ, 1969, т.24, ¹⁷, с. 1115.
- [9] *Яцимирский К.Б.* // Изв. вузов. Химия и хим.технология, 1960, т.3, ¹⁵, с. 823.
- [10] *Киш П.П., Букович А.М.* // Укр. хим. ж., 1969, т.35, ¹¹¹, с. 1290.
- [11] *Спиваков Б.Я., Стоянов Б.С., Золотов Ю.А.* // ДАН СССР, 1975, т. 220, ¹², с. 392.
- [12] *Киш П.П., Зимомря И.И.* // Заводская лаборатория, 1969, т. 35, ¹³, с. 541.
- [13] *Котелянская Л.И., Киш П.П.* // ЖАХ, 1973, т. 28, ¹², с. 1999.
- [14] *Золотов Ю.А., Киш П.П., Багреев В.В., Погойда И.И.* // ЖАХ, 1974, т. 29, ¹², с. 221.
- [15] *Коренман Я.И.* // ЖАХ, 2002, т. 57, №10, с. 1064.
- [16] *Gao H. W., Zhang P. F.* // J. Anal. Chem., 2003, v. 58, №4, p. 366.
- [17] *Ястребова Н.И., Чернова Р.К., Севастьянов А.А., Сафарова М.А.* // ЖАХ, 2009, т. 64, №5, с. 483.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.484.34 + 547-304.2 + 547.593.3

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ N-АЛКИЛИМИНОВ С АЦЕТОУКСУСНЫМ
ЭФИРОМ**

**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, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: mushegh.sargsyan@yahoo.com

Поступило 31 III 2011

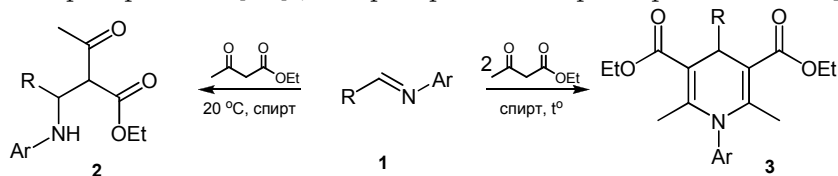
Показано, что взаимодействием N-алкилиминов с ацетоуксусным эфиром при комнатной температуре в спирте, в отличие от N-арилиминов, приводящих в тех же реакциях к производным 1,4-дигидропиридина, получают в основном 3-замещенные 5-N-алкиламино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-олы. Установлено, что в зависимости от характера алкильного заместителя в иминах направление реакции может меняться, приводя к образованию 3-замещенных-2,4-диэтоксикарбонил-5-гидрокси-5-метилциклогексан-1-онов. Полученные данные свидетельствуют о том, что протекание одного из трех возможных направлений реакций зависит от характера амина, образующегося в ходе реакции.

Библ. ссылок 11.

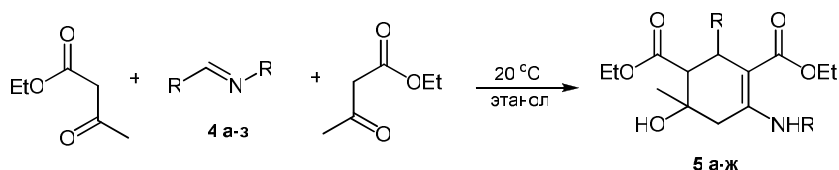
Известно, что циклогексеновое кольцо, содержащее аминную группу, входит в состав природных соединений [1] и биологически активных препаратов, в частности тамифлю [2]. В области синтеза производных аминокциклогексена недавно нами была найдена новая реакция N-алкилиминов с ацетилацетоном, приводящая при комнатной температуре к образованию производных циклогексена [3].

В настоящей работе исследовано взаимодействие ацетоуксусного эфира с N-алкилиминами. В литературе описана реакция ацетоуксусного эфира с N-арилиминами 1, приводящая при комнатной температуре

в этаноле к продуктам присоединения **2** [4], а при нагревании – к производным 1,4-дигидропиридина **3** [5,6] (модифицированный вариант реакции Ганча [7]).

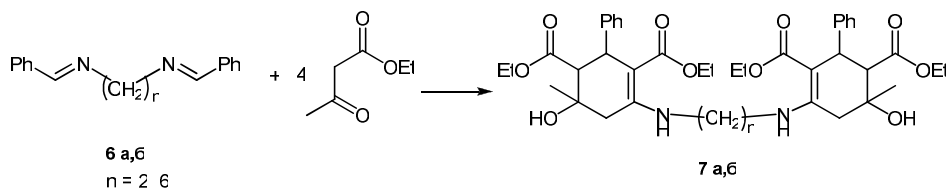


Проведенные нами исследования показали, что ацетоуксусный эфир реагирует с N-алкилиминами **4**, аналогично ацетилацетону, с образованием 3-замещенных-5-N-алкиламино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-олов (**5a-ж**) с выходами 30-58%.



R = Ph, R' = (CH₂)₃OH (a); R = Ph, R' = (CH₂)₄OH (б); R = *p*-NO₂C₆H₄, R' = (CH₂)₂OH (в); R = Fu, R' = (CH₂)₂OH (г); R = Fu, R' = (CH₂)₃OH (д); R = Ph, R' = (CH₂)₂OH (е); R = Ph, R' = *n*-C₄H₉ (ж).

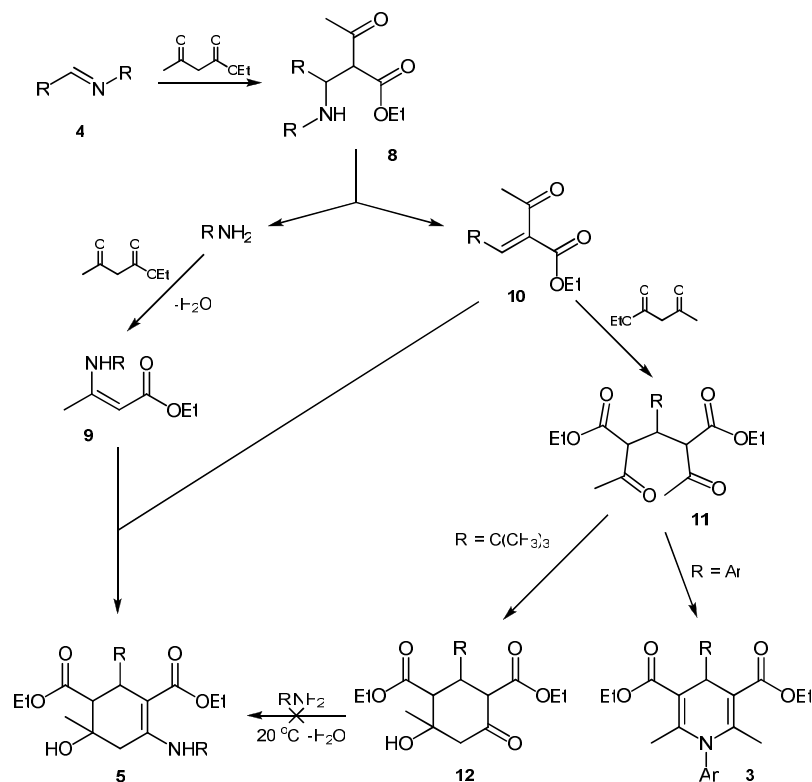
Аналогично ведут себя и полученные из этилен- и гексаметилендиаминов бис-имины **6**, образуя бис-продукты **7a** и **7б** с выходами 45 и 34%, соответственно.



Полученные данные свидетельствуют о том, что обнаруженная нами реакция N-алкилиминов с β-дикарбонильными соединениями, содержащими ацетильную группу, носит общий характер.

Различие в поведении N-алкилиминов и N-арилиминов при взаимодействии с ацетоуксусным эфиром, по-видимому, зависит от реакционной способности амина, образующегося на второй стадии при деаминировании β-аминодикарбонильного соединения **8**. Так, в то время, как амин при комнатной температуре реагирует с ацетоуксусным эфиром, образуя β-аминокротонат **9**, в этом случае, как было показано нами ранее

[8], в основном образуются производные аминокислот 5. Если же реакционная способность амина подавлена электронными ($R' = \text{Ar}$) или пространственными факторами ($R' = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$), и аминокротонат 9 не получается в условиях реакции, то происходит присоединение ацетоуксусного эфира к халкону 10, образуя промежуточное соединение 8, приводя к аддукту Михаэля 11. Последний при нагревании [5,6] может реагировать с ариламинами, образуя производные 1,4-дигидропиридина 3, или подвергаться внутримолекулярной циклизации, превращаясь в производные циклогексанона 12. Образование последних наводит на мысль о том, что аминокислоты 5 могут получаться также из них. Однако такой путь для образования соединений 5 нереален, поскольку циклогексанон 12 при комнатной температуре не реагирует с аминами. Согласно литературным данным, эта реакция протекает в кислой среде при нагревании [9]. С другой стороны, в реакционной среде всегда присутствует ацетоуксусный эфир (соотношение реагентов 1:2), который может реагировать с аминами, образуя аминокротонат 9. Из сказанного следует, что в таких условиях вряд ли возможно наличие такого количества свободного амина, чтобы в результате реакции с циклогексаноном 12 образовался продукт 5 с выходом 50%. Необходимо также отметить, что образование производных циклогексанона 12 иногда наблюдается и в тех случаях, когда получают соединения 5 (см. эксп. часть).



Полученные данные свидетельствуют о том, что производные аминокислоты **5** или **7** при взаимодействии ацетоуксусного эфира с соответствующими алкилиминами, как и в случае ацетилацетона, образуются из промежуточного енаминона **9**. Следовательно, для целенаправленного синтеза производных аминокислоты по приведенной схеме необходимым условием является образование аминокротоноата **9** в условиях реакции.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе “Specord 75 IR” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H – на приборе “Varian Mercury 300VX” с рабочей частотой 300.077 МГц в растворителе ДМСО- d_6 (внутренний стандарт – ТМС).

Общее описание взаимодействия иминов **4 а-з с ацетоуксусным эфиром.** Раствор иминов **4** и ацетоуксусного эфира при мольном соотношении 1:2 в абс. этаноле выдерживали при комнатной температуре до прекращения выделения кристаллов (5-10 сут). Выпавшие кристаллы отфильтровывали, из фильтрата удаляли растворитель, при этом иногда снова выпадали кристаллы, которые объединяли с первоначальными. Общее количество кристаллов перекристаллизовывали из абс. этанола. Из фильтрата после удаления растворителя остается вязкая масса, из которой выделить конкретные вещества не удалось.

3-Фенил-5-N-(3-гидрокси)пропиламино-2,4-диэтоксикрбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (5а**).** Из 1.65 г (0.01 моля) иминов **4а** и 2.6 г (0.02 моля) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола получили 1.7 г (41.9 %) **5а** с т.пл. 95-96°C [10].

3-Фенил-5-N-(4-гидрокси)бутиламино-2,4-диэтоксикрбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (5б**).** Из 1.77 г (0.01 моля) иминов **4б** и 2.6 г (0.02 моля) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола получили 1.86 г (44.4%) **5б** с т.пл. 128-129°C [11].

3-(*п*-Нитро)фенил-5-N-(2-гидрокси)этиламино-2,4-диэтоксикрбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (5в**).** Из 1.94 г (0.01 моля) иминов **4в** и 2.6 г (0.02 моля) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола получили 1.7 г (39 %) соединения **5в** с т.пл. 126°C.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3440-3220 (ОН, NH); 1725 (COO), 1645, 1580 (C=C-CO), 820, 870 (аром.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.23 (с, 3H, C(1), Me); 4.13 (с, 1H, C(1), OH); 2.35 (д, 1H, C(2), $J=10.9$); 4.21 (д, 1H, C(3), $J=10.9$); 2.50, 2.61 (оба д, по 1H, C(6), CH₂, $J=17.1$ и $J=17.3$); 1.07 (т, 3H, Me, C(2), COOCH₂Me, $J=7.1$); 3.59 (к, 2H, CH₂, C(2), COOCH₂, $J=5.3$); 0.71 (т, 3H, Me, C(4), COOCH₂Me, $J=7.1$); 3.60-3.75 (м, 2H, CH₂, C(4), COOCH₂); 3.21-3.42 (м, 2H, NCH₂); 3.88-4.05 (м, 2H, CH₂OH); 4.60 (т, 1H,

CH₂OH, $J=5.2$); 7.29-7.34 (м, 2H) и 7.98-8.04 (м, 2H, 4-NO₂Ph); 9.15 (т, 1H, NH, $J=5.7$).

3-Фурил-5-N-(2-гидрокси)этиламино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (5г). Из 2.8 г (0.02 моля) имина **4г**, 5.2 г (0.04 моля) ацетоуксусного эфира в 12 мл абс. этанола получили 2.36 г (31%) соединения **5г** с т.пл. 78°C.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3400-3200 (ОН, NH), 1730 (COO), 1650, 1580, 710 (C=C-CO), 1450 (Fu). Спектр ЯМР ¹H (δ , м.д., Гц): 1.19 (с, 3H, C(1), Me); 4.04 (с, 1H, C(1), OH); 2.59 (д, 1H, C(2), $J=9.2$); 0.94, 1.18 (оба т, по 3H, Me, C(2), COOCH₂Me, Me, C(4), COOCH₂Me, $J=7.1$); 4.05 (к, 2H, CH₂, C(2), COOCH₂, $J=7.1$); 4.21 (д, 1H, C(3), $J=9.1$); 3.76, 3.92 (оба кд, по 1H, CH₂, C(4), COOCH₂, $J=7.1$); 2.36, 2.58 (оба д, по 1H, C(6), CH₂, $J=17.0$ и $J=16.9$); 5.79 (дт, 1H, H(3'), $J=0.9$, 3.7); 6.15 (дд, 1H, H(4'), $J=1.8$, 3.1), 7.20 (дд, 1H, H(5'), $J=0.7$, 1.8); 3.18-3.37 (м, 2H, NCH₂); 3.57 (к, 2H, CH₂OH, $J=5.4$); 4.56 (т, 1H, CH₂OH, $J=5.1$); 9.10 (т, 1H, NH, $J=5.6$).

3-Фурил-5-N-(3-гидрокси)пропиламино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (5д). Из 1.6 г (0.01 моля) имина **4д** и 2.6 г (0.02 моля) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола получили 2.15 г (54.4 %) соединения **5д** с т.пл. 90°C.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3400-3200 (ОН, NH), 1700 (COO), 1640, 1580, 710 (C=C-CO), 1450 (Fu). ЯМР ¹H (δ , м.д., Гц): 1.19 (с, 3H, C(1), Me); 4.03 (с, 1H, C(1), OH); 2.59 (д, 1H, C(2), $J=9.2$); 4.19 (д, 1H, C(3), $J=9.1$); 2.37, 2.59 (оба д, по 1H, C(6), CH₂, $J=17.1$ и $J=17.0$); 1.18 (т, 3H, Me, C(2), COOCH₂Me, $J=7.1$); 4.06 (к, 2H, CH₂, C(2), COOCH₂, $J=7.1$); 0.94 (т, 3H, Me, C(4), COOCH₂Me, $J=7.1$); 3.76, 3.92 (оба дк, по 1H, CH₂, C(4), COOCH₂, $J=10.7$, 7.1 и $J=10.7$, 7.1); 5.78 (дт, 1H, C(3'), $J=0.8$, 3.3) и 6.15 (дд, 1H, C(4'), $J=3.2$, 1.9) и 7.20 (дд, 1H, C(5'), α -Fu, $J=0.7$, 1.8); 1.71 (п, 2H, CH₂CH₂CH₂, $J=6.6$), 3.20-3.39 (м, 2H, NCH₂); 3.53 (к, 2H, CH₂OH, $J=5.4$); 4.22 (т, 1H, CH₂OH, $J=5.0$); 8.99 (т, 1H, NH, $J=5.6$).

3-Фенил-5-N-(2-гидрокси)этиламино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ол (5е). Из 1.49 г (0.01 моля) имина **4е**, 2.6 г (0.02 моля) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола получили 0.35 г (8.9%) **5е** с т.пл. 94°C [8].

Взаимодействие N-бутилбензальдимины с ацетоуксусным эфиром. Из 1.3 г (0.008 моля) имина **4ж** и 2.2 г ацетоуксусного эфира в 8 мл абс. этанола получили 1.25 г смеси 3-фенил-5-N-*н*-бутиламино-2,4-диэтоксикарбонил-1-метил-4-циклогексен-1-ола (**5ж**) (86%) и 3-фенил-2,4-диэтоксикарбонил-5-гидрокси-5-метилциклогексан-1-она (**12**) (14%). В спектре ЯМР ¹H полученной смеси наблюдаются сигналы индивидуальных веществ **5ж** [10] и **12** [9].

N,N'-Ди-(2,4-диэтоксикарбонил-3-фенил-1-гидрокси-1-метил-4-циклогексен-5-ил)этилендиамин (7а). Из 2.4 г (0.01 моля) имина **6а**, 5.24 г (0.04 моля)

ацетоуксусного эфира в 15 мл абс. этанола получили 3.5 г (48.6 %) соединения **7а** с т.пл. 153°C.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3500 (ОН); 3280 (NH); 1700 (COO); 1620, 1590 (C=C-C=O); 720, 750 (аром.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.20 (с, 6H, C(1), Me, C(1'), Me); 3.89, 3.91 (оба с, по 1H, C(1), OH, C(1'), OH); 2.36, 2.40 (оба д, по 1H, C(2) и C(2'), $J=10.8$, $J=10.8$); 4.03, 4.05 (оба д, по 1H, C(3) и C(3'), $J=10.8$, $J=10.7$); 2.43 (д, 1H, $J=17.7$) и 2.58 (д, 2H, $J=17.0$) и 2.62 (д, 1H, $J=17.4$, C(6) и C(6'), CH_2); 1.02 (тд, 6H, 2Me, C(2) и C(2'), COOCH_2Me , $J=7.1$, 3.6); 3.93 (дд, 2H, OCH_2Me , C(2), $J=13.8$, 6.5) и 3.94 (дд, 2H, OCH_2Me , C(2'), $J=14.6$, 7.5); 0.59-0.70 (м, 6H, 2Me, C(4) и C(4'), COOCH_2Me); 3.59 (ддт, 2H, $J=10.6$, 7.1, 5.3) и 3.68-3.81 (м, 2H, C(4) и C(4'), COOCH_2); 6.95-7.18 (м, 10H, 2Ph); 3.38-3.49 (м, 4H, 2NCH₂); 9.04-9.15 (м, 2H, 2NH).

N,N'-Ди-(2,4-диэтоксикарбонил-3-фенил-1-гидрокси-1-метил-4-циклогексен-5-ил)гексаметилендиамин (76). Из 1.5 г (0.005 моля) имина **66**, 2.6 г (0.02 моля) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола получили 1.32 г (34%) соединения **76** с т.пл. 169°C.

ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3520 (ОН); 3260 (NH); 1700 (COO); 1640, 1580 (C=C-C=O); 760, 780 (аром.). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.19 (с, 6H, C(1), Me, C(1'), Me); 3.67 (шс, 2H, C(1) и C(1') – OH); 2.33 (д, 2H, C(2) и C(2'), $J=10.7$); 4.00 (д, 2H, C(3) и C(3'), $J=10.6$); 2.35 (д, 2H, $J=17.2$) и 2.55 (д, 2H, $J=17.4$, C(6) и C(6'), CH_2); 0.99 (т, 6H, 2Me, C(2) и C(2'), COOCH_2Me , $J=7.1$); 3.92 (к, 4H, C(2) и C(2'), OCH_2Me , $J=7.1$); 0.63 (т, 6H, 2Me, C(4) и C(4'), COOCH_2Me , $J=7.1$); 3.57 (кд, 2H, C(4), OCH_2 , $J=7.1$, 10.7) и 3.72 (кд, 2H, C(4'), OCH_2 , $J=7.1$, 10.6); 6.97-7.13 (м, 10H, 2Ph); 3.11-3.30 (м, 4H, 2NCH₂); 8.91 (т, 2H, 2NH, $J=5.2$); 1.44-1.51 (м, 4H) и 1.59-1.69 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_4$).

Взаимодействие трет-бутилбензальдимины (4з, R'=C(CH₃)₃) с ацетоуксусным эфиром. Из 1.3 г (0.008 моля) имина **4з**, 2.09 г (0.016 моля) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола получили 2 г (71.9%) 2,4-диэтоксикарбонил-5-гидрокси-5-метил-3-фенилциклогексан-1-она (**12**) с т.пл. 154°C [9].

Взаимодействие N(1,1-диметил-2-гидрокси)этилбензальдимины (4и, R'=C(CH₃)₂CH₂OH) с ацетоуксусным эфиром. Из 1.8 г (0.01 моля) имина **4и**, 2.6 г (0.02 моля) ацетоуксусного эфира в 10 мл абс. этанола получили 2.05 г (59%) соединения **12** с т.пл. 154°C [9].

N-ԱՎԿԻԼԻՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՅԵՏՈՔՍԱԽԱԹԹՎԻ ԷԹԻԼ ԷՍԹԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Մ. Ս. ՄԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Ս. ՀԱՅՈՑՅԱՆ, Ա. Խ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ,
Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ և Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ

Ցույց է տրվել, որ N-ավիլիմինների փոխազդեցությունը ագետոքացախաթթվի էթիլ էսթերի հետ սպիրտում և սենյակային ջերմաստիճանում, ի տարբերություն N-արիլիմին-

ների, որոնց դեպքում ստացվում են 1,4-դիհիդրոպիրիդինի ածանցյալներ, բերում է հիմնականում 3-տեղակալված-5-N-ալիկիլամին-2,4-դիէթօքսիկարբոնիլ-1-մեթիլ-4-ցիկլոհեքսեն-1-ոլերի առաջացմանը: Պարզվել է, որ կախված իմինում ալիլ տեղակալիչի բնույթից՝ փոխազդեցության ուղղությունը կարող է փոխվել՝ բերելով 3-տեղակալված 2,4-դիէթօքսիկարբոնիլ-5-հիդրօքսի-5-մեթիլ-4-ցիկլոհեքսեն-1-ոնի առաջացմանը:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ փոխազդեցության երեք հնարավոր ուղղություններից որևէ մեկի իրականացվելը կախված է ռեակցիայի պայմաններում գոյացող ամինի բնույթից:

INTERACTION OF N-ALKYLIMINES WITH ETHYL ACETOACETATE

**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
26, Azatutyan Str., 0014, Yerevan, Armenia
e-mail: mushegh.sargsyan@yahoo.com
tel.: +37493284843

It has been shown, that the interaction of N-alkylimines with ethyl acetoacetate at room temperature in ethanolic solution in contrast with the similar interaction of N-arylimines, which leads to the formation of derivatives of 1,4-dihydropyridines, is generally leading to the formation of 3-substituted 5-N-(alkyl)amino-2,4-diethoxycarbonyl-1-methyl-4-cyclohexen-1-ols. It has been ascertained that depending on the character of the alkyl substituent in imines the course of the reaction can be changed, leading to the formation of 3-substituted 2,4-diethoxycarbonyl-5-hydroxy-5-methylcyclohexan-1-ones.

The obtained data show that the choice between three possible courses of the interaction depends mainly on the character of the amine, forming as an intermediate during the reaction.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Geirsson J.K.F., Arnadottir L., Jonsson S. // Tetrahedron, 2004, v. 60, Iss. 41, p. 9149.
- [2] Ishikawa H., Suzuki T., Hayashi Y. // Angew. Chem. Intl. Ed., 2009, v. 48, p. 1304.
- [3] Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Конькова С.Г. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, 13-4, с. 392.
- [4] Schiff R. // Chem. Ber., 1898, Bd II, 131, S 1392.
- [5] Саусинь А.Э., Чекавичус Б.С., Лусис В.К., Дубур Г.Я. // ХГС, 1980, 14, с. 493.
- [6] Шнейкман А.К., Нестерова Е.Ю., Яценко Г.П., Чернышов А.И. // ХГС, 1986, 18, с. 1094.
- [7] Hantzsch A. // Lieb. Ann., 1882, 215, S. 1.
- [8] Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С. // ЖОХ, 2008, т. 78, 14, с. 698.
- [9] Сорокин В.В., Григорьев А.В., Рамазанов А.К., Кривенько А.П. // ЖОрХ, 2000, т. 36, вып. 6, с. 815.
- [10] Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Конькова С.Г. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, 13-4, с. 504.
- [11] Айоцян С.С. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, 11-2, с. 134.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 547.466

**СИНТЕЗ N-ФОРМИЛДИ- И ТРИПЕПТИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
(S)- β -(4-ФЕНИЛ-3-ПРОПИЛ-5-ТИОКСО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ)-
 α -АЛАНИНА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА АКТИВНОСТЬ
СЕРИНОВЫХ ПРОТЕАЗ**

Т. О. САРГСЯН

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

Поступило 20 X 2011

Синтезированы новые N-формилди- и трипептиды с использованием N-формил-(S)-метионина и (S)- β -(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)- α -аланина. Исследовано влияние пептидов на активность трипсина и протеиназы К. Показано, что дипептид – N-формил-(S)-метионил-(S)- β -(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)- α -аланин, оказывает ингибирующее действие на протеиназу К, а трипептид – N-формил-(S)-метионилглицил-(S)- β -(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)- α -аланин, понижает активность как протеиназы К, так и трипсина.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Благодаря широкому спектру фармакологических свойств пептиды представляют научный и практический интерес для специалистов синтетической и фармацевтической химии. В их ряду особое место занимают пептиды, содержащие неприродные аминокислоты, например, аналоги дипептида карнозина (с последовательностью Ala-His), – дипептиды *ансерин* (β -аланил-1-метилгистидин) и *баленин* (β -аланил-3-метилгистидин), обладающие ярко выраженными антиоксидантными и рН регулирующими свойствами в мышечных клетках [1]. Пептиды, содержащие оксилейцин и аллилглицин, ингибируют сериновые протеазы [2].

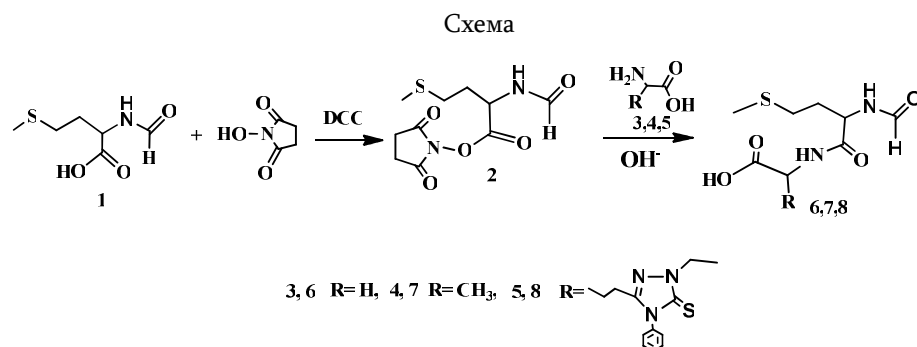
Важной задачей является также выбор объектов, с помощью которых осуществляется изучение биологической активности пептидов. Известно, что в организме многие патологические нарушения вызваны

расстройством механизмов регуляции ферментов, которые могут быть рассмотрены как мишени лекарственных препаратов [3].

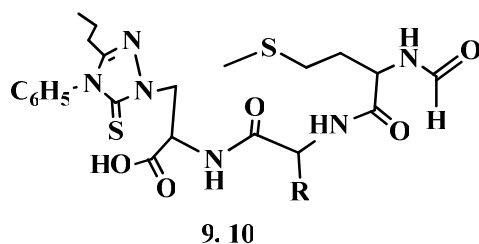
В настоящей работе описывается синтез пептидов с использованием оптически чистой небелковой гетероциклически замещенной аминокислоты и изучено влияние синтезированных пептидов на ферменты – трипсин и протеиназу К.

Синтез пептидов осуществлен методом активированных эфиров в растворе [4,5]. В качестве исходных соединений были использованы N-формил-(S)-метионин (**1**), глицин (**3**), (S)-аланин (**4**), а также синтетическая аминокислота – (S)-β-[4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-α-аланин (**5**), полученный по известной методике [6].

На первой стадии с помощью дициклогексилкарбодиимида (DCC) из N-формил-(S)-метионина был получен его N-оксисукцинимидный (OSu) эфир (**2**), который далее конденсацией в щелочной водно-органической среде с аминокислотами был переведен в соответствующие дипептиды **6, 7, 8** (схема).



Трипептиды **8, 9** также были получены аналогично по вышеуказанной схеме без выделения промежуточного N-оксисукцинимидного эфира. Эта методика оказалась не только более удобной, но и более выгодной с точки зрения выхода продукта.



9, R=H, 10, R=CH₃.

Активность протеиназы К и трипсина определяли по известной методике, путем измерения количества свободных аминогрупп с помощью орто-фталальдегида (ОФА) [7]. Результаты показаны в таблице.

**Действие синтезированных пептидов на активность
протеиназы К и трипсина**

Соединение (5мМ)	Протеиназа К, %	Трипсин, %
		%
Контроль	100,0	100,0
(<i>S</i>)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин	67,6	101,2
N-формил-(<i>S</i>)-метионил-(<i>S</i>)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин	68,5	120,9
N-формил-(<i>S</i>)-метионилглицил-(<i>S</i>)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин	73,7	76,7
N-формил-(<i>S</i>)-метионил-(<i>S</i>)-аланил-(<i>S</i>)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин	122,3	99,4

Из данных таблицы видно, что при добавлении N-формил-(*S*)-метионил-(*S*)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина (**8**) активность трипсина повышается, в то время как активность протеиназы К понижается. В случае N-формил-(*S*)-метионилглицил-(*S*)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина (**9**) активность как протеиназы К, так и трипсина понижается. N-Формил-(*S*)-метионил-(*S*)-аланил-(*S*)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин (**10**) не влияет на активность трипсина, но повышает активность протеиназы К.

Таким образом, показано, что гетероциклически замещенная аминокислота (*S*)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин (**5**) в равной степени, как и дипептид – N-формил-(*S*)-метионил-(*S*)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин (**6**), оказывают ингибирующее действие на протеиназу К, а трипептид N-формил-(*S*)-метионилглицил-(*S*)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин (**9**), понижает активность как протеиназы К, так и трипсина.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на приборе “Varian Mercury 300VX” с рабочей частотой 300.08 МГц в растворе ДМСО-*d*₆/CCl₄ 1/3 с использованием метода двойного резонанса. Оптическое вращение $[\alpha]_D^{20}$ измеряли на поляриметре “Perkin Elmer-341”. ТСХ проводили на пластинках “Silufol UV-254” (проявитель – хлортолуидин).

Синтез N-формил-(S)-метионина (**1**) и его сукцинимидного эфира проводили по известной методике [8], а синтез (S)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина – согласно методике [6].

Получение дипептидов 6,7,8. В плоскодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 1.7 ммоль аланина, 2.5 мл 0.5 М раствора NaOH и 1.3 ммоль NaHCO₃. При комнатной температуре добавляли 1.8 ммоль сукцинимидного эфира N-формил-(S)-метионина в 5 мл диоксана и перемешивали реакционную смесь в течение 6 ч. На следующий день к содержимому колбы приливали 5 мл этилацетата, 2 мл 10% водного раствора лимонной кислоты и добавляли 0.2 г NaCl. После интенсивного перемешивания органический слой отделяли, водный экстрагировали этилацетатом (два раза по 10 мл). Объединенные органические фракции сушили безводным сульфатом натрия, декантировали и упаривали в вакууме. Целевой продукт перекристаллизовывали из смеси этилацетат-гексан, фильтровали и высушивали под вакуумом при 50-60°C.

N-Формил-(S)-метионилглицин (6). Выход дипептида 68%, т.пл.= 130-131°C

N-Формил-(S)-метионил-(S)-аланин (7). Выход дипептида 55%, т.пл.= 138-140°C.

N-Формил-(S)-метионил-(S)-β-[4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]-(-)-аланин (8). Выход дипептида 48%, т.пл.= 140-141°C. Найдено, %: С 51.59; Н 5.85; N 15.04 C₂₀H₂₇N₅O₄S₂. Вычислено, %: С 51.24; Н 5.76; N 14.94. $[\alpha]_D^{20} = +35,34$ (с 0.78, CH₃OH). Спектр ЯМР ¹H (DMSO, δ, м.д., Гц): 0.89 т (3H, J=7.4, CH₂CH₂CH₃); 1.55 скс. (2H, J=7.4, CH₂CH₂CH₃); 1.82 м и 1.97 м (2H, CH₂CH₂S); 2.06 с (3H, SCH₃); 2.33 – 2.50 м (4H, CH₂CH₂S и CH₂CH₂CH₃); 4.42 дд (1H, J₁=13.9, J₂=8.6, =NNCH₂); 4.44 тд (1H, J₁=8.4, J₂=5.4, CHONHCH); 4.62 дд (1H, J₁=13.9, J₂=5.0, =NNCH₂); 4.85 ддд (1H, J₁=8.6, J₂=8.0, J₃=5.0, NHCHCOOH); 7.37 м (2H, H-2,6 Ph); 7.48 – 7.59 м (3H, H-3,4,5 Ph); 7.99 м (1H, J=1.3, CHO); 8.07 дд (1H, J₁=8.4, J₂=1.3, NHCHO); 8.12 д (1H, J=8.0, NHCHCOOH); 12.69 ш (1H, COOH).

Получение трипептидов 9,10. В плоскодонную колбу с магнитной мешалкой помещали 2.6 ммоль (S)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина в 3.75 мл 0.5 М водного раствора едкого натра (NaOH) и 1.9 ммоль пищевой соды (NaHCO₃). К полученному раствору при комнатной температуре добавляли 2.7 ммоль сукцинимидного эфира N-формил-(S)-метионилглицина или N-формил-(S)-метионилаланина в 10 мл диоксана. Реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч и оставляли на ночь. На следующий день к реакционной смеси добавляли 12 мл этилацетата и 4.5 мл 10% раствора лимонной кислоты. После интенсивного перемешивания органический слой отделяли, а водный слой два раза экстрагировали этилацетом (по 5 мл). Органический слой суши-

ли безводным сульфатом натрия и затем досуха отгоняли растворитель. Сухой остаток растворяли при нагревании в 5 мл этилацетата и оставляли на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали смесью этилацетат-гексан и сушили при температуре 50°C.

N-Формил-(S)-метионилглицил-(S)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин (9). Выход 45%, т.пл.=109-110°C. Найдено, %: C 50.56; H 5.78; N 16.08. C₂₂H₃₀N₆O₅S₂. Вычислено, %: C 50.39; H 5.49; N 15.91. $[\alpha]_D^{20} = -6,6$ (с 0,5 CH₃OH). Спектр ЯМР¹H (DMSO, δ, м.д., Гц): 0.90 (3H, т, J=7.4, CH₃Pr); 1.56 (2H, скс, J=7.4, CH₂ Pr); 1.82 и 1.98 (2H, м, CH₂CH₂S); 2.06 (3H, с, SCH₃); 2.34-2.48 (4H, м, CH₂CH₂S и CH₂ Pr); 3.72 (1H, дд, J₁=16.8, J₂=5.6, NHCH₂); 3.77 (1H, дд, J₁=16.8, J₂=5.6, NHCH₂); 4.36 (1H, дд, J₁=13.6, J₂=8.6, =NNCH₂); 4.46 (1H, тд, J₁=8.1, J₂=5.4, CHONHCH); 4.61 (1H, дд, J₁=13.6, J₂=5.1, =NNCH₂); 4.88 (1H, тд, J₁=8.3, J₂=5.1, NHCHCOOH); 7.36 (2H, м, C₆H₅); 7.48-7.59 (3H, м, C₆H₅); 7.98 (1H, д, J=8.3, NHCHCOOH); 8.02 (1H, д, J=1.4, CHO); 8.03 (1H, т, J=5.7, NHCH₂); 8.13 (1H, дд, J₁=8.2, J₂=1.4, NHCHO); 12.30 (1H, ш, COOH).

N-Формил-(S)-метионил-(S)-аланил-(S)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланин (10): Выход 42%, т.пл.=149-150°C. Найдено, %: C 51.22; H 6.04; N 15.63. C₂₃H₃₃N₆O₅S₂. Вычислено, %: C 51.22; H 6.04; N 15.47. $[\alpha]_D^{20} = -31,37$ (с 0,198 CH₃OH). Спектр ЯМР¹H (DMSO, δ, м.д., Гц): 0.90 (3H, т, J=7.4, CH₃ Pr); 1.28 (3H, д, J=7.1, CH₃CH); 1.55 (2H, сп, J=7.4, CH₂ Pr); 1.81 и 1.97 (2H, м, CH₂CH₂S); 2.05 (3H, с, SCH₃); 2.39-2.47 (4H, м, CH₂CH₂S и CH₂ Pr); 4.29 (1H, dq, J₁=7.5, J₂=7.1, CHCH₃); 4.39 (1H, дд, J₁=13.5, J₂=8.8, =NNCH₂); 4.44 (1H, ддд, J₁=9.0, J₂=7.5, J₃=5.0, CHONHCH); 4.58 (1H, дд, J₁=13.5, J₂=5.1, =NNCH₂); 4.83 (1H, ддд, J₁=8.8, J₂=8.1, J₃=5.1, NHCHCOOH); 7.35 (2H, м, C₆H₅); 7.48-7.59 (3H, м, C₆H₅); 7.86 (1H, д, J=7.5, NHCHCH₃); 7.92 (1H, д, J=8.1, NHCHCOOH); 8.02 (1H, д, J=1.6, CHO); 8.12 (1H, дд, J₁=8.4, J₂=1.6, NHCHO); 12.25 (1H, ш, COOH).

(S)-β-(4-ֆենիլ-3-պրոպիլ-5-թիօքսո-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ)-α-ալանինի չիսսւն վրս N-ֆորմիլի եւ S-միօնիլ-α-ալանինի սինթէզը
Եւ սերինաթիւ Պրոսթաքլինի Արհիվոյթի վրս Եւրոպայի Արհիվոյթի
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ
S. Հ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Սինթեզվել են նոր N-ֆորմիլի- և տրիպեպտիդներ ելնելով N-ֆորմիլ-(S)-մեթիոնինի և (S)-β-(4-ֆենիլ-3-պրոպիլ-5-թիօքսո-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ)-α-ալանինից:

Ուսումնասիրվել է սինթեզված պեպտիդների ազդեցությունը տրիպսինի և պրոտեինազ K-ի ակտիվության վրա: Հաստատվել է, որ դիպեպտիդ N-ֆորմիլ-(S)-մեթիոնինի- (S)-β-(4-ֆենիլ-3-պրոպիլ-5-թիօքսո-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ)-α-ալանինը ունի արգելակող ազդեցություն պրոտեինազ K-ի ակտիվությանը վրա, իսկ տրիպեպտիդ N-ֆորմիլ-(S)-

սեթիննիլզիլ- (S) - β -(4-ֆենիլ-3-պրոպիլ-5-թիօքս-1,2,4-տրիազոլ-1-իլ)- α -ալանինը իջեցնում է ինչպես պրոտեինազ K-ի, այնպես էլ տրիպսինի ակտիվությունը:

SYNTHESIS OF N-FORMILDI- AND TRIPEPTIDES BASED ON (S) - β -(4-PHENYL-3-PROPYL-5-THIOXO-1,2,4-TRIAZOL-1-YL)- α -ALANINE AND STUDY OF THEIR INFLUENCE ON ACTIVITY OF SERINE PROTEASES

T. O. SARGSYAN

Scientific and Production Center "Armbiotechnology" NAS RA
14, Gyurjyan Str., Yerevan, 0056, Armenia
Fax(37410) 654183 E-mail: sagysu@netsys.am

New N-formyl-di- and tripeptides containing heterocycle-substituted non-protein amino acid (S) - β -(4-phenyl-3-propyl-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl)- α -alanine were synthesized in the solution by the method of activated esters.

The influence of peptides on activity of trypsin and proteinase K has been studied. It was shown that dipeptide N-formyl- (S) - β -(4-phenyl-3-propyl-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl)- α -alanine had an inhibiting action on proteinase K, and tripeptide N-formyl- (S) -methionylglycyl- (S) - β -(4-phenyl-3-propyl-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl)- α -alanine decreased activity of both proteinase K and trypsin.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Boldyrov A., Bulygina E., Leinsoo T., Petrushanko I., Tsubone S., Abe H. // J. Compar. Biochem. and Phys., 2004, v. 137(1), p. 81.
- [2] Hovhannisyan N., Harutyunyan Sh., Hovhannisyan A., Hambardzumyan A., Chitchyan M., Melkumyan M., Oganessova G., Avetisyan N. // Amino Acids., 2009, v. 37(3), p. 531.
- [3] Smith T., Stanley C. // Trends in Biochemistry, 1970, v. 33(11), p. 557.
- [4] Anderson G.W., Zimmerman J.E., Callahan F.M. // Ibid., 1963, v. 85, №19, p. 3039.
- [5] Anderson G.W., Zimmerman J.E., Callahan F.M. // J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, №9, p. 1339.
- [6] Saghiyan A.S., Geolchanyan A.V., Petrosyan S.G., Chochikyan T.V., Harutyunyan V.S., Avetisyan A.A., Belokon' Yu.N., Fisher K. // Tetrahedron: Asymmetry, 2004, v. 15, p. 705.
- [7] Gaade W., Brown J. // Biochemica and Biophysica Acta, 1988 v. 93, №1 p. 86.
- [8] Danghyan Yu.M., Sargsyan T.H., Gjamgaryan S.M., Gyulumyan E.A., Panosyan H.A., Saghiyan A.S. // Chem. J. of Armenia, 2000, v. 63, №3, p. 385.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭНАНТИОМЕРНО ОБОГАЩЕННЫХ
(S)-β-(N-КАРБАМОИЛ-N'-БЕНЗИЛПИПЕРАЗИНИЛ)- И (S)-β-
(N-КАРБАМОИЛ-N'-4-ФТОРБЕНЗИЛПИПЕРАЗИНИЛ)-α-АЛАНИНОВ

С. А. ДАДАЯН, А. С. ДАДАЯН, С. Г. КАЗАРЯН, А. С. ПОГОСЯН и А. С. САГИЯН

Научно-производственный центр “Армбиотехнология”

НАН Республики Армения

Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14

Факс: (374-10)654183 E-mail: sagysu@netsys.am

Поступило 20 X 2011

Осуществлены асимметрические реакции C-алкилирования Ni^{II} -комплексов основания Шиффа глицина и хирального вспомогательного реагента (S)-2-N-[N'-(бензилпролил)амино]бензофенона с N-карбамоил-N'-бензилпиперазинилхлорметаном и N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинилхлорметаном в условиях основного катализа. В результате проведенных исследований разработан метод асимметрического синтеза новых энантиомерно обогащенных небелковых аналогов – (S)-β-(N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)-α-аланина (ee > 93%) и (S)-β-(N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинил)-α-аланина (ee > 94%).

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Установлено, что N,N'-дизамещенные пиперазины обладают интересными фармакологическими свойствами. β-Оксиэтилпроизводные и их сложные эфиры являются либо анестезирующими, либо болеутоляющими средствами [1-2]. Многие производные пиперазина обладают антигистаминной активностью, в отличие от других аналогичных препаратов менее токсичны [3].

Исходя из сказанного особый интерес могли представить N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил-α-аланины в энантиомерно обогащенной форме, содержащие в β-положении N,N'-дизамещенные пиперазинильные гетероциклы.

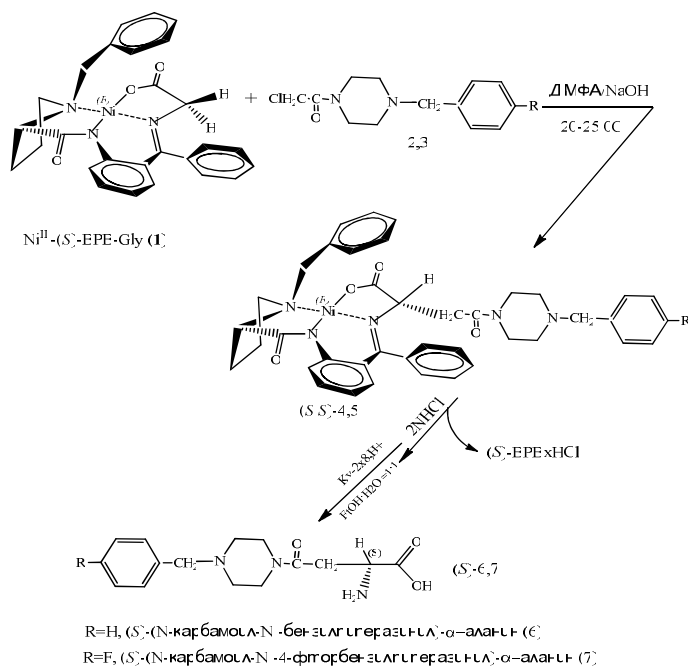
Среди методов синтеза небелковых производных α-аминокислот наиболее продуктивными являются методы, основанные на повышенной реакционной способности аминокислотных фрагментов в плоско-кватернатных комплексах иона Ni^{II} оснований Шиффа с хиральным вспомога-

тельным реагентом – (*S*)-*N*-(2-бензоилфенил)-1-бензилпирролидин-2-карбоксамидом ((*S*)-BPB) [4-9].

В настоящей работе сообщается о синтезе новых энантиомерно чистых небелковых аналогов α-аланина, содержащих N-карбамоил-N'-бензилпиперазинильный или N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинильный фрагменты в β-положении.

Алкилирование комплекса глицина **1** проводили в среде ДМФА в присутствии свежемельченного NaOH в атмосфере аргона (схема). В качестве алкилирующего агента применяли (N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)хлорметан или (N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинил) хлорметан (схема).

Схема



Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ [SiO₂, CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1** и установлению термодинамического равновесия между (*S,S*)- и (*S,R*)- диастереоизомерами продуктов алкилирования **4** и **5**. В результате алкилирования образуется смесь (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереоизомеров комплексов **4,5** с большим преимуществом (*S,S*)-диастереоизомера, содержащего аминокислоту (*S*)-абсолютной конфигурации.

Основные диастереоизомеры продуктов алкилирования были выделены методом препаративной ТСХ [SiO₂, 20(30 см, CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1)] и охарактеризованы физико-химическими методами анализа.

Абсолютная конфигурация α-углеродного атома аминокислотного остатка диастереоизомеров комплексов **4,5** была установлена методом

поляриметрических измерений при длине волны 589 нм (Na-линия) по известным методикам [6-8]. Положительное значение оптического вращения синтезированных основных диастереоизомерных комплексов **4,5** свидетельствует об их (*S,S*)-абсолютной конфигурации.

Соотношение (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереомеров алкилированных комплексов **4,5** определялось методом хирального ВЭЖХ-анализа смеси аминокислот, выделенных из кислотного гидролизата смеси диастереомерных комплексов (до хроматографирования) ионообменным способом. Соотношение диастереомеров для комплексов **4,5** дополнительно определялось также методом ЯМР ¹H (в смеси до хроматографирования) по соотношению значений интегралов сигналов бензильных метиленовых протонов N-бензилпролинового остатка в интервале 2,55-4,40 м.д. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты C-алкилирования комплекса глицина 1 N-карбамоил-N'-бензилпиперазинилхлорметаном и N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинилхлорметаном в ДМФА в присутствии NaOH

Алкилирующий агент	Время, мин	T, °C	Продукт	(<i>S,S</i>)/(<i>S,R</i>), % ^a	Выход, % ^b
N-карбамоил-N'-бензилпиперазинилхлорметан	27-30	20-25	4	95.75/4.25(96/4)	69.7
N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинилхлорметан	17-20	20-25	5	92.01/ 7.99 (92/8)	71.5

^a – усредненное соотношение диастереомеров по данным хирального ВЭЖХ анализа (в скобках указаны данные, полученные методом ЯМР ¹H);

^b – общий химический выход диастереомерных комплексов на стадии алкилирования.

После разложения смеси диастереомерных комплексов **4,5** в СН₃ОН раствором 2N HCl целевые аминокислоты **6,7** были выделены из гидролизатов по стандартной методике с применением катионообменной смолы Ку-2(8 в Н⁺ форме и кристаллизацией из водно-спиртовых растворов [6].

В результате получены два новых энантиомерно обогащенных гетероциклических аналога (*S*)-α-аланина – (*S*)-β-(N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)-α-аланин (*ee* > 93%) и (*S*)-β-(N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинил)-α-аланин (*ee* > 94%).

Таким образом, в настоящей работе разработан метод асимметрического синтеза двух новых небелковых производных α-аланина, содер-

жащих в β -положении N,N'-дизамещенный пиперазинильный гетероцикл.

Экспериментальная часть

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

Исходный комплекс $\text{Ni}^{\text{II}}-(S)-2\text{-FBPB-Gly } \mathbf{1}$ был синтезирован по известной методике [10].

Энантиомерный анализ аминокислот проводили методом хирального ВЭЖХ анализа на приборе «Waters separations module 2695», на колонке «Diaspher-110-Chirasil-E» (6,0 мм, 4,0(250 мм) с подвижной фазой метанол /0.1M $\text{NaH}_2\text{PO}_4(2\text{H}_2\text{O})$ в соотношении 20/80. Скорость потока подвижной фазы 0,5 мл/мин. В качестве детектора использовали УФ-детектор при длине волны 200 нм. Аминокислоты анализировали в виде водных растворов при температуре колонок 30°C [11].

Общая методика алкилирования комплекса 1. К 9.18 г (18.76 ммоль) комплекса **1** в 30 мл ДМФА при перемешивании и комнатной температуре добавляли 3.52 г (88 ммоль) NaOH и 0.38 г (28.14 ммоль) N-карбамоил-N'-бензилпиперазинилхлорметана или 0.41 г (28.14 ммоль) N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинилхлорметана. За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO_2 , $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1**. После завершения реакции смесь нейтрализовали AcOH , разбавляли водой (60 мл) и экстрагировали продукты алкилирования хлороформом (3(50 мл). Хлороформный экстракт концентрировали под вакуумом. Основные (*S,S*)-диастереомеры комплексов **4,5** выделяли из смеси методом колоночной хроматографии [SiO_2 , 3(20 см, $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (3:1)], упаривали досуха и сушили при пониженном давлении.

Химические выходы и соотношения (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереоизомеров представлены в таблице.

$\text{Ni}^{\text{II}}-(S)\text{-BPB-(}S\text{)-}\beta\text{-(N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)-}\alpha\text{-аланин-(}S,S\text{)-4-диастереомер.}$ Выход 69.7%; т. пл. 148-150 °C. $[\alpha]_D^{20} = +1180.70^\circ$ (с 0.17, MeOH): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{NH}_4\text{OH}=2:2:1$. δ , м.д., Гц; ($\text{CDCl}_3/\text{CCL}_4 \sim 1/1$): 148-150 °C. $[\alpha]_D^{20} = +1180.70^\circ$ (с 0.17, CHCl_3): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{NH}_4\text{OH}=2:2:1$: Найдено, %: C 67.32; H 5.75; N 9.82. $\text{C}_{40}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_4 \text{ Ni}$. Вычислено, %: C 65.50; H 5.5; N 9.55. 26; H 4.09; N 5.73. Спектр ЯМР ^1H , ($\text{DMSO}/\text{CF}_3\text{COOD}$, δ , м.д., Гц): 1.97 (1H, м,); 2.08 (1H, м, $\delta\text{-Ha Pro}$); 2.29 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$); 2.31 (1H, дд, CH_2CH); 2.44 (1H, м, $\beta\text{-Ha Pro}$); 2.44 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$); 2.75 (1H, дд, $J_1=16.0$, $J_2=3.6$, CH_2CH); 3.01 (1H, м, $\beta\text{-Hb Pro}$); 3.13 (2H, м, $\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$); 3.38 (1H, дд, $J_1=10.0$, $J_2=6.9$, $\alpha\text{-H Pro}$); 3.48 (2H, с, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 3.63 (1H, д, $J_2=12.6$, CH_2Phe); 3.67 (1H, м, (-Hb Pro); 3.67 (1H, м, $\delta\text{-Hb}$

Pro); 3.68 (1H, м, CH₂C₄H₈N₂); 3.77 (1H, м, CH₂ C₄H₈N₂); 4.11 (1H, дд, J₁=5.8, J₂ = 3.6, CHCH₂); 4.43 (1H, д, J₂=12.6, CH₂Phe); 6.56 (1H, дд, J₁= 8.2, J₂ =2.0, H-3 C₆H₄); 6.60 (1H, ддд, J₁ = 8.2, J₂ = 6.6, J₃= 1.0, H-4 C₆H₄); 6.95 (1H, д, J=7.4, H-2, C₆H₅); 7.11 (1H, ддд, J₁= 8.6, J₂ = 6.6, J₃ = 2.0, H-5 C₆H₄); 7.17-7.32 (7H, м, H-аром), 7.35 (2H, м, H-3,5 Ph); 7.39-7.55 (3H, м, H-аром.); 8.05 (2H, м, H-2,6 Ph); 8.22 (1H, д, J = 8.6, H-6 C₆H₄).

Ni^{II}-(S)-BPB-(S)-β-(N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинил)-α-аланин-(S,S)-5-диастереомер. Выход 71.5 %; т. пл. 158-160 °С. $[\alpha]_D^{20} = +2173.33^\circ$ (с 0.09, MeOH): C₂H₅OH:NH₄OH= 2:2:1). Найдено, %: С 65.66; Н 5.47; N 9.57. C₄₀H₄₀N₅O₄FNi. Спектр ЯМР ¹H, (DMSO/CF₃COOD, δ, м.д., Гц). 1.96 (1H, м, γ-Ha Pro); 2.04 (1H, м, δ-Ha Pro); 2.26 (1H, дд., CH₂CH, ²J=15.9, ³J= 5.6); 2.28 (2H, м, CH₂N(CH₂)₂); 2.42 (1H, м, β-Ha Pro); 2.44 (2H, м, CH₂N(CH₂)₂); 2.73 (1H, дд., CH₂CH, ²J=15.9, ³J= 3.6); 2.99 (1H, м, β-Hb Pro); 3.14 (2H, м, C(O)N(CH₂)₂); 3.35 (1H, дд., α-H Pro, ²J=10.1, ³J= 6.9); 3.43 (2H, с, CH₂C₆H₄F); 3.63 (1H, д., CH₂Ph, ²J=12.6); 3.63 (1H, м, γ-Hb Pro); 3.64 (1H, м, δ-Hb Pro); 3.65 (1H, м, C(O)N(CH₂)₂); 3.77 (1H, м, C(O)N(CH₂)₂); 4.08 (1H, CHCH₂, ³J=5.6, ³J= 3.6); 4.42 (1H, дд., CH₂Ph, ²J=12.6); 6.54 (1H, м, H-3 C₆H₄); 6.58 (1H, м, H-4 C₆H₄); 6.96 (2H, м, H-3,5 C₆H₄F); 6.97 (1H, м, H-2 C₆H₅); 7.10 (1H, ддд., H-5 C₆H₄, ³J=8.6, ³J=6.7, ⁴J=1.9); 7.17-7.30 (4H, м., Наром); 7.35 (2H, м., H-3,5 Ph); 7.40-7.55 (3H, м., Н аром); 8.03 (2H, м., H-2,6 Ph); 8.25 (1H, д., H-6, C₆H₄, ³J=8.6).

Разложение комплексов и выделение целевых аминокислот. Сухой остаток комплексов **4** или **5** растворяли в 50 мл CH₃OH и медленно добавляли к 50 мл нагретого до 50°C раствора 2N HCl. После исчезновения характерной для комплексов красной окраски растворы концентрировали под вакуумом, добавляли 50 мл воды и фильтровали исходный (S)-BPB(HCl). Из гидролизатов оптически активные аминокислоты выделяли ионообменным способом с применением катионита Ку-2-8 в H⁺-форме и 5% водного раствора NH₄OH в качестве элюента. Элюат упаривали досуха и кристаллизовали аминокислоту из водно-спиртового раствора (1:1). Получено 1.45 г (5.0 ммоль) (S)-β-(N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)-α-аланина (**6**) и 1.92 г (6.2 ммоль), (S)-β-(N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинил)-α-аланина (**7**). Энантиомерная чистота выделенных аминокислот **6** и **7** превышает 97.0% по данным хирального ВЭЖХ-анализа.

(S)-β-(N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)-α-аланин (6). Выход 79.3% (1.45 г, 5.0 ммоль). т. пл. 205-206 °С. $[\alpha]_D^{20} = -3.08^\circ$ (с 0.13, 6N HCl). Найдено, %: С 61.93; Н 7.29; N 14.56. C₁₅H₂₀N₃O₃. Вычислено, %: С 61.85; Н 7.21; N 14.43. Спектр ЯМР ¹H (CCl₄/CF₃COOD, δ, м.д., Гц): 2.78 (2H, м., N(CH₂); 2.88 (2H, м., N(CH₂); 3.0 (2H, д., CH₂, ³J=5.3; 3.58 (4H, м., N(CH₂)₂CO); 3.91 (2H, с., CH₂-Ar); 3.93 (1H, т., CH, ³J= 5.2); 7.10 (2H, м., C₆H₄); 7.32 (2H, м., C₆H₄).

(S)-β-(N-карбамоил-N`-4-фторбензилпиперазинил)-α-аланин (7). Выход 80.1% (1.92 г, 6.2 ммоль). т. пл. 218-220 °С. $[\alpha]_D^{20} = -1.25^\circ$ (с 0.4, 6N HCl). Найдено, %: С 58.15; Н 6.33; N 13.40. $C_9H_{10}BrNO_2$. Вычислено, %: С 58.25; Н 6.47; N 13.59. Спектр ЯМР 1H (DMSO- CF_3COOD , δ, м.д., Гц): 2.81-2.97 (4H, м., N(CH₂)₂); 3.02 (2H, д., CH₂, $^3J=5.1$); 3.62 (4H, м., N(CH₂)₂CO); 3.92 (2H, с., CH₂-Ar); 3.95 (1H, т., CH, $^3J=5.1$); 7.13 (2H, м.,) и 7.38 (2H, м., C₆H₄).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант ISTS A-1677).

ԷՆԱՆԹԵՐՈՄԵՐԱԴԵՍ ՀԱՐՈՒՍՏ (S)-β-(N-ԿԱՐԲԱՄՈՒԼ-N`-ԲԵՆԶԻԼՊԻՊԵՐԱԶԻՆԻԼ)-ԵՎ (S)-β-(N-ԿԱՐԲԱՄՈՒԼ-N`-4-ՖՆՈՐԲԵՆԶԻԼՊԻՊԵՐԱԶԻՆԻԼ)-α-ԱԼԱՆԻՆՆԵՐԻ ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՍԻՆԹԵԶ

**Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ, Ա. Ս. ԴԱԴԱՅԱՆ, Ս. Գ. ԿԱԶԱՐՅԱՆ,
Ա. Ս. ՊՈԳՈՍՅԱՆ և Ա. Ս. ՍԱԳԻԱՆ**

Ուսումնասիրվել են (S)-2-N-[N'-(բենզիլպրոլիլ)ամինա]բենզոֆենոն քիրալային օժանդակ ռեագենտի և գլիցինի Շիֆի հիմքի հետ Ni^{II}-իոնի առաջացրած հարթ-քառակուսային կոմպլեքսի ամինաթթվային մնացորդի ասիմետրիկ C-ալկիլման ռեակցիաները: Որպես ալկիլացնող ագենտ կիրառվել է N-կարբամոիլ-N`-բենզիլպիպերազինիլթրոմեթանը կամ N-կարբամոիլ-N`-4-ֆտորբենզիլպիպերազինիլթրոմեթանը: Արդյունքում մշակվել է (S)-β-(N-կարբամոիլ-N`-բենզիլպիպերազինիլ)-α-ալանին (**6**) (ee >93%, տևողությունը՝ 30 րոպե), (S)-β-(N-կարբամոիլ-N`-4-ֆտորբենզիլպիպերազինիլ)-α-ալանին (ee > 94%, տևողությունը՝ 20 րոպե (**7**)) ամինաթթուների ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդ: Նպատակային ամինաթթուներն անջատվել են 98.0 % օպտիկական մաքրությամբ:

**THE ASYMMETRIC SYNTHESIS OF ENANTIOMERICALLY ENRICHED
(S)-β-(N-CARBAMOYL-N-BENZYLPIPERAZINYL`)- AND
(S)-β-(N-CARBAMOYL-N`-4-FLUORINEBENZYLPIPERAZINYL)-α-ALANINES**

**S. A. DADAYAN, A. S. DADAYAN, S. G. KAZARYAN,
A. S. POGOSYAN and A. S. SAGHYAN**

Scientific and Production Center "Armbiotechnology" NAS RA
14, Gyurjyan Str., Yerevan, 0056, Armenia
Fax: (37410) 654183, E-mail: sagysu@netsys.am

The reactions of asymmetric C-alkylation of Ni^{II}-complex of Schiff base of glycine with (S)-2-N-[N'-(benzylprolyl)amino]benzophenone by N-carbamoyl-N`-benzylpiperazinyll chloromethane or N-carbamoyl-N`-4-fluorinebenzylpiperazinyll chloromethane have been investigated. Alkylation was carried out in DMF or in CH₂Cl₂ in the presence of fine-grained NaOH at room temperature in argon atmosphere.

Alkylation of initial complex resulted in formation of a mixture **4,5** of (S,S)- and (S,R)-diastereoisomer complexes with high excess of (S,S)-diastereoisomer containing aminoacid of (S)-absolute configuration. The ratio of (S,S)- and (S,R)-diastereoisomers

of alkylation products **4,5** was determined by the method of chiral GLC analysis of amino acids mixture obtained after acid decomposition of a mixture of diastereomeric complexes and ion-exchange demineralization.

After decomposition of the mixture of diastereomeric complexes in CH₃OH by 2N HCl target amino acids were isolated from hydrolysates by ion-exchange method and crystallized from aqueous-alcoholic solutions. (S)-β-(N-carbamoyl-N'-benzylpiperazinyl)-α-alanine, and (S)-β-(N-carbamoyl-N'-4-fluorinebenzylpiperazinyl)-α-alanine acids were obtained with ee > 93,0%.

The reactions of asymmetric C-alkylation of Ni^{II}-complex of Schiff's base of aminoacids glycine with chiral auxiliary (S)-2-N-[N'-(benzylpropyl)amino] benzophenone by N-carbamoyl-N'-benzylpiperazinyl chloromethane or N-carbamoyl-N'-4-fluorinebenzylpiperazinyl chloromethane conditions of base catalysis have been investigated. A universal method for the asymmetric synthesis of enantiomerically enriched non-protein analogs (S)-β-(N-carbamoyl-N'-benzylpiperazinyl)-α-alanine (ee > 93%, time < 30 min), and (S)-β-N-carbamoyl-N'-4-fluorinebenzylpiperazinyl)-α-alanine (ee > 94%, time < 20 min) has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гевальд К. // ХГС, 1976, №10, с. 1299.
- [2] РЖХ, 1978, 17Н 957П.
- [3] Эльдерфилд Р. // Гетероциклические соединения, 1960, т. 6, с. 648.
- [4] Janecka A., Janecki T., Bowers C., Janecka K. *Reduced-Size* // A. J. Med. Chem., 1995, v. 38, p. 2922.
- [5] Soloshonok V.A., Ohkura H., Sorochinsky A., Voloshin N., Markovsky A., Belik M., Yamazaki T. // *Tetrahedron Lett.*, 2002, v. 43, p. 5445.
- [6] Belokon' Yu.N., Sagyan A.S., Djamgaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M. // *Tetrahedron*, 1988, v. 44, p. 5507.
- [7] Belokon Y.N. // *Pure and Appl. Chem.*, 1992, v. 64, p. 1917.
- [8] Belokon' Y.N. // *Janssen Chim. Acta*, 1992, v. 2, p. 4.
- [9] Soloshonok V.A., Cai C., Hruby V. // *Tetrahedron Lett.*, 2000, v. 41, p. 9645.
- [10] Saghyan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Djamgaryan S.M., Andreasyan S.A., Maleev V.I., Khrustalev V.N. // *Tetrahedron: Asymmetry*, 2006, v. 17, p. 455.
- [11] Nicholson G. J., Frank H., Bayer E. // *J. High Resolut. Chromat. Commun.*, 1979, v. 28, p. 411.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հան դեւ 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 547.233+547.59

СИНТЕЗ НОВЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ
1-ФЕНИЛ-1-ЦИКЛОПЕНТИЛМЕТИЛАМИНОВ

А. А. АГЕКЯН, Г. Г. МКРЯН, А. С. ЦАТИНЯН, О. С. НОРАВЯН, Т. Г. ГУКАСЯН,
Э. А. ШИРИНЯН и Э. А. МАРКАРЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

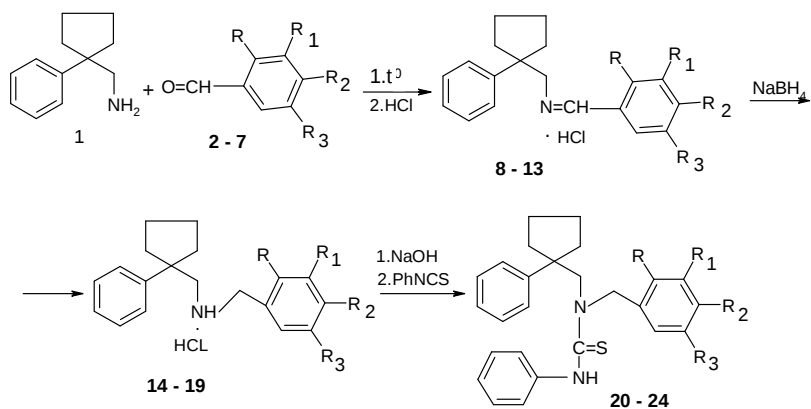
Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (28-83-37) E-mail: avagal@mail.ru

Поступило 20 XII 2010

Взаимодействием фенилциклопентилметиламина с нитро-, ди- или триалкоксибензальдегидами синтезированы основания Шиффа. Последние восстановлены боргидридом натрия до соответствующих аминов, на основе которых получены 1,1,3-тризамещенные тиомочевины. Изучены биологические свойства всех синтезированных соединений.

Библ. ссылок 9.

Ранее сообщалось об исследованиях в области синтеза N-алкилзамещенных производных фенилциклопентилметиламина, обладающих широким спектром биологического действия [1-3]. В продолжение исследований в этой области в настоящей работе описан синтез N-бензилзамещенных производных, на основе которых получены тризамещенные тиомочевины. Синтез вторичных аминов осуществлен через основания Шиффа, которые также представляют интерес с точки зрения биологической активности [4,5].



2,8,14,20. R=R₁=R₃=H, R₂=NO₂; **3,9,15,21.** R=R₂=R₃=H; R₁=NO₂; **4,10,16,21.** R₁=R₃=H, R=R₂=OCH₃; **5,11,17,22.** R=R₃=H, R₁=R₂=OCH₃; **6,12,18,23.** R=R₃=H, R₁=OCH₃, R₂=OC₂H₅; **7,13,19,24.** R₁=H, R=R₂=R₃=OCH₃.

Взаимодействием фенилциклопентилметиламина **1** [6] с бензальдегидами **2-7**, содержащими электронодонорные и электроноакцепторные заместители, получены основания Шиффа с 60-70% выходами. Все они, кроме соединения **8**, являются маслообразными веществами и разлагаются при перегонке, поэтому они охарактеризованы в виде гидрохлоридов **8-13**. Соединения **8-13** восстановлены боргидридом натрия до соответствующих аминов, которые являются маслообразными соединениями и во избежание быстрой карбонизации переведены в гидрохлориды **14-19**. Последние перед использованием подщелачивались разбавленным раствором едкого натра. Взаимодействием полученных оснований с фенилизотиоцианатом синтезированы несимметричные 1,1,3-тризамещенные тиомочевины **20-24**.

В ИК-спектрах гидрохлоридов вторичных аминов **14-19** имеются полосы поглощения в области 1590,1610 см^{-1} , характерные для ароматического кольца, 2700-2800 см^{-1} – для NH_2^+ связи, и отсутствуют полосы поглощения в области 1660-1680 см^{-1} , характерные для C=N связи оснований Шиффа **8-13**.

Строение синтезированных соединений подтверждено также ЯМР¹H спектральным методом, чистота установлена хроматографическим методом, а состав – элементным анализом.

В *in vivo* экспериментах исследовалась способность воздействия синтезированных соединений на β_1 - и β_2 -адренорецепторные структуры сердца и сосудов, а также на повышение выносливости лабораторных животных (крысы) к недостатку кислорода во вдыхаемом воздухе. В *in vitro* опытах на семявыносящем протоке крыс изучались симпатолитические и адренопозитивные свойства соединений [7-9].

Выявлено, что синтезированные соединения не обладают β -адреноблокирующими и антигипоксическими эффектами, а также свойством

блокировать α -адренорецепторную реакцию органа на экзогенный норадреналин.

Однако у некоторых представителей изучаемого ряда (10-12, 16-18, 21) проявлялась тенденция к проявлению в опытах *in vivo* нерезко выраженной β_1 - и β_2 -адреномиметической активности (от 15 до 40%), а в опытах *in vitro* – кратковременных симпатолитических и норадреналин-опосредуемой α -адреномиметических свойств. Среди N-замещенных 1-фенилциклопентилметиламинов наиболее активным и перспективным является гидрохлорид N-(2',4',5'-триметоксибензил)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (19), у которого выявлена почти 100% симпатолитическая активность, проявляющаяся в течение всего эксперимента.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹ H сняты на приборе “Mercury -300 Varian” с рабочей частотой 300 МГц в DMSO-d₆, внутренний стандарт – ТМС. ИК-спектры сняты на спектрометре “Nicolet Avatar 330 FT-IR” в вазелиновом масле. Температуры плавления определены на микронагревательном столике «Бюэциус». ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системах бутанол–уксусная кислота–вода (5:3:3) для гидрохлоридов 14-19 и бензол–эфир (3:1) для соединений 20-24; проявитель – пары йода.

Фенилциклопентилметиламин 1 получен по [6].

N-(4'-Нитробензилиден)-1-фенилциклопентил-1-метиламин (8). Смесь 3.5 г (0,02 моля) амина 1 и 3 г (0,02 моля) 4-нитробензальдегида (2) в 100 мл абс.бензола кипятят в аппарате Дина-Старка 8 ч. Отгоняют растворитель и кристаллический остаток перекристаллизовывают из спирта. Выход 3.8 г (61.6%), т.пл. 54-55°C. Найдено, %: C 73.86, H 6.39, N 9.17. C₁₉H₂₀N₂O₂. Вычислено, %: C 74.00; H 6.54, N 9.08. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1643 (N=CH); 1597,1585 (аром.кольцо). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 1.68-2.01 (м, 6H) и 2.11-2.22 (м, 2H, C₅H₈); 3.71 (д, 2H, J=1.4, NCH₂); 7.04-7.10 (м, 1H) и 7.14-7.23 (м, 4H, C₆H₅); 7.82 (м, 2H) и 8.20 (м, 2H, C₆H₄); 8.01(т, 1H, J=1.4, NH). Т. пл. гидрохлорида 185-187°C (ацетон).

Общая методика получения гидрохлоридов оснований Шиффа 9-13. Смесь 0,02 моля амина 1 и 0,02 моля замещенного бензальдегида (3-7) в 100 мл абс. бензола кипятят в аппарате Дина-Старка до прекращения выделения воды (8-10 ч). Отгоняют растворитель, остаток растворяют в эфире и действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлорид, перекристаллизовывают из ацетона.

Гидрохлорид N-(3'-нитробензилиден)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (9). Выход 65%, т.пл.167-169°C. Найдено,%: C 66.31; H 6.04; N 8.27; Cl 10.35. C₁₉H₂₀N₂O₂·HCl. Вычислено, %: C 66.18; H 6.13; N 8.12; Cl 10.28. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1651 (N=CH); 1593, 1590 (аром.кольцо).

Гидрохлорид N-(2',4'-диметоксибензилиден)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (10). Выход 61%, т.пл. 175-177°C. Найдено, %: С 70.23; Н 7.39; N 3.76; Cl 9.71. $C_{21}H_{25}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено, %: С 70.08; Н 7.28; N 3.89; Cl 9.85. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1645 (N=CH), 1602, 1590 (аром. кольцо). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.68-1.82 (м, 2H), 1.90-2.03 (м, 4H) и 2.25-2.35 (м, 2H, C_5H_8); 3.79 (с, 3H, OCH₃); 3.80 (ш, 2H, NCH₂); 3.94 (с, 3H, OCH₃); 6.54 (д, 1H, J=2.2, 3-Н C_6H_3); 6.71 (дд, 1H, J₁=9.0, J₂=2.2, 5-Н C_6H_3); 7.16-7.31 (м, 5H, C_6H_5); 7.53 (д, 1H, J=16.0, N=CH); 8.68 (д, 1H, J=9.0, 6-Н C_6H_3); 13.85 (уш.д., 1H, J=16.0, HCl).

Гидрохлорид N-(3',4'-диметоксибензилиден)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (11). Выход 68%, т.пл. 173-175°C. Найдено, %: С 71.17; Н 7.39; N 4.01; Cl 9.98. $C_{21}H_{25}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено, %: С 70.08; Н 7.28; N 3.89; Cl 9.85. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1657 (N=CH); 1597, 1590 (аром. кольцо). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.70-1.84 (м, 2H), 1.91-2.05 (м, 4H) и 2.31-2.44 (м, 2H, C_5H_8); 3.80 (ш, 2H, NCH₂); 3.91 (с, 3H, OCH₃); 3.95 (с, 3H, OCH₃); 6.94 (д, 1H, J=8.4, 5-Н C_6H_3); 7.13 (дд, 1H, J₁=8.4, J₂=1.9, 6-Н C_6H_3); 7.15-7.27 (м, 5H, C_6H_5); 7.35 (уш.д, 1H, J=14.7, =CH); 8.58 (д, 1H, J=1.9, 2-Н C_6H_3); 14.60 (ш, 1H, HCl).

Гидрохлорид N-(3'-метокси-4'-этоксibenзилиден)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (12). Выход 63%, т.пл. 160-162°C. Найдено, %: С 70.53; Н 7.41; N 3.54; Cl 9.65. $C_{22}H_{27}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено, %: С 70.67; Н 7.55; N 3.74; Cl 9.48. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1661 (N=CH); 1593, 1590 (аром. кольцо). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.46 (т, 3H, J=7.0, $\underline{CH_3CH_2O}$); 1.72-1.84 (м, 2H), 1.91-2.05 (м, 4H) и 2.31-2.43 (м, 2H, C_5H_8); 3.79 (ш, 2H, NCH₂); 3.95 (с, 3H, OCH₃); 4.15 (к, 2H, J=7.0, OCH₂); 6.91 (д, 1H, J=8.4, 5-Н C_6H_3); 7.11 (дд, 1H, J₁=8.4, J₂=1.8, 6-Н C_6H_3); 7.15-7.27 (м, 5H, C_6H_5); 7.32 (ушир.д, 1H, J=15.0, N=CH); 8.58 (ушир., 1H, 2-Н C_6H_3); 14.59 (ушир.д, 1H, J=15.0, HCl).

Гидрохлорид N-(2',4',5'-триметоксибензилиден)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (13). Выход 61%, т.пл. 156-158°C. Найдено, %: С 67.91; Н 7.43; N 3.31; Cl 8.75. $C_{22}H_{27}NO_3 \cdot HCl$. Вычислено, %: С 67.76; Н 7.24; N 3.59; Cl 9.09. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (N=CH); 1600, 1595 (аром. кольцо). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 1.69-1.83 (м, 2H), 1.90-2.06 (м, 4H) и 2.28-2.40 (м, 2H, C_5H_8); 3.73 (с, 3H, OCH₃); 3.76 (ш, 2H, CH₂N); 3.90 (с, 3H, OCH₃); 3.95 (с, 3H, OCH₃); 6.57 (с, 1H, C_6H_2); 7.16-7.30 (м, 5H, C_6H_5); 7.37 (д, 1H, J=16.3, =CH); 8.47 (с, 1H, C_6H_2); 14.04 (ушир.д, 1H, J=16.3, HCl).

Общая методика получения гидрохлоридов 14-19. К 0,01 моля соединений **8-13** в 50 мл метанола при 0° маленькими порциями прибавляют 0,05 моля боргидрида натрия. Оставляют на ночь при комнатной температуре. Отгоняют растворитель, к остатку добавляют 50 мл воды и экстрагируют бензолом (3(30 мл)). Бензольный экстракт сушат сернокислым натрием. Растворитель отгоняют. К остатку добавляют 50 мл абс. эфира и

действием эфирного раствора хлористого водорода получают гидрохлориды **14-19**, перекристаллизованные из сухого ацетона.

Гидрохлорид N-(4'-нитробензил)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (14). Выход 73%, т.пл. 202-204°C, R_f 0.51. Найдено, %: C 65.91; H 6.53; N 7.89; Cl 10.09. $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl$. Вычислено, %: C 65.79; H 6.68; N 8.07; Cl 10.22. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д., Гц: 1.60-1.85 (м, 4H) и 1.95-2.15 (м, 4H, C₅H₈); 3.02 (т, 2H, J=5.4, NCH₂); 4.01 (т, 2H, J=4.2, NCH₂Ar); 7.16-7.31 (м, 5H, C₆H₅); 7.50 (м, 2H) и 7.81 (м, 2H, C₆H₄); 9.32 (ш, 2H, NH+HCl).

Гидрохлорид N-(3'-нитробензил)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (15). Выход 71%, т.пл. 188-190°C, R_f 0.55. Найдено, %: C 65.85; H 6.79; N 8.18; Cl 10.12. $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot HCl$. Вычислено, %: C 65.79; H 6.68; N 8.07; Cl 10.22. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д., Гц: 1.58-1.83 (м, 4H) и 1.94-2.14 (м, 4H, C₅H₈); 3.01 (т, 2H, J=5.4, NCH₂); 4.01 (т, 2H, J=4.2, NCH₂Ar); 7.15-7.30 (м, 5H, C₆H₅); 7.56 (т, 1H, J=8.0, 5-H C₆H₄); 7.98 (ушир.д, J=8.0, 6-H C₆H₄); 8.16 (ддд, 1H, J₁=8.0, J₂=2.2, J₃=1.0, 4-H C₆H₄); 8.27 (дд, 1H, J₁=2.2, J₂=1.0, 2-H C₆H₄); 9.57 (ш, 2H, NH+HCl).

Гидрохлорид N-(2',4'-диметоксибензил)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (16). Выход 70%, т.пл. 168-170°C, R_f 0.61. Найдено, %: C 69.57; H 7.95; N 3.98; Cl 9.96. $C_{21}H_{27}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено, %: C 69.69; H 7.80; N 3.87; Cl 9.80. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д., Гц: 1.59-1.84 (м, 4H), 1.96 (м, 2H) и 2.10 (м, 2H, C₅H₈); 2.96 (м, 2H, NCH₂); 3.61 (с, 3H, OCH₃); 3.79 (с, 3H, OCH₃); 3.79 (ш, 2H, NCH₂Ar); 6.35 (д, 1H, J=2.4, 3-H C₆H₃); 6.42 (дд, 1H, J₁=8.4, J₂=2.4, 5-H C₆H₃); 7.18-7.30 (м, 6H, C₆H₅ и 6-H C₆H₃); 8.87 (ш, 2H, NH+HCl.).

Гидрохлорид N-(3',4'-диметоксибензил)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (17). Выход 72%, т.пл. 176-178°C, R_f 0.58. Найдено, %: C 69.74; H 7.98. N 4.02; Cl 9.71. $C_{21}H_{27}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено, %: C 69.69; H 7.80; N 3.87; Cl 9.80. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д., Гц: 1.57-1.76 (м, 4H) и 1.93-2.11(м, 4H, C₅H₈); 2.92 (м, 2H, NCH₂); 3.73 (м, 2H, NCH₂Ar); 3.74 (с, 3H, OCH₃); 3.79 (с, 3H, OCH₃); 6.74- 6.80 (м, 2H, 5,6-H C₆H₃); 7.16-7.31 (м, 5H, C₆H₅); 7.27 (д, 1H, J=1.6, 2-H C₆H₃); 9.29 (ш, 2H, NH+HCl).

Гидрохлорид N-(3'-метокси-4'-этоксibenзил)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (18). Выход 70%, т.пл. 155-156°C, R_f 0.59. Найдено, %: C 70.62; H 8.17; N 3.84; Cl 9.58. $C_{22}H_{29}NO_2 \cdot HCl$. Вычислено, %: C 70.28; H 8.04; N 3.73; Cl 9.43. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д., Гц: 1.51 (т, 3H, J=7.0, CH₃CH₂O); 1.72-1.85 (м, 4H) и 1.93-2.05 (м, 4H, C₅H₈); 2.92 (ш, 2H, NCH₂); 3.75 (м, 2H, NCH₂Ar); 3.81 (с, 3H, OCH₃); 4.05 (к, 2H, J=7.0, OCH₂), 6.76-6.81 (м, 2H, 5,6-H C₆H₃); 7.15-7.30 (м, 5H, C₆H₅); 7.27 (д, 1H, J=1.6, 2-H C₆H₃); 9.29 (ш, 2H, NH+ HCl).

Гидрохлорид N-(2',4',5'-триметоксибензил)-1-фенилциклопентил-1-метиламина (19). Выход 68%, т.пл. 130-132°C, R_f 0.60. Найдено, %: C 67.56; H 7.89; N 3.69; Cl 9.21. $C_{22}H_{29}NO_3 \cdot HCl$. Вычислено, %: C 67.41; H 7.71; N 3.57; Cl 9.05. Спектр ЯМР¹H, δ , м.д., Гц: 1.58-1.81 (м, 4H) и 1.91-2.13 (м,

4H, C₅H₈); 2.95 (т, 2H, J=5.9, NCH₂); 3.67 (с, 3H, OCH₃); 3.71 (с, 3H, OCH₃); 3.81 (т, 2H, J=4.8, NCH₂Ar); 3.83 (с, 3H, OCH₃); 6.49 (с, 1H, 3-Н C₆H₂); 7.18 (с, 1H, 6-Н C₆H₂); 7.16-7.30 (м, 5H, C₆H₅); 8.99 (ш, 2H, NH+HCl).

Общая методика получения тризамещенных тиомочевин 20-24. Смесь 0,01 моля оснований **14-18** и 0,01 моля фенилизотиоцианата в 50 мл абс. спирта кипятят в течение 3 ч. По охлаждении отфильтровывают образовавшиеся кристаллы, перекристаллизовывают из спирта.

1-(4'-Нитробензил)-3-фенил-1-(1-фенилциклопентил-1-метил)тиомочевина (20). Выход 72%, т.пл. 102-103°C. R_f 0.48. Найдено, %: С 70.23; Н 6.29; N 9.56; S 7.29. C₂₆H₂₇N₃O₂S. Вычислено, %: С 70.09; Н 6.11; N 9.43; S 7.18. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3246 (NHC=S); 1605, 1595 (аром.кольцо).

1-(3'-Нитробензил)-3-фенил-1-(1-фенилциклопентил-1-метил)тиомочевина (21). Выход 76%, т.пл. 112-114°C, R_f 0.50. Найдено, %: С 70.19; Н 6.23; N 9.52; S 7.30. C₂₆H₂₇N₃O₂S. Вычислено, %: С 70.09; Н 6.11; N 9.43; S 7.18. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д., Гц: 1.63 (м, 2H), 1.88 (м, 2H) и 1.96-2.16 (м, 4H, C₅H₈); 4.09 (с, 2H, NCH₂); 4.49 (с, 2H, NCH₂Ar); 7.08 (тт, 1H, J₁=7.1, J₂=1.5, 4-Н NC₆H₅); 7.15-7.28 (м, 5H) и 7.32-7.41 (м, 5H, NC₆H₅, C₆H₅ и 6-Н C₆H₄); 7.52 (т, 1H, J=8.0, 5-Н C₆H₄); 7.77 (дд, 1H, J₁=2.2, J₂=1.8, 2-Н C₆H₄); 8.04 (ддд, 1H, J₁=8.0, J₂=2.2, J₃=0.9, 4-Н C₆H₄); 9.04 (с, 1H, NH).

1-(2',4'-Диметоксибензил)-3-фенил-1-(фенилциклопентил-1-метил)тиомочевина (22). Выход 73%, т.пл. 92-94°C, R_f 0.54. Найдено, %: С 73.18; Н 7.13; N 6.13; S 7.12. C₂₈H₃₂N₂O₂S. Вычислено, %: С 73.02; Н 7.00; N 6.08; S 6.95. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3254 (NHC=S); 1600, 1590 (аром.кольцо).

1-(3',4'-Диметоксибензил)-3-фенил-1-(1-фенилциклопентил-1-метил)тиомочевина (23). Выход 71%, т.пл. 99-100°C, R_f 0.49. Найдено, %: С 73.21; Н 7.17; N 6.20; S 7.15. C₂₈H₃₂N₂O₂S. Вычислено, %: С 73.02; Н 7.00; N 6.08; S 6.95. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3246 (NHC=S). Спектр ЯМР¹H, δ, м.д., Гц: 1.63 (м, 2H), 1.81-2.03 (м, 4H), 2.07-2.17 (м, 2H, C₅H₈); 3.73 (с, 3H, OCH₃); 3.75 (с, 3H, OCH₃); 4.03 (с, 2H, NCH₂); 4.25 (с, 2H, NCH₂); 6.43 (дд, 1H, J₁=8.2, J₂=2.0, 6-Н C₆H₃); 6.51 (д, 1H, J=2.0, 2-Н C₆H₃); 6.73 (д, 1H, J=8.2, 5-Н C₆H₃); 7.05 (тт, 1H, J₁=7.0, J₂=1.6, 4-Н NC₆H₅); 7.15-7.26 (м, 5H) и 7.31-7.41 (м, 4H C₆H₅ и NC₆H₅); 8.86 (с, 1H, NH).

1-(3'-Метокси-4'-этоксibenзил)-3-фенил-1-(1-фенилциклопентил-1-метил)тиомочевина (24). Выход 70%, т.пл. 96-98°C, R_f 0.56. Найдено, %: С 73.50; Н 7.35; N 6.02; S 6.67. C₂₉H₃₄N₂O₂S. Вычислено, %: С 73.39; Н 7.22; N 5.90; S 6.74. Спектр ЯМР¹H, δ, м.д., Гц: 1.38 (т, 3H, J 7.0, CH₃CH₂O); 1.56-1.70 (м, 2H), 1.82-2.03 (м, 4H) и 2.07-2.17 (м, 2H, C₅H₈); 3.73 (с, 3H, OCH₃); 3.96 (к, 2H, J=7.0, OCH₂); 4.03 (ш, 2H, NCH₂); 4.24 (ш, 2H, NCH₂); 6.41 (дд, 1H, J₁=8.1, J₂=2.0, 6-Н C₆H₃); 6.50 (д, 1H, J=2.0, 2-Н C₆H₃); 6.71 (д, 1H, J=8.1, 5-Н C₆H₃); 7.05 (тт, 1H, J₁=7.0, J₂=1.6, 4-Н NC₆H₅); 7.15-7.26 (м, 5H) и 7.31-7.41 (м, 4H, C₆H₅ и NC₆H₅); 8.86 (с, 1H, NH).

N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ 1-ՖԵՆԻԼ-1-ՑԻԿԼՈՊԵՆԻԼՄԵԹԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

**Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԾԱՏԻՆՅԱՆ, Հ. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ,
Տ. Գ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Է. Ա. ՇԻՐԻՆՅԱՆ և Է. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ**

Ֆենիլցիկլոպենտիլամինի և նիտրո-, դի- կամ տրիալկոքսիբենզալդեհիդների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են Շիֆֆի հիմքեր, որոնք նատրիումի բորհիդրիդով վերականգնվել են մինչև համապատասխան ամիններ: Վերջիններիս հիման վրա ստացվել են թիոմիզանյութի 1,1,3-էռտեղակալված ածանցյալներ: Ուսումնասիրվել են սինթեզված նյութերի կենսաբանական ակտիվությունը:

SYNTHESIS OF NEW N-SUBSTITUTED 1-PHENYL-1-CYCLOPENTYLMETHYLAMINES

**A. A. AGHEKYAN, G. G. MKRYAN, A. S. TSATINYAN, H. S. NORAVYAN,
T. G. GUKASYAN, E. A. SHIRINYAN and E. A. MARGARYAN**

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A. L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: avagal@mail.ru

The reaction of phenylcyclopenthylmethylamine with mono-, di- and trisubstituted benzaldehydes is realized. By the hydrogenation of resulting Schiff's bases with sodium borohydride appropriate secondary benzylamines are obtained. The interaction of the latter with phenylisothiocyanates leads to trisubstituted thioureas. The results of biological activity of all synthesized compounds are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Агекян А.А., Соломина Л.П., Пирджанов Л.Ш., Маркарян Э.А. // Арм. хим. ж., 1995, т. 48, ¹1-3, с. 88.
- [2] Агекян А.А., Мкрян Г.Г., Маркарян К.Ж., Асатрян Т.О., Григорян А.В., Хачатрян А.Г., Маркарян Э.А. // Вестник мед. института им.Меграбяна, 2007, т. 3, с. 146.
- [3] Агекян А.А., Мкрян Г.Г., Гукасян Т.Г., Цатинян А.С., Ширинян Э.А., Асатрян Т.О., Маркарян К.Ж., Григорян А.В., Маркарян Э.А. // Хим.ж.Армении, 2010, т. 63, ¹3, с. 398.
- [4] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Козлов Н.Г., Огородникова М.М. // ЖОрХ, 2009, т. 45, вып.10, с. 1512.
- [5] Дикусар Е.А., Поткин В.И., Жуковская Н.А. // ЖОрХ, 2010, т. 46, вып. 5, с. 655.
- [6] Мнджоян А.Л., Татевосян Г.Т. // ДАН Арм.ССР, ХН, 1958, т. 17, ¹2, с. 93.
- [7] Норавян О.С., Авакян О.М. // Журнал экспер. и клин. медицины, 1976, ¹8, с. 8.
- [8] Авакян О.М. Симпато-адреналовая система. Л., Наука, 1977.
- [9] Ширинян Э.А., Арутюнян С.А., Гукасян Т.Г. // Вестник МАНЭБ, 2003, т. 8, ¹4, с. 132.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես **64, №4, 2011** Химический журнал Армении

УДК 547.311 + 547.269.1 + 547.263 + 547.867.4 + 547.822.3

**СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
ПРОПАН-2-ОЛОВ**

Ջ. Դ. ՄԵՏՐՈՊՅԱՆ Ի Ա. Տ. ԳԱԼՏՅԱՆ

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: a_galstyan@ysu.am

Поступило 28 III 2011

Взаимодействием 1,3-ди(меркаптометил)-2,4,6-триметилбензола и 4,4(-ди(меркапто)дифенилового тиоэфира с аллилглицидиловым эфиром, 4-(оксиран-2-илметил)морфолином, 1-(оксиран-2-илметил)пиперидином и N-(оксиран-2-илметил)-N-этиланилином получены новые потенциально биоактивные серосодержащие пропан-2-олы. Раскрытие оксиранового кольца под действием ароматических дитиолов протекает по классическому варианту, согласно правилу Красуского.

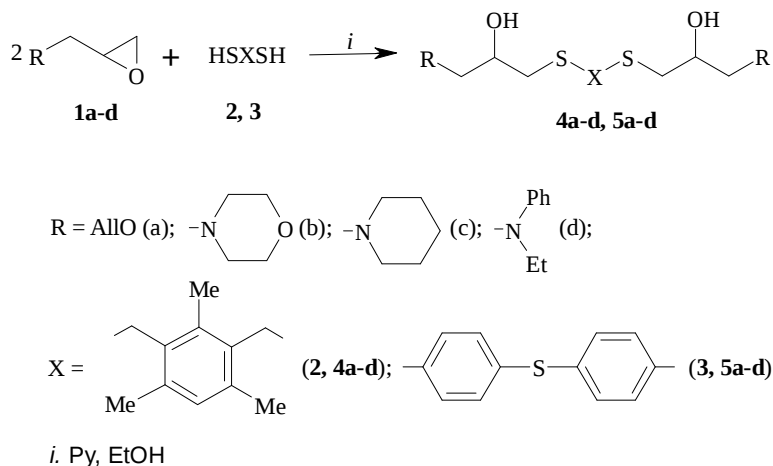
Библ. ссылок 19.

Многие производные пропан-2-олов, обладающие биологической активностью [1-3], получают на основе оксиранов. Известно также, что реакции последнего с дитиолами применяются для получения искусственных волокон [4], разветвленных транспортных молекул [5,6], молекулярных стекол [7,8], а также потенциально биологически активных веществ [9] и т.д.

Серосодержащие системы, содержащие аминокгруппы алифатического, ароматического, циклического или ациклического рядов, интересны как биологически активные соединения, а также как антидоты тяжелых металлов и т.д. [1,10]. Ранее нами на базе аллилглицидилового эфира, 4-(оксиран-2-илметил)-морфолина, 1-(оксиран-2-илметил)пиперидина и N-(оксиран-2-илметил)-N-этиланилина были получены пропан-2-олы и бутан-4-олиды [11-18].

Целью данной работы является синтез новых серосодержащих пропан-2-олов как потенциально биологически активных веществ.

Нами изучено взаимодействие аллилглицидилового эфира, 4-(оксиран-2-илметил)морфолина, 1-(оксиран-2-илметил)пиперидина и N-(оксиран-2-илметил)-N-этиланилина с ароматическими дитиолами.



Показано, что оксираны **1a-d** с ароматическими дитиолами, а именно, с 1,3-ди(меркаптометил)-2,4,6-триметилбензолом (**2**) и 4,4(-ди(меркапто)дифениловым тиоэфиром (**3**), в среде этанола при соотношении реагентов 2.2:1 образуют соответствующие серосодержащие пропан-2-олы **4a-d** и **5a-d**. Эти соединения должны получаться в виде смеси диастереомеров, поскольку эпоксиды взяты в виде рацемической смеси, однако в спектрах ЯМР ^1H наблюдается один набор сигналов, что обусловлено, по-видимому, удаленностью двух асимметрических центров друг от друга.

Строения синтезированных соединений установлены на основании данных ИК, ЯМР ^1H спектров и элементного анализа. Следует отметить, что под действием указанных серосодержащих ароматических углеводородов раскрытие оксидного кольца происходит только по правилу Красуского [19].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H получены при 30°C на спектрометре “Varian Mercury-300” 300 МГц в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт—ГМДС. ИК-спектры сняты на спектрофотометре “Nicolet FTIR NEXUS” в тонком слое. Индивидуальность и чистота полученных соединений установлены методом ТСХ на пластинках с незакрепленным слоем (Al_2O_3 —крахмал =20:1), проявление осуществляли парами йода. N-(Оксиран-2-илметил)амины **1b-d** получены по опубликованным ранее методикам [11, 17].

Получение соединений 4 и 5 (общая методика). Смесь 5 ммоль соответствующего дитиола, 11 ммоль соответствующего эпоксида, 0.02 мл пиридина и 10 мл этанола перемешивали 3 ч при комнатной температуре и еще 30-35 мин при 75-80°C. Затем реакционную смесь отфильтровали, из фильтрата растворитель отогнали в вакууме. К остатку добавили 10 мл гексана и нагревали 5 мин при 60-65 °C, затем охладили, вязкое вещество отделили от раствора и высушили в вакууме досуха. Очищали хроматографированием на колонке (2642 см), заполненной Al_2O_3 . Все пропан-2-олы – неперегоняющиеся вязкие вещества.

1,3-Бис(3-аллилокси-2-гидроксипропилтиометил)-2,4,6-триметилбензол

(4a). Элюент колоночной хроматографии EtOH–AcOEt–*n*-C₆H₁₄ = 0.1:0.2:1.0. Выход 1.9 г (86%), n_D^{23} 1.5796. R_f 0.58 (EtOH–*n*-C₆H₁₄ = 0.12:1.0). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (ОН); 1640 (C=C, Алл); 1595 (C=C, Ар). Спектр ЯМР ¹H, (, м.д., Гц: 2.31 (с, 3H, CH₃Ar); 2.35 (с, 6H, CH₃Ar); 2.58-2.71 (м, 4H, CH₂S); 3.42 (д.д, 2H, CH₂OАлл, J = 14.3, J = 6.9); 3.49 (д.д, 2H, CH₂OАлл, J = 14.3, J = 3.6); 3.81 (м, 2H, ОСН); 3.84 (м, 4H, CH₂Ar); 3.97 (д.т, 4H, CH₂CH=CH₂, J = 5.4, J = 1.5); 4.63 (уш.с, 2H, ОН); 5.13 (д.к, 2H, CH=CH₂, J =10.4, J = 1.5); 5.23 (д.к, 2H, CH=CH₂, J = 17.2, J = 1.5); 5.85 (д.д.т, 2H, CH=CH₂, J = 17.2, J =10.4, J = 5.4); 6.80 (с, 1H, Ар). Найдено, %: С 62.95; Н 8.01; S 14.81. C₂₃H₃₆O₄S₂. Вычислено, %: С 62.69; Н 8.23; S 14.55.

1,3-Бис(2-гидрокси-3-морфолинопропилтиометил)-2,4,6-триметилбензол

(4b). Элюент колоночной хроматографии EtOH–*n*-C₆H₁₄ = 1.0:5.0. Выход 1.8 г (72%), n_D^{25} 1.5703. R_f 0.43 (EtOH–*n*-C₆H₁₄ = 0.2:1.2). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3400 (ОН); 1600 (C=C, Ар). Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.29-2.55 (м, 12H, CH₂N); 2.32 (с, 3H, CH₃Ar); 2.34 (с, 6H, CH₃Ar); 2.68 (м, 4H, CH₂S); 3.74 (м, 8H, CH₂O); 3.83 (м, 4H, CH₂Ar); 4.26 (уш.с, 2H, ОН); 4.96 (м, 2H, ОСН); 6.80 (с, 1H, Ар). Найдено, %: С 60.01; Н 8.62; N 5.91; S 12.99. C₂₅H₄₂N₂O₄S₂. Вычислено, %: С 60.20; Н 8.49; N 5.62; S 12.86.

1,3-Бис[2-гидрокси-3-(пиперидин-1-ил)пропилтиометил]-2,4,6-триметилбензол (4c). Элюент колоночной хроматографии EtOH–*n*-C₆H₁₄ = 1.0:1.0. Выход 1.7 г (69 %), n_D^{20} 1.5522. R_f 0.54 (EtOH–*n*-C₆H₁₄=0.1:1.0). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3410 (ОН); 1600 (C=C, Ар). Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 1.38-1.65 (м, 12H, CH₂ в пиперидине); 2.26-2.50 (м, 12H, CH₂N); 2.31 (с, 3H, CH₃Ar); 2.35 (с, 6H, CH₃Ar); 2.63 (м, 4H, CH₂S); 3.84 (м, 4H, CH₂Ar); 4.48 (уш.с, 2H, ОН); 4.95 (м, 2H, ОСН); 6.78 (с, 1H, Ар). Найдено, %: С 65.72; Н 9.63; N 5.38; S 12.69. C₂₇H₄₆N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 65.54; Н 9.37; N 5.66; S 12.96.

1,3-Бис[2-гидрокси-3-(*N*-фенил-*N*-этиламино)пропилтиометил]-2,4,6-триметилбензол (4d). Элюент колоночной хроматографии EtOH–*n*-C₆H₁₄ = 1.0:5.0. Выход 1.65 г (58 %), n_D^{25} 1.6047. R_f 0.43 (EtOH–*n*-C₆H₁₄ = 0.1:1.0). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3440 (ОН); 3090, 3065, 3045, 3025 (HC=, Ар); 1600, 1580 (C=C, Ар). Спектр ЯМР ¹H, (, м.д., Гц: 1.15 (т, 6H, CH₃, Et, J =7.0);

2.31 (с, 3H, CH₃Ar); 2.35 (с, 6H, CH₃Ar); 2.63 (м, 4H, CH₂S); 3.16-3.60 (м, 8H, CH₂N); 3.84 (м, 4H, CH₂Ar); 3.95 (м, 2H, OCH); 4.68 (уш.с, 2H, OH); 6.55 (т.т, 2H, *p*-Ph, *J* = 7.2, *J* = 1.1); 6.67 (м, 4H, *o*-Ph); 6.78 (с, 1H, Ar); 7.08 (м, 4H, *m*-Ph). Найдено, %: С 69.68; Н 7.96; N 4.65; S 11.60. C₃₃H₄₆N₂O₂S₂. Вычислено, %: С 69.92; Н 8.18; N 4.94; S 11.31.

4,4'-Бис(3-аллилокси-2-гидроксипропилтиометил)дифениловый тиоэфир (5a). Элюент колоночной хроматографии EtOH-*H*-C₆H₁₄ = 0.34:1.0. Выход 1.6 г (67 %), n_D^{26} 1.6303. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3360 (OH); 1640 (C=C, All); 1595 (C=C, Ar). Спектр ЯМР ¹H, (δ , м.д., *Гц*: 2.90 (д.д, 2H, CH₂S, *J* = 13.8, *J* = 7.5); 3.14 (д.д, 2H, CH₂S, *J* = 13.8, *J* = 4.2); 3.42 (д.д, 2H, CH₂OAll, *J* = 14.3, *J* = 6.9); 3.49 (д.д, 2H, CH₂OAll, *J* = 14.3, *J* = 3.6); 3.79 (м, 2H, CHOH); 3.97 (д.т, 4H, CH₂CH=CH₂, *J* = 5.4, *J* = 1.5); 4.8 (уш.с, 2H, OH); 5.13 (д.к, 2H, CH=CH₂, *J* = 10.4, *J* = 1.5); 5.23 (д.к, 2H, CH=CH₂, *J* = 17.2, *J* = 1.5); 5.85 (д.д.т, 2H, CH=CH₂, *J* = 17.2, *J* = 10.4, *J* = 5.4); 7.14-7.30 (м, 8H, Ar). Найдено, %: С 59.98; Н 6.05; S 20.29. C₂₄H₃₀O₄S₃. Вычислено, %: С 60.22; Н 6.32; S 20.10.

4,4'-Бис(2-гидрокси-3-морфолинопропилтиометил)дифениловый тиоэфир (5b). Элюент колоночной хроматографии EtOH-*H*-C₆H₁₄ = 1.0:5.0. Выход 1.7 г (63%), n_D^{20} 1.6114. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (OH); 1595 (C=C, Ar). Спектр ЯМР ¹H, (δ , м.д., *Гц*: 2.29-2.70 (м, 12H, CH₂N); 2.96 (д.д, 2H, CH₂S, *J* = 13.8, *J* = 7.5); 3.19 (д.д, 2H, CH₂S, *J* = 13.8, *J* = 4.2); 3.61 (м, 8H, CH₂O); 3.86 (м, 2H, CHOH); 4.32 (д, 2H, OH, *J* = 5.2); 7.15-7.31 (м, 8H, Ar). Найдено, %: С 58.46; Н 6.55; N 5.50; S 18.21. C₂₆H₃₆N₂O₄S₃. Вычислено, %: С 58.18; Н 6.76; N 5.22; S 17.92.

4,4'-Бис[2-гидрокси-3-(пиперидин-1-ил)пропилтиометил]дифениловый тиоэфир (5c). Элюент колоночной хроматографии EtOH-*H*-C₆H₁₄ = 1.0:1.0. Выход 1.9 г (71%), n_D^{20} 1.6083. *R*_f 0.44 (EtOH-*H*-C₆H₁₄ = 0.1:1.0). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3405 (OH); 3070, 3050, 3005 (HC=, Ar); 1680 (C=C, Ar). Спектр ЯМР ¹H, (δ , м.д., *Гц*: 1.38-1.65 (м, 12H, CH₂ в пиперидине); 2.26-2.50 (м, 12H, CH₂N); 2.87 (д.д, 2H, CH₂S, *J* = 13.5, *J* = 7.2); 3.05 (д.д, 2H, CH₂S, *J* = 13.5, *J* = 4.8); 3.77 (м, 2H, OCH); 4.33 (уш.с, 2H, OH); 7.15-7.31 (м, 8H, Ar). Найдено, %: С 62.89; Н 7.29; N 5.52; S 18.26. C₂₈H₄₀N₂O₂S₃. Вычислено, %: С 63.12; Н 7.57; N 5.26; S 18.05.

4,4'-Бис[2-гидрокси-3-(*N*-фенил-*N*-этиламино)пропилтиометил]дифениловый тиоэфир (5d). Элюент колоночной хроматографии EtOH-*H*-C₆H₁₄ = 1.0:5.0. Выход 2.05 г (68%), n_D^{20} 1.6123. *R*_f 0.52 (EtOH-*H*-C₆H₁₄ = 0.1:1.0). ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3410 (OH); 3095, 3065, 3045, 3025 (HC=, Ar); 1600, 1580 (C=C, Ar). Спектр ЯМР ¹H, (δ , м.д., *Гц*: 1.15 (т, 6H, CH₃, Et, *J* = 7.0); 2.85 (д.д, 2H, CH₂S, *J* = 13.5, *J* = 7.2); 3.06 (д.д, 2H, CH₂S, *J* = 13.5, *J* = 4.8); 3.15-3.60 (м, 8H, CH₂N); 3.76 (м, 2H, OCH); 4.51 (уш.с, 2H, OH); 6.56 (т.т, 2H, *p*-Ph, *J* = 7.2, *J* = 1.1); 6.66 (м, 4H, *o*-Ph); 7.07 (м, 4H, *m*-Ph); 7.14-7.30 (м, 8H, Ar). Найдено, %: С 67.27; Н 6.95; N 4.88; S 15.73. C₃₄H₄₀N₂O₂S₃. Вычислено, %: С 67.51; Н 6.67; N 4.63; S 15.90.

Ալիլգլիցիդիլ եթերի, 4-(օքսիրան-2-իլմեթիլ)մորֆոլինի, 1-(օքսիրան-2-իլմեթիլ)պիպերիդինի, N-էթիլ-N-(օքսիրան-2-իլմեթիլ)անիլինի փոխազդեցությամբ արոմատիկ դիթիոլների հետ սինթեզվել են ծծումբ պարունակող պրոպան-2-ոլերի նոր ածանցյալներ: Օքսիրանային օղակի բացումը ընթանում է համաձայն Կրասուսկու կանոնի, որը բերում է համապատասխան տեղակալված պրոպան-2-ոլերի:

SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF SULFUR-CONTAINING PROPAN-2-OLS

E. G. MESROPYAN and A. S. GALSTYAN

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

The interaction of allylglycidyl ether, 4-(oxiran-2-ylmethyl)morpholine, 1-(oxiran-2-ylmethyl)piperidine and N-ethyl-N-(oxiran-2-ylmethyl)aniline with different sulfur-containing nucleophiles was studied. The influence of temperature, solvent nature, reaction time, and the ratio of the quantities of the initial compounds on the reaction course was investigated and the optimum synthesis conditions were developed. The oxirane ring opening upon the action of aromatic dithiols follows a classic version and obeys the Krasuskii rule and as result of these reactions 1,3-bis(3-allyloxy-2-hydroxypropylthiomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene, 1,3-bis(2-hydroxy-3-morpholinopropylthiomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene, 1,3-bis[2-hydroxy-3-(piperidin-1-yl)propylthiomethyl]-2,4,6-trimethylbenzene, 1,3-bis[2-hydroxy-3-(N-phenyl-N-ethylamino)propylthiomethyl]-2,4,6-trimethylbenzene, 4,4'-bis(3-allyloxy-2-hydroxypropylthiomethyl)diphenyl thioether, 4,4'-bis(2-hydroxy-3-morpholinopropylthiomethyl)diphenyl thioether, 4,4'-bis[2-hydroxy-3-(piperidin-1-yl)propylthiomethyl]diphenyl thioether and 4,4'-bis[2-hydroxy-3-(N-phenyl-N-ethylamino)propylthiomethyl]diphenyl thioether were obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая волна, 2007.
- [2] *Bergmeier S.C.* // *Tetrahedron*, 2000, v. 56, p. 2561.
- [3] *Karpf M., Trussardi R.J.* // *J. Org. Chem.*, 2001, v. 66, p. 2044.
- [4] Патент Великобритании. 678576, 1952.
- [5] *Getautis V., Paliulis O., Degutyte R., Paulauskaite I.* // *XFC*, 2004, с. 96 [*Chem. Heterocycl. Compd.*, 2004, v. 40, p. 90 (Engl. Transl.)].
- [6] *Matoliukstyte A., Grazulevicius J.V., Jankauskas V.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007, v. 466, p. 85.
- [7] Патент США. 6214503, 2001.
- [8] *Sinkeviciute G., Stanisauskaite A., Gaidelis V., Jankauskas V., Montrimas E.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2007, v. 468, p. 515.

- [9] Никитина Л.Е., Племенков В.В., Старцева В.А., Артемова Н.П., Федюнина И.В. // Тезисы докладов ((Всероссийской конференции “Химия и технология растительных веществ”, Казань, 24-27 июня 2002 г., с. 13.
- [10] Гусейнова А.Т., Магеррамов А.М., Аллахвердиев М.А. // ЖОрХ, 2008, т. 44, с. 958 [Russ. J. Org. Chem., 2008, v. 44, p. 946 (Engl. Transl.)].
- [11] Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 2006, т. 42, с. 1854 [Russ. J. Org. Chem., 2006, v. 42, p. 1845 (Engl. Transl.)].
- [12] Месропян Э.Г., Амбарцумян Г.Б., Аветисян А.А., Галстян А.С., Хачатрян А.Г. // ХГС, 2005, с.1135 [Chem. Heterocycl. Compd., 2005, v. 41, p. 962 (Engl. Transl.)].
- [13] Месропян Э.Г., Аветисян А.А., Галстян А.С. // ЖОрХ, 2007, т. 43, с.1182 [Russ. J. Org. Chem., 2007, v. 43, p. 1176 (Engl. Transl.)].
- [14] Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А., Амбарцумян Г.Б. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №1-2, с. 156.
- [15] Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А., Тер-Варданян Л.Р. // Изв. РАН. Сер. хим., 2009, с. 1483 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2009, v. 58, с. 1528].
- [16] Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А., Амбарцумян Г.Б. // ЖОрХ, 2010, т. 46, с. 972 [Russ. J. Org. Chem., 2010, v. 46, p. 968 (Engl. Transl.)].
- [17] Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А. // ЖОрХ, 2010, т. 46, с. 1299 [Russ. J. Org. Chem., 2010, v. 46, p. 1296 (Engl. Transl.)].
- [18] Месропян Э.Г., Галстян А.С., Аветисян А.А., Арутюнова И.Р. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №4, с. 499.
- [19] Красуский К.А. // ЖОХ, 1936, т. 6, с. 460. [Russ. Gen. Chem. USSR, 1936, v. 6, p. 460 (Engl. Transl.)].

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 547.491.8.07 (088.8)

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ХЛОРПИРАЗОЛИЛАЗИНОВ

Ջ. Ն. ԱՄԲԱՐՇՈՒՄՅԱՆ, Ա. Տ. ՎՈՐՏԿԱՅԱՆ և Ա. Ս. ԵՆԳՅԱՆ

Государственный аграрный университет Армении
Армения, 0009, Ереван, ул.Теряна, 74
E-mail: ayengoyan@mail.ru

Поступило 24 VI 2011

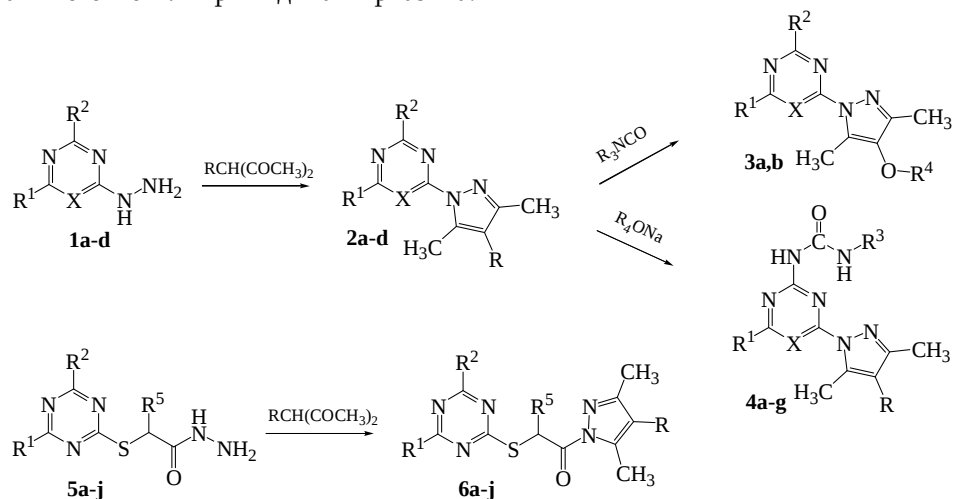
Взаимодействием 2-гидразино-4-амино[алкил(диалкил)амино]-6-метил[алкил(диалкил)-амино]-[1,3,5]-триазинов с 3-хлорпентан-2,4-дионом синтезированы соответствующие 4,6-замещенные 2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-[1,3,5]-триазины, которые с алкоголятами образуют соответствующие продукты нуклеофильного замещения. Реакцией 4-амино-2-[3,5-диметилпиразол(4-хлорпиразол)-1-ил]-6-метил-[1,3,5]-триазинов с арил(арилсульфо)изоцианатами получены соответствующие производные арилмочевин и арилсульфомочевин. Взаимодействием пентан-2,4-диола или 3-хлорпентан-2,4-диола с гидразидами 1,3,5-триазинилтиоалканкарбоновых кислот синтезированы 1-[3,5-диметилпиразол(4-хлорпиразол)-1-ил]-2-(4,6-замещенные-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанолы(пропанолы).

Библ. ссылок 12.

Среди производных 1,3,5-триазина и пиримидина известно большое число широко применяемых в сельском хозяйстве препаратов, проявляющих фунгицидную, гербицидную, инсектицидную и ростстимулирующую активности [1-3]. В большинстве случаев при поиске новых пестицидов варьируется набор функциональных групп, присоединенных к указанным гетероциклам, в ряде случаев последние конденсируются с другими гетероциклами или присоединяются к ним через гетероатом. Вместе с тем мало изучены системы, где триазиновое или пиримидиновое кольца непосредственно связаны с каким-либо гетероциклом, в частности пиразолом, отдельные производные которого также проявляют пестицидную активность [4-9]. В связи с этим целью настоящего исследования явился синтез нового ряда производных, в молекулах которых пиразольный цикл непосредственно связан с 1,3,5-триазином или пиримидином.

В поисках новых физиологически активных соединений ранее нами был осуществлен синтез пиразолилазинов [10]. В продолжение этих исследований взаимодействием 2-гидразино-4-амино[алкил(диалкил)амино]-6-метил[алкил(диалкил)амино]-[1,3,5]-триазинов (**1**) с 3-хлорпентан-2,4-дионом синтезированы соответствующие 3,5-диметил-4-хлорпиразолилпроизводные **2a-d**. Взаимодействием полученного 4,6-бис-диметиламино-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-[1,3,5]-триазина (**2a**) с метилатом натрия и метиловым эфиром 4-оксибензойной кислоты получены соответствующие продукты нуклеофильного замещения (**3a,b**).

В последние десятилетия производные арил(гетерил)уроны или соответствующие сульфуроны пиримидинов (триазинов) нашли широкое применение в качестве мощных и практически безвредных гербицидов [1-3], а также противодиабетических средств [11]. По этой причине взаимодействием 2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-4-амино-6-метил-[1,3,5]-триазина с арил- и арилсульфоизоцианатами получены соответствующие производные арилмочевин и арилсульфомочевин (**4a-c**). Продукты аналогичного строения (**4d-g**) образуются также из полученных нами ранее [10] производных 2-(3,4-диметилпиразол-1-ил)-4-амино-6-метилпиримидина и триазина.



С учетом высокой физиологической активности производных триази-нилтиокарбоновых кислот нами было изучено также взаимодействие пентан-2,4-диола и 3-хлорпентан-2,4-диола с гидразидами синтезированных ранее 1,3,5-триазирилтиоалканкарбоновых кислот **5** [12] в диоксане нагреванием при 100-110°C, приведшее к образованию соответствующих продуктов циклизации (**6a-j**).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H сняты на приборе “Mercury-300” в растворе $\text{DMCO-d}_6 + \text{CCl}_4$ (1:3). ТСХ проведено на пластинках “Silufol UV-254”, элюент (ацетон-гексан (1:4), проявитель (смесь 2% $\text{AgNO}_3 + 0.4\%$ бромфенолового синего + 4% лимонной кислоты).

Синтез соединений 2a-d. Смесь 0.005 моля 4,6-дизамещенного 2-гидразино-1,3,5-триазина (1) и 0.8 г (0.006 моля) 3-хлорпентан-2,4-диона нагревают в диоксане при 100-110°C 6-7 ч. Удаляют диоксан, остаток обрабатывают водой, фильтруют и промывают разбавленной уксусной кислотой. Продукты реакции (2) перекристаллизовывают из смеси ацетон-гексан (1:1).

4,6-Бис-диметиламино-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-[1,3,5]триазин (2a). ($\text{X}=\text{N}$, $\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{N}(\text{CH}_3)_2$) т.пл. 118-120°C, выход 78%. R_f 0.58. Спектр ЯМР ^1H , (м.д.: 2.24 (с, 3H, 5- CH_3); 2.37 (с, 3H, 3- CH_3); 3.00 и 3.15 [с,с, по 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$]. Найдено, %: N 32.85; Cl 12.24. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_7$. Вычислено, %: N 33.15; Cl 12.00.

4,6-Бис-моноизопропиламино-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-[1,3,5]триазин (2b). ($\text{X}=\text{N}$, $\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NHC}_3\text{H}_7$) т.пл. 138-140°C, выход 60%. R_f 0.56. Спектр ЯМР ^1H , (м.д.: 1.12-1.20 [м, 12H, $(\text{CH}_3)_4$]; 2.21 (с, 3H, 5- CH_3); 2.40 (с, 3H, 3- CH_3); 4.02-4.18 (м, 1H, CH); 6.70-7.05 [д, 2H, $(\text{NH})_2$]. Найдено, %: N 30.63; Cl 10.42. $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ClN}_7$. Вычислено, %: N 30.28; Cl 10.75.

4,6-Бис-моноэтиламино-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-[1,3,5]триазин (2c). ($\text{X}=\text{N}$, $\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NHC}_2\text{H}_5$) т.пл. 152-154°C, выход 55%. R_f 0.58. Спектр ЯМР ^1H , (м.д.: 1.10-1.20 [м, 6H, $(\text{CH}_3)_2$]; 2.25 (с, 3H, 5- CH_3); 2.38 (с, 3H, 3- CH_3); 3.20-3.40 (м, 2H, NCH_2). Найдено, %: N 33.51; Cl 11.79. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}_7$. Вычислено, %: N 33.15; Cl 12.00.

2-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-4-амино-6-метил-[1,3,5]триазин (2d). ($\text{X}=\text{N}$, $\text{R}=\text{Cl}$, $\text{R}_1=\text{CH}_3$, $\text{R}_2=\text{NH}_2$) т.пл. 207-208°C, выход 85%. R_f 0.52. Спектр ЯМР ^1H , (м.д.: 2.22 (с, 3H, 5- CH_3); 2.38 (с, 3H, 3- CH_3); 2.65 (с, 3H, CH_3 -триазин); 7.20 и 7.40 (уш.с, 2H, NH_2). Найдено, %: N 34.95; Cl 15.18. $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClN}_6$. Вычислено, %: N 35.21; Cl 14.85.

4,6-Бис-диметиламино-2-(4-метокси-3,5-диметилпиразол-1-ил)-[1,3,5]триазин (3a). К раствору 0.069 г натрия (0.003 моля) в 10 мл метанола прибавляют 0.9 г (0.003 моля) соединения 2a и смесь нагревают при 60-65°C 5-6 ч. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой и отфильтровывают. Выход 52%, т.пл. 82-84°C, R_f 0.52. Спектр ЯМР ^1H , (м.д.: 2.21 (с, 3H, 5- CH_3); 2.45 (с, 3H, 3- CH_3); 3.05 и 3.12 [с,с, по 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_4$]; 3.78 (с, 3H, OCH_3). Найдено, %: N 33.41. $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}$. Вычислено, %: N 33.65.

4,6-Бис-диметиламино-2-[3,5-диметил-4-(4-карбметокси-фенилокси)-пиразол-1-ил]-[1,3,5]триазин (3b) Смесь 0.6 г (0.002 моля) соединения 2a и

0.38 г (0.002 моля) калиевой соли *p*-оксибензойной кислоты в 5 мл диоксана нагревают при 80–85°C 10–12 ч. Удаляют растворитель, остаток протирают водой и отфильтровывают. Выход 0.6 г (73%), т.пл. 140–141°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.25 (с. 3H, 5-CH₃); 2.62 (с. 3H, 3-CH₃); 3.18 и 3.20 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 3.80 (с. 3H, OCH₃); 6.77 и 7.77 (м,м, по 2H, C₆H₄). Найдено, %: N 23.60. C₂₀H₂₅N₇O₃. Вычислено, %: N 23.83.

Синтез соединений 4а-с. Смесь 0.005 моля 2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-4-амино-6-метил-[1,3,5]-триазина (2d), 0.0055 моля арилизоцианата, 0.0005 моля пиридина в 5 мл абс. бензола нагревают при 70–75°C 11–12 ч. К смеси прибавляют 10–15 мл гексана, образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси ацетон : гексан (1:1).

4-[3-(4-Хлорфенил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4а). (X=N, R=Cl, R¹=CH₃, R³=C₆H₄-Cl-*p*) т.пл. 183–185°C, выход 85%, R_f 0.62. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.23 (с. 3H, 5-CH₃); 2.37 (с. 3H, 3-CH₃); 2.64 (с. 3H, CH₃-триазин); 7.18 и 7.44 (м,м, по 2H, C₆H₄); 7.60 (уш.с, 1H, NH); 8.57 (с, 1H, NH). Найдено, %: N 25.27; Cl 17.81. C₁₆H₁₅Cl₂N₇O. Вычислено, %: N 25.00; Cl 18.08.

4-[3-(3-Хлорфенил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4б). (X=N, R=Cl, R¹=CH₃, R³= 3-Cl-C₆H₄) выход 80%, т.пл. 179–180°C, R_f 0.56. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.22 (с. 3H, 5-CH₃); 2.40 (с. 3H, 3-CH₃); 2.65 (с. 3H, CH₃-триазин); 7.05–7.80 (м, 4H, C₆H₄); 10.21 (с, 1H, NH); 11.76 (с, 1H, NH). Найдено, %: N 25.35; Cl 17.78. C₁₆H₁₅Cl₂N₇O. Вычислено, %: N 25.00; Cl 18.08.

4-[3-(4-Метилфенилсульфонил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4с). (X=N, R=Cl, R¹=CH₃, R³=4-CH₃-C₆H₄-SO₂) выход 84%, т.пл. 189–190°C, R_f 0.6. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.22 (с. 3H, 5-CH₃); 2.38 (с. 3H, 3-CH₃); 2.52 (с. 3H, CH₃-толил); 2.66 (с. 3H, CH₃-триазин); 7.35 и 7.88 (м,м, по 2H, C₆H₄); 10.90 (с, 1H, CONH); 12.45 (уш.с, 1H, SO₂NH). Найдено, %: N 22.71; Cl 8.41. C₁₇H₁₈ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 22.49; Cl 8.13.

Синтез соединений 4d-г. Смесь 0.0015 моля 2-амино-4-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]-триазина [10] (или пиримидина), 0.00165 моля арилизоцианата и 0.00015 моля пиридина в 5 мл абс. бензола оставляют при комнатной температуре на 20 ч. Осадок отфильтровывают, промывают петролевым эфиром.

4-[3-(3-Хлорфенил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4d). (X=N, R=H, R³=3-Cl-C₆H₄) выход 75%, т.пл. 186–188°C, R_f 0.49. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.24 (с. 3H, 5-CH₃); 2.40 (с. 3H, 3-CH₃); 2.66 (с. 3H, CH₃-триазин); 6.05 (с, 1H, CH-пираз.); 7.00–7.75 (м, 4H, C₆H₄); 10.05 (с, 1H, NH); 11.90 (с, 1H, NH). Найдено, %: N 27.75; Cl 10.24. C₁₆H₁₆ClN₇O. Вычислено, %: N 27.40; Cl 9.91.

4-[3-(4-Метилфенилсульфонил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метил-[1,3,5]триазин (4е). (X=N, R=H, R³= 4-CH₃-C₆H₄-SO₂) выход 60%,

т.пл. 218-220°C, R_f 0.53. Спектр ЯМР ^1H , (δ , м.д.: 2.26 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 2.58 (с. 3H, CH₃-толил); 2.68 (с. 3H, CH₃-триазин); 6.18 (с. 1H, CH-пираз.); 7.36 и 7.91 (по 2H, м,м, C₆H₄); 10.97 (с. 1H, CONH); 12.44 (уш.с, 1H, SO₂NH). Найдено, %: N 24.68; S 8.36. C₁₇H₁₉N₇O₃S. Вычислено, %: N 24.42; S 7.99.

4-[3-(3-Хлорфенил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метилпиримидин (4f). (X=CH, R=H, R³=3-Cl-C₆H₄) выход 65%, т.пл. 234-236°C, R_f 0.55. Спектр ЯМР ^1H , (δ , м.д.: 2.23 (с. 3H, 5-CH₃); 2.58 (с. 3H, 3-CH₃); 2.71 (с. 3H, CH₃-пирим.); 6.04 (с. 1H, CH-пираз.); 7.00-7.80 (м, 4H, C₆H₄); 7.37 (с. 1H, CH-пирим.); 10.02 (с. 1H, NH); 11.84 (с. 1H, NH). Найдено, %: N 23.21; Cl 9.61. C₁₇H₁₇ClN₆O. Вычислено, %: N 23.55; Cl 9.94.

4-[3-(4-Метилфенилсульфонил)-уреа-1-ил]-2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-метилпиримидин (4g). (X=CH, R=H, R³= 4-CH₃-C₆H₄-SO₂) выход 66%, т.пл. 220-222°C, R_f 0.52. Спектр ЯМР ^1H , (δ , м.д.: 2.21 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 2.55 (с. 3H, CH₃-толил); 2.66 (с. 3H, CH₃-пирим.); 5.98 (с. 1H, CH-пираз.); 7.40 (с. 1H, CH-пирим.); 7.39 и 7.90 (по 2H, м,м, C₆H₄); 10.40 (с. 1H, CONH); 12.67 (уш.с, 1H, SO₂NH). Найдено, %: N 21.27; S 7.68. C₁₇H₁₉N₇OS. Вычислено, %: N 20.99; S 8.00.

Синтез соединений ба-ж. Смесь 0.005 моля гидразида 4,6-алкил(диалкил)амино-1,3,5-триазирил-2-тиоалканкарбоновых кислот 5 [12], 2 г (0,02 моля) пентан-2,4-диона или 0.8 г (0.006 моля) 3-хлорпентандиона-2,4 в 5-7 мл сухого диоксана нагревают при 90-100°C 8-10 ч. Удаляют растворитель, остаток обрабатывают водой, затем разбавленным раствором уксусной кислоты, отфильтровывают и промывают водой.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-диметиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6a). (R=R⁵=H, R¹=R²=N(CH₃)₂) выход 75%, т.пл. 118-120°C. Спектр ЯМР ^1H , (δ , м.д.: 2.22 (с. 3H, 5-CH₃); 2.50 (с. 3H, 3-CH₃); 2.95 и 3.07 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 4.55 (с. 2H, SCH₂); 6.00 (с. 1H, CH-пираз.). Найдено, %: N 29.60; S 8.95. C₁₄H₂₁N₇ OS. Вычислено, %: N 29.23; S 9.56.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-диметиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-пропан-1-он (6b). (R=H, R⁵=CH₃, R¹=R²=N(CH₃)₂) выход 67%, т.пл. 105-106°C. Спектр ЯМР ^1H , (δ , м.д.: 1.16 (д, J=6.9, 3H, CH₃); 2.22 (с. 3H, 5-CH₃); 2.42 (с. 3H, 3-CH₃); 2.98 и 3.05 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 4.77 (м, 1H, CH); 6.00 (с. 1H, CH-пираз.). Найдено, %: N 27.72; S 8.86. C₁₅H₂₃N₇ OS. Вычислено, %: N 28.06; S 9.18.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-моноизопропиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6c). (R=R⁵=H, R¹=R²=NHC₃H₇-i), выход 60%, т.пл. 178-180°C. Спектр ЯМР ^1H , (δ , м.д.: 1.10-1.20 [м, 12H, (CH₃)₄]; 2.21 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 4.00-4.20 (м, 1H, CH); 4.52 (с. 2H, SCH₂); 5.97 (с. 1H, CH-пираз.); 6.55-7.10 [м, 2H, (NH)₂]. Найдено, %: N 27.22; S 9.06. C₁₆H₂₅N₇ OS. Вычислено, %: N 26.97; S 8.82.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4-этиламино-6-изопропиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6d). (R=R⁵=H, R¹=NHC₂H₅, R²=NHC₃H₇-i), выход 55%, т.пл. 142-144°C. Спектр ЯМР ^1H , (δ , м.д.: 1.08-1.20 [м, 9H, (CH₃)₃]; 2.21 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 3.20-3.40 (м,

2H, NCH₂); 4.52 (с, 2H, SCH₂); 4.00-4.18 (м, 1H, CH); 5.98 (с. 1H, CH-пираз.); 6.40-7.00 [м, 2H, (NH)₂]. Найдено, %: N 28.35; S 9.41. C₁₅H₂₃N₇O₃S. Вычислено, %: N 28.06; S 9.18.

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-морфолин-4-ил-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6е). (R=R⁵=H, R¹=R²=морфолил) выход 90%, т.пл. 157-159°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.21 (с. 3H, 5-CH₃); 2.45 (с. 3H, 3-CH₃); 3.65-4.00 [16H, м, (CH₂)₈-морф.]; 4.52 (с, 2H, SCH₂); 6.04 (с. 1H, CH-пираз.). Найдено, %: N 23.68; S 7.28. C₁₈H₂₅N₇O₃S. Вычислено, %: N 23.37; S 7.64

1-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-морфолин-4-ил-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-пропан-1-он (6ф). (R=H, R⁵=CH₃, R¹=R²=морфолил) выход 73%, т.пл. 172-174°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д., Гц: 1.18 (д, J=6.9, 3H, CH₃); 2.24 (с. 3H, 5-CH₃); 2.44 (с. 3H, 3-CH₃); 3.65-4.00 [16H, м, (CH₂)₈-морф.]; 4.80 (м, 1H, CH); 6.02 (с. 1H, CH-пираз.). Найдено, %: N 22.32; S 7.08. C₁₉H₂₇N₇O₃S. Вычислено, %: N 22.62; S 7.40.

1-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-диметиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6г). (R=Cl, R⁵=H, R¹=R²=N(CH₃)₂) выход 75%, т.пл. 124-126°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д., Гц: 2.22 (с, 3H, 5-CH₃); 2.40 (с, 3H, 3-CH₃); 3.00 и 3.11 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 4.50 (с, 2H, SCH₂). Найдено, %: N 26.26; S 8.28. C₁₄H₂₀ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 26.51; S 8.67.

1-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-диметиламино-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-пропан-1-он (6h). (R=Cl, R⁵=CH₃, R¹=R²=N(CH₃)₂) выход 65%, т.пл. 91-93°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 1.20 (д, J=6.9, 3H, CH₃); 2.22 (с, 3H, 5-CH₃); 2.38 (с, 3H, 3-CH₃); 2.98 и 3.07 [с,с, по 6H, N(CH₃)₄]; 4.80 (м, 1H, CH). Найдено, %: N 25.18; S 7.98. C₁₅H₂₂ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 25.54; S 8.35.

1-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-морфолин-4-ил-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-этанон (6и). (R=Cl, R⁵=H, R¹=R²=морфолин-4-ил) выход 70%, т.пл. 148-150°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д.: 2.23 (с. 3H, 5-CH₃); 2.43 (с. 3H, 3-CH₃); 3.65-4.00 [16H, м, (CH₂)₈-морф.]; 4.52 (с, 2H, SCH₂). Найдено, %: N 21.91; Cl 8.39; S 6.75. C₁₈H₂₄ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 21.60; Cl 7.82; S 7.06.

1-(3,5-Диметил-4-хлорпиразол-1-ил)-2-(4,6-бис-морфолин-4-ил-[1,3,5]-триазин-2-ил-сульфанил)-пропан-1-он (6j). (R=Cl, R⁵=CH₃, R¹=R²=морфолин-4-ил) выход 70%, т.пл. 138-140°C. Спектр ЯМР ¹H, (, м.д., Гц: 1.20 (д, J=6.9, 3H, CH₃); 2.24 (с. 3H, 5-CH₃); 2.44 (с. 3H, 3-CH₃); 3.65-4.00 [16H, м, (CH₂)₈-морф.]; 4.82 (м, 1H, CH). Найдено, %: N 20.68; Cl 8.03; S 6.44. C₁₉H₂₆ClN₇O₃S. Вычислено, %: N 20.95; Cl 7.58; S 6.85.

ՔԼՈՐՊԻՐԱԶՈԼԻԼԱՋԻՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Է. Ն. ՀԱՍԲԱՐՁՈՒՄՑԱՆ, Ա. Ս. ՎՈՐՄԿԱՆՑԱՆ և Ա. Փ. ԵՆԳՈՅԱՆ

2-Հիդրազինա-4-ամինա[ալկիլ(դիալկիլ)ամինա]-6-մեթիլ[ալկիլ(դիալկիլ)ամինա]-[1,3,5]- տրիազինների և 3-քլորպենտան-2,4-դիոնի փոխազդմամբ սինթեզվել են համապատասխան 4,6-տեղակալված 2-(3,5-դիմեթիլ-4-քլորպիրազոլ-1-իլ)-[1,3,5]-տրիազինները, որոնք ալկոհոլատների հետ առաջացնում են նուկլեոֆիլ տեղակալման համապատասխան վերջանյութեր: 4-Ամինա-2-[3,5-դիմեթիլպիրազոլ (4-քլորպիրազոլ)-1-իլ]- 6 - մե-

թիլ-[1,3,5]-տրիազինների և արիլ(արիլսուլֆո)-իզոցիանատների միջև ընթացած ռեակցիայի արդյունքում ստացվել են արիլմիզանյութի և արիլսուլֆոմիզանյութի ածանցյալները: Պենտան(3-քլորպենտան)-2,4-դիոնի և 1,3,5-տրիազինիլթիոալկանկարբոնաթթուների հիդրազիդների փոխազդմամբ սինթեզվել են 1-[3,5-դիմեթիլպիրազոլ(4-քլորպիրազոլ)-1-իլ]-2-(4,6-տեղակալված-[1,3,5]-տրիազին-2-իլ-սուլֆանիլ)-էթանոններ(պրոպանոններ):

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF CHLOROPYRAZOLYLAZINES

E. N. HAMBARDZUMYAN, A. S. VORSKANYAN and A. P. YENGOYAN

Armenia State Agrarian University
74, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
E-mail: ayengoyan@mail.ru

By interaction of 2-hydrazino-4-amino[alkyl(dialkyl)-amino]-6-methyl[alkyl(dialkyl)-amino]-[1,3,5]-triazines with 3-chloropentane-2,4-dione the corresponding 4,6-substituted 2-(3,5-dimethyl-4-chloropyrazol-1-yl)-[1,3,5]-triazines are synthesized, which with alcoholates form products of nucleophilic substitution. By reaction of 4-amino-2-[3,5-dimethyl-4-pyrazole(4-chloropyrazole)-1-yl]-6-methyl-[1,3,5]triazines with aryl(arylsulfo)-isocyanates the corresponding arylurea and arylsulfonurea derivatives are synthesized. By interaction of pentane-2,4-dione or 3-chloropentane-2,4-dione with hydrazides of 1,3,5-triazinylthioalkancarbonic acids the 1-[3,5-dimethylpyrazole(4-chloropyrazol)-1-yl]-2-(4,6-substituted-[1,3,5]-triazin-2-yl-sulfanyl)-ethanones(propanones) are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М., Химия, 1962, с. 626.
- [2] Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. М., Химия, 1974, с. 645, 665.
- [3] Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н. Справочник по пестицидам. М., Химия, 1985, с. 272.
- [4] Vicentini Ch.B., Guccione S., Giurato L., Ciaccio R., Mares D., Forlani G. // J. Agric. Food Chem., 2005, v. 53, №10, p. 3848.
- [5] Cramp S.M., Smith Ph.H. // Patent Russia, 1998, 2114842.
- [6] Vicentini C., Romagnoli C., Andreotti E., Mares D. // J. Agric. Food Chem., 2007, v. 55, №25, p. 10331.
- [7] Li Y., Zhang H.-Q., Liu J., Yang X.-P., Liu Zh.-J. // J. Agric. Food Chem., 2006, v. 54, №10, p.3636.
- [8] Chen H., Li Zh., Han Y. //J. Agric. Food Chem., 2000, v. 48, №11, p. 5312.
- [9] Da, H., Li Y.-Q., Du D., Qin X., Zhang X., Yu H.-B., Fang J.-X. // J. Agric. Food Chem., 2008, v. 56, №22, p. 10805.
- [10] Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Гомкцян Т.А., Енгоян А.П., Довлатян В.В. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №12, с. 92.
- [11] Машковский М.Д. Лекарственные средства. М., Новая волна, 2002, т. 2, 452 с.
- [12] Довлатян В.В., Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Амазаспян Г.С., Енгоян А.П. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 144.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 547.69 + 547.435

СИНТЕЗ ГИДРОХЛОРИДОВ 1-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-1-АЛ-
КИЛ(АРИЛ)-2-ФЕНИЛ-3-ПИРРОЛИДИН-1-ИЛПРОПАН-1-ОЛОВ

А. У. ИСАХАНИЯН¹, Г. А. ГЕВОРГЯН¹ И Г. А. ПАНОСЯН²

¹ Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миндзояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: gyulgev@gmail.com

² Центр исследования строения молекул НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

Поступило 25 VII 2011

Аминометилированием 1-(4-метоксифенил)-2-фенилэтан-1-она пирролидином и параформальдегидом в этаноле синтезирован 1-(4-метоксифенил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-он. Взаимодействием последнего с различными реактивами Гриньяра получен ряд третичных аминопропанолов – 1-(4-метоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-олов, и их гидрохлоридов.

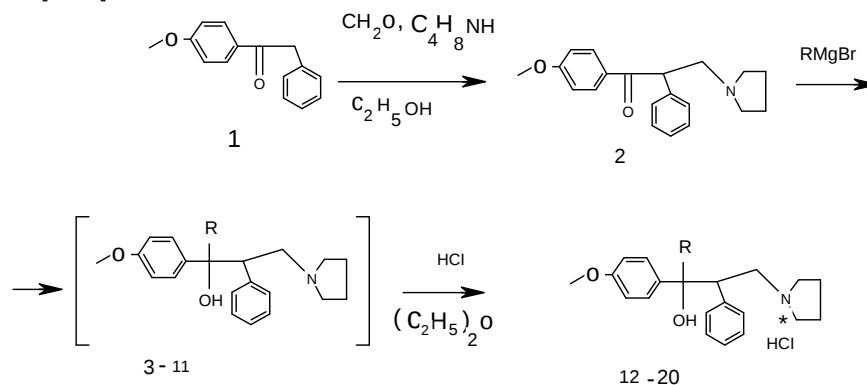
Библ. ссылок 12.

Широкий спектр биологического действия аминокетонов и высокая активность их производных, в частности третичных аминоспиртов, производных циклодола [1], послужили основой для создания новых соединений этого ряда. Настоящая работа представляет интерес в плане выявления связи между строением молекул и их биологическим действием. Благодаря наличию карбонильной группы в аминокетонах в молекулу введены разнообразные фармакофорные фрагменты, позволяющие расширить возможность поиска новых эффективных соединений в этом ряду.

Необходимый для вышеуказанного синтеза 1-(4-метоксифенил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-он(2)[2-5] получен реакцией аминометилирования 1-(4-метоксифенил)-2-фенилэтан-1-она (1) пирролидином и параформальдегидом в среде этанола.

Взаимодействием 2 с различными реагентами Гриньяра с количественными выходами получен новый ряд третичных аминоспиртов 3-11,

представляющих собой маслообразные вещества. С целью изучения биологических свойств аминопропанолы переведены в кристаллические гидрохлориды **12-20** [4-12].



3,12: R = C₂H₅; **4,13:** R = C₃H₇; **5,14:** R = C₄H₉; **6,15:** R = iso-C₄H₉; **7,16:** R = iso-C₅H₁₁; **8,17:** R = C₆H₁₃; **9,18:** R = C₆H₅CH₂; **10,19:** R = C₆H₁₁; **11, 20:** R = 2-CH₃OC₆H₄.

В ИК-спектрах соединений **12-20** наблюдаются полосы поглощений гидроксильной группы (C-OH) 3420-3300 см⁻¹, а в ЯМР¹H спектрах отчетливо видны сигналы OH группы в области 4.70-5.31 м.д.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре "NICOLET AVATAR 330 FT-IR", спектры ЯМР ¹H – на "Mercury VX-300" в ДМСО-*d*₆ + CF₃COOD, внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления полученных веществ определялись на приборе "Boetius". Индивидуальности полученных соединений подтверждались с помощью ТСХ на пластинках "Silufol-254" в системе бутанол–этанол–уксусная кислота–вода (8:2:1:3) (проявитель – пары йода), а также данными элементного анализа.

1-(4-Метоксифенил)-2-фенилэтан-1-он (1) и 1-(4-метоксифенил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-он (2) получены по методу [2-5].

1-(4-Метоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-олы (3-11) и гидрохлориды (12-20). **Общая методика синтеза.** К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1 г (0.04 моля) металлического магния и 0.044-0.06 моля алкил(арил)галогенида в 30 мл абс. эфира, добавляют по каплям 0.004 моля аминокетона **2** в 20 мл абс. эфира. Содержимое колбы нагревают в течение 6 ч, охлаждают и медленно добавляют по каплям холодную воду. Эфирный слой сливают, остаток дважды промывают эфиром (2(20 мл)). Объединенные эфирные экстракты сушат над безводным карбонатом натрия. После отгонки эфира получают 1-(4-метоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-олы (**3-11**), представляющие собой густые масла. К эфирному раствору аминопропанолов **3-11** медленно добавляют по каплям эфирный раствор хло-

ристого водорода. Осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из абс. ацетона. Получают гидрохлориды **12-20**.

1-(4-Метоксифенил)-1-этил-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (12). Выход 68%, т. пл. 198-199°C, R_f 065, ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (С-ОН). Спектр ЯМР¹H, (δ , м.д., Γ): 0.69 (т, 3H, J = 7.2, CH₃); 1.38 (т, 3H, J = 7.0, CH₃); [1.83 (к, 1H, J₁=14.0, J₂=7.2) и 1.91(к, 1H, CH₂, J₁ = 14.0, J₂=7.2) CH₂]; 1.90 [(ш, 4H, 2CH₂)]; [2.32 (ш, 1H) и 3.01 (ш, 3H, N(CH₂)₂); [3.61 (ш, 1H) и 3.74 (ш, 1H, J = 8.0, CH CH₂); 4.00(ш, 1H, CH); 4.98(ш, 1H, OH); [6.65 (д, 2H, J = 8.9) и 6.91 (д, 2H, J = 8.9) C₆H₄]; [6.91 (ш, 2H) и 7.13-7.17 (м, 3H, 5Ar)]; 11.45 (ш, 1H, HCl). Найдено, %: C70.00; H 7.67; N 3.55; Cl⁻ 9.33. C₂₂H₂₉NO₂* HCl. Вычислено, %: C 70.30; H 7.98; N 3.72; Cl⁻ 9.45.

1-(4-Метоксифенил)-1-пропил-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (13). Выход 59%, т. пл. 154-155°C, R_f 064, ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (О-Н). Спектр ЯМР¹H, (δ , м.д., Γ): 0.83 (м, 3H, CH₃); 0.89 (м, 1H) и 1.40 (м, 1H, CH₂); 1.70-1.90 (м, 2H, CH₂); 1.90 [м, 4H, N(CH₂ CH₂)₂]; 2.32 (ш, 1H); 3.00 (ш, 3H, N(CH₂)₂); 3.62 (ш, 1H) и 3.75 (ш, 1H, CH₂); 3.98 (уш, д, 1H, CH, J = 12.7); 5.05(ш, 1H, OH); 6.67[(ш, 2H, J = 9.0) и 6.89 (м, 2H) C₆H₄]; 6.89 [(м, 2H) и 7.15 (м, 3H) C₆H₅]; 11.41 (ш, 1H, HCl). Найдено, %: C70.56; H 8.11; N 3.23; Cl⁻ 9.24. C₂₃H₃₁NO₂* HCl. Вычислено, %: C70.86; H 8.21; N 3.59; Cl⁻ 9.11.

1-(4-Метоксифенил)-1-бутил-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (14). Выход 61%, т. пл. 164-165°C, R_f 065, ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (О-Н). Спектр ЯМР¹H, (δ , м.д., Γ): 0.83 (м, 3H, CH₃); 0.89 (м, 1H) и 1.40 (м, 1H, CH₂); 1.70-1.90 (м, 2H, CH₂); 1.90 [м, 4H, N(CH₂ CH₂)₂]; 2.32 (м, 1H); 3.00 (м, 3H, N(CH₂)₂); 3.62 (м, 1H); 3.75 (м, 1H, N(CH₂)₂); 3.97 (уш, д, 1H, J = 12.7 CH); 5.05(ш, 1H, OH); 6.67[(д, 2H) и 6.89 – 6.95 (м, 4H) C₆H₄]; 6.89 (м, 2H, C₆H₄); 6.95[(м, 2H) и 7.13-7.18(м, 3H) C₆H₅]; 11.41 (ш, 1H, HCl). Найдено, %: C71.24; H 8.12; N 3.22; Cl⁻ 8.68. C₂₄H₃₃NO₂* HCl. Вычислено, %: C71.37; H 8.42; N 3.46; Cl⁻ 8.79.

1-(4-Метоксифенил)-1-изо-бутил-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (15). Выход 56%, т. пл. 166-167°C, R_f 063, ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3320 (О-Н). Спектр ЯМР¹H, (δ , м.д., Γ): 0.61 (д, 3H, J = 6.6, CH₃); 0.92 (д, 3H, J = 6.6, CH₂); 1.38 (т, 3H, J = 7.0, CH₃); 1.50 (м, 1H, CH); 1.79 (д, 2H, J = 6.0, CH₂); 1.92 (ш, 4H, 2CH₂); [2.35 (ш, 1H); 2.88-3.03 (ш, 2H) и 3.17 (ш, 1H, N(CH₂)₂); [3.62 (ш, 1H) и 3.72 (ш, 1H, J = 6.5) CH CH₂]; 3.92 (ш, 1H, CH); 4.99 (ш, 1H, OH); [6.64 (д, 2H, J = 8.9) и 6.90 (д, 2H, J = 8.9) C₆H₄]; [6.88 (ш, 2H) и 7.14-7.18(м, 3H, C₆H₅); 11.32 (ш, 1H, HCl). Найдено, %: C71.22; H 8.10; N 3.20; Cl⁻ 8.65. C₂₄H₃₃NO₂* HCl. Вычислено, %: C71.37; H 8.42; N 3.46; Cl⁻ 8.79.

1-(4-Метоксифенил)-1-изо-амил-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (16). Выход 58%, т. пл. 178-179°C, R_f 064, ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3320-3330 (О-Н). Спектр ЯМР¹H, (δ , м.д., Γ): 0.71 (м, 1H); и 1.29 (м, 1H, CH₂); 0.78(д, 3H, J = 6.9, CH₃); 0.84 (д, 3H, J = 6.6, CH₃); 1.39 (т, 3H, J = 7.0, CH₃); 1.44 (м, 1H, J = 6.6, CH); 1.80 (м, 2H, CH₂); 1.91 (м, 4H, N(CH₂)₂); 2.34 [(м, 1H); 2.97 (к, 2H); 3.10 (м, 1H) N(CH₂)₂]; 3.61 [(м, 1H) и

3.74 (м, 1H) NCH₂]; 4.00 (м, 1H, CH CH₂N); 5.00 (ш, 1H, OH); 6.65[(т, 2H) и 6.88 (т, 2H) C₆H₄]; 6.89 [(т, 2H) и 7.14-7.18 (м, 3H) C₆H₅]; 11.43 (ш, 1H, HCl). Найдено, %: C 71.72; H 8.51; N 3.26; Cl⁻ 8.40. C₂₅H₃₅NO₂* HCl. Вычислено, %: C 71.85; H 8.62; N 3.35; Cl⁻ 8.50.

1-(4-Метоксифенил)-1-гексил-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (17). Выход 59%, т. пл. 170-171°C, R_f 063, ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3330 (О-Н). Спектр ЯМР¹H, (, м.д., Гц: 0.84 (т, 3H, J = 6.8, CH₃); [0.84 (м, 1H) и 1.11-1.28(м, 7H) 4CH₂]; 1.38(т, 3H, J = 7.0, CH₃); 1.80(м, 2H, CH₂); 1.91(м, 4H, 2CH₂); [2.33(ш, 1H) и 3.01 (ш, 3H) N(CH₂)₂]; [3.62(ш, 1H) и 3.73(ш.д., 1H, J = 8.1, CHCH₂)]; 3.98 (ш, 1H, CH); 5.00(ш, 1H, OH); [6.65 (д, 2H, J = 8.9) и 6.89 (д, 2H, J = 8.9) C₆H₄,]; [6.90 (ш, 2H) и 7.13-7.18(м, 3H) C₆H₅]; 11.43(ш, 1H, HCl). Найдено, %: C 72.19; H 8.67; N 3.22; Cl⁻ 8.20. C₂₆H₃₇NO₂* HCl. Вычислено, %: C 72.30; H 8.80; N 3.24; Cl⁻ 8.22.

1-(4-Метоксифенил)-1-бензил-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (18). Выход 60%, т. пл. 246-248°C, R_f 065, ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3380 (О-Н). Спектр ЯМР¹H, (, м.д., Гц: 1.36 (т, 3H, J = 7.0, CH₃); 1.93[(м, 4H, N(CH₂ CH₂)₂]; 2.39(м, 1H), 2.95(м, 1H), 3.15[(м, 2H N(CH₂)₂); 3.16[(д, 1H, J = 14.0) и 3.36(д, 1H, J = 14.0) CH₂C₆H₅]; 3.63(м, 1H) и 3.98 (м, 2H, CH CH₂ N); 5.29(ш, 1H, OH); 6.58[(ш, 2H) и 6.93(м, 2H) C₆H₄]; 6.97- 7.05[(м, 7H) и 7.16-7.20(м, 3H) 2C₆H₅]; 11.35(ш, 1H, HCl). Найдено, %: C 74.03; H 7.42; N 3.13; Cl⁻ 8.24. C₂₇H₃₁NO₂* HCl. Вычислено, %: C 74.10; H 7.31; N 3.20; Cl⁻ 8.11.

1-(4-Метоксифенил)-1-циклогексил-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (19). Выход 59%, т. пл. 155-156°C, R_f 062, ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3290 (О-Н). Спектр ЯМР¹H, (, м.д., Гц: 0.88-1.17 (м, 3H), 1.21-1.30 (м, 3H), 1.49-1.64(м, 3H), 1.83[(м, 1H) и 2.20 (т, 1H) C₆H₁₁]; 1.39 (т, 3H, J = 7.0, CH₃); 1.91 (м, 4H, N(CH₂ CH₂)₂); 2.29 (м, 1H), 2.87-3.08 (т, 3H, N(CH₂)₂); 3.63 (т, 1H) и 3.93(т, 1H, NCH₂); 3.76 (с, 3H, OCH₃); 4.13[(д.д, 1H, J₁ = 8.0, J₂ = 2.3) CH], 4.70 (ш, 1H, OH); 6.68 (м, 2H) и 6.78(т, 2H, C₆H₄); 6.90 (ш, 2H) и 7.18(т, 3H, C₆H₅); 11.51 (ш, 1H, HCl). Найдено, %: C 72.52; H 8.36; N 3.22; Cl⁻ 8.34. C₂₆H₃₅NO₂* HCl. Вычислено, %: C 72.64; H 8.38; N 3.25; Cl⁻ 8.26.

1-(4-Метоксифенил)-1-(2-метоксифенил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-ол гидрохлорид (20). Выход 51%, т. пл. 223-225°C, R_f 061, ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3550 (О-Н). Спектр ЯМР¹H, (, м.д., Гц: 1.28 (т, 3H, J = 7.0, CH₃), 1.86 (м, 4H, N(CH₂ CH₂)₂); 2.11[(м, 1H), 2.66 (м, 1H); 2.91(м, 1H) и 3.50 (м, 1H) N(CH₂)₂]; 3.62 (с, 3H, OCH₃); 3.58-3.78 (м, 2H, NCH₂); 4.66 (д, 1H, J = 9.3, CH); 5.31(с, 1H, OH); 6.41[(м, 2H) и 6.78 (м, 2H) C₆H₄]; 6.93 (д.д, 1H, J₁ = 8.2, J₂ = 1.3, CH); 7.05-7.12 (м, 3H, C₆H₅); 7.19 (т.д, 1H, J₁ = 7.6, J₂ = 1.1, H_{Ar}); 8.40 (д.д, 1H, J₁ = 7.6, J₂ = 1.1, H_{Ar}); 12.40 (ш, 1H, HCl). Найдено, %: C 71.38; H 7.11; N 3.13; Cl⁻ 7.75. C₂₇H₃₁NO₃* HCl. Вычислено, %: C 71.44; H 7.05; N 3.08; Cl⁻ 7.82.

**1-(4-ՄԵԹՕՔՍԻՖԵՆԻԼ)-1-ԱԼԿԻԼ(ԱՐԻԼ)-2-ՖԵՆԻԼ-3-ՊԻՐՐՈԼԻՆ-1-ԻԼՊՐՈՊԱՆ-1- ՈԼԵՐԻ
ՀԻԴՐՈԳԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ**

Ա. Հ. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ և Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

1-(4-Մեթօքսիֆենիլ)-2-ֆենիլ-3-պիրրոլիդին-1-իլպրոպան-1-ոնը ստացվել է 1-(4-մեթօքսիֆենիլ)-2-ֆենիլէթան-1-ոնի ամինամեթիլացմամբ պիրրոլիդինով և պարաֆորմալդեհիդով էթանոլի միջավայրում: Տարբեր ալկիլ(արիլ)մագնեզիումի հալոգենիդների հետ փոխազդելով 1-(4-մեթօքսիֆենիլ)-2-ֆենիլ-3-պիրրոլիդին-1-իլպրոպան-1-ոնը վեր է ածվել 1-(4-մեթօքսիֆենիլ)-1-ալկիլ(արիլ)-2-ֆենիլ-3-պիրրոլիդին-1-իլպրոպան-1-ոլերի և նրանց հիդրոքլորիդների:

**SYNTHESIS OF HYDROCHLORIDES OF 1-(4-METHOXYPHENYL)-1-
ALKYL(ARYL)-2-PHENYL-3-PYRROLIDIN-1-YL-PROPAN-1-OLS**

A. H. ISAKHANYAN¹, G. A. GEVORGYAN¹ and H. A. PANOSYAN²

¹ The Scientific and Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA

A. L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: gyulgev@gmail.com

² Molecule structure research center
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

1-(4-Methoxyphenyl)-2-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-propan-1-on was synthesized by aminomethylation of 1-(4-methoxyphenyl)-2-phenylethan-1-one with pyrrolidine and paraformaldehyde in ethanol. 1-(4-methoxyphenyl)-1-alkyl(aryl)-2-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-propan-1-ols and hydrochlorides were synthesized by interaction of 1-(4-methoxyphenyl)-2-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-propan-1-one with some Grignard reagents, that can be regarded as trihydroxyphenidyl analogs.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая волна, 2007.
- [2] *Геворгян Г.А., Исаханян А.У., Папоян О.А., Паносян Г.А., Тумаджян А.Е.* // Хим.-фарм.ж., 2003, т. 37, №3, с. 45.
- [3] *Гаспарян Н.К., Исаханян А.У., Геворгян, Г.А., Паносян. Г.А.* // Хим.ж.Армении, 2003, т. 56, №4, с. 58.
- [4] *Исаханян А. У.* // Хим.ж.Армении, 2005, т. 58, №3, с. 94.
- [5] *Геворгян Г.А.* // Хим.ж..Армении, 2006, т. 59, №4, с. 137.
- [6] *Halliwel B.* // Lancet, 1994, v. 344, p. 721.
- [7] *Bandyopadhyay U., Das D., Banerjee R.K.* // Current Science, 1999, v. 77, 15, p. 658.
- [8] *TPA Devasagayam, JC Tilak, KK Boloor, Ketaki S Sane, Saroj S Ghaskadbi, RD Lele.* // JAPI, 2004,v.52,p.794
- [9] *Rotilio G., Rossi L., Martino A. De., Da Costa Ferreira Ana Maria., Ciriol M.R.* // J.Braz.Chem.Soc., 1995, v. 6, №3, p. 221.
- [10] *Yu B.P.* // Physiol. Rev., 2005, v. 74(1).
- [11] *Tiwari Ashok K.* // Current Science, 2004, v. 86, №8, p. 1092.
- [12] *Popov I.N.,Lewin G.* //J Biochem Biophysics Methods, 1996, v. 31(1-2), p. 1-81.

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

Հայաստանի քիմիական հանրեւ 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 546.492. 547.31. 547.442.3

**ПОВЕДЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭТИЛОКСИ-
И АЛЛИЛПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ В РЕАКЦИЯХ
С СН-КИСЛОТАМИ**

**Н. Г. ОБОСЯН՝, А. Л. ПЕТРОСЯН, К. В. БАЛЯН, Л. М. ГЕНДЖОЯН,
Г. В. МИКАЕЛЯН, А. Б. САРԒСЯՆ и Ж. А. ЧОБАՆԿ**

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
*e-mail: ninahobosyan@mail.ru

Поступило 12 VII 2011

Исследована региохимия взаимодействия некоторых замещенных этилокси- и аллилпропаргильных эфиров с СН-нуклеофилами в присутствии ацетата ртути (II) в диоксане. Показано, что присоединение СН-кислоты сопровождается образованием енольных и дикарбонильных таутомеров различного строения.

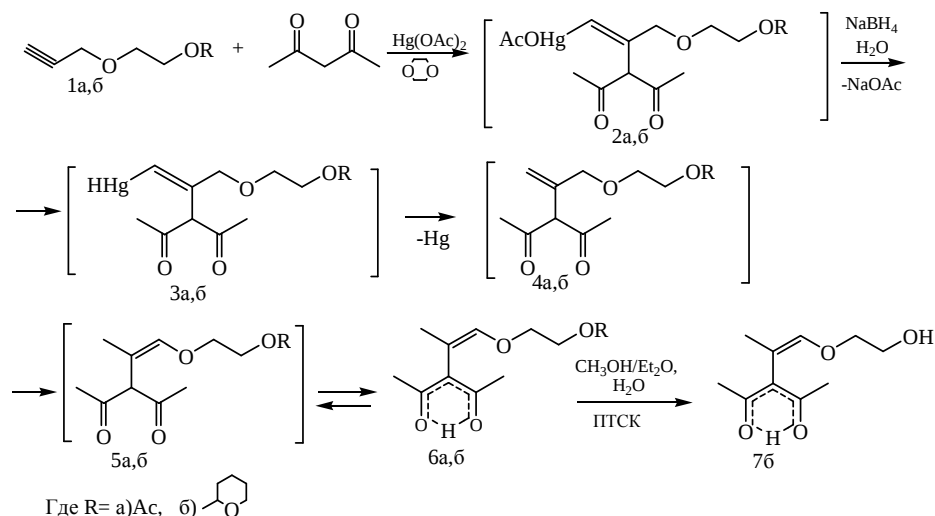
Библ. ссылок 8.

Реакции ацетиленовых производных с различными нуклеофилами при электрофильном содействии ацетата ртути (II) являются предметом детального изучения. Так, эти реакции используются для выяснения фундаментальных вопросов, связанных с обоснованием механизмов электрофильных реакций. Использование реакции меркурирования-демеркурирования открывает широкие возможности в органическом синтезе на основе неопределенных систем с использованием ртутьорганических соединений [1,2].

Ранее было осуществлено сопряженное присоединение СН-кислот к алкилацетиленам и пропаргилацетату с использованием ацетата ртути (II), сопровождающееся внутримолекулярной циклизацией образующихся на промежуточной стадии ненасыщенных дикарбонильных соединений в фурановые производные [2,3]. В дальнейших работах было показано, что ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры легко алкилируются пропаргильными эфирами в присутствии ацетата ртути как в

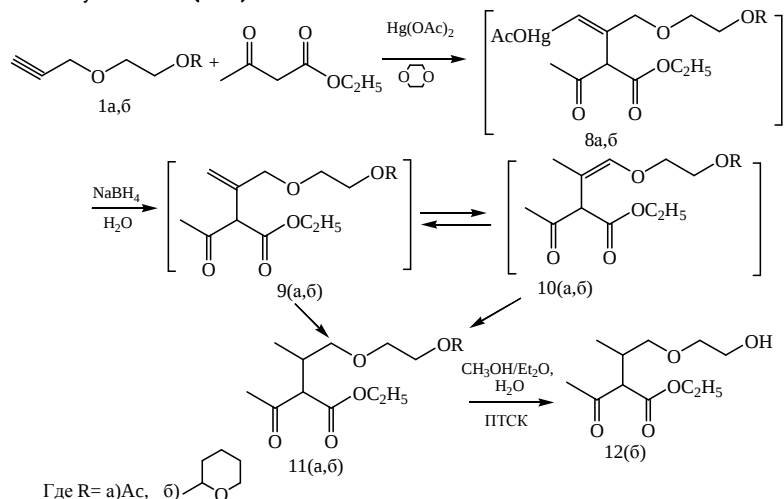
ДМСО, так и в диоксане, региоспецифично приводя к изомерным продуктам линейного строения, получающимся как в результате непосредственного винилирования, так и последующей прототропной изомеризацией [4].

В продолжение этих исследований нами изучены реакции ацетил- и пиранилэтилокси- и аллилпропаргиловых эфиров с натриевыми солями (-дикарбоновых соединений, а также возможности гидрогенолиза получающейся в ходе реакции углерод-ртутной связи. Так, взаимодействием натриевых солей ацетилацетона и ацетоуксусного эфира с названными пропаргиловыми эфирами в диоксане в присутствии ацетата ртути (II), в отличие от алкилацетиленов и пропаргилацетата [4], нами после обработки реакционной смеси боргидридом натрия были получены енольные соединения (2-(3-(1-гидроксиэтилиден)-2-метил-4-оксопентенилокси)этилацетат (**6a**) и 5-(2-(тетрагидро-2H-пиран-2-илокси)этокс)-3-(1-гидроксиэтилиден)-4-метилпент-4-ен-2-он (**6b**), идентифицированные данными ЯМР ^1H . Реакция представляется протекающей по следующей схеме:



Как видно из приведенной схемы, полученные в ходе реакции промежуточные алкенилмеркуроацетаты **2a,b** под действием боргидрида натрия, по-видимому, трансформируются в алкенилмеркургидриды **3a,b**, легко демедализирующиеся в конечные енольные продукты **6a,b** [5]. Дальнейшим сольволизом пиранильного производного **6b** в водном метаноле в присутствии пара-толуолсульфокислоты (ПТСК) был получен енольный таутомер – 5-(2-гидроксиэтокс)-3-(1-гидроксиэтилиден)-4-метилпент-4-ен-2-он (**7b**), в ЯМР ^1H спектре которого присутствует характерный синглетный сигнал OH(группы в слабopольной области (16,4 м.д.).

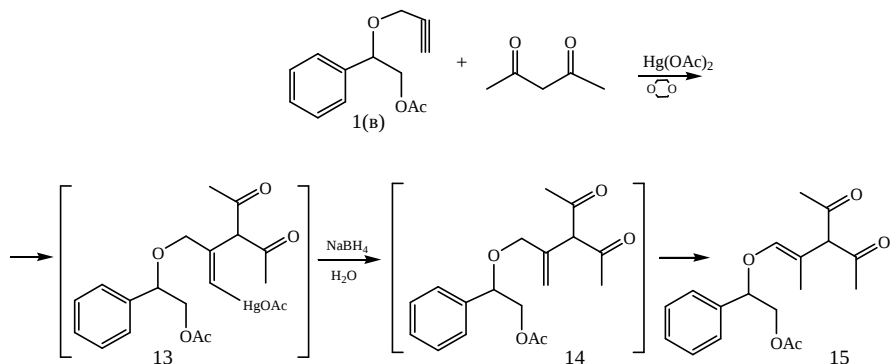
В отличие от реакции с ацетилацетоном, ацетил- и пиранилэтилоксипропаргильные эфиры **1a,б** с натриевой солью ацетоуксусного эфира в диоксане реагируют с образованием после демеркурирования боргидридом натрия дикарбонильных аддуктов (этил-2-ацетил-3-метил-4-(2-метилкарбонилоксиэтоксид)бутаноата (**11a**) и этил-4-(2-(тетрагидро-2Н-пиран-2-илокси)этоксид)-2-ацетил-3-метилбутаноата (**11б**)).



Как и в случае с производным ацетилацетона, сольволиз соответствующего пиранильного производного **11б** в водном метаноле в присутствии пара-толуолсульфокислоты привел к образованию дикарбонильного изомера (этил-4-(2-гидроксиэтоксид)-2-ацетил-3-метилбутаноата (**12б**)).

Все попытки вовлечь в вышеуказанную реакцию натриевые соли малоновой и циануксусной кислот не увенчались успехом.

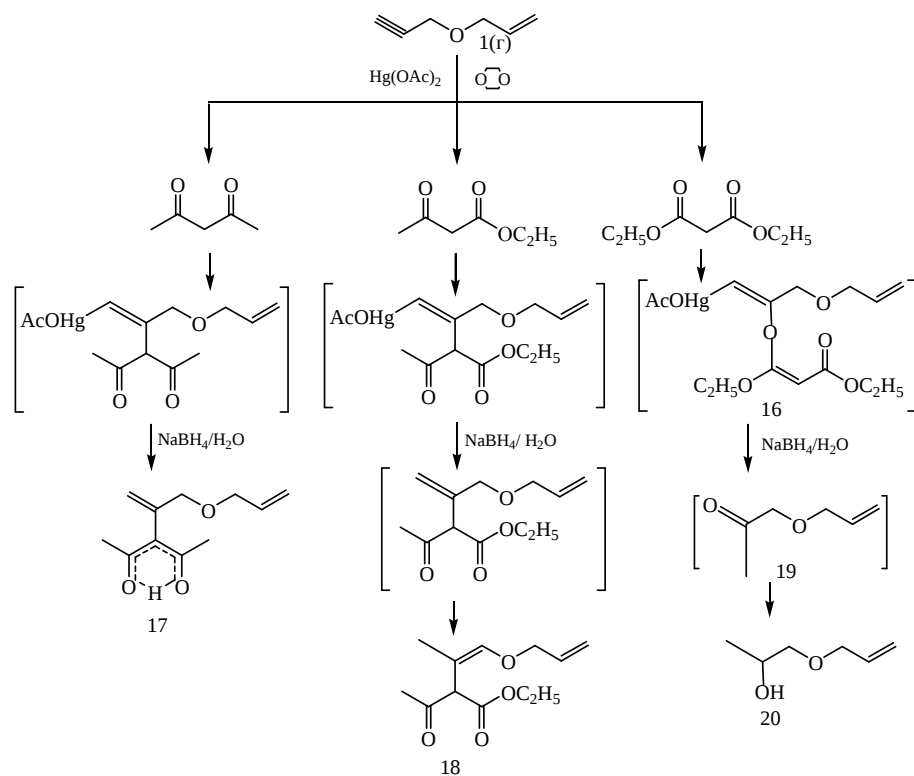
Нами осуществлена также реакция 2-фенил-2-(проп-2-инилокси)этилацетата (**1в**) с ацетилацетоном, приведшая к образованию в качестве единственного продукта реакции 2-(3-ацетил-2-метил-4-оксо-1-пентенилокси)-2-фенилэтилацетата (**15**) по схеме:



Осуществить ту же реакцию с ацетоуксусным и малоновым эфирами не удалось вследствие осмоления конечных продуктов реакции.

Как и следовало ожидать, проведением реакции аллилпропаргилового эфира с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром нами были получены продукты СН-присоединения по тройной связи **17** и **18** с выходами (50%. Неожиданные результаты получены при изучении взаимодействия аллилпропаргилового **1r** и натриевой соли малонового эфиров, приведшего к образованию 1-аллилокси-пропан-2-ола (**20**).

Можно предположить, что последний образуется в результате участия в реакциях енольной формы малонового эфира с последующими стадиями гидролиза получающегося О-аддукта и восстановления по нижеследующей схеме:



Таким образом, как видно из изложенного материала, присоединение СН-кислот к замещенным этилокси-, а также аллилпропаргиловым эфирам протекает региоселективно по замещенному углеродному атому тройной связи с образованием линейных прототропных модификаций.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе "Varian Mercury-300 VX" с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО, внутренний стандарт–ТМС. ИК-спектры записаны на приборе "IR-75" в тонком слое на пленке из хлороформа и вазелинового масла. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре "МК-1321" прямым введением образца в ионный источник при энергии ионизации 70 эВ. Анализ ТСХ проводили на пластинках "Silufol UV-254", проявитель – KMnO_4 , элюент – гексан : эфир, 1:2. ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-80 МД" (модель 3), на колонке длиной 1.5 м, заполненной инертном AW-NMDC, пропитанным 10% carbox-20M, скорость газа-носителя – 40 мл/мин, температура детектора – 250°C, испарителя – 200°C.

Взаимодействие ацетилацетона с оксиэтилпропаргиловыми эфирами. 1.6 г (0.005 моля) ацетата ртути растворяли в 10 мл диоксана и по каплям прибавляли 0,01 моля замещенных этилоксипропаргиловых эфиров **1a-в** [6]. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 25°C. Отдельно к 7.6 г (0.1 моля) ацетилацетона добавляли 0.23 г (0.01 моля) натрия и 20 мл диоксана, интенсивно перемешивали 30 мин, наблюдали серое окрашивание. К полученному раствору прибавляли заранее приготовленный комплекс ацетата ртути и **1a-в**. Смесь перемешивали 48 ч при 25°C. Восстановительное демеркурирование проводили 0.2 г (0.0052 моля) порошкообразного боргидрида натрия и смесь перемешивали еще 1 ч. По каплям, во избежание разогревания, прибавляли 25 мл воды, перемешивали 30 мин, затем экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили:

1) 1.16 г (48%) 2-(3-(1-гидроксиэтилиден)-2-метил-4-оксопентенилокси)этилацетата (**6a**) с т.кип. 145°C (2 мм рт.ст.), n_{D}^{20} 1,4624, R_f 0.48. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., **6a**: 1.68 (с, 3H, =C-CH₃), 2.01 (с, 3H, CH₃COO), 2.3 (с, 6H, CH₂энол), 3.95 (м, 2H, CH₂O), 4.24 (м, 2H, COOCH₂), 5.85 (уш.с, 1H(CH), 16.37 (с, 1H, OH). Найдено, %: C 59.99; H 7.88. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 59.51; H 7.44.

2) 1.89 г (49%) 5-(2-(тетрагидро-2H-пиран-2-илокси)этокси)-3-(1-гидроксиэтилиден)-4-метилпент-4-ен-2-она (**6b**) с т.кип. 146°C (1 мм. рт.ст.), n_{D}^{20} 1,4523, R_f 0.47. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., **6b**: 1.55 (м, 6H, CH₂цикл), 1.71 (с, 3H, =C-CH₃), 2.3 (с, 6H, CH₂энол), 3.84 (м, 4H, CH₂O), 3.81(м, 2H, OCH₂цикл), 4.62 (м, 1H, OCH₂цикл), 6.2 (д, J= 6.4, 1H, =CH), 16.4 (с, 1H, OH). Найдено, %: C 63.5; 8,20. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Вычислено, %: C 63.38; H 8.45. ИК-спектры соединений **6a** и **6b**, cm^{-1} : 1735 (C(O), 1620 (C(C), 1100, 1280 (C-O-C).

3) 1.62 г (51%) 2-(3-ацетил-2-метил-4-оксо-1-пентенилокси)-2-фенил-этилацетата **15** с т.кип. 186°C (1 мм рт ст), n_D^{20} 1,5245, R_f 0.50. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., соединения **15**. 1.71 (с, 3H, (CCH₃), 2.09 (с, 3H, CH₃COO), 2.1 (с, 6H, COCH₃), 3.9 (с, 1H, CH), 4.61-4.86 (м, 2H, CH₂O COCH₃), 5.37 (м, 1H, OCH), 6.1 (с, 1H, (CH), 7.19 (с, 5H, C₆H₅). Найдено, %: С 67.5; Н 6.72. C₁₈H₂₂O₅. Вычислено, %: С 67.92; Н 6.92. ИК-спектр соединения **15**, см^{-1} : 3080 (CH=аром), 1735 (C=O), 1650 (C=C), 1125, 1200 (C-O-C).

Получение 5-(2-гидроксиэтокси)-3-(1-гидроксиэтилиден)-4-метилпент-4-ен-2-она (76). 1.1 г (0.0039 моля) 5-(2-(тетрагидро-2H-пиран-2-илокси)этокси)-3-(1-гидрокси-этилиден)-4-метилпент-4-ен-2-диола (**66**) подвергли кислотному расщеплению 51.6 мг пара-толуолсульфокислоты (ПТСК), 11.5 мл метанола, 1.2 мл воды, 13.7 мл эфира [8]. Смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 ч, нейтрализовали поташем, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния. После удаления растворителей перегонкой в вакууме получили 0.53 г (68%) 5-(2-гидроксиэтокси)-3-(1-гидроксиэтилиден)-4-метилпент-4-ен-2-она (**76**) с т.кип 150°C (9 мм рт ст), n_D^{20} 1,4737, R_f 0.40. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **76**: 1.71 (с, 3H, =C-CH₃), 2.01(с, 1H, OH), 2.3 (с, 6H, CH₃ енол), 3.72 (м, 4H, CH₂O), 5.31 (д, J= 6.4, 1H, =CH), 16.4 (с, 1H, OH). Масс-спектр: M⁺(масс-спектрально) 200. Найдено, %: С 60.5; Н 8.20. C₁₀H₁₆O₄. Вычислено, %: С 60.00; Н 8.00. ИК спектр соединения **76**, см^{-1} : 3500(OH), 1690 (C=O), 1620 (C=C), 1100, 1200 (C-O-C).

Взаимодействие ацетоуксусного эфира с оксиэтилпропаргиловыми эфирами. 2.4 г (0.0075 моля) ацетата ртути растворяли в 15 мл диоксана и по каплям прибавляли 0,015 моля замещенных этилоксипропаргиловых эфиров **1a,б**. Смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре 25°C. Отдельно к 8 мл ацетоуксусного эфира добавляли 0.35 г (0.015 моля) натрия и 25 мл диоксана, интенсивно перемешивали 30 мин. К полученному раствору прибавляли заранее приготовленный комплекс ацетата ртути и **1a** или **1б**. Смесь перемешивали 48 ч при температуре 25°C. Восстановительное демеркурирование проводили 0.3 г (0.0079 моля) порошкообразного боргидрида натрия и смесь перемешивали еще 1 ч. По каплям, во избежание разогревания, прибавляли 25 мл воды, перемешивали 30 мин, затем экстрагировали эфиром, вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили:

1) 1.28 г (47%) этил-2-ацетил-3-метил-4-(2-метилкарбонилоксиэтокси)бутаноата (**11a**) с т.кип 142°C (2 мм рт ст), n_D^{20} 1,4592, R_f 0,42. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **11a**: 1.06 (д, 3H, CH₃, J= 6.4), 1.3 (т, 3H, CH₂CH₃, J= 6.4), 2.01 (с, 3H, COCH₃). 2.1 (с, 3H, COCH₃), 2.84 (м, 1H, CHCH₃), 3.41(м, 5H, O=C-CH-C=O, CH₂-O-CH₂), 4.2 (м, 4H, CH₃CH₂O, CH₂OAc). Масс-спектр: M⁺(масс-спектрально) 264. Найдено, %: С 59.68; Н 4.61. C₁₃H₂₂O₆. Вычислено, %: С 59.09; Н 4.54.

2) 1.45 г (46%) этил-4-(2-(тетрагидро-2Н-пиран-2-илокси)этоксид)-2-ацетил-3-метилбутаноата (**116**) с т.кип 138°C (1 мм рт ст), n_D^{20} 1,4720, R_f 0,41. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **116**: 1.06 (д, 3Н, $\text{CH}-\text{CH}_3$, $J = 6.4$), 1.3 (т, 3Н, CH_2CH_3 , $J = 6.4$), 1.55 (м, 6Н, CH_2 цикл), 2.1 (с, 3Н, COCH_3), 2.8 (м, 1Н, CH_3CH), 3.44 (м, 9Н, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}$, OCH_2 цикл), 4.12 (м, 2Н, CH_3CH_2), 4.95 (м, 1Н, OCH цикл). Масс-спектр: M^+ (масс-спектрально) 316. Найдено, %: С 60.90, Н 9.01. $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 60.76, Н 8.86. ИК-спектры соединений **11a** и **116**, cm^{-1} : 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1125, 1200 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Получение этил-4-(2-гидроксиэтоксид)-2-ацетил-3-метилбутаноата (126). 1.8 г (0.0058 моля) этил-4-(2-(тетрагидро-2Н-пиран-2-илокси)этоксид)-2-ацетил-3-метилбутаноата (**116**) подвергли кислотному расщеплению 77.4 мг ПТСК, 17.25 мл метанола, 1.8 мл воды, 13.75 мл эфира [8]. Смесь нагревали с обратным холодильником в течение 2 ч, нейтрализовали поташем, экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния. После удаления растворителей перегонкой в вакууме получили 0.87 г (65%) этил 4-(2-гидроксиэтоксид)-2-ацетил-3-метилбутаноата (**126**) с т.кип 150°C (9 мм рт ст), n_D^{20} 1,4842, R_f 0,35. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **126**: 1.06 (д, 3Н, $\text{CH}-\text{CH}_3$, $J = 6.4$), 1.3 (т, 3Н, CH_2CH_3 , $J = 6.4$), 2.01 (с, 1Н, OH), 2.1 (с, 3Н, COCH_3), 2.84 (м, 1Н, CHCH_3), 3.17-3.56 (м, 5Н, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$, $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$, $\text{O}-\text{CH}_2$), 3.7 (м, 2Н, CH_2OH), 4.12 (м, 2Н, CH_3CH_2). Масс-спектр: M^+ (масс-спектрально) 232. Найдено, %: С 60.1; Н 8.91. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 59.6; Н 8.62. ИК-спектр соединения **126**, cm^{-1} : 3500 (OH), 1735 ($\text{C}=\text{O}$), 1125, 1280 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

Взаимодействие СН-кислот с аллилпропаргиловым эфиром. 3.2 г (0.01 моля) ацетата ртути растворяли в 10 мл диоксана и по каплям прибавляли 0.96 г (0.01 моля) аллилпропаргилового эфира **1g** [7]. Смесь перемешивали в течение 1 ч при 25°C. Отдельно к 0.01 моля соответствующей СН-кислоты (ацетилацетон, ацетоуксусный и малоновый эфиры) добавляли 0.23 г (0.01 моля) натрия и 20 мл диоксана, интенсивно перемешивали 30 мин, наблюдали серое окрашивание. К полученному раствору прибавляли комплекс ацетата ртути и аллилпропаргилового эфира **1g**. Смесь перемешивали 48 ч при 25°C. Восстановительное демеркурирование проводили 0.4 г (0.01 моля) порошкообразного боргидрида натрия и смесь перемешивали еще 1 ч. Во избежание экзотермии к реакционной смеси по каплям прибавляли 25 мл воды, перемешивали 30 мин, затем экстрагировали эфиром, экстракты сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили:

1) 1.08 г (55%) 4-(аллил оксиметил)-3-(1-гидроксиэтилиден)пент-4-ен-2-она (**17**) с т.кип 100°C (3 мм рт ст), n_D^{20} 1,4872, R_f 0,66. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., **17**: 2.3 (с, 6Н, COCH_3), 4.04 (м, 4Н, OCH_2), 5.15-5.23 (м, 4Н, $=\text{CH}_2$), 5.9 (м, 1Н, OCH_2CH), 16.4 (с, 1Н, OH). Найдено, %: С 67.98; Н 8.56. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено, %: С 67.35; Н 8.16.

2) 1.15 г (51%) этил 2-ацетил-4-(аллилокси)-3-метилбут-3-еноата (**18**) т. кип. 106°C (2 мм рт ст), n_D^{20} 1,4922, R_f 0,53. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **18**: 1.3 (т, 3H, CH_2CH_3 , $J = 6.4$), 1.71 (с, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 2.1 (с, 3H, COCH_3), 3.95 (с, 1H, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{O}$), 4.12 (м, 2H, OCH_2), 4.63 (м, 2H, $\text{OCH}_2\text{C}=\text{}$), 5.18 (м, 1H, CH_2), 5.26 (м, 1H, CH_2), 5.89 (м, 1H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}$), 6.19 (м, 1H, $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{O}$). Найдено, %: C 63.68; H 8.01. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Вычислено, %: C 63.72; H 7.96.

ИК-спектры соединений **17** и **18**, cm^{-1} : 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1620 ($\text{C}=\text{C}$), 1120, 1280 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$).

3) 0.68 г (51%) 1-аллилоксипропан-2-ола (**20**) с данными, идентичными [7]: т. кип. 65°C (25 мм рт ст), n_D^{20} 1,4842, R_f 0,62. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **20** (по показаниям "Varian Mercury-300 VX"): 1.14 (д, 3H, CH_3 , $J = 6.4$), 2.02 (с, 1H, OH), 3.22 (дд, 1H, CH_2CH , $^2J = 9.3$, $^3J = 8.0$), 3.41 (дд, 1H, CH_2CH , $^2J = 9.3$, $^3J = 3.1$), 3.94 (м, 1H, CH), 4.01 (ддд, 2H, CH_2Al , $^2J = 5.6$, $^4J = 1.6$, $^5J = 1.3$), 5.18 (ддт, 1H, CH_2 , $^3J = 10.4$, $^2J = 1.6$, $^4J = 1.3$), 5.26 (дк, 1H, CH_2 , $^3J = 17.2$, $^2J = 4J = 1.6$), 5.89 (ддт, 1H, CH, $^3J = 17.2$, $^3J = 10.4$, $^3J = 5.6$).

ՈՐՈՇ ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԷԹԻԼՕՔՍԻ- ԵՎ ԱԼԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՑԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՇՈ-ԹԹՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Գ. ՀՈԲՈՍՅԱՆ*, Ա. Լ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Բ. Վ. ԲԱԼՅԱՆ, Լ. Մ. ԳԵՆՋՈՅԱՆ,
Գ. Վ. ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ, Հ. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ժ. Ա. ՉՈԲԱՆՅԱՆ

Հետազոտվել է տեղակալված էթիլօքսի- և ալիլպրոպարգիլային եթերների փոխազդեցությունը ՇՈ-նուկլեոֆիլների հետ՝ սնդիկի (II) ացետատի ներկայությամբ դիօքսանում: Պարզվել է, որ ՇՈ-թթվի միացումը ընթանում է տարաբնույթ ենոլային և դիկարբոնիլային տաուտոմերների առաջացմամբ:

INTERACTION OF SOME SUBSTITUTED ETHYLOXY- AND ALLYLPROPARGYL ETHERS WITH CH- ACIDS

N. G. HOBOSYAN*, A. L. PETROSYAN, K. V. BALYAN, L. M. GENJOYAN,
G. V. MICKAELYAN, H. B. SARGSYAN and J. A. CHOBANYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
*e-mail: ninahobosyan@mail.ru

The regiochemistry of interaction of some substituted ethyloxy- and allylpropargyl ethers with CH-nucleophiles in the presence of mercury (II) acetate in dioxane has been investigated. It has been established that addition of CH-acids is accompanied by formation of enol and dicarbonyl tautomers with various structures.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Боев В.И., Москаленко А.И., Боев А.М. // Успехи химии, 1997, т. 66, ¹⁹, с 874.
- [2] Баданян Ш.О., Чобанян Ж.А., Тиракян М.Р., Даниелян А.О. // ЖОрХ, 1997, т. 33, с. 27.
- [3] Давтян С.Ж., Алексанян Н.Ж., Чобанян Ж.А., Баданян Ш.О. // Арм. хим. ж., 1990, т. 41, с. 178.
- [4] Обосян Н.Г., Петросян А.Л., Балян К.В., Саркисян А.Б., Чобанян Ж.А. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, ¹¹, с. 123.
- [5] Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия, М., Бином, 2009, т. 1, с. 487.
- [6] Караев С.Ф., Аскеров М.Э., Шинхаев И.А., Дженбаев С.С. // Уч. зап. Аз. ин-та нефти и химии, 1973, сер. 9, ¹², с. 62.
- [7] Brandsma L, Verkruijsse H.D. Synthesis of acetilenes, allenes and cumulenes. Elsevier, 1981, p. 275
- [8] Reese C.B., Shaw D.N. // Chem Comm., 1970, p. 1172.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал
Армении

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.4 + 547.316.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ МЕТОДОМ
ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Փ. Տ. ԿԻՈՅԱՆ

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: nanraifok54@mail.ru

Поступило 30 V 2011

Изучены особенности водородных связей в ряду диметил-2-винилпропаргилоксипропиламинов, активированных в α -положении электроноакцепторными заместителями, а также четвертичных аммониевых солей сходного строения. Установлено, что последние, а также 4-диметиламино-2,2-диметил-5-(пропин-2-инилокси)метилгепт-6-ен-3-он образуют межмолекулярные димерные ассоциаты с участием водорода у *sp*-гибридизованного атома углерода концевой ацетиленовой группировки с π -электронами $C\equiv C$ тройной связи другой молекулы.

Табл. 1 и библи. ссылок 7.

Ацетилен и его монозамещенные производные из-за особенностей электронного строения могут вступать во внутри- и межмолекулярные взаимодействия, которые четко проявляются в колебательных спектрах [1]. В литературе имеется ряд работ, посвященных ИК-спектральным исследованиям моноацетиленовых соединений, образующих межмолекулярные водородные связи как между собой, так и с некоторыми гетероатомсодержащими растворителями $=CH\cdots X$ ($X=O<$, $O=C<$, $-N$ и т.д.) [2-5].

Ранее нами было показано, что в инфракрасных спектрах как моноацетиленовых производных аминов и аммониевых солей, так и фос-

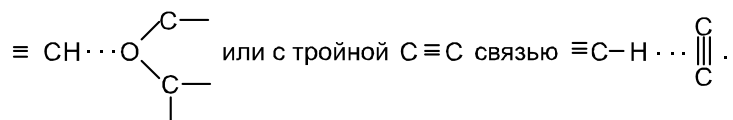
фониевых солей наблюдаются смещения частот полос поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ группы. На основании экспериментально полученных спектральных данных нами было высказано предположение об образовании специфических водородных связей между молекулами моноацетиленовых производных с участием атома водорода одной $\nu_{\text{C-H}}$ группы с π -электронным облаком другой, вследствие чего ($\nu_{\text{C-H}}$ смещается примерно на $160\text{--}150\text{ см}^{-1}$ [6, 7].

В продолжение этих исследований в данной работе нами изучены ИК-спектры ряда активированных в (-положении электроноакцепторными заместителями диметил-2-винилпропаргиллоксипропиламинов **1-4** (табл.), а также четвертичных аммониевых солей **5-8** сходного строения (табл.). По ходу изучения ИК-спектров исследуемых соединений нами особое внимание уделялось изменениям частот поглощений валентных и деформационных колебаний ν_{CH} , $\nu_{\text{C=C}}$, $\nu_{\text{C=N}}$, $\nu_{\text{C=O}}$ и $\nu_{\text{C-O-C}}$ связей.

В таблице приводятся некоторые данные характеристических частот колебаний вышеприведенных группировок как в отсутствие растворителя, так и в хлороформных растворах. Так, в области колебаний связи $\nu_{\text{C-H}}$ в спектрах жидких аминов **2-4** (табл.) наблюдаются интенсивные полосы при $3295\text{--}3290\text{ см}^{-1}$. В отличие от этого в амине **1** (табл.) имеется полоса валентных $\nu_{\text{C-H}}$ колебаний пониженной частоты при 3250 см^{-1} , а также выявлена зависимость величины сдвига полосы поглощения $\Delta\nu_{\text{C-H}}$ при образовании водородной связи от структуры исследуемого ацетиленового соединения. В то же время при уменьшении концентрации исследуемого амина **1** (табл.) в растворе наблюдаются смещение равновесия в сторону увеличения $\nu_{\text{C-H}}$ до обычного значения (3300 см^{-1}) и увеличение ее относительной интенсивности.

В ИК-спектрах всех приведенных моноацетиленовых аммониевых солей **5-8** (табл.) полосы валентных колебаний ν_{CH} смещены и также имеют пониженные частоты при $3180\text{--}3160\text{ см}^{-1}$.

Полосы поглощений деформационных колебаний группы $\delta_{\text{C-H}}$ находятся в области $640\text{--}610\text{ см}^{-1}$ и только в амине **1** (табл.) в хлороформном растворе имеет место расщепление $\delta_{\text{C-H}}$ на две полосы при 640 см^{-1} и 610 см^{-1} . Смещение полосы $\nu_{\text{C-H}}$ может быть вызвано межмолекулярной ассоциацией за счет водородных связей между этинильным атомом водорода с кислородом карбонильной группы $\nu_{\text{C-H}}\cdots\text{O}=\text{C}$, кислородом эфирной группы

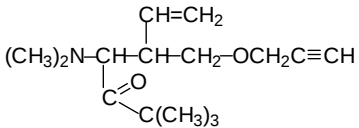
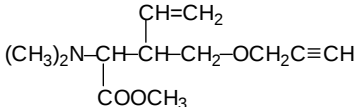
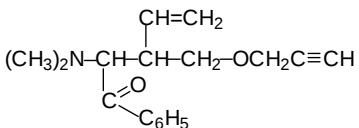
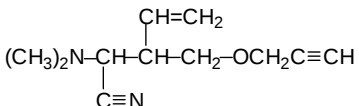
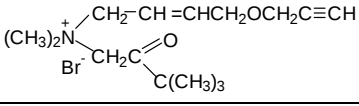
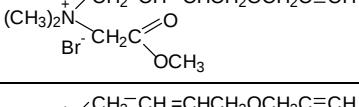
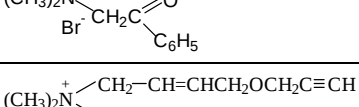
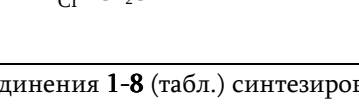


Чтобы установить природу реально имеющего место электронного взаимодействия, нами изучена концентрационная зависимость в хлороформном растворе в каждом из этих случаев. Установлено, что валент-

ные колебания полос C=O и C-O-C группировок не зависят от концентрации взятого раствора, однако полосы поглощений ν_{CH} меняются в зависимости от концентрации и в 5% растворах имеют характерную частоту при 3300 см^{-1} , а ν_{CH} с низкой частотой отсутствует и проявляется в виде выступа на основной полосе.

Таблица

Характеристические частоты поглощений в ИК-спектрах моноацетиленовых аминов и их аммониевых солей

Соединение	Частоты колебаний, см^{-1}				
	валентных				деформа- ционных
	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}\equiv\text{C}}$	δ_{CH}
1 	3250* 3295**	2095* 2100**	1700** 1700**	1080* 1080**	610* 610**, 640**
2 	3295*	2100*	1730*	1100*	630*
3 	3290*	2100*	1670*	1080*	640*
4 	3290*	2100* 2220*	—	1090*	640*
5 	3160*	2095*	1700*	1060*	640*
6 	3180* 3300**	2100* 2105**	1730* 1730**	1080* 1080**	640* 640**
7 	3180*	2090*	1670*	1070*	640*
8 	3170* 3280**	2095* 2230* 2100** 2230**	—	1080* 1080**	640* 640**

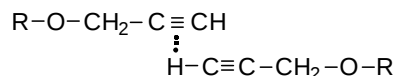
Соединения **1-8** (табл.) синтезированы в рамках темы 11В-1d024 Манукян М.О.

* – без растворителя; ** – в CHCl_3 .

Поглощение, вызванное валентными колебаниями связей V_{C-C} , наблюдается при 2100-2090 $см^{-1}$ со слабой интенсивностью и в растворе также смещается, но очень мало, при разбавлении в сторону более высоких частот от 2090 до 2105 $см^{-1}$.

Таким образом, при исследовании методом ИК-спектроскопии моноацетиленового амина **1** (табл.) и аммониевых солей различного строения $R-O-CH_2C\equiv CH$ **5-8** (табл.) выявлены смещения и изменения частот и интенсивностей полос поглощения валентных колебаний $=CH$ и $C\equiv C$ групп, характерные для ацетиленовых связей. Смещение максимума полосы поглощения группы $V_{=CH}$ в амине **1** (табл.) $\Delta V_{=CH} = 45\text{ }см^{-1}$, а в аммониевых солях – $\sim 140-120\text{ }см^{-1}$.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что смещение полос поглощения тройной связи $V_{=CH}$ и $V_{C\equiv C}$ в колебательных спектрах моноацетиленовых производных строения $R-O-CH_2C\equiv CH$ связано с межмолекулярным взаимодействием молекул с участием π -электронов $C\equiv C$ связи (донорной группы) и подвижного атома водорода $=CH$ (акцепторной группы) π -комплексов по схеме:



Мерой кислотности веществ **1, 5-8** (табл.) и ранее исследованного ряда пропаргиловых аминов и аммониевых солей [6], а также фосфониевых солей [7] можно принять смещение частот валентного колебания $\Delta V_{=CH}$.

Таким образом, полученные нами результаты в работе [6], посвященные изучению пропаргиловых аминов и аммониевых солей линейного строения, и результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что наблюдающееся различие смещений $\Delta V_{=CH}$ в исследуемых ацетиленовых аминах и аммониевых солях сходного строения, вызванное образованием межмолекулярных водородных связей, возможно, обусловлено не только электронными, но и стерическими факторами.

Экспериментальная часть

ИК-спектры изучаемых сложных моноацетиленовых аминов и их аммониевых солей с различными заместителями сняты на спектрофотометре "Specord UR-75" в области 4000-400 $см^{-1}$.

Частоты полос поглощений связей $=CH$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, $C=O$, $C-O-C$ аминов измерялись в виде их жидких микрослоев в отсутствие растворителя, а аммониевых солей – в тонком слое взвесей в вазелиновом масле и в таблетках с KBr . ИК-спектры амина **1** (табл.) и аммониевых солей **6,8** снимали в хлороформном растворе с концентрацией 5-10% при толщине кюветы 0,0111 мм.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ՍՈՆՈՏԵՂԱԿԱԿՎԱԾ ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ
ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԿ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ֆ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են տարբեր տեղակալիչներով մոնոացետիլենային մի շարք ամինների և նրանց ամոնիումային աղերի ջրածնական կապերի յուրահատկությունները: ԻՎ-սպեկտրալ հետազոտությունն իրականացվել է ինչպես քլորոֆորմի լուծույթում, այնպես էլ առանց լուծիչի:

Ցույց է տրվել, որ նրանք առաջացնում են միջմոլեկուլային ջրածնական կապեր եռակի կապերի π -էլեկտրոնային համակարգի և շարժուն ջրածնի ատոմի միջև, որի հետևանքով ամին 1-ում (աղյուսակ) V_{CH} կլանման հաճախականությունը շեղված է $\Delta V=45$ սմ⁻¹, իսկ չորրորդային ամոնիումային աղերում այն նվազում է 140-120 սմ⁻¹:

RESEARCH OF MONOSUBSTITUTED ACETYLENIC DERIVATIVES
OF TERTIARY AMINES AND QUATERNARY AMMONIUM SALTS COMPLEXES
BY SPECTROSCOPIC METHOD

F. S. KINOYAN

The Scientific Technological Center
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutian Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: nanraifok54@mail.ru

The H-bonds peculiarities of some monoacetylenic amines and their ammonium derivatives have been investigated. IR-spectral research was realized in chloroform solution and without solvent also.

It has been shown that the indicated compounds form intermolecular H-bonds between π -electrons of triple bonds and mobile hydrogen atom, because of that in compounds 1 (tabl.) V_{CH} absorption frequency decreases by 45 cm^{-1} , and in all ammonium salts – by 140-120 cm^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., Мир, 1971, с. 308.
- [2] Гасилович Е.А., Шигорин Д.Н., Комаров Н.В. // Оптика и спектроскопия, 1964, вып. 1, т.16, с. 46.
- [3] Лунева Л.К. // Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1140.
- [4] Шостаковский М.Ф., Фролов Ю.Л., Засядко О.А., Борисова А.И., Филиппова А.Х. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1968, с. 2229.
- [5] Иванова Н.А., Фролов Ю.Л., Ляшенко Г.С., Филиппова А.Х., Борисова А.И., Воронков М.Г. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1974, 11-3, с. 84.
- [6] Киноян Ф.С. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, 14, с.151.
- [7] Киноян Ф.С. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, 14, с.531.

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

УДК 546.492. 547.31. 547.442.3

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИЭТИЛАМИНА И МОРФОЛИНА
С ПРОПАРГИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ПРИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОМ СО-
ДЕЙСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ (II)**

А. Л. ПЕТРОСЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: aida_pet1982@mail.ru

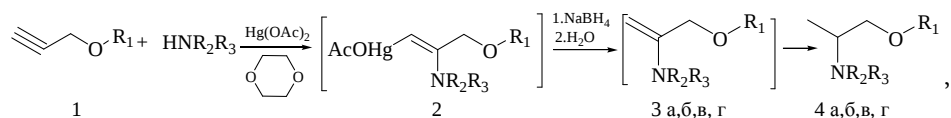
Поступило 12 VII 2011

Исследовано взаимодействие диэтиламина и морфолина с алкил- и аллилпропаргильовыми эфирами при электрофильном содействии ацетата ртути (II). Показана возможность получения вследствие демеркурирования как продуктов прямого N-алкилирования, так и N-алкилирования с последующим замещением.

Библ. ссылок 8,

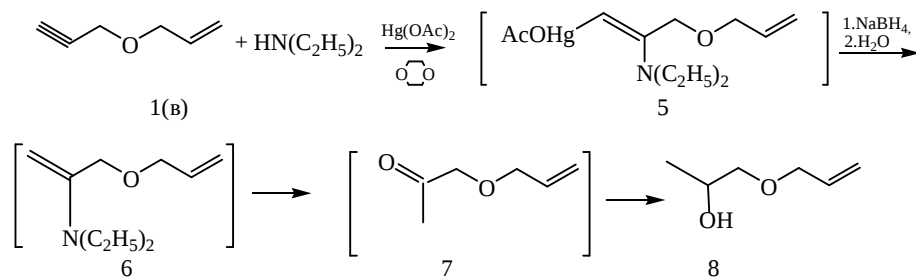
Ранее нами были подробно исследованы реакции сопряженного аминамеркурирования-демеркурирования изопрופןил-, циклогексенил-, винил-, метилвинил- и пропенилацетиленов различными NH-нуклеофилами. Было показано, что в зависимости от положения заместителей в субстрате, полярности среды, основности аминов и условий демеркурирования меняются регио- и хемоселективность присоединения аминов к единам [1]. Далее было доказано, что при проведении реакции аминамеркурирования-демеркурирования терминальных ацетиленовых производных диаминами и аминокэтанолом в диоксане, вместо винилированных продуктов, получают симметричные диацетиленовые производные [2]. И в последние годы интерес к превращениям пропаргильовых эфиров не ослаб: в литературе сообщается о взаимодействии замещенных пропаргильовых эфиров с аминами, осуществляемом в присутствии переходных металлов [3], и возможности получения на их основе гетероциклических соединений [4, 5].

В данной работе нами исследовано поведение некоторых аминов с рядом алкил- и аллилпропаргильных эфиров в условиях аминмеркурирования-демеркурирования. Так, при проведении реакции аминмеркурирования-демеркурирования алкилпропаргильных эфиров **1а,б** с диэтиламином и морфолином в диоксане были выделены предельные аминоэфиры **4 а-г** по следующей схеме последовательных превращений:



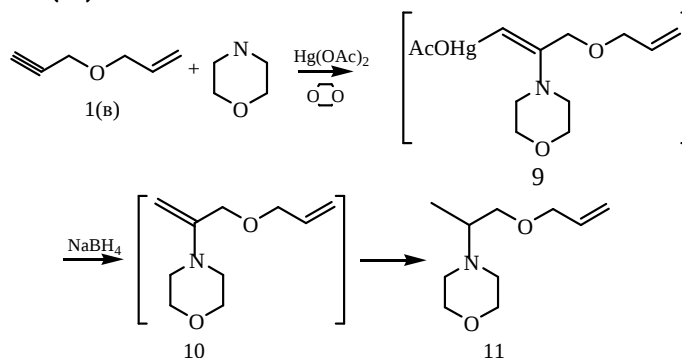
- где а) $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$, б) $\text{R}_1=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}_2=\text{R}_3=\text{C}_2\text{H}_5$,
 в) $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2\text{R}_3=\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$
 г) $\text{R}_1=\text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}_2\text{R}_3=\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$

Далее с целью выяснения сравнительной активности двойной и тройной связи в реакции аминмеркурирования-демеркурирования нами исследовалась региохимия взаимодействия диэтиламина и морфолина с аллилпропаргильным эфиром **1в**. Так как sp -гибридизованный атом углерода обладает большей электроотрицательностью по сравнению с sp^2 -гибридизованным атомом углерода, следует ожидать сравнительно легкой атаки аминных агентов по замещенному углеродному атому тройной связи, еще более активированной ацетатом ртути вследствие электрофильного содействия. Реакция в диоксане представляется протекающей по пути образования неустойчивого енаминного меркуроинтермедиата **5**, который в условиях демеркурирования, по-видимому, превращается в 3-аллилокси-N,N-диэтилпроп-1-ен-2-амин (**6**). Дальнейшей трансформацией енаминного промежуточного соединения получается 1-аллилоксипропан-2-он (**7**), восстанавливаемый в условиях демеркурирования в 1-аллилоксипропан-2-ол (**8**).



При проведении реакции меркурирования-демеркурирования аллилпропаргильного эфира (**1в**) морфолином в диоксане наблюдается изменение хода реакции вследствие большей нуклеофильности морфоли-

на по сравнению с диэтиламино [6]. По всей вероятности, реакция протекает по пути образования енаминного ртутопроизводного **9**, восстанавливаемого боргидридом натрия в интермедиат **10**, восстановлением которого получается продукт прямого N-алкилирования тройной связи – 4-(1-аллилокси)пропан-2-ил) морфолин (**11**).



Таким образом, как видно из изложенного материала, при взаимодействии некоторых NH-нуклеофилов с алкил- и аллилпропаргиловыми эфирами, в зависимости от нуклеофильности используемых аминов и условий демеркурирования, получают как продукты прямого N-алкилирования, так и N-алкилирования с последующим замещением.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе "Varian Mercury-300 VX " с рабочей частотой 300 МГц в растворе ДМСО, внутренний стандарт–ТМС. Значения J приведены в Гц. За ходом реакции следили по ТСХ на пластинках "Silufol UV-254", проявитель – KMnO_4 . ГЖХ анализ проведен на приборе "ЛХМ-80МД" (модель 3), на колонке длиной 1.5 м, заполненной инертном AW-NMDC, пропитанным 10% carbox-20M, скорость газа-носителя – 40 мл/мин, температура детектора (250°C, испарителя (200°C. Аллилпропаргиловый эфир получен по методике [7], алкилпропаргиловые – по [8].

Взаимодействие алкилпропаргиловых эфиров с аминами. К 0.05 моля алкилпропаргиловых эфиров **1а,б** в 20 мл диоксана прибавляли 8.1 г (0.025 моля) ацетата ртути и перемешивали при 25°C. К полученному комплексу ацетата ртути и алкилпропаргиловых эфиров по каплям добавляли 0.05 моля NH-нуклеофила (диэтиламин или морфолин). Смесь перемешивали 48 ч при 25°C. Восстановительное демеркурирование проводили добавлением 1 г (0.026 моля) порошкообразного боргидрида натрия и смесь перемешивали еще 1 ч. По каплям, во избежание разогревания, прибавляли 25 мл воды, перемешивали 30 мин, затем экстрагировали эфиром, эфирные вытяжки сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделили:

1) 4.05 г (51%) 1-этокси-N,N-диэтилпропан-2-амина (**4a**) с т. кип. 110°C (3 мм рт ст). n_D^{20} 1.4345. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.98 (м, 9H, OCH_2CH_3 , NCH_2CH_3 , $J=6.4$), 1.11 (д, 3H, $\text{C}(3)\text{CH}_3$, $J=6.4$), 2.40 (кв, 4H, NCH_2CH_3 , $J=6.4$), 3.12 (м, 1H, H(2)), 3.41-3.56 (м, 4H, OCH_2CH_3). Найдено, %: C 67.89; H 13.5; N 8.95. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ON}$. Вычислено, %: C 67.92; H 13.21; N 8.8.

2) 4.86 г (52%) 1-бутоксид-N,N-диэтилпропан-2-амина (**4б**) с т. кип. 60°C (2 мм рт ст). n_D^{20} 1.4573. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.98-1.00 (м, 9H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.11 (д, 3H, $\text{C}(3)\text{CH}_3$, $J=6.4$), 1.33-1.46 (м, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.40 (кв, 4H, NCH_2CH_3 , $J=6.4$), 3.12 (м, 1H, H(2)), 3.30-3.56 (м, 4H, H(2), $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Найдено, %: C 70.35; H 13.5; N 7.39. $\text{C}_{11}\text{H}_{25}\text{ON}$. Вычислено, %: C 70.59; H 13.37; N 7.49.

3) 4.32 г (50%) 4-(1-этоксипропан-2-ил) морфолина (**4в**) с т. кип. 69°C (15 мм рт ст). n_D^{20} 1.4792. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.11 (м, 6H, CH_3), 2.37 (м, 4H, CH_2N), 3.12 (м, 1H, NCH), 3.30-3.56 (м, 8H, OCH_2). Найдено, %: C 62.61; H 11.02; N 8.12. $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено, %: C 62.43; H 10.98; N 8.09.

4) 4.44 г (48%) 4-(1-бутоксипропан-2-ил) морфолина (**4г**) с т. кип. 75°C (15 мм рт ст). n_D^{20} 1.4826. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц: 0.96 (т, 3H, $J=6.4$, CH_3), 1.11 (д, 3H, $J=6.4$, CH_3), 1.33-1.46 (м, 4H, CH_2CH_2), 2.37 (м, 4H, CH_2N), 3.12 (м, 1H, NCH), 3.30-3.56 (м, 8H, OCH_2). Найдено, %: C 65.78; H 11.54; N 7.01. $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$. Вычислено, %: C 65.67; H 11.44; N 6.97.

Взаимодействие аллилпропаргилового эфира с аминами. К 0.04 моля аллилпропаргиловых эфиров **1в** в 20 мл диоксана прибавляли 13 г (0.04 моля) ацетата ртути и перемешивали при 25°C. К полученному комплексу ацетата ртути и аллилпропаргилового эфира по каплям добавляли 0.04 моля NH-нуклеофила (диэтиламин или морфолин). Смесь перемешивали 48 ч при 25°C. Восстановительное демеркурирование проводили добавлением 1.6 г (0.042 моля) боргидрида натрия в 32 мл 3М раствора NaOH. Реакционную смесь подкислили 18% соляной кислотой, отделяли водную и органическую части.

1) Из органической части в случае применения в качестве нуклеофила диэтиламина выделяли 2.69 г (58%) 1-аллилоксипропан-2-ола (**8**) с т. кип. 65°C (25 мм рт ст), с данными, идентичными [8], а из водной фракции – непрореагировавший диэтиламин. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **8**: 1.14 (д, 3H, CH_3 , $J=6.4$), 2.02 (с, 1H, OH), 3.22 (дд, 1H, $^2J=9.3$, $^3J=8.0$, CH_2CH), 3.41 (дд, 1H, $^2J=9.3$, $^3J=3.1$, CH_2CH), 3.94 (м, 1H, CH), 4.01 (ддд, 2H, $^2J=5.6$, $^4J=1.6$, $^4J=1.3$, CH_2Al), 5.18 (ддт, 1H, $^3J=10.4$, $^2J=1.6$, $^4J=1.3$, CH_2), 5.26 (дк, 1H, $^3J=17.2$, $^2J=^4J=1.6$, CH_2), 5.89 (ддт, 1H, $^3J=17.2$, $^3J=10.4$, $^3J=5.6$, CH).

2) Из водной фракции в случае применения в качестве нуклеофила морфолина выщелачиванием поташем выделяли 3.77 г (58%) 4-(1-аллилоксипропан-2-ил) морфолина (**11**) с т. кип. 74°C (6 мм рт ст). n_D^{20} 1.4653. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц, **11**: 1.1 (д, 3H, CH_3 , $J=6.4$), 2.37 (м, 4H,

CH₂N), 3.12(м, 1H, NCH), 3.31-4.04(м, 8H, OCH₂), 5.18(ддт, 1H, ³J= 10.4, ²J= 1.6, ⁴J= 1.3, CH₂), 5.26 (1H, дк, ³J= 17.2, ²J= ⁴J= 1.6, CH₂), 5.9(ддт, 1H, ³J= 17.2, ³J= 10.4, ³J= 5.6, CH). Найдено, %: C 64.91; H 10.35; N 7.65. C₁₀H₁₉O₂N. Вычислено, %: C 64.86; H 10.27; N 7.57.

**ՄՆԴԻԿԻ (II) ԱՅԵՏԱՏԻ ԷԼԵԿՏՐՈՖԻԼ ԱԶԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ ԸՆԹԱՑՈՂ
ԴԻԷԹԻԼԱՄԻՆԻ ԵՎ ՄՈՐՖՈԼԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Ա. Լ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Հետազոտվել է դիէթիլամինի և մորֆոլինի փոխազդեցությունը ալկիլ- և ալիլպրոպարգիլային եթերների հետ՝ սնդիկի (II) ացետատի էլեկտրոֆիլ աջակցությամբ: Ցույց է տրվել, որ կիրառվող ամինի բնույթից և դեմերկուրացման պայմաններից կախված առաջանում են ինչպես ուղղակի, այնպես էլ տեղակալմամբ ուղեկցվող N-ալկիլացման արգասիքներ:

**INTERACTION OF DIETHYLAMINE AND MORPHOLINE WITH
PROPARGYL ETHERS AT ELECTROPHILIC ASSISTANCE OF MERCURY
ACETATE (II)**

A. L. PETROSYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
e-mail: aida_pet1982@mail.ru

The interaction of diethylamine and morpholine with alkyl- and allylpropargyl ethers with the assistance of mercury(II) acetate in dioxane has been investigated. It has been established that depending on the characteristic of the amine used and the conditions of demercuration are obtained products of both direct N-alkylation and N-alkylation followed by substitution.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чобанян Ж.А., Давтян С.Ж., Баданян Ш.О. // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, ¹12, с. 1003.
- [2] Чобанян Ж.А., Балян К.В., Петросян А.Л., Обосян Н.Г. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, ¹3-4, с. 118.
- [3] Pal M., Parasuraman K., Yelaswarapu K.R. // Organic Lett., 2003, v. 5, p. 349.
- [4] Barluenga J., Trincado H., Rubio E., Gonzalez J.M. // Angew. Chem. Int. Ed., 2003, v. 42, p. 2406.
- [5] Yue D., Yao T., Larock R.C. // J.Org.Chem., 2006, v. 71, p. 62.
- [6] Давтян С.Ж. Автореф. дисс. "Амино-, алкокси- и ациоксимеркурирование-демеркурирование некоторых енинов" канд. хим. наук, Ереван, 1984.
- [7] Brandsma L., Verkruijsse H.D. Synthesis of acetilenes, allenes and cumulenes, Elsevier, 1981, 275.
- [8] Варданян Р.С., Казарян Ж.В., Кучеров В.Ф. // Арм. хим. ж., 1974, т. 27, ¹4, с. 295.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541,64

О СТАБИЛЬНОСТИ БЕЗЭМУЛЬГАТОРНЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ МОНОДИСПЕРСНЫХ ЛАТЕКСОВ

А. А. ОГАНЕСЯН, Г. К. ГРИГОРЯН, Г. М. МУРАДЯН и А. Г. НАДАРЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
e-mail hovarnos@gmail.com

Поступило 5 IV 2011

Цель работы – исследование химизма стабильности латексов, синтезированных в статической системе хлоропрен – водный раствор персульфата калия без применения эмульгаторов. С помощью рН-метрических измерений и численных расчетов установлено, что в исследуемой системе в процессе полимеризации в водной фазе накапливаются олигомеры длиной 3-8 мономерных звеньев, представляющие собой алкилсульфаты и спирты, с чем и можно связать стабильность безэмульгаторных латексов.

Рис. 2, библи. ссылок 14.

Монодисперсные латексы имеют широкое применение в высоких технологиях. С их помощью удастся получить современные медикаменты, создаются минитехнологии для получения тонких пленок, исследуются пропускание и другие физико-химические свойства биологических мембран и пленок[1-3].

Воспроизводимый синтез монодисперсных латексов чаще всего удается при радикальной полимеризации в гетерогенных системах мономер – вода, когда процесс проводится в статических условиях и без применения эмульгаторов [4-6]. Для таких систем хорошо изучены и в литературе описаны механизмы зарождения и формирования дисперсных частиц [7-10], однако факторы, обеспечивающие стабильность без-

эмульгаторных латексов, еще не выявлены и управление этим важным параметром системы пока не удастся.

Стабильность безэмульгаторных латексов обусловлена химической структурой поверхностных слоев дисперсных частиц, которая, помимо других факторов, находится в прямой зависимости от природы мономера. В настоящей работе исследованы факторы, влияющие на процесс формирования поверхностных структур латексных частиц, когда безэмульгаторной полимеризации подвергается хлоропрен. Выбор этого мономера обусловлен наличием двойной связи в мономерных звеньях полимера, что может открыть возможности для дальнейшей модификации поверхности латексных частиц.

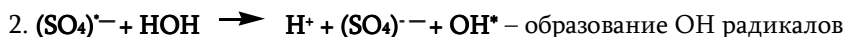
Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Хлоропрен перегоняли в вакууме. Очищенный хлоропрен имел показатель преломления $n_{D=20}^{20} = 1,4590$, вода – дистиллят, персульфат калия применяли после перекристаллизации.

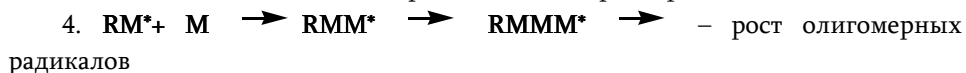
Безэмульгаторную полимеризацию хлоропрена проводили в статических условиях в двухфазной системе хлоропрен–водный раствор инициатора при температуре 40°C. За образованием полимерного осадка в водной фазе следили визуально. Измерения pH проводили на приборе “HI 2215 pH/ORP Meter HANNA”.

В системах мономер–вода полимеризация в основном инициируется персульфатом калия (ПК). Однако ПК как электролит должен оказывать также электростатическое дестабилизирующее влияние на дисперсную систему. Для обнаружения такого влияния инициатора в термостатированных пробирках следили за образованием полимерного осадка. При концентрации ПК выше 1% по водной фазе полимерный осадок появляется уже в начальной стадии образования латексных частиц. При низких концентрациях ПК выделения полимера из системы не наблюдается.

Химизм стабилизации безэмульгаторной дисперсной системы обусловлен радикальными реакциями, протекающими в водной фазе исследуемой системы, в которых могут участвовать молекулы воды [5]:



Вероятность реакции 2 зависит от растворимости мономера в воде и кинетических констант элементарных актов полимеризации:



где M – молекула, M^* – радикал мономера, $R = SO_4^{\cdot-}$ или OH^*

Реакция 2 протекает с изменением кислотности среды и, как показано в [5], для полимеризационной системы стирол–водный раствор ПК ее легко обнаружить измерением pH водной фазы по ходу полимеризации. Результаты проведенных нами таких измерений для системы хлоропрен–водный раствор ПК приведены на рис. 1, из которого видно, что вероятность реакции 2 и в этом случае сохраняется.

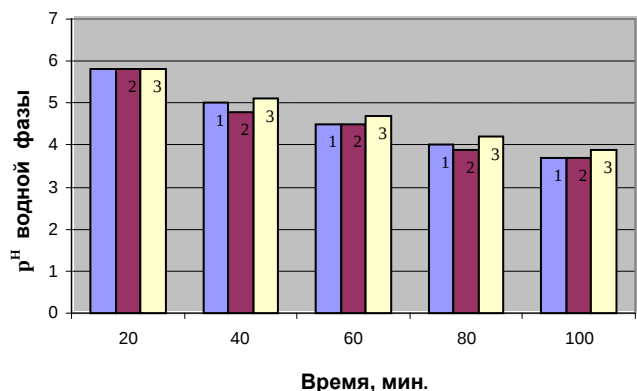


Рис. 1. Изменение pH водной фазы по ходу полимеризации в статической системе хлоропрен–водный раствор ПК. Концентрация ПК, %: 1 – 0.18; 2 – 0.2; 3 – 2.2.

Из полученного результата следует, что, несмотря на значительное различие констант элементарных актов полимеризации и растворимости в воде хлоропрена и стирола, участие молекул воды в радикальных реакциях инициирования полимеризации этих мономеров неизбежно.

Особый интерес представляло определение вероятности элементарного акта роста цепи (реакции 3 и 4) в водной фазе, т.к. именно ею обусловлено накопление в системе поверхностно-активных олигомеров, способных стабилизировать водную дисперсию полимера. Для оценки этой вероятности было рассчитано число мономерных звеньев (m), которые успевает присоединить растущий радикал за время своего существования(τ).

Согласно[11], τ и m определяются уравнениями:

$$\tau = n/k_1 I = (1/k_1 k_0 I)^{0.5} \quad (1)$$

$$m = K_p \cdot C_0 \cdot \tau \quad (2)$$

где n – стационарная концентрация активных центров полимеризации; I – оптимальная концентрация ПК (0.01 моль/дм³); k_1 и k_0 – константы элементарных актов распада инициатора и квадратичного обрыва растущих радикалов; K_p – константа роста цепи; C_0 –растворимость хлоропрена в воде. Численные значения этих констант приведены в [12,13] ($k_1 = 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $k_0 = 3 \cdot 10^7 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$, $K_p = 423 \text{ дм}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$, $C_0 \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$). Подставляя значения констант и C_0 в уравнения 1 и 2, для m получим: $m \approx 3 \div 4$.

Из полученного результата следует, что в безэмульгаторной системе хлоропрен-водный раствор ПК в процессе полимеризации в водной фазе накапливаются олигомеры длиной 3-8 мономерных звеньев (продукты квадратичного обрыва олигомерных радикалов), представляющих собой алкилсульфаты и спирты. Такие олигомеры обладают определенными поверхностно-активными свойствами [14], с чем и можно связать стабильность синтезированных полихлоропреновых латексов.

Для более точной оценки влияния поверхностно-активных олигомеров на коллоидное состояние системы рассчитали статистические доли(α) олигомеров разных длин, для разных значений I . Расчет α проведен с помощью уравнения:

$$\alpha = (K_p C_0 / K_p C_0 + K_{on})^{m-1} (K_{on} / (K_p C_0 + K_{on})). \quad [10,11]$$

Картина полученного распределения олигомеров по их длине представлена на рис. 2, из которого видно существенное влияние концентрации ПК на качественный состав олигомеров в водной фазе.

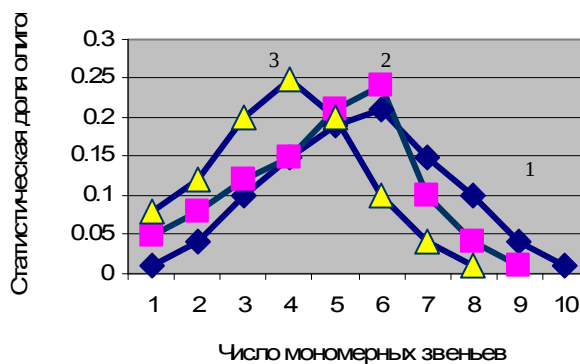


Рис. 2. Зависимость распределения олигомеров по числу мономерных звеньев от концентрации ПК: 1– 0.27% (0.01 м/дм³); 2– 0.54%; 3 – 1,08% по водной фазе.

Поверхностно-активные свойства олигомеров, содержащих 1, 2, 3 и 4 мономерных звеньев, сильно отличаются друг от друга [14].

Приведенные выше результаты указывают на реальную возможность регулирования стабильности безэмульгаторных полихлоропреновых латексов путем выбора оптимальной концентрации ПК.

ԷՄՈՒԼԳԱՏՈՐ ՉՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՅԻՆ ԼԱՏԵՔՍՆԵՐԻ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Գ. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,
Գ. Մ. ՄՈՒՐԱՅԱՆ և Ա. Գ. ՆԱԴԱՐՅԱՆ

Աշխատանքում ցույց է տրված, որ քլորոպրեն-կալիումի պերսուլֆատ ստատիկ համակարգում էմուլգատորի բացակայությամբ ստացված լատեքսների կայունությունը պայմանավորված է ջրային ֆազում սինթեզվող մակերեկվյալային ակտիվ օլիգոմերներով:

THE STABILITY OF MONODISPERSE LATEXES OF POLYCHLOROPRENE NOT CONTAINING EMULGATOR

A. A. HOVHANNISYAN, G. K. GRIGORYAN,
G. M. MURADYAN and A. G. NADARYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
e – mail: hovarnos@gmail.com

The chemistry of stability of latexes synthesized in the emulgator-free chloroprene – aqueous potassium persulfate static system has been explored. Latex stability in the absence of emulgators is determined by radical reactions proceeding in an aqueous phase of the monomer-aqueous phase equilibrium system. pH measurements in the course of polymerization showed that involvement of water molecules is inevitable in these reactions.

1. $2K^+ + (S_2O_8)^{--} \rightleftharpoons 2K^+ + 2(SO_4)^{*-}$ — decomposition of potassium persulfate

2. $(SO_4)^{*-} + H_2O \rightarrow H^+ + (SO_4)^{--} + OH^*$ — formation of OH radicals

The number of monomer links that the rising radical succeeds to add during its existence in the aqueous phase was calculated and static shares of oligomers of various lengths at different concentrations of potassium persulfate were determined.

Proceeding from the obtained results it follows that in the emulgator-free chloroprene – aqueous potassium persulfate system oligomers of 3-8 monomer links that are alkyl sulfates and alcohols are stored in the aqueous phase in the process of polymerization. These oligomers have certain features of surface active compounds. This explains stability of synthesized polychloroprene latexes.

ЛИТЕРАТУРА

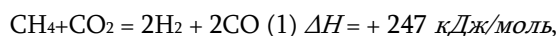
- [1] Бронштейн Л.М., Сидоров С.Н., Валецкий П.М. // Успехи химии, 2004, т. 73, 15, с. 542.
- [2] Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Черкасов В.Р., Чалых А.Е. // Успехи химии, 1996, т. 65, 13, с.178.
- [3] Байбурин В.Б., Волков Ю.П., Коннов Н.П. // Вопросы прикладной физики, 2000, 16, с. 108.
- [4] Бояджян В.Г., Гукасян А.В., Оганесян А.А. // Арм.хим.ж., 1986, т. 39, 111, с. 711.
- [5] Оганесян А.А., Гукасян А.В., Киноян Ф.С. // ДАН Арм ССР, 1986, т. 825, 13, с.134.
- [6] Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М. // Хим.ж. Армении, 2009, т. 62, 13-4, с. 135.
- [7] Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М. // Хим.ж. Армении, 2006, т. 59, 13, с. 130.
- [8] Tauer K., Kozempel S., Rother G. // J. Colloid Interface Sci., 2007, v. 312, p. 432.
- [9] Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Кирютина О.П., Тауер К., Коземпел С. // ВМС, серия Б, 2010, т. 52, 6, с. 1043.
- [10] Оганесян А.А., Григорян Г.К. // Хим.ж. Армении, 2003, т.56, 14, с. 121.
- [11] Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., Наука, 1966, с. 15.
- [12] Елисеева В.И. Полимерные дисперсии. М., Химия, 1980, с. 294.
- [13] Hrabak F., Bezdek M., Hynkova V., Pelzbauer Z. // J. Polym. Sci., 1967, 116, p. 1345.
- [14] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., Мир, 1979, с. 567.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.128.13 +547.211+546.261

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА НАНОПОРОШКАХ МЕТАЛЛОВ Ni, Co И ИХ СПЛАВА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОМЕХАНОХИМИИ

Разработка активных и стабильных катализаторов для процесса углекислотной конверсии метана (УКМ) в синтез-газ [1,2]:



сырья для получения целого ряда ценных органических соединений [3], является актуальной задачей. Кроме того, осуществление процесса может служить эффективным способом утилизации газов, вызывающих парниковый эффект [4]. Из литературных данных [1,2] известно, что никель и кобальт являются компонентами для создания активных и эффективных катализаторов УКМ. Однако они имеют существенный недостаток – потеря активности при закоксовывании.

Из анализа литературных данных видно, что повышение дисперсности активной фазы, применение носителей и металлов-промоторов, снижающих растворимость углерода, способствуют получению активных и стабильных катализаторов УКМ.

Одним из перспективных методов получения нанопорошков металлов, их сплавов, карбидов, боридов и т.д. является плазмомеханохимический метод [5]. В зависимости от поставленной цели метод позволяет получать нанопорошки, размер которых в зависимости от времени проведения синтеза и других параметров можно варьировать в широких пределах.

В работе в качестве катализатора углекислотной конверсии метана впервые использованы Ni, Co и их сплав, синтезированные плазмомеханохимическим методом.

Рентгенофазовый анализ полученных порошков проводился на дифрактометре "URD63" с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения и никелевого

фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS. Поверхность образцов исследовалась сканирующим электронным микроскопом (SEM) "VEGA TS5130MM", а элементный состав – микроаналитической системой "INGA Energy 300". Для определения удельной поверхности полученных наночастиц использовался метод БЭТ на приборе "ACCUSORB2300A" фирмы "Mikromeritics". Анализ исходных газов и конечных продуктов реакции проводился хроматографическим методом. Использовались реактивы (CH_4 , CO_2) марки "х.ч".

Из синтезированных порошков (удельная поверхность образцов порядка $60 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц около 50 нм) были приготовлены таблетки, которые использовались как катализаторы в процессе углекислотной конверсии метана. Активность катализаторов была изучена для смеси $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, на проточной установке, при атмосферном давлении, в температурном интервале $400\text{--}960^\circ\text{C}$, навеска катализатора $1,2 \text{ г}$ вместе с кварцевым боем (общий объем $1,0 \text{ см}^3$). Предварительными опытами было показано, что в изученных условиях в реакторе, заполненном насадкой из кварцевого стекла, до 960°C УКМ не протекает.

На нанопорошке никеля превращение начинается при 500°C , а при 830°C конверсия CH_4 и CO_2 достигала $99,4$ и $99,7\%$, соответственно. Однако через несколько часов баланс по углероду нарушается из-за образования продуктов уплотнения и уменьшается активность. Таким образом, нанопорошок никеля для УКМ является активным, но быстро отравляется.

На нанопорошке кобальтового катализатора, в отличие от никелевого, процесс начинается при 550°C , а при 850°C конверсия CH_4 не превышала 30% . Кобальтовый катализатор, в отличие от никелевого, в течение длительного времени не теряет свою каталитическую активность, и лишь после 500 ч работы активность уменьшается из-за закоксовывания. Таким образом, по сравнению с никелевым катализатором кобальтовый катализатор менее активен, но более устойчив к отравлению продуктами уплотнения.

Известно, что свойства сплавов могут сильно отличаться от свойств исходных металлов [2], поэтому процесс УКМ был изучен в присутствии сплава Ni-Co (весовое соотношение $1:1$), синтезированного плазмомеханохимическим методом. Процесс начинается уже при 400°C , а при 870°C конверсия CH_4 и CO_2 составляют 90 и $99,5\%$, соответственно, отношение $\text{H}_2/\text{CO} \approx 1,2\text{--}1,4$, что созвучно с результатами, приведенными в работе [2]. Отметим, что активность Ni-Co катализатора не снижается в течение 500 ч .

Таким образом, в углекислотной конверсии метана впервые использованы Ni, Co и их сплав, полученные плазмомеханохимическим методом. Показано, что сплав Ni-Co может быть перспективным катализатором для УКМ.

С целью увеличения активности и срока службы катализатора сплава Ni-Co продолжают поиски подходящих носителей и металлов-промоторов, снижающих растворимость углерода, а также способы восстановления активности катализаторов.

**ՄԵԹԱՆԻ ԱԾԽԱԹՔՎԱՅԻՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ՊԼԱՋՄՈՄԵԽԱՆՈՔԻՄԻԱԿԱՆ
ԵՂԱՆԱԿՈՎ ՍՏԱՑՎԱԾ Ni, Co ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՆԱՆՈՓՈՇԻՆԵՐԻ ԵՎ ԴՐԱՆՑ
ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔԻ ՎՐԱ**

Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ, Ս. Գ. ԱԼՈՅԱՆ և Վ. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Պլազմոմեխանոքիմիական եղանակով սինթեզված Ni, Co մետաղների նանոփոշիները և դրանց համաձուլվածքը առաջին անգամ օգտագործվել են որպես կատալիզատոր մեթանի ածխաթթվային փոխարկման ռեակցիայում: Ցույց է տրված, որ Ni-Co համաձուլվածքը ակտիվ և արդյունավետ կատալիզատոր է այդ պրոցեսի համար:

**DRY REFORMING OF METHANE ON THE Ni, Co AND Ni-Co ALLOY
NANOPOWDERS SYNTHESIZED BY PLASMOMECHANOCHEMICAL
METHOD**

R. R. GRIGORYAN^a, L. A. VARTIKYAN^a, S. G. ALOYAN^b and V.T. ARUTYUNYAN^b

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

^bM.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: ionx@armline.am

Nanopowders of metallic Ni, Co and their alloy obtained by the plasmomechanochemical method were applied for the first time as catalysts in the dry reforming of methane. It is shown that the alloy Ni-Co is an active and efficient catalyst for this process.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bradford M.C.J., Vonnice M.A. // Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 1999, v. 41(1), p. 1.
- [2] *Крылов О.В. // Российский химический журнал*, 2000, т. 44, ¹1, Катализ на пути XXI века, с. 19.
- [3] *Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. Каталитические реакции CO и H₂ / под ред. С. М. Локтева. М., Химия, 1987, 247 с.*
- [4] *Арутюнов В.С. // Российский химический журнал*, 2001, т. 45, ¹1, с. 55
- [5] *Calka A., Wexler D. // Materials Science Forum Vols.*, 2002, v. 386-388, p. 125.

Поступило 12 VII 2011

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

^bИнститут общей и неорганической химии
им. М.Г.Манвеляна НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10,
E-mail: ionx@armline.am

**Ր. Ր. ԳՐԻԳՐՅԱՆ^a
Լ. Ա. ՎԱՐՏԻԿՅԱՆ^a
Ս. Գ. ԱԼՈՅԱՆ^b
Վ. Գ. ԱՐՄՅՈՒՆՅԱՆ^b**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИАНИЛИНА
ПРИ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КИСЛОТ**

В последние годы резко возросло применение органических полупроводниковых материалов и, в частности, полианилина (ПАНи) в технике. Уже изготовлены светоиспускающие диоды различного диапазона, дисплеи, материалы, поглощающие высокочастотные излучения, химические источники тока, высокоэффективные антикоррозионные покрытия [1-3], суперконденсаторы, гибридные нанокомпозиты для фотохимических преобразователей солнечной энергии и дисплеев [4]. В связи с широким применением ПАНи и его производных в электронике и электротехнике появилась необходимость получения продуктов регулярной структуры с контролируемым содержанием структурных неоднородностей, заданной морфологии и молекулярной массы (ММ). Наиболее простым и доступным методом получения ПАНи и его производных считается метод окислительной поликонденсации анилина. Несмотря на простоту синтеза ПАНи механизм его полимеризации достаточно сложен, и многие особенности реакций, приводящих к образованию полимера, не выяснены [3,5]. Важную роль в образовании структурных неоднородностей играет кислотность среды [6]. Было показано, что образование ПАНи происходит при присоединении анилина к хинониминным группам растущей цепи, электрофильность которых при образовании соли (в кислой среде) увеличивается [7]. Однако при этом увеличивается и скорость присоединения нуклеофильных анионов кислоты к хинониминным группам полимера. Эти побочные реакции приводят к появлению замещенных ароматических групп в основной цепи полимера [5,8] и ускоряются с повышением концентрации кислот [8].

В данной работе мы исследовали влияние широкого диапазона кислот на закономерности синтеза и свойства ПАНи.

Измерения скорости образования ПАНи при окислении анилина (А) персульфатом аммония (П) в водных растворах серной и соляной кислот показали, что вначале происходит увеличение скорости, затем ее убывание при концентрациях кислот более 2 моль/л для HCl и более 3 моль/л в случае серной кислоты (рис. 1).

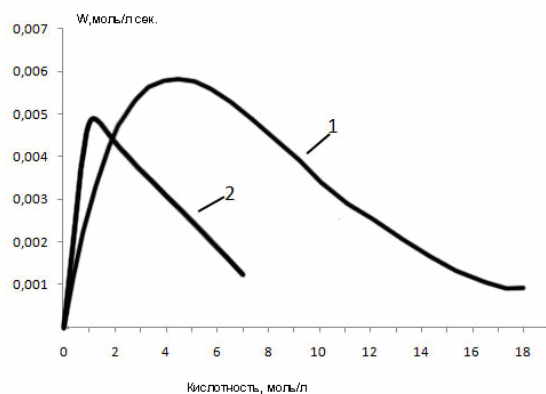


Рис. 1. Зависимость скорости образования полианилина от концентрации соляной (1) и серной кислот (2). $[A]=[П]=0,12$ моль/л, $T=273^{\circ}\text{C}$.

Эта закономерность сохраняется в интервале температур от -5 до 25°C . Обнаружено также, что выход полимера значительно уменьшается с повышением концентрации кислоты (рис. 2).

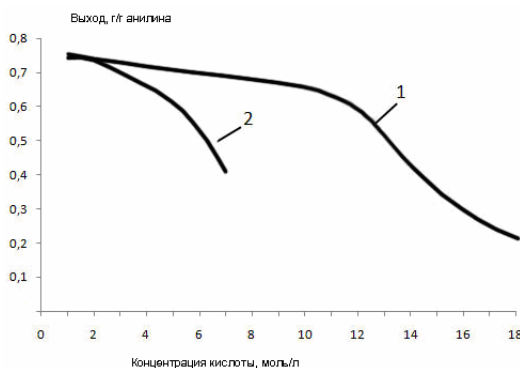


Рис. 2. Изменение выхода полианилина от концентрации соляной (1) и серной кислот (2). $[A]=[П]=0,12$ моль/л, $T=273^{\circ}\text{C}$.

Если первый участок кривой (концентрация протонов $0,01-1$ моль/л) объясняется образованием соли хинонимина [5], то второй трудно объяснить, исходя из современных представлений механизма процесса. Более того, в этих условиях синтеза получены полимеры с очень высокой характеристической вязкостью, достигающей $3-4$ дл/г в концентрированной серной кислоте. Это соответствует молекулярной массе порядка $200\,000-300\,000$.

Предварительный анализ выявил увеличение содержания серы и хлора в полимерах, синтезированных при высоких концентрациях кислот. В ИК-спектрах полученных продуктов наблюдается увеличение полос поглощения в областях 1640 , 1460 и 870 см^{-1} , характерных для три- и тетразамещенных фенильных групп, и в области, соответствующей $\text{C}-\text{Cl}$ связи. Это можно объяснить присоединением кислотных анионов к полианилину [7]. Полученные в этих условиях продукты хорошо растворимы в концентрированной серной кислоте, однако электропроводность полученных полимеров ниже, чем у синтезированных в 1 N кислотах.

**ՊՈԼԻԱՆԻԼԻՆԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՕՐԻԵՆՏԱԶՈՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԲԱՐՁՐ
ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՑԻԱՆԵՐԻ ԴԵՊԶՈՒՄ**

**Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ,
Մ. Գ. ԵԴԻԿՅԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՄԲԱՐՑՈՒՄՅԱՆ**

Հետազոտվել է անիլինի օքսիդիչ պոլիկոնդենսացիան ծծմբական և քլորաջրածնական թթուների կոնցենտրացիաների լայն տիրույթում: Հայտնաբերվել է, որ ռեակցիայի արագությունն աճում է և այնուհետև կտրուկ ընկնում թթվի կոնցենտրացիայի բարձրացման հետ: Պոլիանիլինի ելքը նվազում է, իսկ մոլեկուլային զանգվածը և լուծելիությունն աճում թթվի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում: Բացատրվել են գործընթացի որոշ յուրահատկություններ՝ կոդմնակի ռեակցիաների ավելացումով թթվային անիոնների՝ պոլիմերի քինոնիմինային խմբերին միանալիս:

**REGULARITIES OF SYNTHESIS OF POLYANILINE AT HIGH
CONCENTRATION OF ACIDS**

**H. A. MATNISHYAN, T. L. HAKHAZARYAN,
M. G. EGIKYAN and G. V. HAMBARTSUMYAN**

Research Institute of Optical and Physical Measurements
5a, Sarkisyan Str., Yerevan, 0031, Armenia
E-mail: hakob_m@yahoo.com

Oxidizing polycondensation of aniline in a wide range of sulphuric and hydrochloric acids is investigated. It is found that the rate of reactions grows and then sharply falls with increase of concentration of the acid. The yield of polyaniline decreases, molecular weight and solubility grows at high concentration of the acid. Some features of processes are explained by addition of acid anions to quinonimine groups of polymer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Hoppel H., Sariciftci N.S.* // Adv. Polym. Sc., 2007, №1, p. 121.
- [2] *Aleshin A.N., Shcherbakov I.P.* // J. Phys. D: Appl. Phys., 2010, v. 43, №31, p. 315104.
- [3] *Blinova N.V., Bober P., Hromádková J., Trchová M., Stejskal J., Prokeš J.* // Polym Int, 2010, v. 59, p. 437.
- [4] *Tockary T.A., Asijati W.E., Soebianto Y.S.* // J. Applied Sci., 2008, v. 8, p. 2041.
- [5] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л.* // ВМС, В, 2007, т. 49, №6, с. 1121.
- [6] *Stejskal J., Sapurina I., Trchová M.* // Progress in Polymer Sci., 2010, v. 35, p. 1420.
- [7] *Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Акопян М.И., Егикян М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 61, №3, с. 404.
- [8] *Morales G.M., Llusa M., Miras M.C., Barbero C.* // Polymer communication, 1997, v. 38, №20, p. 5247.

Ереванский научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений
Армения, 0031, Ереван, Саркисяна, 5а
tel. 374010 24 14 39
E-mail: hakobm@rambler.ru

**МАТНИШЯН А.А.
АХНАЗАРЯН Т.Л.
ЕГИКЯН М.Г.
АМБАРЦУМЯН Г.В.**

Поступило 20 X 2011

НЕКРОЛОГ

ЭДУАРД АБРЕСОВИЧ МАРКАРЯН

Химическая наука Армении понесла тяжелую утрату. На семьдесят восьмом году жизни скончался Эдуард Абресович Маркарян – авторитетный и признанный исследователь в области химии биологически активных веществ, член Российской и Европейской академий естественных наук, член Ученого совета научно-технологического центра органической и фармацевтической химии НАН РА, заведующий лабораторией по синтезу веществ, регулирующих сердечно-сосудистую деятельность, эксперт Фармагентства МЗ РА.

Э.А.Маркарян родился в 1933 году в Кировабаде. В 1957 году окончил химико-технологический факультет Ереванского политехнического института имени К.Маркса, получив квалификацию инженера-химика-технолога. В 1959 году поступил в аспирантуру и был направлен для специализации по тонкому органическому синтезу в Московский институт тонкой химической технологии (МИТХТ), где выполнил диссертационную работу на тему «Синтетические исследования в области тетрациклических индольных алкалоидов», которую успешно защитил в Москве в 1962 году. После окончания аспирантуры Э.А.Маркарян продолжил работу в химической лаборатории №1 ИТОХ, в 1965 году был избран на должность старшего научного сотрудника, а в 1970 году – заведующим химической лабораторией №1 ИТОХ, руководителем которой являлся до конца своей жизни. Многие годы Э.А.Маркарян преподавал в Ереванском государственном университете и Ленинканском педагогическом институте, где читал курс лекций по химии и технологии биологически активных веществ.

Основное направление его исследований – синтез новых органических веществ, обладающих способностью регулировать деятельность сердечно-сосудистой системы. На протяжении многих лет Э.А.Маркарян успешно руководил исследованиями в области конденсированных гетероциклических систем индола, изохинолина, бензодиоксана, изохромана, а также замещенных арилалкиламинов и аминокэфиров. Результаты этих исследований отражены им в докторской диссертации на тему «Исследования по синтезу веществ сердечно-сосудистого действия среди производных арилалкиламинов, изохинолина, 1,4-бензодиоксана и индола», защищенной в Москве в 1981 году.

Логично построенный, обобщенный подход и убедительное научное обоснование целенаправленного поиска, включающие разработку путей синтеза, изучение связи структура-действие, конструирование (дизайн) активных моделей привели к тому, что среди синтезированных под его руководством соединений были найдены эффективные адреноблокирующие, коронарорасширяющие, антиаритмические, спазмолитические вещества: одифалин, фобуфол, этафолол, амихрон, бедитин, меседин.

Э.А.Маркарян является автором более 300 научных статей, 40 авторских свидетельств и патентов, более 20 тезисов докладов на всесоюзных и международных конференциях и конгрессах, а также соавтором книги «Синтез новых физиологически активных соединений». Под его руководством защищены 11 кандидатских диссертаций.

Э.А.Маркарян принимал активное участие в общественной жизни института. В 1988 году руководил организацией оказания помощи пострадавшим от землетрясения. Признанием больших заслуг Э.А.Маркаряна было награждение юбилейной медалью «За доблестный труд», медалью «Ветеран труда», Почетной грамотой Президиума АН Арм.ССР.

Эдуард Абресович Маркарян, являясь инициативным ученым, отличался принципиальностью и требовательностью к себе и руководимому им коллективу. Эдуард Абресович был доброжелательным, внимательным, справедливым человеком и пользовался любовью и глубоким уважением всего коллектива Института тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна.

Светлая память об этом талантливом, интеллигентном, честном, отзывчивом человеке навсегда останется в наших сердцах.

Коллектив НТЦ ОФХ (ИТОХ НАН РА)

- Авакимян Д.Л.*, см. *Григорян Н.П.* №3, с. 394.
- Авакян А.С., Вартанян С.О., Саргсян А.Б., Маркарян Э.А., Цатинян А.С., Норавян О.С., Арутюнян С.А., Ширинян Э.А.* Синтез диамидов на основе 1,4-бензодиоксан-2-илалкил- и изохроман-1-илметиламинов. №3, с. 381.
- Автандилян С.С.*, см. *Григорян С.Г.* №1, с. 16.
- Агаджанян А.Е., Цатурян А.О., Оганесян Г.Ж., Егян К.И., Сагиян А.С.* Комплексная переработка молочной сыворотки. №3, с. 417.
- Агемян А.А., Мкрян Г.Г., Цатинян А.С., Норавян О.С., Гукасян Т.Г., Ширинян Э.А., Маркарян Э.А.* Синтез новых N-замещенных 1-фенил-1-циклопентилметиламинов. №4, с. 531.
- Адамян Ц.А., Степанян Е.Н., Чатилян А.А., Харатян С.Л.* Кинетика высокотемпературного азотирования тантала в изотермических условиях. №3, с. 316.
- Айдинян С.В.* Влияние разбавления исходной шихты на тепловой режим восстановления MoO_3 смесью $\text{Mg}+\text{C}$. №4, с. 465.
- Айцоян С.С.*, см. *Саргсян М.С.* №4, с. 511.
- Акопян Е.И.* Энантиоселективный синтез новой гетероциклически замещенной (S)-2-амино-3-(5-карбокси-2-фурил)пропионовой кислоты. №3, с. 361.
- Акопян К.В.*, см. *Сагиян А.С.* №3, с. 352.
- Акопян К.В.* Синтез и исследование нового ахирального Cu^{II} -комплекса основания Шиффа глицина. №3, с. 367.
- Акопян Р.А.* Синтез и некоторые превращения 3-(фуран-2-ил)-4-метилпентиламина. №1, с. 77.
- Акопян Р.А.* Синтез и некоторые превращения 3-(фуран-2-ил)-4-метилпентановой кислоты. №2, с. 233.
- Акопян Р.А.* Синтез некоторых N-(3-фуран-2-ил)-пентилзамещенных амидов карбоновых кислот. №3, с. 388.
- Алоян С.Г.*, см. *Григорян Р.Р.* №4, с. 580.
- Амбарцумян Г.В.*, см. *Матнишян А.А.* №4, с. 583.
- Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П.* Синтез и превращения хлорпиразолилазинов. №4, с. 544.
- Антонян С.Б.*, см. *Сукиасян Ж.К.* №2, с. 167.
- Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* О химизме экстракции кадмия основными трифенилметановыми красителями. №1, с. 34.
- Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.* Сравнительная характеристика трифенилметановых красителей как реагентов для экстракционно-абсорбциометрического определения кадмия. №4, с. 502.
- Арустамян Ж.С., Маркарян Р.Э., Асатрян Т.О., Григорян А.В., Маркарян Э.А.* Синтез 1-метил-4-спиро-4'-тетрагидропиран-3,4-дигидро и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и некоторых их аналогов. №1, с. 97.
- Арустамян Ж.С., Балаян Р.С., Маркарян Р.Э., Мкрян Г.Г., Асатрян Т.О., Маркарян Э.А.* Синтез N-диарил (арил) замещенных амидов 1-фе-

- нилциклопентан-1- и 4-фенилтетрагидропиран-4-метиламинов и некоторых их циклических аналогов. №2, с. 257.
- Арутюнян А.С., см. Пароникян Е.Г. №2, с. 265.
- Арутюнян В.Г., см. Григорян Р.Р. №4, с. 580.
- Арутюнян В.С., см. Кочикян Т.В. №1, с. 54.
- Сагиян А.С. №3, с. 352.
- Арутюнян С.А., см. Авакян А.С. №3, с. 381.
- Арутюнян Э.В., см. Кочикян Т.В. №1, с. 54.
- Асатрян Т.О., см. Арустамян Ж.С. №1, с. 97; №2, с. 257.
- Атабекян Л.В., см. Варданян Р.Л. №3, с. 335.
- Ахназарян Т.Л., см. Матнишян А.А. №4, с. 583.
- Бабанова А.С., см. Костанян А.К. №4, с. 494.
- Багдасарян Л.С., см. Мирзоян Ф.В. №4, с. 484.
- Багдасарян М.Р., см. Дабаян В.В. №2, с. 272.
- Бадасян А.Э., см. Саргсян М.С. №4, с. 511.
- Баклачян Р.А., см. Саргисян С.А. №3, с. 411.
- Балаян Г.Г., см. Григорян С.Г. №1, с. 16; №2, с. 197.
- Балаян Р.С., см. Арустамян Ж.С. №2, с. 257.
- Балаян Т.В., см. Григорян С.К. №1, с. 27.
- Балаян К.В., см. Обосян Н.Г. №1, с. 123; №4, с. 556.
- Барро Ж., см. Бахчаджян Р.А. №1, с. 9.
- Бахчаджян Р.А., Царукян С.В., Манучарова Л.А., Тавадян Л.А., Барро Ж., Мартинез Ф.О. Фотохимическое окислительное разложение 1-хлор-4-этилбензола в присутствии диоксо-молибден(VI) комплекса, закрепленного на поверхности TiO₂. №1, с. 9.
- Бидар М., см. Токмаджян Г.Г. №1, с. 84.
- Бояхчян А.П., см. Данагулян Г.Г. №1, с. 67.
- Варданян Л.Р., см. Варданян Р.Л. №3, с. 335.
- Варданян Н.А., см. Григорян Н.П. №3, с. 394.
- Варданян Р.Л., Варданян Л.Р., Атабекян Л.В. Антиоксидантное действие экстрактов омеи белой (*Viscum Album* L.), произрастающей на различных деревьях. №3, с. 335.
- Вартанян С.О., см. Авакян А.С. №3, с. 381.
- Вартикян Л.А., см. Григорян Р.Р. №4, с. 580.
- Ворсканян А.С., см. Амбарцумян Э.Н. №4, с. 544.
- Галстян А.С., см. Месропян Э.Г. №4, с. 538.
- Гарибян О.А., Макарян Г.М., Марандян А.А., Саркисова О.В., Казарян Н.С., Оганни-сян М.Р., Чобанян Ж.А. Новые регио- и стереохимические аспекты гидроалю-минирования-йодирования ацетиленовых α-спиртов. №1, с. 91.
- Гаспарян С.П. Синтез новых аналогов 2-арилпирролидинкарбонитрилов. №1, с. 117.
- Геворкян Г.А., см. Исаханян А.У. №4, с. 551.
- Генджоян Л.М., см. Обосян Н.Г. №4, с. 556.
- Геолчанян А.В., см. Сагиян А.С. №1, с. 40; №3, с. 352.
- Геолчанян А.В. Асимметрический синтез (S)-(-(3-бутил-4-пропил-5-тио-1,2,4-триа-зол-1-ил)-(-аланина. №1, с. 47.

- Геолчянян А.В. Асимметрический синтез (S)-(-[3-(о-нитрофенил)-4-фенил-5-тио-1,2,4-триазол-1-ил]-(-аланина. №2, с. 218.
- Григорян А.В., см. Арустамян Ж.С. №1, с. 97.
- Григорян Г.К., см. Оганесян А.А. №4, с. 575.
- Григорян Г.Л., см. Григорян С.К. №1, с. 27.
- Григорян Г.С., см. Хачатрян Л.А. №2, с. 277.
- Григорян Г.С., Малхасян А.Ц. Технология очистки сточных вод производства хлоропрена из бутадиена и электролиза полученного рассола. №1, с. 130.
- Григорян З.Г., см. Хачатрян Л.А. №2, с. 277.
- Григорян Н.П., Маркосян А.И., Варданян Н.А., Авакимян Д.Л., Степанян Г.М. Синтез и некоторые превращения нитрила 1-амино-3-циклогексил-3,4-дигидронафталин-2-карбоновой кислоты. №3, с. 394.
- Григорян О.А., см. Данагулян Г.Г. №1, с. 67.
- Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Алоян С.Г., Арутюнян В.Г. Углекислотная конверсия метана на нанопорошках металлов Ni, Co и их сплава, полученных методом плазмомеханохимии. №4, с. 580.
- Григорян Р.С., см. Григорян С.Г. №1, с. 16; №2, с. 197.
- Григорян Р.Т., см. Ирадян М.А. №1, с. 105.
- Григорян С.Г., Автандилян С.С., Григорян Р.С., Балаян Г.Г. Получение пористых ксерогелей диоксида кремния и модифицированных керамических монолитов золь-гель методом с использованием органозолой. №1, с. 16.
- Григорян С.Г., Ткаченко Л.Э., Григорян Р.С., Балаян Г.Г. Модификация ксерогелей диоксида кремния и керамических монолитов полимерами. №2, с. 197.
- Григорян С.К., Капанцян Э.Е., Петросян Г.Г., Григорян Г.Л., Балаян Т.В. Комплекс Mo (VI) с лимонной кислотой как гомогенный катализатор распада гидроперекиси кумола в водной среде. №1, с. 27.
- Гукасян П.С. Влияние природы обработки поверхности реактора на выраженность и область явления отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции окисления пропана. №4, с. 477.
- Гукасян Т.Г., см. Агекян А.А. №4, с. 531.
- Дабаева В.В., Багдасарян М.Р., Норавян А.С., Джагацпанян И.А., Манушакян М.А. Синтез новых конденсированных производных пирано[3',4':5,6]пиримидо[3,2:4'',5'']фуоро[3'',2''-d]пиримидинов. №2, с. 272.
- Давтян С.П., см. Сукиасян Ж.К. №2, с. 167.
- Дадаян А.С., см. Дадаян С.А. №4, с. 524.
- Дадаян А.С., Дадаян С.А., Казарян С.Г., Погосян А.С., Сагиян А.С. Асимметрический синтез энантиомерно обогащенных (S)-3'- и 4'- бромфенилаланинов и их α -метилзамещенных аналогов. №2, с. 225.
- Дадаян С.А., см. Дадаян А.С. №2, с. 225.
- Дадаян С.А., Дадаян А.С., Казарян С.Г., Погосян А.С., Сагиян А.С. Асимметрический синтез энантиомерно обогащенных (S)- β -(N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)- и (S)- β -(N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинил)- α -аланинов. №4, с. 524.

- Данагулян Г.Г., Бояхчян А.П., Григорян О.А., Киракосян В.Г. С-С-рециклизации некоторых 3,6-ди(этоксикарбонил)пиразоло[1,5-а]пиримидинов. №1, с. 67.
- Джагацпаян И.А., см. Дабаева В.В. №2, с. 272.
- Егикян М.Г., см. Матнишян А.А. №4, с. 583.
- Егян К.И., см. Агаджанян А.Е. №3, с. 417.
- Енгоян А.П., см. Амбарцумян Э.Н. №4, с. 544.
- Зурначян А.Р., Манукян Х.В., Харатян С.Л., Мнацаканян Р.А. Синтез карбида молибдена модифицированным методом СВС. №3, с. 326.
- Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Григорян Р.Т. Синтез и масс-спектрометрическое исследование S-бензильных и S-фенацильных производных 5-(4'-метоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола. №1, с. 105.
- Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Пароникян Р.В., Степанян Г.М. Синтез S-замещенных производных 5-(4'-алкоксифенил)-4-фенил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиолов и их биологическая активность. №2, с. 246.
- Ирадян Н.С., см. Ирадян М.А. №1, с. 105; №2, с. 246.
- Исаханян А.У., Геворгян Г.А., Паносян Г.А. Синтез гидрохлоридов 1-(4-метоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-олов. №4, с. 551.
- Казарян Н.С., см. Гарибян О.А. №1, с. 91.
- Казарян С.Г., см. Дадаян А.С. №2, с. 225.
- Дадаян С.А. №4, с. 524.
- Казарян С.Г., см. Хачатрян Л.А. №2, с. 277.
- Капанцян Э.Е., см. Григорян С.К. №1, с. 27.
- Карапетян А.А., см. Мирзоян Ф.В. №4, с. 484.
- Киноян Ф.С. Исследование комплексов монозамещенных ацетиленовых производных третичных аминов и четвертичных аммониевых солей методом инфракрасной спектроскопии. №4, с. 565.
- Киракосян В.Г., см. Данагулян Г.Г. №1, с. 67.
- Киракосян В.Г. О взаимодействии нитрозодикарбонильных соединений с α-аминопиразолами. №1, с. 61.
- Князян Н.Б. Фторсодержащие стекла и стеклокристаллические материалы на основе алюмооборотных систем. №2, с. 208.
- Конькова С.Г., см. Саргсян М.С. №2, с. 239; №4, с. 511.
- Костанян А.К., Манукян А.Г., Бабанова А.С., Тороян В.П. Синтез муллита из ксерогелей, полученных золь-гель методом. №4, с. 494.
- Коцинян А.Э., см. Кочикян Т.В. №1, с. 54.
- Кочикян Т.В., см. Сагиян А.С. №3, с. 352.
- Кочикян Т.В., Самвелян М.А., Арутюнян Э.В., Арутюнян В.С., Коцинян А.Э. Новые гетероциклические соединения на основе карбоксилактонов. №1, с. 54.
- Макарян Г.М., см. Гарибян О.А. №1, с. 91.
- Малхасян А.Ц., см. Григорян Г.С. №1, с. 130.
- Хачатрян Л.А. №2, с. 277.
- Манасян Л.Л., см. Сагиян А.С. №1, с. 40.
- Манукян А.Г., см. Костанян А.К. №4, с. 494.
- Манукян Х.В., см. Зурначян А.Р. №3, с. 326.

- Манучарова Л.А., см. Бахчаджян Р.А. №1, с. 9.
- Манушакян М.А., см. Дабаева В.В. №2, с. 272.
- Марандян А.А., см. Гарибян О.А. №1, с. 91.
- Маргарян К.С., см. Саргисян С.А. №3, с. 441.
- Маркарян Р.Э., см. Арустамян Ж.С. №1, с. 97; №2, с. 257.
- Маркарян Э.А., см. Авакян А.С. №3, с. 381.
- Агемян А.А. №4, с. 531.
- Арустамян Ж.С. №1, с. 97; №2, с. 257.
- Маркосян А.И., см. Григорян Н.П. №3, с. 394.
- Мартинез Ф.О., см. Бахчаджян Р.А. №1, с. 9.
- Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Егикян М.Г., Амбарцумян Г.В. Закономерности синтеза полианилина при высоких концентрациях кислот. №4, с. 583.
- Месропян Э.Г., Галстян А.С. Синтез новых производных серосодержащих пропан-2-олов. №4, с. 538.
- Микаелян Г.В., см. Обосян Н.Г. №4, с. 556.
- Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Багдасарян Л.С. Проявление более трех основности 12-молибдофосфорной гетерополиокислоты в ее реакции с основным красителем фуксином. №4, с. 484.
- Мкртчян А.Ф. Новые октаэдрические катионные комплексы Co^{III} как хиральные катализаторы в реакции асимметрического генерирования С-С связи. №3, с. 373.
- Мкртчян С.В., см. Арстамян Ж.М. №1, с. 34; №4, с. 502.
- Мкрян Г.Г., см. Агемян А.А. №4, с. 531.
- Арустамян Ж.С. №2, с. 257.
- Мнацаканян А.А., см. Токмаджян Г.Г. №1, с. 84.
- Мнацаканян Р.А., см. Журначян А.Р. №3, с. 326.
- Мурадян Г.М., см. Оганесян А.А. №4, с. 575.
- Надарян А.Г., см. Оганесян А.А. №4, с. 575.
- Налбандян К.А. Изучение области стеклообразования системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$, структурных и электрических свойств стекол и стеклокристаллических материалов, полученных на их основе. №3, с. 344.
- Нерсисян Л.А., см. Тавадян Л.А. №2, с. 180.
- Норавян А.С., см. Дабаева В.В. №2, с. 272.
- Пароникян Е.Г. №2, с. 265.
- Сагиян А.С. №1, с. 40.
- Сираканян С.Н. №3, с. 401.
- Норавян О.С., см. Авакян А.С. №3, с. 381.
- Агемян А.А. №4, с. 531.
- Обосян Н.Г., Петросян А.Л., Балян К.В., Генджоян Л.М., Микаелян Г.В., Саргсян А.Б., Чобанян Ж.А. Поведение некоторых замещенных этилокси- и аллилпропаргиловых эфиров в реакциях с СН-кислотами. №4, с. 556.
- Обосян Н.Г., Петросян А.Л., Балян К.В., Саркисян А.Б., Чобанян Ж.А. Алкилпропаргильные эфиры в реакциях с СН-кислотами. №1, с. 123.
- Овакимян А.А., см. Сираканян С.Н. №3, с. 401.

- Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М., Надарян А.Г. О стабильности безэмульгаторных полихлоропреновых монодисперсных латексов. №4, с. 575.
- Оганесян Г.Ж., см. Агаджанян А.Е. №3, с. 417.
- Оганнисян М.Р., см. Гарибян О.А. №1, с. 91.
- Оганян Н.А., см. Мирзоян Ф.В. №4, с. 484.
- Паносян Г.А., см. Исаханян А.У. №4, с. 551.
- Пароникян Е.Г., см. Сагиян А.С. №1, с. 40.
- Пароникян Е.Г., Арутюнян А.С., Норавян А.С. Синтез 2-арилзамещенных пирано[4,3-d]тиено-[2,3-b]пиридинов и тиено[2,3-с]изохинолинов. №2, с. 265.
- Пароникян Р.В., см. Ирадян М.А. №2, с. 246.
- Петросян А.Л., см. Обосян Н.Г. №1, с. 123; №4, с. 556.
- Петросян А.Л. О взаимодействии диэтиламина и морфолина с пропаргиловыми эфирами при электрофильном содействии ацетата ртути (II). №4, с. 570.
- Петросян В.С. Природная и питьевая вода: проблемы химической безопасности. №1, с. 139.
- Петросян Г.Г., см. Григорян С.К. №1, с. 27.
- Петросян С.Г., см. Сагиян А.С. №3, с. 352.
- Погосян А.С., см. Дадаян А.С. №2, с. 225.
- Дадаян С.А. №4, с. 524.
- Сагиян А.С., см. Агаджанян А.Е. №3, с. 417.
- Дадаян А.С. №2, с. 225.
- Дадаян С.А. №4, с. 524.
- Сагиян А.С., Манасян Л.Л., Симонян А.М., Геолчанян А.В., Пароникян Е.Г., Норавян А.С. Асимметрический синтез новых замещенных 6-морфолинопиридин-2-тиолсодержащих (R)-цистеинов. №1, с. 40.
- Сагиян А.С., Симонян А.М., Петросян С.Г., Акопян К.В., Хачатрян Л.В., Геолчанян А.В., Кочикян Т.В., Арутюнян В.С. Асимметрический синтез новых замещенных 1,2,4-триазолсодержащих производных (S)-(-аланина. №3, с. 352.
- Самвелян М.А., см. Кочикян Т.В. №1, с. 54.
- Саргисян С.А., Маргарян К.С., Баклачян Р.А. Электрохимическая сополимеризация акриламида и триакрилоилгексагидро-симм-триазина на стальном аноде. №3, с. 411.
- Саргсян А.Б., см. Авакян А.С. №3, с. 381.
- Обосян Н.Г. №4, с. 556.
- Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Е., Конькова С.Г. О взаимодействии N-алкилиминов с ацетоуксусным эфиром. №4, с. 511.
- Саргсян М.С., Хачатрян А.Х., Конькова С.Г. Трехкомпонентная домино реакция с участием первичных аминов, ацетилацетона и арилиденацетилацетона. Синтез 5-N-R-амино-3-арил-2,4-диацетил-4-циклогексен-1-олов. №2, с. 239.

- Саргсян Т.О.* Синтез N-формилди- и трипептидов с использованием (S)-β-(4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил)-α-аланина и изучение их влияния на активность сериновых протеаз. №4, с. 518.
- Саркисова О.В.*, см. *Гарибян О.А.* №1, с. 91.
- Саркисян А.Б.*, см. *Обосян Н.Г.* №1, с. 123.
- Седракян Г.З.*, см. *Тавадян Л.А.* №2, с. 180.
- Симонян А.М.*, см. *Сагиян А.С.* №1, с. 40; №3, с. 352.
- Сиракянян С.Н.*, *Овакимян А.А.*, *Норавян А.С.* Синтез новых производных конденсированных фууро[3,2-d]пиримидинов. №3, с. 401.
- Степанян Г.М.*, см. *Григорян Н.П.* №3, с. 394.
- Ирадян М.А.* №2, с. 246.
- Степанян Е.Н.*, см. *Адамян Ц.А.* №3, с. 316.
- Сукиасян Ж.К.*, *Шахбазян А.М.*, *Антонян С.Б.*, *Тоноян А.О.*, *Давтян С.П.* Получение бездефектных образцов поли-(-капролактама в однородных температурно-кристаллизационных полях. №2, с. 167.
- Тавадян Л.А.*, см. *Бахчаджян Р.А.* №1, с. 9.
- Тавадян Л.А.*, *Тоникян А.К.*, *Седракян Г.З.*, *Нерсисян Л.А.* Селективное жидкофазное окисление алкилбензолов в гидропероксиды, реализуемое в условиях передачи цепи на поверхность катализатора. №2, с. 180.
- Ткаченко Л.Э.*, см. *Григорян С.Г.* №2, с. 197.
- Токмаджян Г.Г.*, *Бидар М.*, *Мнацаканян А.А.* Некоторые химические превращения 3-циано-4-метил-5,5-диалкил(циклоалкил)-2-оксо-2,5-дигидрофурана. №1, с. 84.
- Тоникян А.К.*, см. *Тавадян Л.А.* №2, с. 180.
- Тоноян А.О.*, см. *Сукиасян Ж.К.* №2, с. 167.
- Тороян В.П.*, см. *Костанян А.К.* №4, с. 494.
- Хачатрян А.Х.*, см. *Саргсян М.С.* №2, с. 239; №4, с. 511.
- Хачатрян Л.А.*, *Казарян С.Г.*, *Григорян З.Г.*, *Григорян Г.С.*, *Малхасян А.Ц.* Изучение реакции присоединения малеинового ангидрида к полихлоропрену. №2, с. 277.
- Хачатрян Л.В.*, см. *Сагиян А.С.* №3, с. 352.
- Харатян С.Л.*, см. *Адамян Ц.А.* №3, с. 316.
- Зурначян А.Р.* №3, с. 326.
- Царукян С.В.*, см. *Бахчаджян Р.А.* №1, с. 9.
- Цатинян А.С.*, см. *Авакян А.С.* №3, с. 381.
- Агекиян А.А.* №4, с. 531.
- Цатурян А.О.*, см. *Агаджанян А.Е.* №3, с. 417.
- Чатилян А.А.*, см. *Адамян Ц.А.* №3, с. 316.
- Чобанян Ж.А.*, см. *Гарибян О.А.* №1, с. 91.
- Обосян Н.Г.* №1, с. 123; №4, с. 556.
- Шахбазян А.М.*, см. *Сукиасян Ж.К.* №2, с. 167.
- Ширинян Э.А.*, см. *Авакян А.С.* №3, с. 381.
- Агекиян А.А.* №4, с. 531.

ANNUAL INDEX OF AUTHORS

- Adamyan Ts.A., Stepanyan H.N., Chatilyan H.A., Kharatyan S.L.* Kinetics of high-temperature nitridation of tantalum under isothermal conditions. №3, p. 316.
- Aghajanyan A.E., Tsaturyan A.O., Hovhannisyan G.Zh., Eghiyani K.I., Saghyani A.S.* Complex treatment of whey. №3, p. 417.
- Aghekyan A.A., Mkryan G.G., Tsatinyan A.S., Noravyan H.S., Gukasyan T.G., Shirinyan E.A., Margaryan E.A.* Synthesis of new N-substituted 1-phenyl-1-cyclopentylmethylamines. №4, p. 531.
- Arstamyani Zh.M., Mkrtchyan S.V.* Comparative character of basic triphenylmethane dyes as reagent for extraction-absorptiometric determination of cadmium. №4, p. 502.
- Arstamyani Zh.M., Mkrtchyan S.V.* The chemism of solvent extraction of cadmium with basic triphenylmethane dyes. №1, p. 34.
- Arustamyani Zh.S., Balayani R.S., Markaryan R.E., Mkryan G.G., Asatryan T.H., Markaryan E.A.* Synthesis of N-diaryl (aryl) substituted amides of 1-phenylcyclopentan-1- and 4-phenyltetrahydropyran-4-methylamines and their cyclic analogs. №2, p. 257.
- Arustamyani Zh.S., Markaryan R.E., Asatryan T.H., Grygoryan H.V., Markaryan E.A.* Synthesis of 1-methyl-4-spiro-4'-tetrahydropyran-3,4-dihydro- and 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and their some analogs. №1, p. 97.
- Avagyan A.S., Vardanyan S.O., Sargsyan A.B., Margaryan E.A., Tsatinyan A.S., Noravyan H.S., Harutyunyan S.A., Shirinyan E.A.* Synthesis of diamides on the basis of 1,4-benzodioxan-2-ylalkyl- and isochroman-1-ylmethylamines. №3, p. 381.
- Aydinyan S.V.* The influence of diluent on the temperature regimes of MoO₃ reduction by Mg+C mixture. №4, p. 465.
- Bakhtchadjian R.A., Tsarukyan S.V., Manucharova L.A., Tavadyan L.A., Barrault J., Martinez F.O.* Photochemical oxidative decomposition of 1-chloro-4-ethylbenzene in the presents dioxo-molybdenum(VI) complex anchored on the TiO₂. №1, p. 9.
- Dabaeva V.V., Bagdasaryan M.R., Noravyan A.S., Jagatsspanyan I.A., Manushakyan M.A.* Synthesis of new derivatives of pyrano[3',4':5,6]-pyrido[3,2:4'',5'']furo[3'',2''-d]pyrimidines. №2, p. 272.
- Dadayan A.S., Dadayan S.A., Ghazaryan S.G., Pogosyan A.S., Saghyani A.S.* The asymmetric synthesis of enantiomerically enriched (S)-3'- and 4'-bromophenylalanines and their α -methyl substituted analogs. №2, p. 225.
- Dadayan S.A., Dadayan A.S., Kazaryan S.G., Pogosyan A.S., Saghyani A.S.* The asymmetric synthesis of enantiomerically enriched (S)- β -(N-carbamoyl-N-benzylpiperazinyl)- and (S)- β -(N-carbamoyl-N'-4-fluorinebenzylpiperazinyl)- α -alanines. №4, p. 524.
- Danagulyan G.G., Boyakhchyan A.P., Grigoryan O.A., Kirakosyan V.G.* C-C-recyclization of some 3,6-di(ethoxycarbonyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidines. №1, p. 67.

- Gasparyan S.P.* Synthesis of new analogs of 2-arylpyrrolidinecarbonitriles. №1, p. 117.
- Geolchanyan A.V.* Asymmetric synthesis of (S)- β -[3-(o-nitrophenyl)-4-phenyl-5-thio-1,2,4-triazol-1-yl]- α -alanine. №2, p. 218.
- Geolchanyan A.V.* Asymmetric synthesis of (S)- β -[3-butyl-4-propyl-5-thio-1,2,4-triazole-1-yl]- α -alanine. №1, p. 47.
- Gharibyan H.A., Makaryan G.M., Marandyan A.A., Sarkisova O.V., Ghazaryan N.S., Hovhannisyan M.R., Chobanyan Zh.A.* New regio- and stereochemical aspects of hydroalumination-iodination of acetylenic α -alcohols. №1, p. 91.
- Ghochikyan T.V., Samvelyan M.A., Harutyunyan E.V., Harutyunyan V.S., Kotsinyan A.E.* New heterocyclic compounds on the basis of carboxylactones. №1, p. 54.
- Grigoryan G.S., Malkhassyan A.Ts.* Technologies for waste water treatment in chloroprene from butadiene production and for electrolysis of the obtained brine. №1, p. 130.
- Grigoryan N.P., Markosyan A.I., Vardanyan N.A., Avakimyan J.L., Stepanyan G.M.* The synthesis and some transformations of nitrile 1-amino-3-cyclohexyl-3,4-dihydro-2-naphthalenecarboxylic acid. №3, p. 394.
- Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Aloyan S.G., Arutyunyan V.T.* Dry reforming of methane on the Ni, Co and Ni-Co alloy nanopowders synthesized by plasmomechanicochemical method. №4, p. 580.
- Grigoryan S.G., Avtandilyan S.S., Grigoryan R.S., Balayan H.G.* Sol-gel method for preparing porous silica xerogels and modified ceramic monoliths by use of organosols. №1, p. 16.
- Grigoryan S.G., Tkachenko L.E., Grigoryan R.S., Balayan H.G.* Silica xerogels and ceramic monoliths modification by polymers. №2, p. 197.
- Grigoryan S.K., Chapantsyan E.E., Petrosyan G.G., Grigoryan G.L., Balayan T.V.* The complex formed by citric acid and molybdenyl (VI) ions as homogeneous catalyst for cumene hydroperoxide decomposition in aqueous solution. №1, p. 27.
- Gukasyan P.S.* The influence of the reactor surface nature on display and region of negative temperature coefficient of maximum rate in propane oxidation. №4, p. 477.
- Hakobyan H.I.* The enantioselective synthesis of new heterocyclically substituted (S)-2-amino-3-(5-carboxy-2-furyl)propionic acid. №3, p. 361.
- Hakobyan K.V.* The synthesis and testing of new achiral Cu^{II} -complex via Schiff's base of glycine. №3, p. 367.
- Hakobyan R.H.* Synthesis and some transformations of 3-furan-2-yl-4-methylpentylamine. №1, p. 77.
- Hakobyan R.H.* The syntheses of some N-(3-furan-2-yl)-pentyl substituted carboxylic acid amides. №3, p. 388.
- Hakobyan R.H.* The synthesis and some transformations of 3-(furan-2-yl)-4-methylpentanoic acid. №2, p. 233.
- Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Yengoyan A.P.* Synthesis and transformations of chloropyrazolylazines. №4, p. 544.

- Hobosyan N.G., Petrosyan A.L., Balyan K.V., Genjoyan L.M., Mickaelyan G.V., Sargsyan H.B., Chobanyan J.A.* Interaction of some substituted ethyloxy- and allylpropargyl ethers with CH-acids. №4, p. 556.
- Hobosyan N.G., Petrosyan A.L., Balyan K.V., Sargsyan H.B., Chobanyan Zh.A.* Interaction of alkylpropargyl ethers with CH-acids. №1, p. 123.
- Hovhannisyan A.A., Grigoryan G.K., Muradyan G.M., Nadaryan A.G.* The stability of monodisperse latexes of polychloroprene not containing emulgator. №4, p. 575.
- Iradyan M.A., Iradyan N.S., Grigoryan R.T.* Synthesis and mass-spectrometric investigation of S-benzyl- and S-phenacyl derivatives of 5-(4'-methoxyphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol. №1, p. 105.
- Iradyan M.A., Iradyan N.S., Paronikyan R.V., Stepanyan G.M.* Synthesis of S-substituted derivatives of 5-(4'-alkoxyphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thioles and their biological activity. №2, p. 246.
- Isakhanyan A.H., Gevorgyan G.A., Panosyan H.A.* Synthesis of hydrochlorides of 1-(4-methoxyphenyl)-1-alkyl(aryl)-2-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-propan-1-ols. №4, p. 551.
- Khachatryan L.A., Ghazaryan S.G., Grigoryan Z.G., Grigoryan G.S., Malkhassyan A.Ts.* Study of the addition reaction of maleic anhydride to polychloroprene. №2, p. 277.
- Kinoyan F.S.* Research of monosubstituted acetylenic derivatives of tertiary amines and quaternary ammonium salts complexes by spectroscopic method. №4, p. 565.
- Kirakosyan V.G.* On interaction of nitrosodicarbonyl compounds with α -aminopyrazoles. №1, p. 61.
- Knyazyan N.B.* Fluorine contained glasses and glass ceramics on the basis of alumina-borate systems. №2, p. 208.
- Kostanyan A.K., Manukyan A.G., Babanova A.S., Toroyan V.P.* Synthesis of mullite from xerogels obtained by sol-gel method. №4, p. 494.
- Matnishyan H.A., Hakhnazaryan T.L., Egikyan M.G., Hambartsumyan G.V.* Regularities of synthesis of polyaniline at high concentration of acids. №4, p. 583.
- Mesropyan E.G., Galstyan A.S.* Synthesis of new derivatives of sulfur-containing propan-2-ols. №4, p. 538.
- Mirzoyan F.V., Karapetyan A.A., Ohanyan N.A., Baghdasaryan L.S.* Manifestation of more than three basicity of 12-molybdophosphoric heteropolyacid in its reaction with basic dye fuchsine. №4, p. 484.
- Mkrtchyan A.F.* The new octahedral cationic Co^{III} -complexes as chiral catalysis in asymmetric C-C bond generation reaction. №3, p. 373.
- Nalbandyan K.A.* The study of glass-forming region of $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3/\text{LaF}_3$ system, structural and electrical properties of glasses and glass-ceramics obtained on their basis. №3, p. 344.
- Paronikyan E.G., Harutyunyan A.S., Noravyan A.S.* Synthesis of 2-arylsubstituted pyrano[4,3-d]thieno[2,3-b]pyridines and thieno[2,3-c]isoquinolines. №2, p. 265.
- Petrosyan A.L.* Intereaction of diethylamine and morpholine with propargyl ethers at electrophilic assistance of mercury acetate (II). №4, p. 570.

- Petrosyan V.S.* Chemical safety of water. №1, p. 139.
- Saghyan A.S., Manasyan L.L., Simonyan A.M., Geolchanyan A.V., Paronikyan E.G., Noravyan A.S.* Asymmetric synthesis of new substituted 6-morpholinopyridin-2-thiol containing (R)-cysteines. №1, p. 40.
- Saghyan A.S., Simonyan H.M., Petrosyan S.G., Hakobyan K.V., Khachatryan L.V., Geolchanyan A.V., Ghochikyan T.V., Harutyunyan V.S.* Asymmetric synthesis of new substituted 1,2,4-triazole containing analogs of (S)- α -alanine. №3, p. 352.
- Sargsyan M.S., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Konkova S.G.* Interaction of N-alkylimines with ethyl acetoacetate. №4, p. 511.
- Sargsyan M.S., Khachatryan A.Kh., Konkova S.G.* Three-component domino reaction of primary amines, acetylacetone and arylideneacetylacetone. The synthesis of 5-N-R-amino-3-aryl-2,4-diacetyl-4-cyclohexen-1-oles. №2, p. 239.
- Sargsyan S.H., Margaryan K.S., Baklachyan R.A.* Electrochemical copolymerization of acrylamide and triacryloylhexahydro-simm-triazine on the steel anode. №3, p. 411.
- Sargsyan T.O.* Synthesis of N-formildi- and tripeptides based on (S)- β -[4-phenyl-3-propyl-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]- α -alanine and study of their influence on activity of serine proteases. №4, p. 518.
- Sirakanyan S.N., Hovakimyan A.A., Noravyan A.S.* Synthesis of new derivatives of condensed furo[3,2-d]pyrimidines. №3, p. 401.
- Sukiasyan Zh.K., Shakhbazyan A.M., Antonyan S.B., Tonoyan A.O., Davtyan S.P.* The faultless poly- ϵ -caprolactam samples obtainment in homogeneous temperature-crystallization fields. №2, p. 167.
- Tavadyan L.A., Tonikyan H.G., Sedrakyan G.Z., Nersesyan L.A.* Selective liquid-phase oxidation of alkylbenzenes into hydroperoxides, realized under conditions of chain transfer on the surface of catalyst. №2, p. 180.
- Tokmajyan G.G., Bidar M., Mnatsakanyan A.A.* Some chemical transformations of 3-cyano-4-methyl-5,5-dialkyl(cycloalkyl)-2-oxo-2,5-dihydrofurane. №1, p. 84.
- Vardanyan R.L., Vardanyan L.R., Atabekyan L.V.* Antioxidant effect of extracts of white mistletoe (*Viscum Album* L.) grown in different trees. №3, p. 335.
- Zurnachyan A.R., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L., Mnatsakanyan R.A.* Synthesis of molybdenum carbide by modified SHS method. №3, p. 326.

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 подрисуночными 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'-бензилпропил)аминобензофенона.

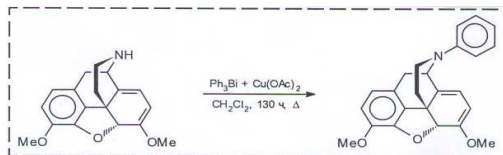
Приложение 2

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,
т. 61, №. 2, с.595



Приложение 3

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*.

Приложение 4

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 по

лях — 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*-килол, (*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-d₆, δ , м.д., Гц): 1.00, 1.15 (оба с, по 3 H, C(4)Me, C(9)Me); 4.77, 4.53 (оба д, по 1 H, H(4), H(5), $J = 7.5$); 3.78 (с, 3 H, OMe); 4.01 (д.д., 1 H, H(7), $J = 7.5$, $J = 2.2$), 6.21 (уш.д, 1 H, NH, $J = 9.5$), 7.40—8.00 (м, 5 H, Ar).

Химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C, полученных на приборах с частотой ниже 400 МГц (100 МГц для ¹³C), следует приводить с точностью до сотых и десятых долей, соответственно; КССВ, измеренные на таких приборах, надо приводить с точностью до десятых долей.

Если все спектры получены при одинаковой температуре и в одном и том же растворителе, химические сдвиги измерены в δ -шкале и даны в миллионных долях, а КССВ — в Герцах, то всю повторяющуюся информацию желательно привести один раз в преамбуле к Экспериментальной части.

Если в тексте комментируются отдельные спектральные данные, то их рекомендуется приводить в следующем виде: 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: CH₂CHCH₃). 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, триплета 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 $[\text{M}]^+$ (36), 368 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$ (100), 353 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} - \text{Me}]^+$ (23) и т.д. Масс-спектр (ХИ, 200 эВ), m/z (Иотн, %): 387 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (100), 369 $[\text{M} + \text{H} - \text{H}_2\text{O}]^+$ (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 $[\text{M}]^+$, $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{S}$. 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 $(\text{град} \cdot \text{мл}) \cdot (\text{г} \cdot \text{дм})^{-1}$, а концентрация раствора — в $\text{г} \cdot (100 \text{ мл})^{-1}$ ». 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, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$).

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 *Torr*), d_4^{20} 0.9980, n_{D}^{20} 1.4935. Найдено, %: C 39.74; H 4.07; Cl 43.68; N 5.71. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}$. 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 расшифровки структуры, уточнение позиций и температурных параметров неводородных атомов, особенности уточнения атомов водорода, использованный комплекс программ.

Пример записи: монокристаллы комплекса **1** получали кристаллизацией из хлороформа. Рентгенодифракционный эксперимент проводили на дифрактометре «Siemens 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 ($T_{\min}/T_{\max}$). Структура расшифрована прямым методом. Позиции и температурные параметры неводородных атомов уточнены в изотропном, а затем в анизотропном приближении полноматричным МНК. В кристаллической структуре **1** выявлена сольватная молекула растворителя. Фрагмент молекулы разупорядочен по двум положениям с равной заселенностью. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели «наездника». Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ SHELXTL PLUS 5.

Таблица «Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента» должна включать в себя следующие строки: «формула», «молекулярная масса», «сингония», «пространственная группа», $a/\text{\AA}$, $b/\text{\AA}$, $c/\text{\AA}$, $\alpha/\text{град}$, $\beta/\text{град}$, $\gamma/\text{град}$, $V/\text{\AA}^3$, Z , $d_{\text{выч}}/e\cdot\text{cm}^{-3}$, μ/cm^{-1} , «область сканирования», «количество измеренных отражений (R_{int})», «количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ », «число уточняемых параметров», $R1(I \geq 2\sigma(I))$, $wR2$ (по всем отражениям).

13. Список цитируемой литературы должен включать ссылки на наиболее существенные работы по теме статьи. В тексте статьи должны быть упомянуты **все ссылки**, приведенные в списке литературы. В тексте **ссылки** на литературу даются в квадратных скобках и нумеруются **строго в порядке их упоминания**. Список литературы печатается на отдельной странице с указанием инициалов и фамилий **всех авторов** (не допускаются записи *и др.*, *et al.*).

Список литературы должен быть оформлен следующим образом:

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

Статьи в сборниках: Ола Дж., Фарук О., Пракаш Дж. К. С. в кн: *Активация и каталитические реакции алканов* / под ред. Хилла К. М. М., Наука, 1992, с. 39.

При цитировании переводных изданий после выходных данных русскоязычной версии в квадратных скобках необходимо указать выходные данные оригинального издания. Например: *Внутреннее вращение молекул.* / под ред. В. Д. Орвилл-Томаса. М., Мир, 1974, 374 с. [*Internal Rotation in Molecules*, Ed. W. J. Orville-Thomas, Wiley, New York, 1974, 329 pp.].

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

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

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

Диссертации: Ковалев Б.Г. Автореф. дисс. «....» доктора хим. наук. Город, институт, год, стр.

Программы: Sheldrick G. M., *SHELXL93, Program for the Refinement of Crystal Structure*, Göttingen University, Göttingen (Germany), 1993.

Банки данных: *Cambridge Structural Database System, Version 5.17*, 1999.

Ссылки на неопубликованные результаты и частные сообщения даются исключительно в виде сносок, а в списке литературы не приводятся и не нумеруются. При цитировании неопубликованных работ и частных сообщений необходимо представить разрешение от лица, на чьи данные приводится ссылка.

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), БА — 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; Ас₂О — уксусный ангидрид; АсОEt — этилацетат; Ад — адамантил; AIBN — азобис (изобутиронитрил); Alk — алкил; Алл — аллил; Аг — арил; arene — арен; 9-BBN 9-борабицикло[3.3.1]нонан; Вп — бензил (PhCH₂); Вос — *трет*-бутилоксикарбонил; бру — 2,2'-бипиридил; Бу — *n*-бутил; Буи — изобутил; Bus — *втор*-бутил; But — *трет*-бутил; BuOH (или BunOH) — бутиловый спирт; BusOH — *втор*-бутиловый спирт; ButOH — *трет*-бутиловый спирт; Bz — бензоил (PhCO); Ср — циклопентадиенил; Ср* — пентаметилпентадиенил; CSA — (±)-камфор-10-сульфоновая кислота; DABCO — 1,4-диазабисцикло [2.2.2]октан; DBU — 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен; DCC

— дициклогексилкарбодиимид; DDQ — 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон; DEAD — диэтиловый эфир азодикарбоновой кислоты; DIBALH — диизобутилалюминийгидрид; dien — диэтиленetriамин; DMAP — 4-диметиламинопиридин; DME — 1,2-диметоксиэтан (моноголим); DMF — диметилформамид; DMSO — диметилсульфоксид; en — этилендиамин (только как лиганд); Et — этил; EtOH — этиловый спирт; Et₂O — диэтиловый эфир; Ger — геранил; Far — фарнезил; Fc — ферроцил; Насас — ацетил-ацетон; Hal — галоген; H₄edta — этилендиаминтетрауксусная кислота; HMPA — гексаметилфосфотриамид (гексаметатол); Het — гетарил; hmta — гексаметилентетрамин; LDA — лития диизопропиламид; MCPBA — *m*-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 — моноподфталевая 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; pp — пропилендиамин; PPTS — пиридиния *para*-толуолсульфонат; Pr — *n*-пропил; Pri — изопропил; PriOH — изопропиловый спирт; Py — пиридин; py — пиридил; Puz — пиразолил; TBS — *tert*-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 — *tert*-бутилдифенилсилил; Tr — трифенилметил (тритил); Tris — трис(гидроксиметил)аминометан [2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол]; Ts — *para*-толуолсульфонил (тозил).

Приложение 7

Перечень сокращений, принятых для названий журналов, издаваемых на русском языке**

Биоорганическая химия [Sov. J. Bioorg. Chem.; с 1992 г. — Russ. J. Bioorg. Chem. (Engl. Transl.)]
Биофизика [Biophysics (Engl. Transl.)]
Биохимия [Biochemistry (USSR); с 1994 г. — Biochemistry (Moscow) (Engl. Transl.)]
Вестник МГУ, Серия 2. Химия [Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim. (Engl. Transl.)]
Высокомолекулярные соединения, ВМС; с 1967 г. — **Серия А** или **В** [Polym. Sci. USSR; с 1967 г. — Ser. A or B; с 1992 г. — Polym. Sci., Ser. A или B (Engl. Transl.)]
Генетика [Sov. Genetics (Engl. Transl.)]
Геохимия [Geochemistry (Engl. Transl.)]
Доклады АН СССР, ДАН СССР; с 1992. — **Доклады АН** [Dokl. Chem. (or Dokl. Biochem. Phys. Chem.; Dokl. Chem. Technol.; Dokl. Phys. Chem.) (Engl. Transl.)], **ДНАН Армении**
Журнал аналитической химии, ЖАХ [J. Anal. Chem. USSR; с 1992. — J. Anal. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал Всесоюзного химического общества имени Д. И. Менделеева, ЖВХО им Менделеева. [Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.)]
Журнал неорганической химии, ЖНХ [J. Inorg. Chem. USSR; с 1992 — Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал общей химии, ЖОХ [J. Gen. Chem. USSR; с 1992. — Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал органической химии, ЖОРХ [J. Org. Chem. USSR; с 1992 г. — Russ. J. Org. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал прикладной спектроскопии, ЖПС [J. Appl. Spectr. (Engl. Transl.)]
Журнал прикладной химии, ЖПХ [J. Appl. Chem. USSR; с 1992. — Russ. J. Appl. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал структурной химии, ЖСХ [J. Struct. Chem. (USSR); с 1992 г. — Russ. J. Struct. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал физической химии, ЖФХ [Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)]
Журнал экспериментальной и теоретической физики [J. Exp. Theor. Phys. (Engl. Transl.)]
Заводская лаборатория, Завлаб [Ind. Lab. (Engl. Transl.)]
Известия АН СССР, Сер. хим. [Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)] (до 1992 г.); с 1992. —
Известия АН, Сер. хим. [1992 — Bull. Russ. Acad. Sci., Div. Chem. Sci.; с 1993. — Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.); с 2000 г. — Russ. Chem. Bull., Int. Ed.].

Известия АН СССР, Неорг. материалы, с 1991 г. — *Неорганические материалы* [Inorg. Mater. (Engl. Transl.)]
Известия АН СССР, Сер. физ.; с 1992 —
Известия АН, Сер. физ. [Bull. Russ. Acad. Sci., Physics (Engl. Transl.)]
Известия вузов. Химия и химическая технология [Izv. Vuz. Khim. Khim. Tekhnol. (in Russian)]
Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук [Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk (Engl. Transl.)]
Кинетика и катализ [Kinet. Catal. (Engl. Transl.)]
Коллоидный журнал [Colloid. J. USSR; с 1992. — Colloid J. (Engl. Transl.)]
Координационная химия [Sov. J. Coord. Chem.; с 1992 г. — Russ. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)]
Кристаллография [Sov. Phys. Crystallogr.; с 1994 г. — Crystallogr. Repts. (Engl. Transl.)]
Металлоорганическая химия [Organomet. Chem. USSR (Engl. Transl.)]
Микробиология [Microbiology (Engl. Transl.)]
Молекулярная биология [Mol. Biol. (Engl. Transl.)]
Нефтехимия [Petroleum Chemistry (Engl. Transl.)]
Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики [JETP Lett. (Engl. Transl.)]
Радиохимия [Sov. Radiochem. (Engl. Transl.)]
Теоретическая и экспериментальная химия [Theor. Exp. Chem. (Engl. Transl.)]
Теоретические основы химической технологии [Theor. Foundations Chem. Technol. (Engl. Transl.)]
Укр. хим. ж. [Ukr. Khim. Zh. (in Russian)]
Успехи химии [Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)]
Физика горения и взрыва [Comb., Explos., and Shock Waves (Engl. Transl.)]
Физика твердого тела [Sov. Phys. Sol. State (Engl. Transl.)]
Химико-фармацевтический журнал, Хим.-фарм. ж. [Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.)]
Химия высоких энергий [High Energy Chem. (Engl. Transl.)]
Химия гетероциклических соединений, ХГС [Chem. Heterocycl. Compd. (Engl. Transl.)]
Химический журнал Армении, Хим. ж. Армении
Химия и технология топлив и масел [Chem. Technol. Fuels and Oils (Engl. Transl.)]
Химия природных соединений, ХПС [Chem. Nat. Compd. (Engl. Transl.)]
Электрохимия [Sov. Electrochem.; с 1992 г. — Russ. J. Electrochem. (Engl. Transl.)]

**Перечень сокращений, принятых
для названий зарубежных журналов**

Accounts of Chemical Research
Acta Biochimica et Biophysica Academiae Scientiarum Hungaricae
Acta Chemica Scandinavica. Series A
Acta Chemica Scandinavica. Series B
Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae
Acta Chimica (Budapest)
Acta Crystallographica (1948—1967 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 г.)
British Journal of Pharmacology (c 1968 г.)
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 г.)
Chemical Abstracts
Chemical Communications (no 1969 г.)
Chemical Engineer (London)
Chemical and Engineering News
Chemical Engineering (New York)
Chemische Berichte (c 1947 г.)
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 г.)
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Serie A
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Serie B
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Serie C
Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Serie D
Comptes Rendus des Séances de la Société de Biologie et de Ses Filiales
Coordination Chemistry Reviews
Croatica Chemica Acta
Current Science
Drug Metabolism Reviews
Egyptian Journal of Chemistry
Electrochimica Acta
European Journal of Biochemistry
European Polymer Journal
Experientia
Faraday Discussions of the Chemical Society

Faraday Symposia of the Chemical Society
Farmacia (Bucharest)
Farmaco (Pavia)
Farmacia y Quimica
FEBS (Federation of European Biochemical Societies) Letters
FEBS Proceedings of the Meetings
Fortschritter der Chemischen Forschung (1949—1973 гг.);
 c 1974 г. — *Top. Curr. Chem.*
Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe (1938—1979 гг.); c 1980 г. — *Prog. Chem. Org. Prod.*
Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie (c 1947 г.)
Gazzetta Chimica Italiana
Giornale di Biochimica
Giornale di Microbiologia
Helvetica Chimica Acta
Heterocycles
Heterocyclic Compounds
Hoppe-Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie (по 1984 г.)
Industrial and Engineering Chemistry
Indian Journal of Biochemistry (по 1970 г.)
Indian Journal of Biochemistry and Biophysics (c 1971 г.)
Indian Journal of Chemistry (по 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 (по 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 r.)
J. of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (c 1972 r.)
J. of the Chemical Society, Perkin Transactions 2 (c 1972 r.)
J. of the Chemical Society, Transactions
J. of the Chinese Biochemical Society
J. of the Chinese Chemical Society (Peking)
J. of the Chinese Chemical Society (Taipei)
J. of Chromatography
J. of Chromatographic Science
J. of Crystal Growth
J. of Crystal and Molecular Structure
J. of Drug Research
J. of the Electrochemical Society
J. of Endocrinology
J. of Food Science
J. of Gas Chromatography
J. of Heterocyclic Chemistry
J. of Immunology
J. of the Indian Chemical Society
J. of Inorganic and Nuclear Chemistry
J. of Labelled Compounds
J. of Life Sciences
J. of Macromolecular Chemistry (c 1966 r.)
J. of Macromolecular Science [Part A] Chemistry (c 1967 r.)
J. of Magnetic Resonance
J. of Medicinal Chemistry
J. of Molecular Biology
J. of Molecular Spectroscopy
J. of Molecular Structure
J. of the Natural Products (c 1979 r.)
J. of the New Zealand Institute of Chemistry
J. of Organic Chemistry
J. of Organometallic Chemistry
J. of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. of Pharmacy and Pharmacology
J. of Photochemistry
J. of Physical Chemistry
J. of Physical and Chemical Reference Data
J. of Physical and Colloid Chemistry
J. für Praktische Chemie
J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer
J. of Raman Spectroscopy
J. of Research of the National Bureau of Standards
J. of Research of the National Bureau of Standards, Section A, Physics and Chemistry
Journal of Science of the Hiroshima University, Series A, Mathematics, Physics, Chemistry
J. of Science of the Hiroshima University, Series A-2, Physics and Chemistry
J. of the Society of Chemical Industry, London
J. of the Society of Chemical Industry, London, Abstracts
J. of the Society of Chemical Industry, London, Review Section
J. of the Society of Chemical Industry, London, Transactions and Communications
J. of the Society of Leather Technologists and Chemists
J. of Steroid Biochemistry
Justus Liebigs Annalen der Chemie (no 1978 r.)
Kagaku Kagaku (Abridged Edition in English)
Kemija u Industriji
Kemia-Kemi
Kemisk Tidskrift
Khimiya u Industriya (Sofia)
Kjemi
Kobunshi Kagaku (no 1974r.)
Kobunshi Ronbunshu (c 1975r.)
Kogyo Kagaku Zasshi (no 1972r.)

Kolloid Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere
Lancet
Laser Chemistry
Liebigs Annalen der Chemie (c 1979 r.)
Lipids
Liquid Crystals
Macromolecular Chemistry
Macromolecular Synthesis
Macromolecules
Magnetic Resonance in Chemistry (c 1985 r.)
Magyar Kemiai Folyoirat
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 rr.)
Phosphorus, Sulfur, Silicon, and Related Elements (c 1989r.)
Photochemistry
Photochemistry and Photobiology

Physical Review
Physical Review Letters
Phytochemistry
Polish Journal of Chemistry (c 1978 r.)
Polish Journal of Pharmacology and Pharmacy
Proceedings of the Chemical Society, London
Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section A
Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section B
Proceedings of the Japan Academy
Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Series B
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America
Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Proceedings of the Royal Society of London, Series A
Proceedings of the Royal Society of London, Series B
Progress in Bioorganic Chemistry
Progress in the Chemistry of Organic Natural Products (c 1980 r.)
Progress in Inorganic Chemistry
Progress in Medicinal Chemistry
Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology
Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
Progress in Physical Organic Chemistry
Progress in Stereochemistry
Progress in Thin-Layer Chromatography and Related Methods
Pure and Applied Chemistry
Quarterly Reviews, Chemical Society
Quimica (Barcelona)
Recent Developments in the Chemistry of Natural Carbon Compounds
Recherches
Record of Chemical Progress
Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
Revista Brasileira de 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 Africal 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(ков) молекулы (с пронумерованными атомами) или кристаллической упаковки и таблиц, содержащих **необходимые** геометрические характеристики молекул (**основные** длины связей, валентные и торсионные углы).

□ 11. В файлах статьи (см. Приложение 5 к Правилам для авторов) для основного текста желательно использовать шрифт Times New Roman, для греческих букв — шрифт Symbol.

Избегайте использования автоматических систем упорядочения ссылок/сносок. Напечатанный текст статьи должен быть **точной** копией электронной версии. Следует различать следующие символы: латинскую букву “эль” (*l*) и цифру один (1), большую букву 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 (*K*), 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

Հոբելաններ

Ա.Գ.Մերժանով.....	458
Ս.Գ.Բաբայան.....	460

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Այդինյան Ս.Վ. Նոսրացուցչի ազդեցությունը (Mg+C) խառնուրդով MoO ₃ -ի վերականգնման ջերմային ռեժիմների վրա	465
Ղուկասյան Պ.Ս. Ռեակտորի մակերևույթի մշակման բնույթի ազդեցությունը պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայի առավելագույն արագության բացասական ջերմաստիճանային գործակցի տիրույթի և արտահայտվածության վրա	477

Անօրգանական քիմիա

Միրզոյան Ֆ.Վ., Կարապետյան Ա.Ա., Օհանյան Ն.Ա., Բաղդասարյան Լ.Ս. 12-Մոլիբդաֆոսֆորական հետերոպոլիթի էրեքից բարձր հիմնայնության դրսևորումը հիմնային ներկանյութ ֆուքսինի հետ ռեակցիայում	484
Կոստանյան Ա.Կ., Մանուկյան Հ.Գ., Բաբանովա Ա.Ս., Թորոյան Վ.Պ. Մոլիտի սինթեզը գոլ-ժել եղանակով ստացված քսերոժելերից.....	494

Անալիտիկ քիմիա

Առստամյան Ժ.Մ., Մկրտչյան Ս.Վ. Տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութերի՝ որպես ազդանյութերի, համեմատական բնութագիրը կադմիումի էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրիկ որոշման համար	502
---	-----

Օրգանական քիմիա

Սարգսյան Մ.Ս., Հայրցյան Ս.Ս., Խաչատրյան Ա.Խ., Բադասյան Ա.Է., Կոնկովա Ս.Գ. N-Ալկիլիմինների և ացետոքացախաթթվի էթիլ էսթերի փոխազդեցության մասին	511
Սարգսյան Տ.Հ. (S)-β-(4-Ֆենիլ-3-պրոպիլ-5-թիօքսո-1.2.4-տրիազոլ-1-իլ)-α-ալանինի հիման վրա N-ֆորմիլդի և տրիպեպտիդների սինթեզը և սերինային պրոտեազների ակտիվության վրա նրանց ազդեցության հետազոտումը ...	518
Դադայան Ս.Ա., Դադայան Ա.Ս., Ղազարյան Ս.Գ., Պողոսյան Ա.Ս., Սադյան Ա.Ս. Էնանթիոմերապես հարուստ (S)-β-(N-կարբամոիլ-N`-բենզիլպիպերազինիլ)- և (S)-β-(N-կարբամոիլ-N`-4-ֆտորբենզիլպիպերազինիլ)-α-ալանինների ասիմետրիկ սինթեզ	524
Աղեկյան Ա.Ա., Մկրյան Գ.Գ., Ծատինյան Ա.Ս., Նորավյան Հ.Ս., Ղուկասյան Տ.Գ., Շիրինյան Է.Ա., Մարգարյան Է.Ա. N-Տեղակալված 1-ֆենիլ-1-ցիկլոպենտիլմեթիլամինների սինթեզ	531
Մեսրոպյան Է.Գ., Գալստյան Ա.Ս. Ծծումբ պարունակող պրոպան-2-ոլերի նոր ածանցյալների սինթեզ	538
Համբարձումյան Է.Ն., Վորսկանյան Ա.Ս., Ենգոյան Ա.Փ. Քլորպիրազոլիլազինների սինթեզը և փոխարկումները.....	544
Իսախանյան Ա.Հ., Գևորգյան Գ.Ա., Փանոսյան Հ.Ա. 1-(4-Մեթօքսիֆենիլ)-1-ալկիլ(արիլ)-2-ֆենիլ-3-պիրրոլիդին-1-իլպրոպան-1-ոլերի հիդրոքլորիդների սինթեզը	551

Հոբոսյան Ն.Գ., Պետրոսյան Ա.Լ., Բալյան Բ.Վ., Գենջոյան Լ.Մ., Միքայելյան Գ.Վ., Սարգսյան Հ.Բ., Չոբանյան Ժ.Ա. Որոշ տեղակալված էթիլօքսի- և ալիլպրոպարգիլային եթերների փոխազդեցությունը CH-թթուների հետ.....	556
Կարճ հաղորդագրություններ	
Քինոյան Ֆ.Ս. Երրորդային ամինների և չորրորդային ամոնիումային աղերի մոնոտեղակալված ացետիլենային ածանցյալների կոմպլեքսների հետա- զոտությունը ԻԿ-սպեկտրոսկոպիկ եղանակով.....	565
Պետրոսյան Ա.Լ. Սնդիկի (II) ացետատի էլեկտրոֆիլ աջակցությամբ ընթացող դիէթիլամինի և մորֆոլինի փոխազդեցությունը պրոպարգիլային եթեր- ների հետ	570
Պոլիմերային քիմիա	
Հովհաննիսյան Ա.Ա., Գրիգորյան Գ.Կ., Մուրադյան Գ.Մ., Նադարյան Ա.Գ. Էմուլգատոր չպարունակող պոլիքլորոպրենային լատեքսների կայունու- թյունը	575
Նամակներ խմբագրությանը	
Գրիգորյան Ռ.Ռ., Վարտիկյան Լ.Ա., Ալոյան Ս.Գ., Հարությունյան Վ.Գ. Մեթանի ածխաթթվային փոխարկումը պլազմոմեխանոքիմիական եղանակով ստացված Ni, Co մետաղների նանոփոշիների և դրանց համաձուլվածքի վրա	580
Մատնիշյան Հ.Ա., Հախնազարյան Տ.Լ., Եղիկյան Մ.Գ., Համբարցումյան Գ.Վ. Պոլիանիլինի սինթեզի օրինաչափությունները թթուների բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում	583
Մահախոտասկան	
Է. Ա. Մարգարյան	586
Հեղինակների ցանկ	588
Կանոններ հեղինակների համար	599

СОДЕРЖАНИЕ

Юбилей

А.Г.Мержанов	458
С.Г.Бабаян	460

Общая и физическая химия

<i>Айдинян С.В.</i> Влияние разбавления исходной шихты на тепловой режим восстановления MoO_3 смесью $\text{Mg}+\text{C}$	465
<i>Гукасян П.С.</i> Влияние природы обработки поверхности реактора на выраженность и область явления отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции окисления пропана.....	477

Неорганическая химия

<i>Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Багдасарян Л.С.</i> Проявление более трех основности 12-молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты в ее реакции с основным красителем фуксином	484
<i>Костанян А.К., Манукян А.Г., Бабанова А.С., Тороян В.П.</i> Синтез муллита из ксерогелей, полученных золь-гель методом	494

Аналитическая химия

<i>Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В.</i> Сравнительная характеристика трифенилметановых красителей как реагентов для экстракционно-абсорбциометрического определения кадмия	502
---	-----

Органическая химия

<i>Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Е., Конькова С.Г.</i> О взаимодействии N-алкилиминов с ацетоуксусным эфиром	511
<i>Саргсян Т.О.</i> Синтез N-формилди- и трипептидов с использованием (S)- β -[4-фенил-3-пропил-5-тиоксо-1,2,4-триазол-1-ил]- α -аланина и изучение их влияния на активность сериновых протеаз.....	518
<i>Дадаян С.А., Дадаян А.С., Казарян С.Г., Погосян А.С., Сагиян А.С.</i> Асимметрический синтез энантиомерно обогащенных (S)- β -(N-карбамоил-N'-бензилпиперазинил)- и (S)- β -(N-карбамоил-N'-4-фторбензилпиперазинил)- α -аланинов	524
<i>Агемян А.А., Мкрян Г.Г., Цатинян А.С., Нораян О.С., Гукасян Т.Г., Ширинян Э.А., Маркарян Э.А.</i> Синтез и биологическая активность новых N-замещенных 1-фенил-1-циклопентилметиламинов	531
<i>Месропян Э.Г., Галстян А.С.</i> Синтез новых производных серосодержащих пропан-2-олов	538
<i>Амбарцумян Э.Н., Ворсканян А.С., Енгоян А.П.</i> Синтез и превращения хлорпиперазолилазинов	544
<i>Исаханян А.У., Геворгян Г.А., Паносян Г.А.</i> Синтез гидрохлоридов 1-(4-метоксифенил)-1-алкил(арил)-2-фенил-3-пирролидин-1-илпропан-1-олов	551
<i>Обосян Н.Г., Петросян А.Л., Бабаян К.В., Генджоян Л.М., Микаелян Г.В., Саргсян А.Б., Чобанян Ж.А.</i> Поведение некоторых замещенных этилокси- и аллилпропаргиловых эфиров в реакциях с SH -кислотами	556

Краткие сообщения

<i>Киноян Ф.С.</i> Исследование комплексов монозамещенных ацетиленовых производных третичных аминов и четвертичных аммониевых солей методом инфракрасной спектроскопии.....	565
<i>Петросян А.Л.</i> О взаимодействии диэтиламина и морфолина с пропаргильовыми эфирами при электрофильном содействии ацетата ртути (II)	570

Химия полимеров

<i>Оганесян А.А., Григорян Г.К., Мурадян Г.М., Надарян А.Г.</i> О стабильности безэмульгаторных полихлоропреновых монодисперсных латексов.....	575
--	-----

Письма в редакцию

<i>Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Алоян С.Г., Арутюнян В.Г.</i> Углекислотная конверсия метана на нанопорошках металлов Ni, Co и их сплава, полученных методом плазмомеханохимии.....	580
<i>Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Егикян М.Г., Амбарцумян Г.В.</i> Закономерности синтеза полианилина при высоких концентрациях кислот.	583

Некролог

<i>Э.А.Маркарян</i>	586
---------------------------	-----

Годичный указатель авторов	588
---	-----

П р а в и л а д л я а в т о р о в	599
--	-----

CONTENTS

Anniversaries

A.G.Merzhanov	458
S.G.Babayan	460

General and Physical Chemistry

Aydinyan S.V. The influence of diluent on the temperature regimes of MoO ₃ reduction by Mg+C mixture.....	465
Gukasyan P.S. The influence of the reactor surface nature on display and region of negative temperature coefficient of maximum rate in propane oxidation	477

Inorganic Chemistry

Mirzoyan F.V., Karapetyan A.A., Ohanyan N.A., Baghdasaryan L.S. Manifestation of more than three basicity of 12-molybdophosphoric heteropolyacid in its reaction with basic dye fuchsine.....	484
Kostanyan A.K., Manukyan A.G., Babanova A.S., Toroyan V.P. Synthesis of mullite from xerogels obtained by sol-gel method	494

Analytic Chemistry

Arstamyany Zh.M., Mkrtchyan S.V. Comparative character of basic triphenyl-methane dyes as reagent for extraction-absorptiometric determination of cadmium	502
---	-----

Organic Chemistry

Sargsyan M.S., Hayotsyan S.S., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Konkova S.G. Interaction of N-alkylimines with ethyl acetoacetate.....	511
Sargsyan T.O. Synthesis of N-formildi- and tripeptides based on (S)-β-[4-phenyl-3-propyl-5-thioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-α-alanine and study of their influence on activity of serine proteases	518
Dadayan S.A., Dadayan A.S., Kazaryan S.G., Pogosyan A.S., Saghyan A.S. The asymmetric synthesis of enantiomerically enriched (S)-β-(N-carbamoyl-N-benzylpiperazinyl)-and (S)-β-(N-carbamoyl-N`-4-fluorinebenzylpiperazinyl)-α-alanines	524
Aghekyan A.A., Mkryan G.G., Tsatinyan A.S., Noravyan H.S., Gukasyan T.G., Shirinyan E.A., Margaryan E.A. Synthesis of new N-substituted 1-phenyl-1-cyclopentylmethylamines	531
Mesropyan E.G., Galstyan A.S. Synthesis of new derivatives of sulfur-containing propan-2-ols	538
Hambardzumyan E.N., Vorskanyan A.S., Yengoyan A.P. Synthesis and transformations of chloropyrazolylazines	544
Isakhanyan A.H., Gevorgyan G.A., Panosyan H.A. Synthesis of hydrochlorides of 1-(4-methoxyphenyl)-1-alkyl(aryl)-2-phenyl-3-pyrrolidin-1-yl-propan-1-ols	551
Hobosyan N.G., Petrosyan A.L., Balyan K.V., Genjoyan L.M., Mickaelyan G.V., Sargsyan H.B., Chobanyan J.A. Interaction of some substituted ethoxy- and allylpropargyl ethers with CH-acids	556

Short Reports

<i>Kinoyan F.S.</i> Research of monosubstituted acetylenic derivatives of tertiary amines and quaternary ammonium salts complexes by spectroscopic method	565
<i>Petrosyan A.L.</i> Intereaction of diethylamine and morpholine with propargyl ethers at electrophilic assistance of mercury acetate (II)	570

Polymeric Chemistry

<i>Hovhannisyan A.A., Grigoryan G.K., Muradyan G.M., Nadaryan A.G.</i> The stability of monodisperse latexes of polychloroprene not containing emulgator	575
--	-----

Letters to Editors

<i>Grigoryan R.R., Vartikyan L.A., Aloyan S.G., Arutyunyan V.T.</i> Dry reforming of methane on the Ni, Co and Ni-Co alloy nanopowders synthesized by plasmomechanochemical method	580
<i>Matnishyan H.A., Hakhnazaryan T.L., Egikyan M.G., Hambartsumyan G.V.</i> Regularities of synthesis of polyaniline at high concentration of acids....	583

Obituary

<i>E.A.Margaryan</i>	586
----------------------------	-----

Annual Index of Authors	588
--------------------------------------	-----

Rules for Authors	599
--------------------------------	-----