

ISSN 0515-8628



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ
ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Գլխավոր խմբագիր՝	Սաղյան Ա.Ս.
Գլխավոր խմբագրի խորհրդատուներ՝	Մանթաշյան Ա.Հ.
	Ինձիկյան Ս.Հ.
Գլխավոր խմբագրի տեղակալներ՝	Խառատյան Ս.Լ.
	Հովակիմյան Ս.Ժ.
Պատասխանատու քարտուղար՝	Մանակյան Ս.Ս.
Գործավար՝	Գեոլչանյան Ա.Վ.

ԽՍԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈԼԵԳԻԱ

Արսենտև Ս.Դ. (պատասխանատու խմբագիր), Բաբայան Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), Դանագուլյան Գ.Հ. (պատասխանատու խմբագիր), Խաչատրյան Հ.Գ., Հայրապետյան Ս.Ս., Ղոչիկյան Ս.Վ., Մատնիշյան Հ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), Նորավյան Ա.Ս., Տոնոյան Ա.Հ., Փանոսյան Հ.Ա., Բելով Գ.Պ. (ՌԴ), Գևորգյան Վ.Ն. (ԱՄՆ), Խոլկին Ա.Ի. (ՌԴ), Հարությունով Վ.Ս. (ՌԴ), Մալեն Վ.Ի. (ՌԴ):

Главный редактор	Сагьян А.С.
Консультанты главного редактора	Манташян А.А.
	Инджикян М.Г.
Заместители главного редактора	Овакимян М.Ж.
	Харатян С.Л.
Ответственный секретарь	Саакян С.С.
Делопроизводитель	Геолчаниян А.В.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Այրապետյան Ս.Մ., Արսենտև Ս.Դ. (ответственный редактор), Բաբаян Ս.Գ. (ответственный редактор), Դանագուլյան Գ.Գ. (ответственный редактор), Կոչիկյան Կ.Վ., Մատնիշյան Ա.Ա. (ответственный редактор), Նորավյան Ա.Ս., Փանոսյան Գ.Ա., Տոնոյան Ա.Օ., Խաչատրյան Ա.Գ., Արությունով Վ.Ս. (Россия), Белов Г.П. (Գերմանիա), Գևորգյան Վ.Ն. (США), Малеев В.И. (Գերմանիա), Холкин А.И. (Россия).

Editor-in-chief	Saghyan A.S.
Editor-in-chief Consultants	Mantashyan A.A.
	Injikyuan M.H.
Deputy Editors	Kharatyan S.L.
	Hovakimyan M.Zh.
Responsible Secretary	Sahakyan S.S.
Secretary	Geolchanyan A.V.

EDITORIAL BOARD

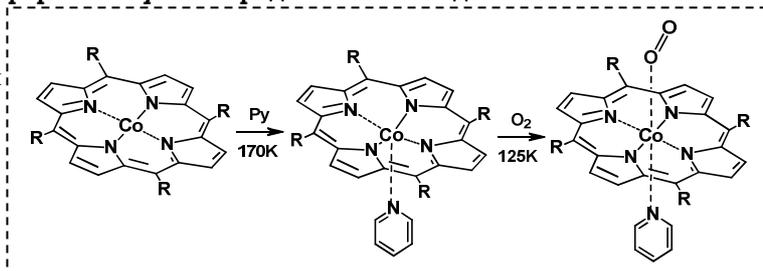
Arsentev S.D. (executive editor), Babayan S.G. (executive editor), Ghochikyan T.V., Danagulyan G.G. (executive editor), Hayrapetyan S.M., Khachatryan H.G., Matnishyan A.A. (executive editor), Noravyan A.S., Panosyan H.A., Tonoyan A.H., Belov G.P. (Russia), Gevorgyan V.N. (USA), Harutyunov V.S. (Russia), Khol'kin A.I. (Russia), Maleev V.I. (Russia).

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

<http://chemjournal.sci.am>
www.flib.sci.am

Особенности ИК-спектров 6-координированных оксикомплексов
Со-порфиринов с *транс*-пиридиновым лигандом в области полосы

Ш. Р. Эксузян

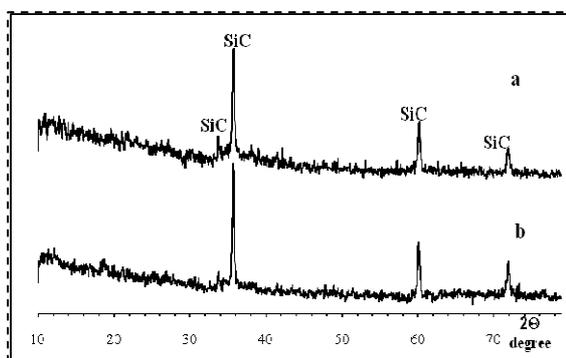


Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №2, с. 182

Combustion synthesis of silicon carbide. Role of thermal and kinetic activation

А. А. Hambartsumyan

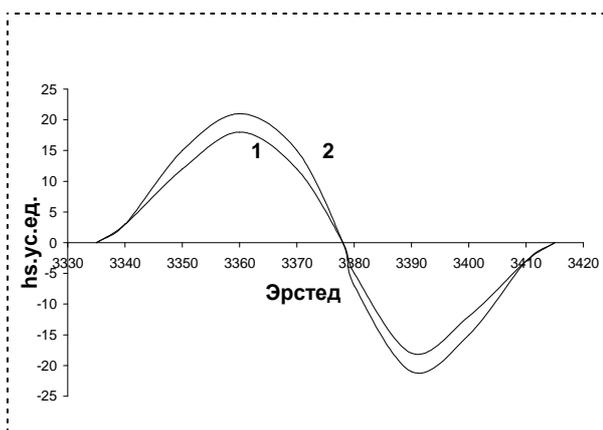
*Chemical Journal of
Armenia,
2013, v. 66, №2, p. 193*



Причина невоспроизводимости первичных экспериментальных результатов
окисления углеводов в реакторах с солевыми покрытиями

П. С. Гукасян

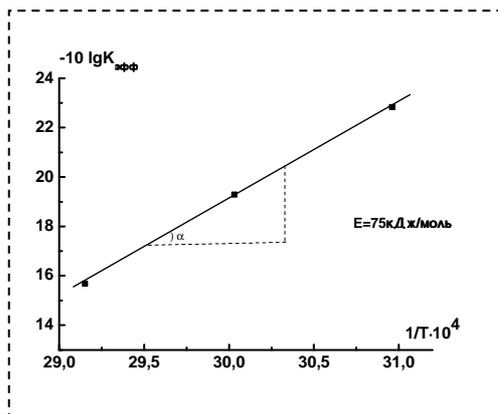
*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 201*



**Изучение каталитической активности комплекса иона кобальта (II)
с лейцином на распад гидропероксида кумола в водном растворе**

С. К. Григорян
М. Г. Арутюнян
Г. С. Григорян

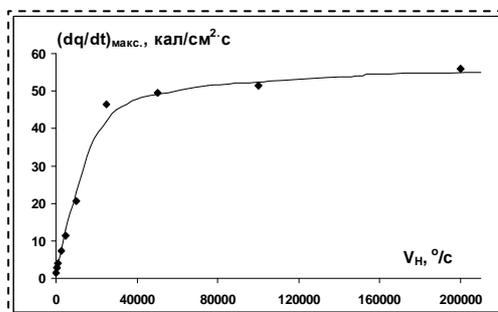
*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 208*



**Кинетические закономерности высокотемпературного азотирования тантала в
неизотермических условиях**

Ц. А. Адамян
А. А. Чатилян
С. Л. Харатян

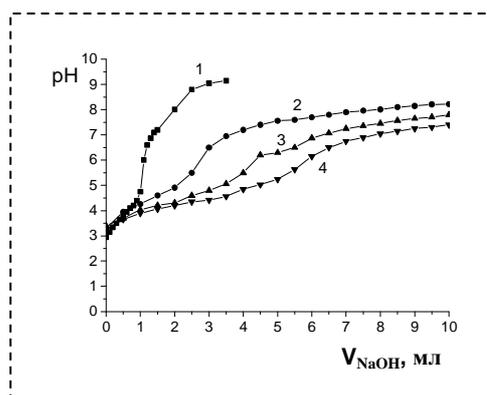
*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 215*



**Исследование комплексообразования ионов Mn(II)
с пиридоксином в водной среде**

А. Г. Казарян

*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 224*



Механизмы твердофазовых процессов при синтезе нестехиометрических неорганических соединений – волокнистых фторсиликатов, из горных пород

Л. А. Хачатрян
Н. Б. Ерицян

Горные породы
серпентинит
(обожж. серпентинит),
дунит, перидотит,
пироксенит

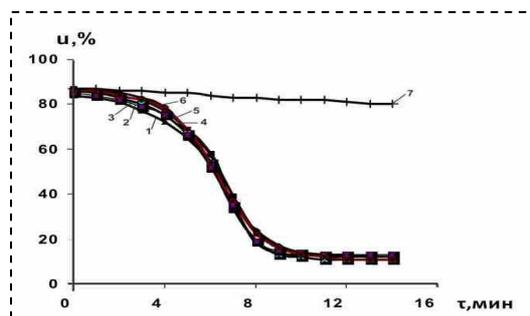
90 – 1150°C
----->
многоступенча-
тые твердофазо-
вые
процессы

нестехиометрические соединения
– волокнистые фторсиликаты
состава
Na-Mg-фторарфведсонита
 $\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$
с различной степенью замещения:
 $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}; \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe};$
 $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$

Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №2, с. 231

Микроволновый синтез и сушка шихты цирконовых пигментов

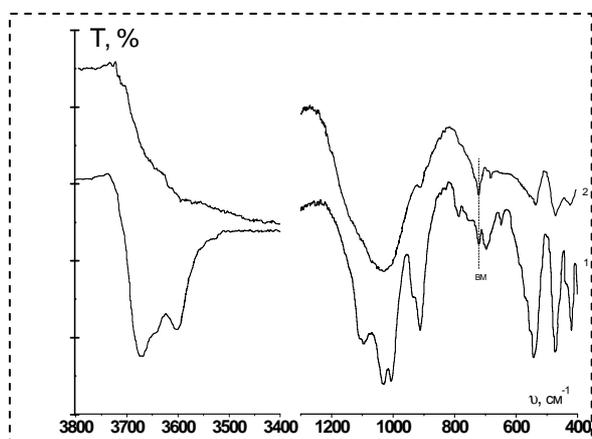
В. В. Баграмян
А. А. Саркисян
А. А. Казарян
Р. В. Арутюнян
Г. Х. Петросян
А. М. Меликсетян



*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 244*

Влияние механоактивации на кристаллическую решетку каолинита

Л. Р. Папахчян
А. Р. Исаакян
А. А. Бегларян
Н. О. Зулумян

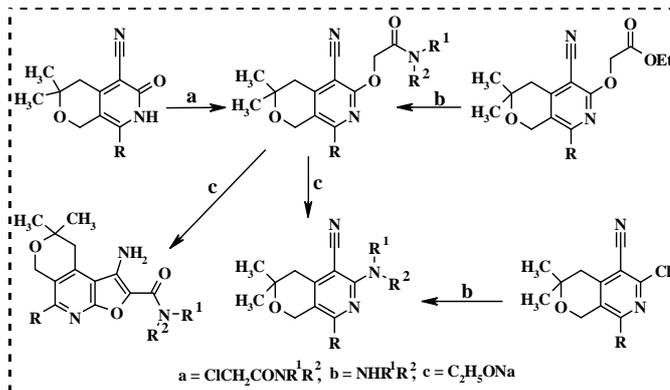


*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 252*

Новая перегруппировка в ходе синтеза фуро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридинов

С. Н. Сиракян

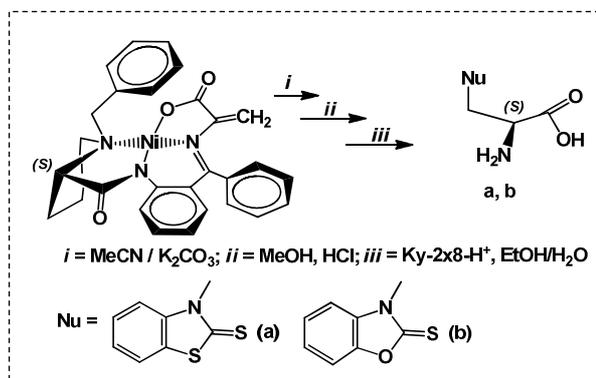
*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 262*



Асимметрический синтез энантимерно обогащенных

2-меркаптобензотиазол-
и 2-меркаптобензокса-
золсодержащих (*S*)- α -
аланинов

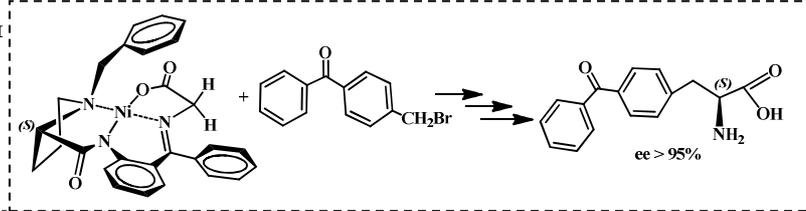
А. С. Сагиян
Г. М. Мкртчян
С. Г. Петросян
А. М. Симонян
А. В. Геолчянян
П. Лангер



*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 275*

Стереоселективный синтез (*S*)-2-амино-3-бензоилфенилпропионовой кислоты

С. А. Дадаян

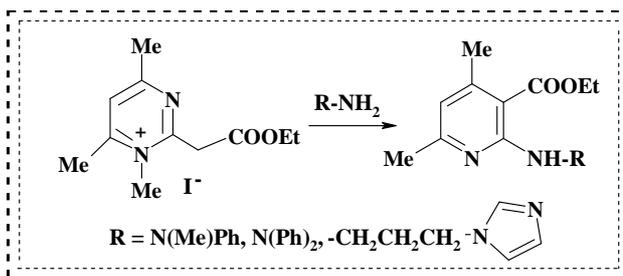


Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №2, с. 282

Новые примеры енаминовой перегруппировки солей пиридиния под действием производных гидразина

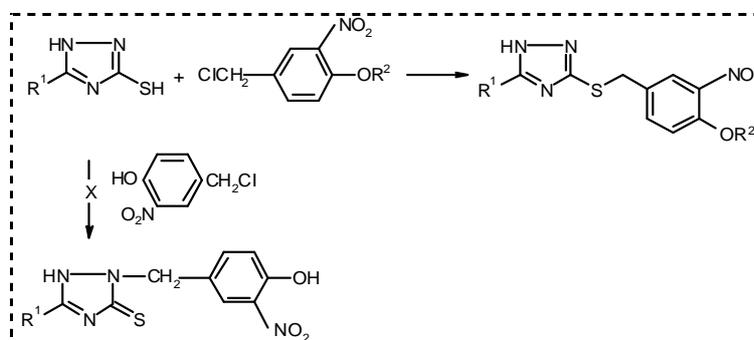
Г. Г. Данагулян
А. К. Туманян

*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 287*



Синтез, рентгеноструктурное и масс-спектрометрическое исследование 5-алкил-, 5-[2(4)-алкоксифенил]-3-[4-гидрокси(4-метокси)-3-нитробензил]тио-1Н-[1,2,4]триазолов

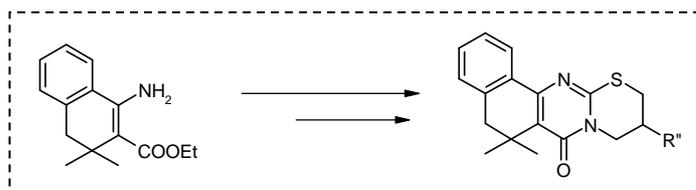
М. А. Ирадян
Н. С. Ирадян
Ж. М. Буниатян
Р. А. Тамазян
А. Г. Айвазян
Р. Т. Григорян



Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №2, с. 293

**Синтез и превращения
5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она**

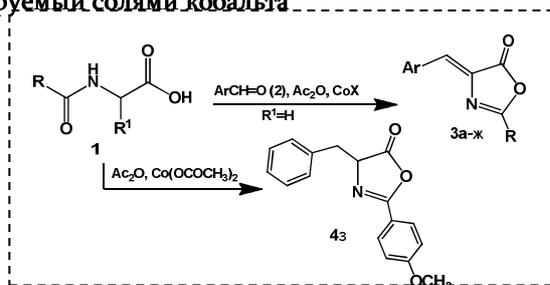
А. И. Маркосян
Н. М. Торширзад
С. А. Габриелян
Дж. А. Авакимян



*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 303*

**Синтез 2-арил-4-арилиден-5(4Н)-оксазолонов,
катализируемый солями кобальта**

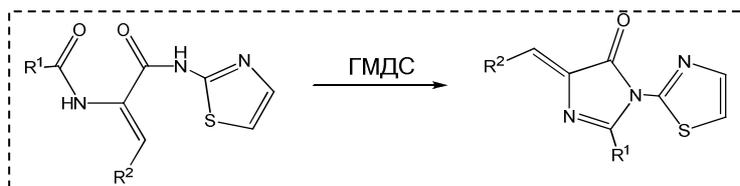
А. Р. Манвелян



*Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 310*

Синтез 4-арилиден-2-арил-1-(тиазол-2-ил)-1Н-имидазол-5(4Н)-онов

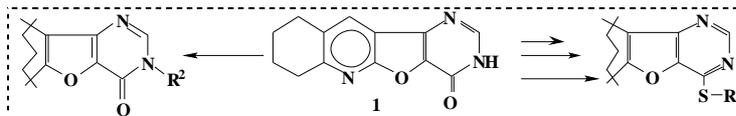
С. Р. Тосунян



Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №2, с. 316

Синтез S- и N-замещенных производных пиримидофуоро[2,3-b]хинолинов

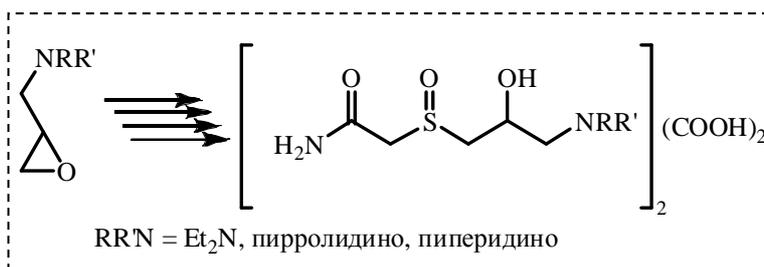
В. В. Дабаева
М. Р. Багдасарян
А. С. Норавян



Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №2, с. 321

**Синтез новых производных серосодержащих вицинальных аминок спиртов
на базе N-(оксиран-2-илметил)аминов**

А.С. Галстян
Э.Г. Месропян

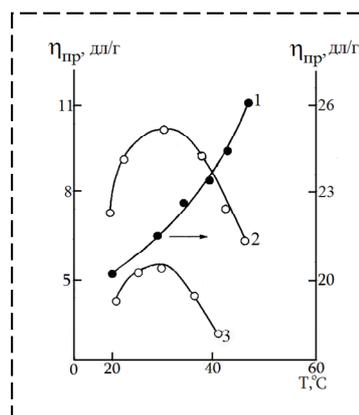


Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №2, с. 328

Анодная сополимеризация 5-винилтетразола с N-виниллактамами

К. С. Маргарян

Хим. ж. Армении, 2013,
т. 66, №2, с. 333



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.65:543:422

ОСОБЕННОСТИ ИК-СПЕКТРОВ 6-КООРДИНИРОВАННЫХ
ОКСИКОМПЛЕКСОВ Со-ПОРФИРИНОВ С ТРАНС-ПИРИДИНОВЫМ ЛИ-
ГАНДОМ В ОБЛАСТИ ПОЛОСЫ ВАЛЕНТНОГО КОЛЕБАНИЯ КИСЛО-
РОДА

Ս. Ք. ԷԿՏՅԱՆ

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Центр исследования строения молекул
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
Факс: (+37410) 282267 E-mail: shahanex@gmail.com

Поступило 13 IV 2013

Последовательным низкотемпературным взаимодействием пиридина (Py) и молекулярного кислорода (O_2) с микропористыми слоями $Co(Por)$ (Por - *мезо-тетра*-фенил- (ТФП) и *мезо-тетра-р*-толил-порфиринато (ТПП) дианионы), полученными сублимацией соответствующих металлопорфиринов на охлаждаемую жидким азотом подложку из KBr, сконструированы 6-координированные кислородные комплексы $(Py)Co(Por)(O_2)$ и изучены особенности валентных колебаний $\nu(O_2)$ в них. Измерения ИК-спектров аддуктов, содержащих $^{16}O_2$ и $^{18}O_2$, различные порфирины и изотопный дейтеропиридин ($Py-d_5$), дали основание прийти к заключению, что валентное колебание кислорода вступает в резонансное колебательное взаимодействие с лежащими в той же области спектра полосами как транс-пиридинового лиганда и порфирина, так и пиридина, находящегося в непосредственном контакте с координированным кислородом, приводя к резкому повышению их интенсивности. В результате колебания координированного кислорода выступают не в виде одиночной полосы, а проявляют сложный контур, зависящий от конкретной природы компонентов в комплексе.

Рис. 7, библиографических ссылок 24.

Металлопорфириновый макроцикл выполняет важнейшие функции в живых организмах, выступая в качестве активного центра многочисленных ферментов. Кислородные комплексы металлопорфиринов являются моделями гемоглобина, миоглобина и цитохрома P-450 в их окси-состояниях [1], а также промышленными катализаторами, используемыми при окислении различных органических веществ [2]. Кобальт-порфирины обладают большей частью

структурных и функциональных качеств нативных систем (содержащих железо), и поэтому применяются при изучении структурных деталей связывания O_2 с гем-активным центром [3, 4]. При этом круг методов исследования значительно расширяется. Гемсодержащие системы и модельные Fe-порфирины, а также их кислородные комплексы не дают ЭПР сигнала и соответственно не могут быть исследованы этим мощным структурным методом. В отличие от них кобоглобины и модельные Co-порфирины, а также их кислородные комплексы ЭПР активны, и этим методом было получено много ценной информации относительно строения активного центра и динамики связывания кислорода [5, 6]. Дополнительные возможности для исследования этих систем дает спектроскопия резонансного комбинационного рассеяния (РКР). В отличие от Fe-содержащих систем, для которых колебание $\nu(O_2)$ резонансно не усиливается, в спектрах РКР окси-кобоглобинов и модельных Co-порфиринов соответствующие колебания четко выражены [7-10].

Недавно было показано [11], что использование Co-порфиринов в качестве гем-моделирующих систем может оказаться полезным и для исследования реакции диоксигенации монооксида азота (NO) окси-гемопротейнами, благодаря которой избыток вырабатываемого в организме NO переводится в относительно безвредный нитрат [12]. Принято считать, что на начальной стадии этой реакции образуется координированный пероксинитритный интермедиат [13], хотя нет однозначных доказательств реализации такой структуры [14-17]. Попытки охарактеризовать такой интермедиат в процессе взаимодействия NO с модельной системой, содержащей 6-координированные кислородные комплексы железа с *транс*-аммиачным лигандом $(NH_3)Fe(Por)(O_2)$, оказались неудачными. Уже при 80-100K наблюдалось образование 6-координированного нитратного комплекса $(NH_3)Fe(Por)(\eta^1-ONO_2)$ без спектральной регистрации каких-либо промежуточных соединений [18]. Кислородные комплексы Co-порфиринов с *транс*-аммиачным лигандом также оказались способны промотировать реакцию диспропорционирования NO, но в отличие от Fe-аналогов, образование нитратных комплексов шло здесь при значительно более высоких температурах, тем самым дав возможность проследить за ходом реакции на уровне спектральной регистрации промежуточных соединений [11]. С применением изотопозамещенных по азоту и кислороду NO и O_2 и расчетов частот колебаний было, в частности, показано образование пероксинитритного комплекса $(NH_3)Co(Por)(OONO)$ на начальной стадии реакции [11].

При изучении влияния природы *транс*-лиганда на ход реакции диоксигенации NO мы натолкнулись на интересные особенности в ИК-спектрах кислородных комплексов $(L)Co(Por)(O_2)$ в области валентных колебаний $\nu(O_2)$ координированного кислорода. В частности, в отличие от $L=NH_3$, для которого в области $\nu(O_2)$ наблюдалась лишь одна полоса координированного кислорода [11],

в случае *транс*-пиридинового лиганда спектральная картина в этой области была значительно сложнее и проявляла зависимость от изотопных форм кислорода (O_2 и $^{18}O_2$), пиридинового лиганда (Pu и $Pu-d_5$), а также природы порфирина (*Por-мезо-тетра-фенил-* (ТФП) и *мезо-тетра-р-толил-порфиринато* (ТТП) дианионы). Настоящая работа преследовала цель выяснить природу этих аномалий.

Экспериментальная часть

С помощью методики, описанной в [11], были получены микропористые слои $Co(Por)$ (*Por-мезо-тетра-фенил-* или *мезо-тетра-р-толил-порфиринато* дианионы). В условиях высокого вакуума порфирин сублимировался на охлаждаемую жидким азотом KBr -ную подложку оптического кристата. Полученные подобным образом слои позволяют спектрально изучить различные реакции в отсутствие органических растворителей. Слой нагревался под вакуумом до температуры 130К, измеряемой медь-константановой термопарой, спай которой находился в непосредственном контакте с кристаллом KBr , и в криостат подавались небольшие количества пиридина, количества которого оценивались посредством измерения давления паров с помощью термопарной лампы.

За образованием 5-координированного комплекса $(Pu)Co(Por)$ следили путем измерений ИК-спектров в процессе медленного нагрева слоя до определенной температуры ($\sim 170K$). После завершения процесса, спектрально контролируемого по сдвигу полос порфирина, проводилась откачка при температуре 170К с целью частичного удаления непрореагировавшего пиридина. Затем слой охлаждался до 77К, и в криостат подавался O_2 ($^{18}O_2$) под давлением 40-80 *Torr*. Слой снова нагревался, чтобы содействовать образованию 6-координированного комплекса $(Pu)Co(Por)(O_2)$. Этот процесс также можно контролировать *in-situ* спектральными измерениями как по положению некоторых полос металлопорфирина, так и по интенсивности полосы валентного колебания координированного O_2 .

Использованные в работе Co -порфирины были закуплены у фирмы "TriPorTech GmbH" (Selmsdorf, Germany), изотопный аналог кислорода $^{18}O_2$ приобретен из лаборатории изотопов (Cambridge, Massachusetts), дейтерозамещенный пиридин ($Pu-d_5$) – у фирмы Aldrich. ИК-спектры в области 4000-400 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} были получены на Фурье-спектрофотометрах "Nexus Nicolet" или "Nicolet Avatar 330".

Результаты и обсуждение

6-Координированные кислородные комплексы порфиринов $(\text{Py})\text{Co}(\text{Por})(\text{O}_2)$ с *транс*-пиридином в качестве аксиального лиганда были сконструированы проведением последовательных реакций (рис. 1).

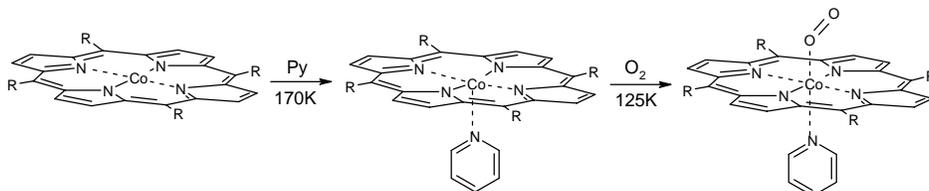


Рис. 1. Схема образования 6-координированного пиридин-кислородного комплекса $(\text{Py})\text{Co}(\text{Por})(\text{O}_2)$.

В отличие от Fe-порфиринов, константа связывания Co-порфиринов с первым аксиальным лигандом значительно превосходит константу связывания со вторым лигандом [19, 20]. Это позволяет подачей малых количеств пиридина на микропористые слои $\text{Co}(\text{Por})$ получить 5-координированные комплексы $(\text{Py})\text{Co}(\text{Por})$. Их образование легко было контролировать по поведению интенсивных полос порфирина в области 1000 см^{-1} , претерпевающих при этом низкочастотный сдвиг (рис. 2).

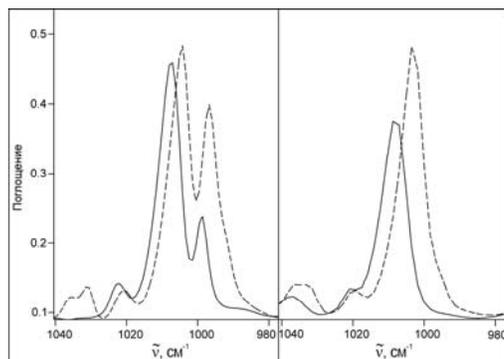


Рис. 2. ИК-спектральные изменения в области интенсивной полосы поглощения $\text{Co}(\text{TFP})$ (слева) и $\text{Co}(\text{TTP})$ (справа) в результате образования 5-координированных пиридиновых комплексов: Co-порфирины (сплошные линии), пиридиновые комплексы (пунктирные линии).

Примечательно, что во время образования 6-координированного кислородного комплекса $(\text{Py})\text{Co}(\text{Por})(\text{O}_2)$ эти полосы возвращаются в свое первоначальное положение. Спектральные изменения в результате координации Py с металлопорфирином разумно связать с выходом Co из плоскости порфирина с последующим возвращением его обратно во время связывания с кислородом. Такие внеплоскостные движения должны будут внести изменения в перекрывании d_{π} -орбиталей металла и e_g^* -орбиталей порфирина, приводя к изменениям энергии некоторых колебаний порфирина.

После образования 5-координированного пиридинового комплекса $\text{Co}(\text{Por})(\text{Py})$ в криостат подавался кислород при температуре жидкого азота. При повышенных температурах слой отжигался и повторно охлаждался, способствуя образованию кислородного комплекса, характеризующегося новыми полосами спектра в области 1150 см^{-1} . За полный процесс можно было следить по поведению упомянутой выше полосы порфирина в области 1000 см^{-1} .

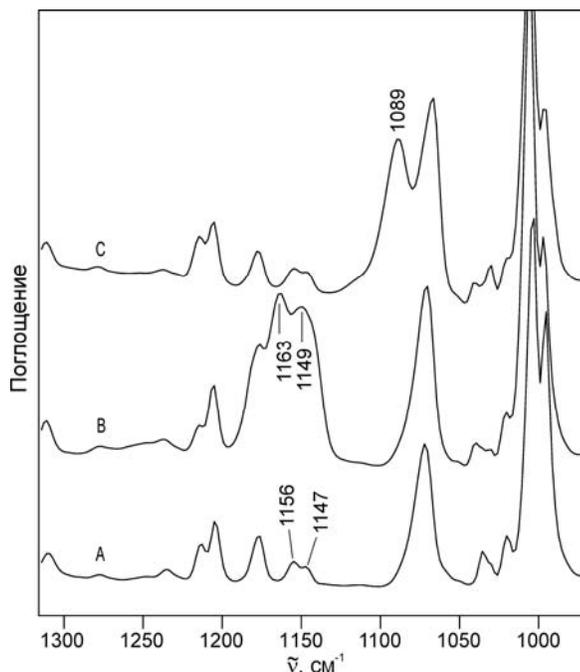


Рис. 3. ИК-спектры сублимированного слоя $\text{Co}(\text{ТФП})$, снятые при 80 К после последовательного взаимодействия с Py (А), O_2 (В), либо $^{18}\text{O}_2$ (С) при повышенных температурах.

В отличие от ИК-спектра ранее полученного 6-координированного кислородного комплекса $(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ с *транс*-аммиачным лигандом, в котором полоса $\nu(\text{O}_2)$ координированного кислорода выступала в виде одиночной полосы при 1139 (1072 см^{-1} (значение в скобке относится к $\nu(^{18}\text{O}_2)$)) [11], в спектре $\text{Co}(\text{ТФП})(\text{Py}) + \text{O}_2$ в этой области спектра наблюдался рост полосы сложной формы с плохо разрешенными максимумами при 1163 и 1149 см^{-1} (рис. 3, спектр В). В экспериментах с $^{18}\text{O}_2$ новая полоса претерпевает ожидаемый низкочастотный изотопный сдвиг, однако проявляется при 1089 см^{-1} в виде одиночной полосы (рис. 3 С). Эти полосы лежат в области, типичной для колебания $\nu(\text{O}_2)$ 6-координированных кислородных комплексов Co -порфиринов [1] с *транс*-основными лигандами, и являются свидетельством образования пиридин-кислородного комплекса $(\text{Py})\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$. Следует отметить при этом, что в спектрах не проявляется полоса 5-координированного комплекса $\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ при 1251 см^{-1} [21], дополнительно свидетельствуя о том, что в слое отсутствуют 4-координированные комплексы $\text{Co}(\text{ТФП})$.

Наличие полосы сложной формы в спектрах $(\text{Py})\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ могло быть связано с резонансным взаимодействием колебаний координированного кислорода с колебаниями порфирина и/или *транс*-пиридинового лиганда, лежащими в той же области спектра. В частности, металлокомплексы ТФП содержат полосу поглощения при 1156 см^{-1} , представляющую собой плоское деформационное колебание CCH связей фенильных колец [22], а пиридин, в свою очередь, имеет полосу поглощения при 1147 см^{-1} (рис. 3, спектр А), относящуюся к плоскому деформационному колебанию CCH связей [23], т. е. именно в той области спектра, в которой наблюдаются полосы валентного колебания координированного кислорода. Проведение экспериментов с дейтерозамещенным пиридином (Py-d_5) и каким-либо другим порфириновым лигандом, колебания которых не лежат в рассматриваемой области спектра, могло бы дать ответ на правомерность сделанного предположения. Действительно, отмеченное колебание пиридина в Py-d_5 располагается при 836 см^{-1} и область $1100\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ не содержит заметных полос поглощения, а в $\text{Co}(\text{ТФП})$ ближайшая к этой области полоса лежит при 1182 см^{-1} .

При использовании в экспериментах *мезо-тетра*-фенилпорфирина (ТФП) и дейтерированного аналога пиридина Py-d_5 полоса координированного кислорода сохраняет сложную форму (рис. 4 В), хотя как частоты, так и соотношение интенсивностей компонентов различаются от наблюдаемых в экспериментах с обычным пиридином (рис. 4 А). Таким образом, колебание $\nu(\text{O}_2)$ вступает в резонанс с колебанием порфирина, лежащим в этой области, резко увеличивая его интенсивность.

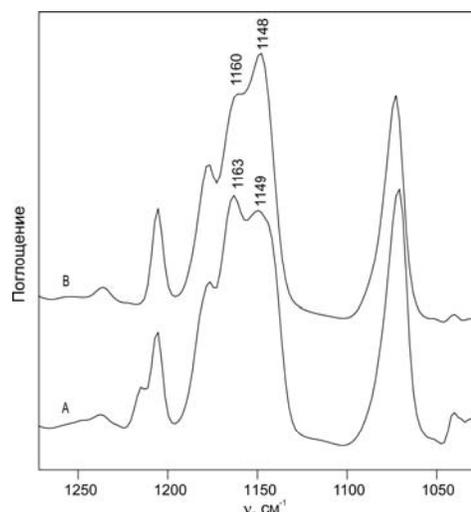


Рис. 4. ИК-спектры в области $\nu(\text{O}_2)$ сублимированных слоев, состоящих из $(\text{Py})\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ (А) и $(\text{Py-d}_5)\text{Co}(\text{ТФП})(\text{O}_2)$ (В), при 80К.

При использовании в качестве порфирина *мезо-тетра-р*-толильного производного $\{\text{Co}(\text{ТФП})\}$ и натурального пиридина полоса $\nu(\text{O}_2)$ опять-таки расщеплена (рис. 5, штриховая линия). В этом случае она состоит из двух симметричных

компонент с частотами при 1155 и 1140 см^{-1} , равноотстоящих от полосы колебания *транс*-пиридина при 1147 см^{-1} (рис. 5 сплошная линия) в сторону высоких и низких частот.

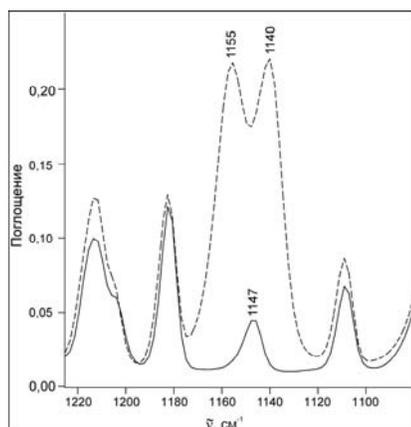


Рис. 5. ИК-спектры в области $\nu(\text{O}_2)$ сублимированных слоев, состоящих из (Pu)Co(TTP) (сплошная линия) и (Pu)Co(TTP)(O₂) (штриховая линия) при 80К.

Этот результат указывает на то, что в данной системе валентное колебание координированного кислорода резонансно взаимодействует исключительно с колебанием *транс*-пиридинового лиганда. Когда же использовались Pu-d₅ и Co(TTP), валентное колебание координированного кислорода выступало в ИК-спектре в виде одиночной полосы с максимумом при 1152 см^{-1} (рис. 6 С), хотя со стороны высоких частот она несколько уширена, по-видимому, вследствие слабого взаимодействия с полосой Co(TTP) при 1182 см^{-1} .

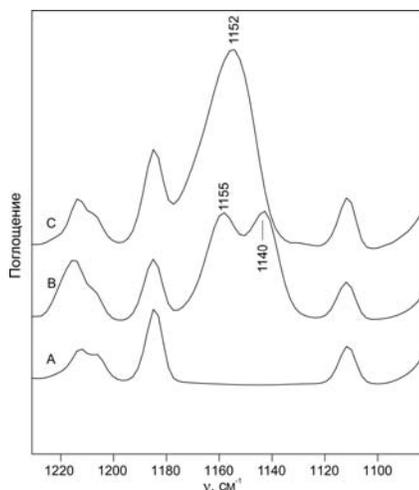


Рис. 6. ИК-спектры сублимированного слоя (Pu-d₅)Co(TTP) (А), (Pu)Co(TTP)(O₂) (В) и (Pu-d₅)Co(TTP)(O₂) (С) при 80 К.

Исходя из этих данных можно с уверенностью сказать, что как полосы порфирина, так и полосы *транс*-пиридина, близкие по энергиям к энергии колеба-

ния координированного кислорода, вступают с ним в резонансное взаимодействие и, тем самым, резко растут по интенсивности. Аналогичное явление наблюдалось ранее в спектрах РКР низкотемпературных толуольных растворов $\text{Co}(\text{TФП})$, содержащих пиридин и находящихся под давлением кислорода до 4 атм [10]. В работе использовался дейтерированный по пиррольным кольцам металлопорфирин $\text{Co}(\text{TФП-d}_8)$, у которого в области валентных колебаний координированного кислорода нет линий РКР. С использованием большого числа дейтерозамещенных пиридинов авторы убедительно продемонстрировали, что резонансные взаимодействия имеют место именно в тех случаях, когда колебания пиридина и координированного кислорода близки по энергиям [10].

Таким образом, информативная по отношению к силе связи Co-O частота колебания координированного кислорода, не искаженная колебательными взаимодействиями с близкими по энергии колебаниями порфирина и/или *транс*-пиридинового лиганда, располагается при 1152 см^{-1} в хорошем соответствии со значением 1089 см^{-1} , рассчитанным в приближении гармонического осциллятора и полученным в экспериментах с $^{18}\text{O}_2$. Она более чем на 10 см^{-1} выше, чем частота $\nu(\text{O}_2)$ в аналогичных комплексах с *транс*-аммиачным лигандом $(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{Por})(\text{O}_2)$ [11].

В кислородных комплексах Co -порфиринов молекула кислорода связывается с металлом значительно прочнее, если в *транс*-положении к кислороду располагается электронодонорный лиганд. При этом из-за подачи через d_{z^2} орбиталь металла дополнительной электронной плотности на разрыхляющую π^* -орбиталь молекулы кислорода связь Co-O усиливается, тогда как связь O-O ослабляется. В результате имеет место инверсная корреляция между значениями частот колебаний $\nu(\text{Co-O})$ и $\nu(\text{O-O})$ [1]: более низкие значения последней приводят к более высоким значениям первой и предполагают более сильное связывание O_2 с кобальтом. Примером может служить низкочастотный сдвиг $\nu(\text{O}_2)$ более чем на 100 см^{-1} при переходе от $\text{Co}(\text{TФП})(\text{O}_2)$ к $(\text{NH}_3)\text{Co}(\text{TФП})(\text{O}_2)$, при котором термическая устойчивость кислородного комплекса значительно возрастает [21, 11]. Из сказанного также следует, что чем сильнее электронодонорные свойства *транс*-лиганда, тем ниже частота $\nu(\text{O}_2)$. Действительно, была обнаружена обратная корреляция между rK_a *транс*-лиганда и значениями частот $\nu(\text{O}_2)$ в спектрах РКР комплексов $(\text{B})\text{Co}(\text{Por})(\text{O}_2)$, где В – азотистое основание [9]. Поскольку rK_a аммиака (10.5) значительно выше, чем у пиридина (5.25), следовало ожидать более низкие значения $\nu(\text{O}_2)$ для первого, что и наблюдается в эксперименте.

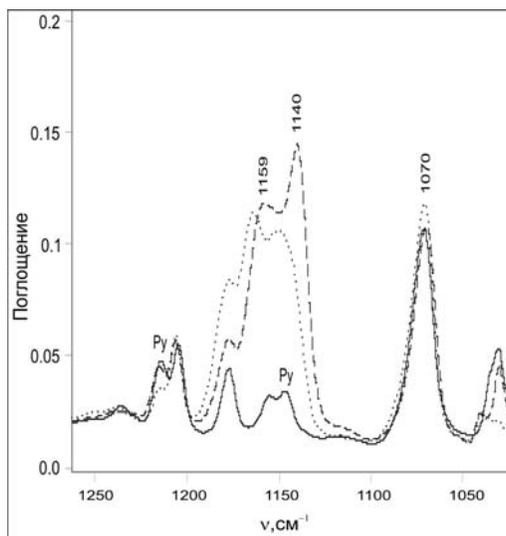


Рис. 7. ИК-спектры в области $\nu(\text{O}_2)$ тонкого слоя $(\text{Py})\text{Co}(\text{TФП})$ (сплошная линия), содержащего избыток пиридина ($P = 2 \text{ Torr}$ эквивалент) и его кислородного аддукта (штриховая линия); $(\text{Py})\text{Co}(\text{TФП})(\text{O}_2)$ с малым содержанием Py в слое ($0,5 \text{ Torr}$ эквивалент) (пунктирная линия) ($T = 80\text{K}$).

Слеует также отметить, что полоса $\nu(\text{O}_2)$ проявляет также зависимость от количества пиридина в слое. Из рис. 7 (штриховая линия) видно, что увеличение содержания пиридина ведет к появлению интенсивной полосы при 1140 cm^{-1} . Полоса эта расположена вблизи полосы пиридина при 1147 cm^{-1} , но, очевидно, не может быть обусловлена простым наложением последней (рис. 7, сплошная линия) с полосой кислорода, расположенной в той области спектра, поскольку значительно более интенсивные полосы пиридина не проявляются в спектре с соизмеримой интенсивностью. С ростом количества пиридина в слое его молекулы будут выступать не только в качестве аксиальных лигандов в *транс*-положении к кислороду, но и должны вступать в непосредственный контакт с координированным кислородом, и наблюдаемый эффект следует связать с резким усилением интенсивности отмеченной полосы пиридина в результате его ван-дер-ваальсового контакта с молекулой кислорода. Отмеченный эффект наблюдался ранее в спектрах РКР низкотемпературных растворов пиридин-кислородных комплексов Co -порфиринов, в которых наблюдался резкий рост линий не только избытка пиридина, но и линий растворителя, если последние располагались в непосредственной близости к частоте колебания координированного кислорода [9].

Данные настоящей работы показывают, что отмеченный феномен резонансного усиления интенсивностей полос, близких по энергии к энергии колебания координированного кислорода, имеет общий характер и присущ колебательным спектрам подобных систем, поскольку проявляется в равной мере как в спектрах резонансного комбинационного рассеяния, так и инфракрасного поглощения, имеющих различную физическую природу. Не исключено, что это связано с динамикой связывания кислорода в этих аддуктах [5, 24].

Автор выражает благодарность Государственному комитету науки Республики Армения за финансовую поддержку (проект #11-1d052).

ՏՐԱՆՍ-ՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԼԻԳԱՆԴ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԿՈՐԱԼՏ ՊՈՐՖԻՐԻՆՆԵՐԻ
ՕՔՍԻ- ԿՈՍՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ
ԹԹՎԱԾՆԻ ՎԱԼԵՆՏԱԿԱՆ ՏԱՏԱՆՄԱՆ ՄԱՐԶՈՒՄ

Շ. Ռ. ԷՔՍՈՒԶՅԱՆ

Կորալտ պորֆիրինների (Co(Por), Por-մեզո-տետրա-ֆենիլ- և մեզո-տետրա-տոլիլ- պորֆիրինատո երկանիոններ) միկրոծակոտկեն թաղանթները՝ ստացված հեղուկ ազոտով սառեցված KBr-ի բյուրեղի վրա սուբլիմացիայի եղանակով, հաջորդաբար փոխազդելով պիրիդինի և թթվածնի հետ հանգեցնում են 6-կոորդինացված թթվածնային կոմպլեքսների (Py)Co(Por)(O₂) առաջացման: Ցածր ջերմաստիճանների պայմաններում ուսումնասիրվել են նրանց ԻԿ սպեկտրները կոորդինացված թթվածնի վալենտական տատանման մարզում: Իզոտոպային (¹⁸O₂, Py-d₅) միացությունների և տարբեր պորֆիրինների կիրառմամբ ցույց է տրված, որ թթվածնի վալենտական տատանումը ռեզոնանսային փոխազդեցության մեջ է մտնում տրանս-պիրիդինային լիգանդի և պորֆիրինային օղակի այն տատանումների հետ, որոնք անմիջականորեն հարում են ν(O₂) մարզին: Պիրիդինի ալելցուկի պայմաններում ռեզոնանսային տատանողական փոխազդեցություն է դիտվում նաև թթվածնի հետ անմիջական կոնտակտի մեջ գտնվող պիրիդինի մոլեկուլների տատանման հետ: Այս ամենը, ի վերջո, հանգեցնում է այդ կլանման շերտերի ինտենսիվությունների կտրուկ աճին: Արդյունքում կոորդինացված թթվածնի տատանումը հանդես է գալիս ոչ թե եզակի կլանման շերտով, այլ բարդ կոնտուր ունի, որի տեսքը կախված է կոմպլեքսի կոմպոնենտների կոնկրետ բնույթից:

PECULARITIES OF FTIR SPECTRA OF Co-PORPHYRINS'
OXY-COPMLEXES WITH TRANS-PYRIDINE LIGAND IN THE RANGE
OF THE OXYGEN STRETCHING VIBRATION

Sh. R. EKSUZYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Molecule Structure Research Center
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
Fax (+37410) 282267 E-mail: shahanex@gmail.com

6-Coordinate dioxygen complexes (Py)Co(Por)(O₂) (Por – *meso*-tetra-phenyl (TPP) and *meso*-tetra-p-tolyl-porphyrinato (TTP) dianions) were constructed by sequential low temperature interaction of pyridine (Py) and dioxygen (O₂) with microporous layers of Co(Por). These layers were obtained by sublimation of corresponding metalloporphyrins on KBr substrate cooled by liquid nitrogen. The peculiarities of the FTIR spectra in the range of ν(O₂) stretching vibration were studied. FTIR measurements of adducts containing ¹⁶O₂ and ¹⁸O₂, different porphyrins and deuterated pyridine (Py-d₅), allowed to conclude that the stretching vibration of oxygen undergoes resonance vibrational interaction with porphyrin and pyridine modes lying in the same region of spectrum as 6-coordinate oxygen complex. This type of interaction also occurs between oxygen vibration and vibration of pyridine molecules situated in immediate proximity to the coordinated oxygen. Latter brings to abrupt increase of intensities of these bands. As a result the vibrations of 6-coordinate oxygen complexes appear not as a single band as expected, but as a complex contour dependant on the specific nature of the components in complex.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Nakamoto K.* // *Coord. Chem. Rev.*, 1990, v.100, p.363.
- [2] *Vaska L.* // *Acc. Chem. Res.*, 1976, v. 9, p. 175.
- [3] *Yonetani T., Yamamoto H., Iizuka T.* // *J. Biol. Chem.*, 1974, v. 248, p. 2168.
- [4] *Kitagawa T., Ondrias M.R., Rousseau D.L., Ikeda-Saito M., Yonetani T.* // *Nature*, 1982, v. 298, 869.
- [5] *Bowen J.H., Shokirev N.V., Raitsimring A.M., Buttlair D.H., Walker F.A.* // *J. Phys. Chem. B.*, 1997, v. 101, p. 8683.
- [6] *Walker F.A., Bowen J.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 7632.
- [7] *Mackin H.C., Tsubaki M., Yu N.-T.* // *Biophys. J.*, 1989, v. 41, p. 349.
- [8] *Tsubaki M., Yu N.-T.* *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1981, p. 3581.
- [9] *Kincaid J.R., Proniewicz L.M., Bajdor K., Bruha A., Nakamoto K.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, v. 107, p. 6775.
- [10] *Proniewicz L. M., Golus J., Majcherczyk H., Bajdor K., Kincaid J.R.* // *J. Chem. Phys.*, 1994, v. 98, p. 12856.
- [11] *Kurtikyan T.S., Eksuzyan Sh.R., Hayrapetyan V.A., Martirosyan G.G., Hovhannisyan G.S., Goodwin J.A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, v. 134, p. 13861.
- [12] *Su J., Groves J.T.* // *Inorg. Chem.*, 2010, v. 49, p. 6317.
- [13] *Schopfer M.P., Wang J., Karlin K.D.* // *Inorg. Chem.*, 2010, v. 49, p. 6267.
- [14] *Herold S., Exner M., Nauser T.* // *Biochemistry*, 2001, v. 40, p. 3385.
- [15] *Olson J.S., Folley E.W., Rogge C., Tsai A.-L., Dohle M.L., Lemon D.D.* // *Free Radical Biol. Med.*, 2004, v. 36, p. 685.
- [16] *Goldstein S., Merenyi G., Samuni A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, v. 126, p. 15694.
- [17] *Yukl E.T., de Vries S., Moenne-Loccoz P.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, v. 131, p. 7234.
- [18] *Kurtikyan T.S., Ford P.C.* // *Chem. Comm.*, 2010, 46, 8570.
- [19] *Walker F.A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 1150.
- [20] *Walker F.A.* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, v. 95, p. 1154.
- [21] *Куртикян Т.С., Мартиросян Г.Г., Гаспарян А.В., Жамкочян Г.А.* // *Ж. прикладной спектроскопии*, 1993, т. 59, с. 452.
- [22] *Paulat F., Praneeth V.K.K., Näther C., Lehnert N.* // *Inorg. Chem.*, 2006, v. 45, p. 2835.
- [23] *Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П.* *Колебательные спектры многоатомных молекул.* М., Наука, 1970, 559 с.
- [24] *Degtyarenko I., Risto N.M., Rovira C.* // *Bioph. Jour.*, 2006, v. 91, p. 2024.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

UDC 536.46

**COMBUSTION SYNTHESIS OF SILICON CARBIDE.
ROLE OF THERMAL AND KINETIC ACTIVATION**

A. A. HAMBARTSUMYAN

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

Due to unique properties such as high melting point, excellent oxidation resistance, moderate density, etc. silicon carbide (SiC) is very attractive for structural applications especially if high-temperature resistance is required. In this work possibility of synthesis the SiC is explored using thermal and kinetic activation approaches. These two methods are combined to ensure steady-state combustion process and simultaneously to control phase and microstructure formation. The green mixture generally can be represented as $\text{Si}+\text{C}+k(\text{SiO}_2+\text{Mg}+\text{C})+m\text{PTFE}$ where k represents thermal promoter part while m is responsible for kinetic activation. So changing these variables allows to estimate influence of singular promoters or their combined affect on the combustion, phase and microstructure formation laws. It is established the optimum combustion ranges where it is possible to synthesize products with certain composition and microstructure. The final products are treated by acid solution to leach out a by-product (magnesia). The end products are examined using XRD, SEM techniques.

Fig. 7, ref. 17.

Silicon carbide is a remarkable representative of advanced structural ceramics and has a wide application in modern industry due to its extraordinary physico-mechanical properties i.e. low coefficient of thermal expansion, high chemical stability and wear resistance, high thermal shock resistance, thermal conductivity, low electrical resistance, etc. [1-4]. Moreover due to its excellent compatibility with other ceramic materials, silicon carbide considers as reinforcement for several composite and metallic matrix (e.g. MoSi_2 -SiC, WSi_2 -SiC, B_4C -SiC, etc.). Nowadays, silicon carbide is being synthesized via different methods such as CVD, plasma, laser techniques, etc. The main drawback of these methods is their high price and low productivity. Currently main production technique of the silicon carbide is carbo-thermal reduction method [5].

However this method is time and energy consuming and the obtained products commonly are contaminated.

The main goal of this work is twofold: i) to synthesize silicon carbide utilizing high effective self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method (also so-called combustion synthesis) and ii) to control phase and microstructure formation of final products. The basic principle of the SHS is direct interaction of compounds under the combustion mode [6-9]. It is well known, that combustion synthesis of silicon carbide by direct interaction of elements (Si+C) is impossible because of insufficient energy reserve ($\Delta H_{298}^{\circ} = -17.18$ kkal/mol, $T_{ad} \approx 1870$ K). In the literature it is widely manipulated synthesis of silicon carbide under combustion mode simultaneously controlling microstructure of end-product. In this end activation approaches are used to fulfill successful synthesis. These activation approaches are applied to eliminate diffusion issues in the system under study. Below it is listed most common activation approaches:

Thermal activation [10-12] – this one has two sub-approaches 1) *Preheating approach*, when initial mixture is previously heated up to certain temperature ($\sim 700^{\circ}\text{C}$), then the combustion reaction is ignited. 2) *Using a supporting reaction* – in this case main reaction occurs due to heat released from another high exothermic reaction,

Electric field assisted combustion synthesis [13,14];

- **Chemical activation method** – in this case certain compounds, such as halogen containing organic substances (e.g. polytetrafluoroethylene: PTFE) or oxygen containing inorganic compounds (e.g. KClO_3) are used as active additives. Usually even insignificant amount of these compounds promote the combustion process allowing to perform combustion reaction even in the systems having low energetic recourses. Mainly these compound(s) are reacting with one (or more) of the main reactants releasing significant amount of heat or/and gaseous compounds. These gases promote mass-transfer processes [15] and make possible to fulfill the combustion process. For instance, in the [16] as promoter the polytetrafluoroethylene (PTFE) was explored. It was manifested that PTFE has both thermal and kinetic activation role and in order to perform steady-state combustion, the nominal amount of the PTFE should be no less than ~ 15 wt%. In this case another drawback to be emphasized is high pressure requirement (no less than 30atm) [16].

In this work it is pursuing the goal to reduce the required amount of PTFE and ambient gas pressure. In this end it is suggested to explore combined effect of two activation methods on the combustion and phase formation laws. Moreover it is explored possibility to control microstructure of synthesized products.

The main composition of green mixture is Si-C- k (SiO₂-2Mg-C)- m PTFE where k part is responsible for thermal activation while m part is kinetic one. It is assumed that in the Si-C-PTFE system amount of promoter can be reduced if some additional high exothermic reaction would be take place. As additional source of heat the SiO₂-2Mg-C system is chosen because it is highly exothermic ($T_{ad}=2060^{\circ}\text{C}$) reaction and in this case silicon carbide and magnesia are formed. The magnesia can be easily removed by acid treatment while silicon carbide is the target product. Moreover some part of silicon can be replaced by silicon oxide which can significantly decrease price of end-product.

In this work influence of these factors on the combustion, phase and microstructure formation laws are explored.

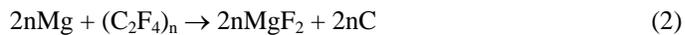
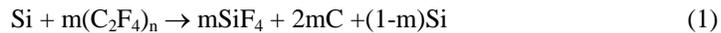
Experimental

The experiments were performed in a constant pressure reactor (with working volume 3 l) in the argon (99.5% purity) atmosphere at gas pressure from 1 to 50 atm. A silicon powder of the KR-1 trademark (98% purity, Fe <0.7%, Al<0.7, Ca<0.6; 90% μ <14 μ m, specific surface area 3.9 m^2/g), carbon black of the P-803 trademark (specific surface area 36 m^2/g), grinded silica (99% purity, μ <15 μ m.), MPF-3 trademark powdered magnesium (99.7 % purity) and as an active additive powdered PTFE (FT-4 trademark, with particle size less than 15 μ m) were used. Cylindrical pellets were prepared (30 mm in diameter, 40-50 mm height, with 0.9-1 g/cm^3 density) from the mixture of initial reagents (k and m factors are changed in the range 0-60 and 0-15%, respectively). Then they were placed into the reactor which is evacuated, purged and pressurized with argon prior to the ignition. The combustion is initiated from the top of the pellet by an electrically incandesced tungsten spiral. The combustion temperature (T_c) is registered by tungsten-rhenium (W-5%Re/W-20%Re) thermocouples 200 μ m in diameter. The average velocity of combustion wave propagation (U_c) was determined from the signals of thermocouples embedded in different heights of the sample. The product subjected to grinding and was washed from MgO, with a 5-10% solution of hydrochloric acid under mixing condition at room temperature. And then washing was continued with distilled water until all chlorine ions had disappeared. The phase composition of products was determined by X-ray analyses (diffractometer DRON-3.0), and chemical examinations are performed to determine the amount of remained silicon. A scanning electron microscope (BS-300) is used to examine the microstructure of initial reagents and products obtained.

Results and discussion

Thermodynamic analysis. For estimating the value of adiabatic combustion temperature (T_{ad}) and equilibrium composition of the final products, preliminary thermodynamic analyses of the Si-C- k (SiO₂-2Mg-C)- m PTFE system where k and m are molar coefficients, are performed using the ISMAN-THERMO software developed for multicomponent heterophase systems [17]. Generated results are plotted in the figure 1 where adiabatic temperatures vs. m and k factors are illustrated.

The calculations showed that in the Si-C-PFTE-SiO₂-2Mg system varying amount of promoters the combustion undergoes in difference pathways. Thus, depending on k and m values, Si reacts with PTFE according to reaction (1), simultaneously the reactions (2) and (3) may take place as well. It is worth noting that increasing amount of k leads to increasing the contribution of reaction (3).



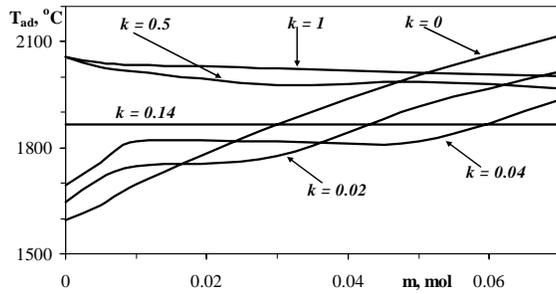


Fig. 1. Adiabatic combustion temperatures for the Si-C- $k(\text{SiO}_2\text{-}2\text{Mg-C})$ - m PFTE system vs. m and k values.

All of these reactions are highly exothermic and released heat supports to the Si-C reaction. The T_{ad} reaches up to 1800°C and mainly silicon carbide is formed. However certain amount of MgO and MgF₂ phases are formed as well. It must be underlined that in this case formed magnesia and silica also may react each with other yielding silicate. This reaction is strongly undesired and it should be eliminated. It means that there is certain restriction for usage of the (SiO₂-2Mg-C) mixture as promoter.

Combustion and phase formation laws of the Si-C- $k(\text{SiO}_2\text{-}2\text{Mg-C})$ system. In order to obtain better understanding of combustion characteristics in the system under study firstly it is explored combustion laws for thermally activated mixture presented as Si-C- $k(\text{SiO}_2\text{-}2\text{Mg-C})$ system. It is shown (fig. 2) that the combustion limit is appeared when amount of activator is less than $k < 0.5$ (60 %). Increasing the k value on the curves of the combustion parameters the maxima is appeared. The maximum values were registered when $k=1.2$. Further increasing k results in decreasing the combustion parameters. One can assume that firstly k acts as thermal activator while at high amount of k formed magnesia reacts with silica yielding silicate. Based on data obtained further investigations are performed in the systems where amount of k does not exceed 1.

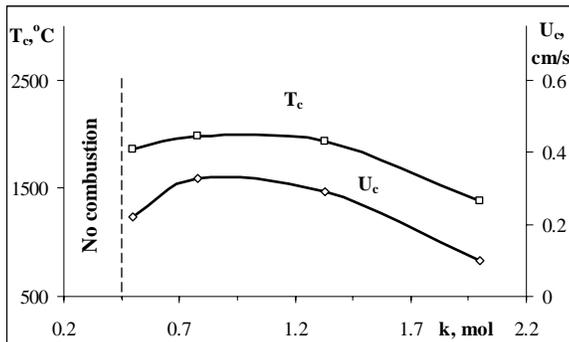


Fig. 2. Combustion parameters vs. k factor for the Si-C- $k(\text{SiO}_2\text{-}2\text{Mg-C})$ system; $P_{Ar}=5 \text{ atm}$.

According to the XRD analysis (fig. 3) pure silicon carbide is obtained when $k=0.5$ and 1 (after acid treatment).

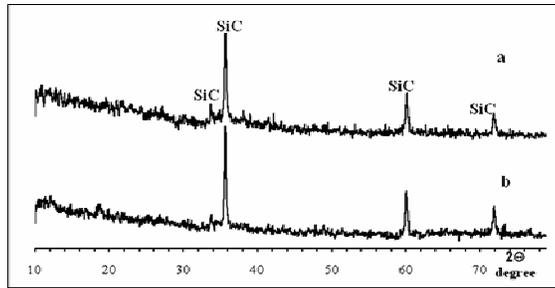


Fig. 3. XRD patterns of combustion products for a) (Si+C)-1.0(SiO₂+2Mg+C) and b) (Si+C)-0.5(SiO₂+2Mg+C) systems; P_{Ar}=5 atm.

The SEM analysis shows that the products are mainly agglomerated and the size of agglomerates is varying within 20-40 μm range (fig. 4).

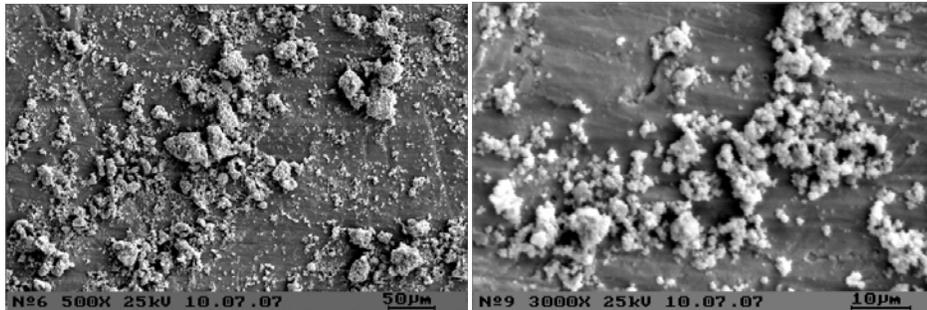


Fig. 4. The SEM images of combustion products for the (Si+C)+0.5(SiO₂+2Mg+C) system; P_{Ar}=5 atm.

To control microstructure and depress formation of silicate it is investigated combined influence of thermal and kinetic promoters on the combustion, phase and microstructure formation laws. In this end it is explored the (Si+C)-*k*(SiO₂+2Mg+C)-*m*PTFE system varying amount of *k* and *m* values. As can be seen from fig. 5, increasing the *k* and *m* values lead to increasing the combustion temperature.

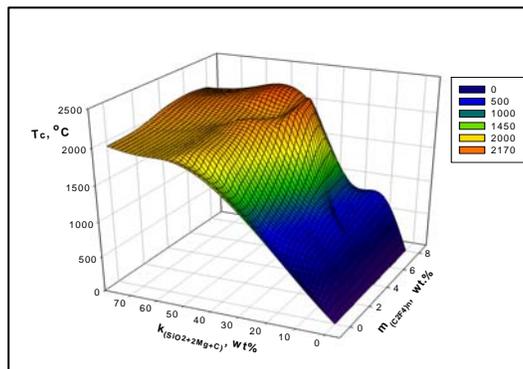


Fig. 5. Combustion temperature vs. *k* and *m* factors for the (Si+C)-*k*(SiO₂+2Mg+C) – *m*PTFE system. P = 5 atm.

Based on results of thermodynamic analyses, it is plotted the temperature surface vs. *k* and *m* values and three regions are established:

First, when T_{ad}<500°C, there is no combustion

Low temperature combustion regime: in this case characteristic temperature varies within 500-1100°C range. In this range only Si+PTEF reaction took place according to the reaction (1).

High-temperature regimes: during this mode temperature mostly riches up to 1800-2000°C, in this case Si+C and Mg+SiO₂ primary reactions take place (fig.5).

It is worthy noting that sharp increases the velocity of the combustion front confirms evidence of gas-phase reactions (fig.6). One can expect that obtained products would have fine microstructure.

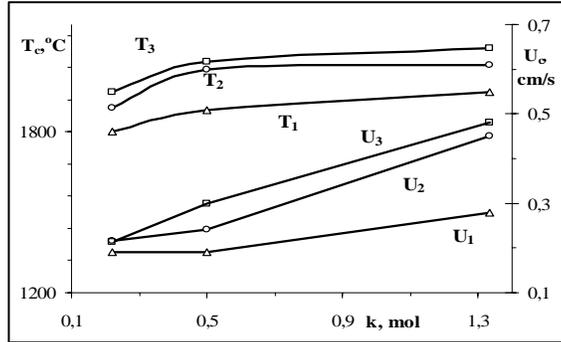


Fig. 6. Combustion parameters vs. k & m for Si+C k (SiO₂+2Mg+C)- m PTFE system. $m=2$ wt % (T₁,U₁), 4 wt.% (T₂,U₂), and 6 wt. % (T₃,U₃); P = 5 atm.

In general, tuning the promoters' amount and ratio it is possible to control the combustion process and govern microstructure. Thus, the microstructure analysis establishes that obtained products have relatively small grain size when combined activators were used. The large particles basically are agglomerates with 20 μm sizes mainly consisting of small grains having ~1-5 μm particle size (fig. 7).

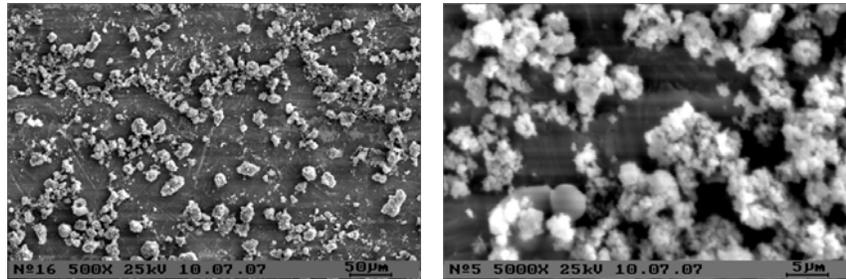


Fig. 7. Microstructure of combustion product for Si+C+0.11(SiO₂+2Mg+C)+0.034PTFE system.

As a result it is established optimal amount of active additives. Thus in order to perform steady-state combustion, the k and m values in the Si-C- k (SiO₂-2Mg-C)- m PTFE system should be: when $k=0.22$ mol (40 wt.%) then the m must be no less than 0.028 mol (4 wt.%). If amount of k decreases up to $m =0.016$ mol, then k should be no less than 0.33 mol (50 wt.%).

Conclusion

It is established that combining thermal and kinetic activation methods allows to synthesize silicon carbide with fine grain sizes (average $\sim 1-5 \mu m$). It is proven that in the $Si+C-k(SiO_2+2Mg+C)-mPTEF$ systems the $(2Mg-SiO_2-C)$ mixture acts as thermal activator while PTFE acts as kinetic promoter. Using $(2Mg-SiO_2-C)$ mixture make possible to cut off the amount of PTFE up to 3-4 time while using PTFE prevents formation the silicates.

ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲԻԴԻ ՄԻՆԹԵԶՆ ԱՅՐՄԱՆ ՌԵՃԻՄՈՒՄ: ՋԵՐՄԱՅԻՆ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԱԶՆԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ՀԱՄԲԱՐՇՅԱՆ

ՀՀ ԳԱԱ Ա.Բ. Նալբանդյանի անվ. Քիմիական ֆիզիկայի ինստիտուտ
Պ. Սևակի փող., 5/2, 0014 Երևան, Հայաստան
E-mail: hamarmin@list.ru

Սույն աշխատանքում ուսումնասիրվել է SiC -ի ստացման հնարավորությունն այրման ռեժիմում՝ ջերմային և կինետիկական ակտիվացման եղանակների համատեղ ազդեցության պայմաններում: Համադրելով ակտիվացման երկու եղանակները, խնդիր է դրվել կարգավորել այրման պրոցեսը և ղեկավարել ստացվող վերջանյութերի միկրոկառուցվածքն ու ֆազային բաղադրությունը: Որպես հենքային ընտրվել և ուսումնասիրվել է $Si+C+k(SiO_2+Mg+C)+mPTEF$ ելային բովախառնուրդը, որտեղ k և m մեծությունները փոփոխելով հնարավոր է գնահատել նշված երկու ակտիվացման եղանակների՝ ինչպես առանձին, այնպես էլ համատեղ ազդեցությունն այրման և միկրոկառուցվածքի ձևավորման օրինաչափությունների վրա: Ստացված արդյունքների հիման վրա ընտրվել են SiC -ի ստացման օպտիմալ պայմաններն այրման ռեժիմում:

СИНТЕЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ. ВЛИЯНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

А. А. АМБАРЦУМЯН

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

Благодаря уникальным свойствам карбид кремния широко применяется во многих областях современной техники. В работе исследована возможность синтеза в режиме горения SiC в условиях одновременной термической и кинетической активации. Цель подобного сочетания двух методов активации – возможность управления параметрами горения, а также регулирование микроструктуры и фазового состава получаемых продуктов. В качестве базовой выбрана смесь $Si+C+k(SiO_2+2Mg+C)+m(C_2F_4)_n$. Влияние каждого отдельного типа актива-

ции, а также их совокупное влияние на параметры горения, микроструктуру и фазовый состав полученных продуктов исследовались изменением параметров k и m . Определены оптимальные условия синтеза порошка SiC. С целью удаления окиси магния полученные продукты подвергались кислотной обработке.

REFERENCES

- [1] *Jihong S., Jingkun G., Dongliang J.* // Ceramic International, 1993, v. 19, p. 347.
- [2] *Pelissier K., Chartier T., Laurent J.M.* // Ceramic International, 1998, v. 24, p. 371.
- [3] *Chen C.C., Li C.L., Liao K.Y.* // Materials Chemistry and Physics, 2002, v. 73, p. 198.
- [4] *Lee Y., Kim Y.W., Mitomo M., Kim D.Y.* // J. Am. Ceram. Soc., 2003, v. 86, №10, p. 18035.
- [5] *Acheson G.* U.S. Patent 492 767, 1893.
- [6] *Merzhanov A.G., Mukasyan A.S.* Tverdoplamennoe gorenje (Solid-Flame Combustion), Moscow, Torus Press, 2007, 336 p.
- [7] *Yi H.C., Moore J.J.* // Journal of Materials Science, 1990, v. 25, p. 1159.
- [8] *Merzhanov A.G.* // Russ. Chem. Rev., 2003, v. 72 (4), p. 323.
- [9] *Varma A., Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* // Advanced in Chemical Engineering, 1998, v. 24, p. 79.
- [10] *Мержанов А.Г.* // Вестн. АН СССР, 1979, №8, с.10.
- [11] *Rigtrup K.M., Cutler R.A.* // Intern. J. of SHS, 1992, v. 1, №1, p. 96.
- [12] *Borovinskaya I.P.* // Pure and Appl. Chem. 1992, v. 64, №7, p. 919.
- [13] *Feng A., Munir Z.A.* // Metallurgical and materials transactions B, 1995, v. 26B, p. 587.
- [14] *Feng A., Munir Z.A.* // J. Appl. Phys., 1994, v. 7, №3, p. 1927.
- [15] *Nersisyan H.H., Kharatyan S.L.* // Intern. J. of SHS, 1995, v. 4 (2), p.159.
- [16] *Нерсиян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва, 1991, т.27, с. 77.
- [17] *Shiryayev A.A.* // Intern. J. of SHS, 1995, v. 4(4), p. 351.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.127+543.98

ПРИЧИНА НЕВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ПЕРВИЧНЫХ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ОКИСЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ В РЕАКТОРАХ С СОЛЕВЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

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 28 XI 2012

Изучена реакция окисления пропана в области холодных пламён (ХП) при 580-630 К в реакторах, обработанных хлористым калием и плавиковой кислотой, как в присутствии таблетки из KCl, так и без нее. Приведены экспериментальные результаты по взаимовлиянию реакции окисления и поверхности KCl. Установлено, что не только KCl воздействует на реакцию окисления, но и реакция действует на KCl. Показано, что при этом изменяется микроструктура поверхностного слоя таблетки KCl на глубину 250 мкм. Поверхность при этом покрывается частицами размером 0,5-5 мкм. Обнаружены микродефекты в решетке KCl, а также частицы O_2^- в поверхностном слое образца. Рассмотрен ряд реакций, ответственных за физико-химические изменения поверхностного слоя таблетки KCl.

Рис. 4, библиографических ссылок 18.

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 газофазных цепных процессов [3, 4]. В работе [5], в частности, установлено, что в области холодного пламени (ХП) реакции окисления пропана покрытие поверхности реактора солью KCl ингибирует, а борной кислотой, наоборот, промотирует реакцию окисления. Согласно данным работы [6], поверхность реактора играет существенную роль также при высоко

температурном горении водорода и углеводородов. В работе [7] отмечалось, что при взаимодействии химически активных частиц H, O, OH и др. с поверхностью твердого тела происходит аккумуляция энергии на активных центрах последнего. При этом происходит образование электронно-возбужденных состояний в твердом теле, что сопровождается рядом поверхностных хемосферических эффектов: эмиссия частиц твердого тела, образование дефектов в кристаллической решетке и др. [7,8]. Недавно в [9] было установлено, что адсорбированные на поверхности атомы H могут осуществлять гетерогенное развитие реакционных цепей. Впервые в [10] установлено, что свободную энергию химически активных частиц можно успешно использовать для превращения неорганических руд в сравнительно мягких условиях. Экспериментально измеренная концентрация ведущих цепей пероксидных радикалов в области максимальной скорости окисления пропана при $T=625\text{ K}$ составляет $2,7 \cdot 10^{13}\text{ част. см}^{-3}$, а в зоне ХП – $2,3 \cdot 10^{14}\text{ част. см}^{-3}$ [11]. Эти количества оказались очень чувствительными к природе и состоянию поверхности реакционного сосуда. Воспроизводимость экспериментальных результатов, особенно в реакторах с солевыми покрытиями, достигалась лишь после многократной их тренировки реакцией. Причина невоспроизводимости первичных экспериментальных результатов, приписанная изменению состояния стенок реактора, до настоящего времени не установлена.

Исходя из вышеизложенного в данной работе поставлена задача изучить конкретные аспекты влияния ничтожной величины поверхности таблетки KCl на реакцию окисления пропана в области ХП с одной стороны, с другой – проследить за изменением микроструктуры поверхности таблетки KCl, подвергнутой воздействию химической реакции.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке, в промытом 10% плавиковой кислотой и горизонтально установленном в электропечи кварцевом реакторе ($l = 14\text{ см}$, $d = 6\text{ см}$) со значением величины удельной поверхности (S/V), равной, $0,81\text{ см}^{-1}$. Такой выбор параметров и природы обработки стенок реактора продиктован первоначальной воспроизводимостью наших экспериментальных данных [11], где, в частности, показано, что в этих условиях в так называемом «чистом» реакторе реакция протекает наиболее интенсивно. В опытах были использованы еще два типа таких реакторов, где: 1) в середине, перпендикулярно его оси, была установлена таблетка из соли KCl; 2) поверхность «чистого» реактора была обработана насыщенным водным раствором соли KCl.

Температура печи регулировалась с помощью терморегулятора и поддерживалась постоянной с точностью до 0.5° . Таблетка KCl с размерами $10:20:1,5$ мм приготавливалась прессованием под давлением 150 кг/см², из мелкодисперсного порошка соли. Опыты проводились со смесью $C_6H_{12}:O_2=1$ при общем давлении 34.6 кПа и температуре 625 К. Смесью пропана с кислородом заранее набиралась в стеклянные колбы и во время опытов под нужным давлением подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Температура ХП измерялась хромель-алюмелевой термопарой диаметром 0.2 мм. Пассивированная ортокремневой кислотой [12, 13] головка термопары была плотно приложена к внутренней стенке середины реактора. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Микроструктура поверхности таблетки KCl , а также глубина проникновения реакции в поверхностный слой и другие характеристики изучены с помощью физических методов: электронной микроскопии ЭМ-«BS-300» и электронного парамагнитного резонанса ЭПР-«SE/X-2543».

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 (кр. 1) приведены экспериментально полученные данные по зависимости изменения давления во времени в так называемом «чистом» реакторе. Видно, что процесс окисления пропана сопровождается пятью холодно-пламенными вспышками, а период индукции составляет 36 с. Другая картина наблюдается, когда в тех же условиях проведения эксперимента в середине реактора в области максимального разогрева была установлена таблетка KCl . Данные представлены на рис. 1 (кр. 2). Видно, что число ХП вспышек уменьшается от пяти до трех, а период индукции, наоборот, увеличивается от 36 до 65 с. После многократного повторения экспериментов (11-12 вспышек) кр. 2 постепенно приближается к кр. 1. Кривая 3 на рис. 1 описывает ход процесса после достижения воспроизводимых экспериментальных результатов в реакторе с таблеткой, а именно, число ХП вспышек равно четырем, а величина периода индукции составляет 45 с.

Далее после получения воспроизводимых результатов таблетка KCl выносилась из реактора, и изучалась микроструктура ее поверхности. На рис. 2 приведены данные, полученные при изучении микроструктуры поверхностного слоя таблетки KCl . Рис. 2(а) соответствует микроструктуре поверхности исходного образца, а рис. 2(б) – микроструктуре поверхности образца, подвергнутого воздействию химической реакции. Видно, что не только таблетка KCl влияет на кинетику протекания реакции, но и реакция разрушает поверхность, покрывая последнюю мелкими островками, размерами $0,5-5$ мкм.

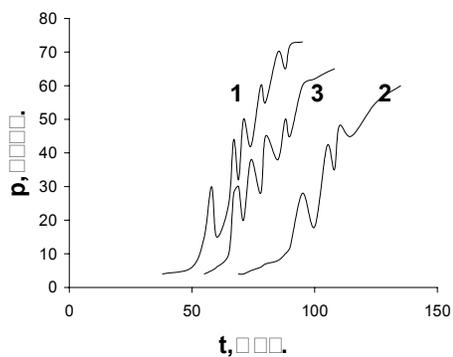


Рис. 1. Зависимости изменения давления во времени: 1) в «чистом» реакторе; 2) в присутствии таблетки KCl; 3) в присутствии «тренированной» таблетки KCl.

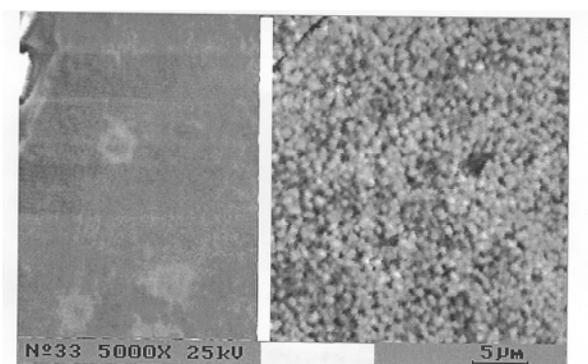


Рис. 2. Микроструктура поверхности слоя таблетки KCl: (а) – до реакции; (б) – после реакции.

На рис. 3 приведена микроструктура поперечного сечения образца. Видно, что ее структура сильно разрушена. Глубина этого разрушения достигает 0,25 мм.

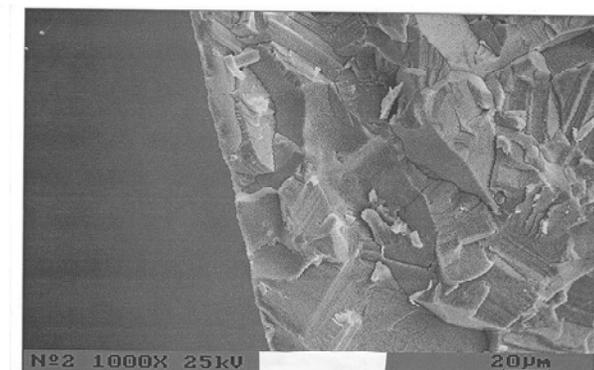


Рис. 3. Микроструктура поперечного сечения образца.

Интересны также данные по ЭПР исследованию образцов. Следует отметить, что ЭПР – очень мощный метод исследования точечных дефектов и дефицитных состояний в твёрдофазных соединениях [14]. Дело в том, что в соединениях типа KCl спины электронов, осуществляющих ионную связь, спарены, а

потому свободные от дефектов идеальные кристаллы KCl диамагнитны. Следует указать, что воздействие реакции окисления пропана на структуру образцов соли KCl должно привести к появлению точечных дефектов и парамагнитных центров.

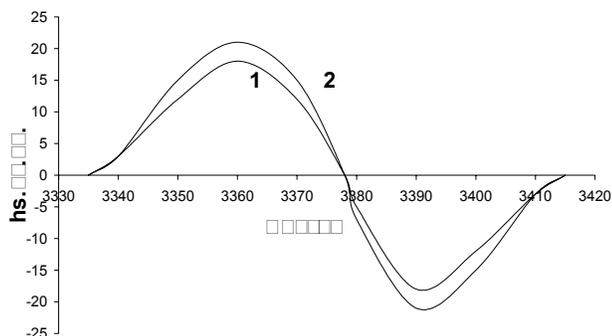


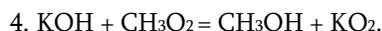
Рис. 4. Спектр ЭПР образцов таблетки и покрытия KCl, подвергнутых воздействию химической реакции: 1) – образец таблетки KCl; 2) – образец покрытия реактора солью KCl.

На рис. 4 приведены данные по ЭПР исследованию образцов KCl. Исходный образец не обладает точечными дефектами и неспаренными электронами, а после взаимодействия KCl с реакцией окисления пропана образец проявляет активность в области магнитного поля 3345-3405 *Эрстед* (кр. 1, рис. 4). Ширина линий 40 *Эрстед*, *g*-фактор равняется 1,9886 *G*. Это можно приписать как точечным дефектам, образующимся в кристаллической решетке KCl, так и присутствию O_2^- . Это означает, что в поверхностном слое таблетки KCl образуется устойчивый радикал KO_2 .

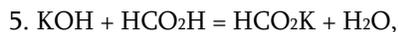
Аналогичные результаты (кр. 2) получаются и в случае образца покрытия внутренней поверхности реактора солью KCl по достижению воспроизводимости результатов после предварительной “тренировки” реактора реакцией окисления пропана. Образец покрытия, подобно таблетке, также содержит радикал KO_2 , (кр. 2). Известно [15], что при синтезе KO_2 скорость образования последнего достигает максимального значения в температурной области 610-625K, т.е. его образование в условиях наших экспериментов вполне реально. В [16] показано, что при взаимодействии паров H_2O_2 с поверхностью KCl сначала вытесняется ClO_2 , а в реакции, где KCl подвергается влиянию реакцией газофазного окисления пропана, в итоге частично образуется KOH [5], формиат [17] и ацетат калия [18].

Результаты настоящих исследований, (изменение микроструктуры поверхности KCl после реакции, появление точечных дефектов и образование парамагнитных частиц KO_2), наряду с данными работ [5,17,18], позволяют предложить ряд реакций, ответственных за наблюдаемые изменения:

1. $KCl + H_2O_2 = 2 (HO-K-Cl)$,
2. $(HO-K-Cl) + O_2 = KOH + ClO_2$,
3. $KOH + HO_2 = H_2O + KO_2$,



Что касается формиата и ацетата, то они могут образоваться по реакциям 5 и 6:



Таким образом, в реакции медленного окисления пропана в реакторах с соевым покрытием химически активные молекулы и радикалы H, HO₂, CH₃O₂, взаимодействуя с покрытием, приводят к его структурному и химическому изменению. Это, в свою очередь, влияет на кинетику газофазного окисления углеводорода. В этом и заключается причина первоначальной невоспроизводимости результатов, а сама воспроизводимость наступает по достижении сложного, но стабильного состояния поверхности.

**ԱՂԱՅԻՆ ԾԱԾԿՈՒՑԹՈՎ ՌԵԱԿՏՈՂՆԵՐՈՒՄ ԱՕԽԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ
ԳԱԶԱՖԱԶ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՆԱԽՆԱԿԱՆ ՓՈՐՁԵՐԻ
ՈՉ ՎԵՐԱՐՏԱԴՐԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՊԱՏՃԱՌԸ**

Պ. Ս. ԴՈՒԿԱՍՅԱՆ

Սառը բոցերի տիրույթում պրոպանի օքսիդացման ռեակցիայի օրինակով ցույց է տրվել, որ KCl-ը հարի և ծածկույթի ձևով նախնական փորձերում ազդում է ռեակցիայի ինդուկցիոն տիրույթի, առավելագույն արագության և սառը բոցերի թվի վրա: Այդ ընթացքում KCl-ը ենթակվում է որակական փոփոխության: Վերարտադրելի տվյալներ ստանալուց հետո մակերևույթը ձեռք է բերում բարդ և կայուն բաղադրություն: Առաջին անգամ մակերևույթային շերտում հայտնաբերվել են O₂⁻ պարամագնիսական մասնիկներ:

**CAUSE OF IRREPRODUCIBILITY OF PRIMARY EXPERIMENTAL
RESULTS OF HYDROCARBONS OXIDATION IN THE REACTOR
WITH SALT COVERING**

P. S. GUKASYAN

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

The reaction of oxidation of propane in the cool flames (CF) at 580-630 K in the reactors treated with potassium chloride and hydrofluoric acid has been studied. It is found, that not only KCl affects the reaction, but the reaction also affects KCl. It is shown that in this case microstructure of the surface layer of KCl tablets changes to a depth of 250 *microns*, the surface being covered with particles, size 0.5-5 *microns*. Microdefects in KCl lattice and O₂⁻ particles on the surface layer of the sample were detected. A series of reactions responsible for the physical and chemical changes in the surface layer of KCl tablets was considered.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Owen K., Golley T.* Automotive Fuels Reference Book. Warendale. PA, 1995, 530 p.
- [2] *Northrup Grumman.* Diesel Fuel Oils. X Report NGMS-232 PPS. January, 2004, 253 p.
- [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] *Рубцов Н.М., Сепляский Б.С., Трошин К.Я.* // Физ. химия и мезохимия, 2011, т. 13, №2, с. 186.
- [7] *Соколов В.А., Горбан А.Н.* Люминесценция и адсорбция. М., Наука, 1969, 188 с.
- [8] *Гранкин В.П., Стыров В. В., Тюрин Ю.И.* // Кинетика и катализ, 1982, т. 23, №6, с. 1840.
- [9] *Азатян В.В., Рубцов Н.М., Цветков Г.И.* // ЖФХ, 2005. т. 79, №3, с. 397.
- [10] *Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т. 49, №4, с. 5.
- [11] *Гукасян П.С.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 309.
- [12] *Азатян В.В., Шавард А.А., Гусак Б.Л.* // ДАН СССР, 1975, т.222, №2, с. 495.
- [13] *Дорунц А.Г., Арустамян А.М., Налбандян А.Б.* // Арм. хим.ж., 1987, т.40, №1, с. 58.
- [14] *Блюменфелд Л.А., Молин Ю.Н.* Свободно-радикальные состояния в химии. Новосибирск, Наука, 1972, 250 с.
- [15] *Вольнов И.И.* Перекиси, надперекиси и озониды. М., Наука, 1964, 122 с.
- [16] *Григорян Г.Л., Абрамян А.Х., Налбандян А.Б.* // Кинетика и катализ, 1988, т. 29, №3, с. 560.
- [17] *Pogosyan M.J., Aliev R.K., Nalbandyan A.B.* // React. Kinet. Catal. Letter, 1985, v. 27, №2, p. 437.
- [18] *Арцруни Г.К., Бейбутян М.А., Гукасян П.С., Налбандян А.Б.* // Арм. хим.ж., 1984, т. 37, №5, с. 277.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.49:546.56

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСА
ИОНА КОБАЛЬТА (II) С ЛЕЙЦИНОМ НА РАСПАД
ГИДРОПЕРОКСИДА КУМОЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С. К. ГРИГОРЯН, М. Г. АРУТЮНЯН и Г. С. ГРИГОРЯН

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

Поступило 23 XII 2011

Кинетически установлено образование комплекса состава 1:1 между кобальт-ионом (Co^{2+}) и лейцином (Лей), проявляющего себя как модельный катализатор распада гидропероксида кумола (ROOH) в изучаемой системе $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} + \text{Лей} + \text{ROOH}$. Выведено кинетическое уравнение скорости каталитического распада ROOH под действием комплексного катализатора $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}]$:

$$W_0 = -d[\text{ROOH}]_0/dt = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Лей}]_0 [\text{ROOH}]_0 = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_0.$$

Температурная зависимость эффективной константы ($K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Лей}]_0$) скорости распада ROOH в интервале 50–70°C выражается аррениусовским уравнением (Ев *кДж/моль*):

$$K_{\text{эфф}} = (8.38 \pm 0.05) 10^9 \exp[-75 \pm 0.3/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылок 10.

С целью получения сравнительных экспериментальных и обобщающих закономерностей влияния различных аминокислот природного происхождения и ионов металлов (II) первого переходного ряда (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и др.) на кинетику каталитического распада гидропероксидов кумола (ГПК) и трет-бутила (ГПТБ) в водной среде нами проводились и проводятся исследования межмолекулярных взаимодействий компонентов, комплексообразования между ними и кинетических закономерностей реакций [1–4,6,7]. Спектроскопическими и кинетическими методами нами ранее было установлено образование в сложной системе бинарных комплексов состава 1:1 и 1:2 [1,2,6]. Показано [2,4,7], что из них в системе превалирует комплекс состава 1:1, являющийся гомогенным модельным катализатором каталазного типа реакции распада гидропероксидов (ROOH) в водных растворах. В последнее время нами изучено комплексообразо-

вание иона меди (II) с лейцином и изолейцином [6], а также каталитический распад ГПК в водном растворе под влиянием комплекса иона меди (II) с лейцином состава 1:1 [7].

В данной работе изучена кинетика каталитического распада ГПК под влиянием образующегося в изучаемой системе комплекса $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}]$, определены кинетические параметры реакции. Как и в случае ранее нами использованных других аминокислот и ионов металлов (II) [1-4,7], в присутствии лейцина и кобальт (II)-иона (а также Cu^{2+} , Ni^{2+}) в отдельности гидропероксид не распадается. Распад ROOH происходит при совместном наличии аминокислоты (Ac) и иона металла (Me^{2+}) в растворе и только при образовании комплексов $[\text{Me}^{2+}\text{Ac}]$, под действием которых происходит каталитический распад гидропероксидов в водной среде.

Кинетика реакции каталитического распада ГПК под влиянием комплекса $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}]$. В качестве аминокислоты как лиганда использован лейцин марки "х.ч.", а в качестве комплексообразователя – ион кобальта (II) в виде соли $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки "ч.д.а". За скоростью реакции следили по расходу ROOH йодометрическим методом титрования. Как было отмечено, в присутствии компонентов (Co^{2+} и Лей) в отдельности гидропероксид не распадается, и лишь при их совместном наличии образовавшийся комплекс вызывает каталитический распад гидропероксида. Исследования проведены при температурах 50, 60 и 70°C. Выведено кинетическое уравнение скорости каталитического распада гидропероксида кумола. Для определения порядка реакции по компонентам (а также по комплексу) была исследована зависимость начальной скорости реакции (W_0) от исходных концентраций реагирующих компонентов системы, что позволило вывести кинетическое уравнение каталитической реакции. Исследовано также влияние температуры на скорость реакции.

Зависимость скорости каталитической реакции от исходной концентрации иона кобальта (II) была изучена в интервале концентрации $[\text{Co}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при постоянной концентрации $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0.035$ или 0.050 моль/л. Экспериментальные данные представлены на рис. 1, по которому определены значения эффективных констант скоростей ($K_{\text{эфф}}$). Значения начальных скоростей (W_0) реакции (табл. 1) рассчитаны графическим дифференцированием из зависимости расхода ГПК-х от t .

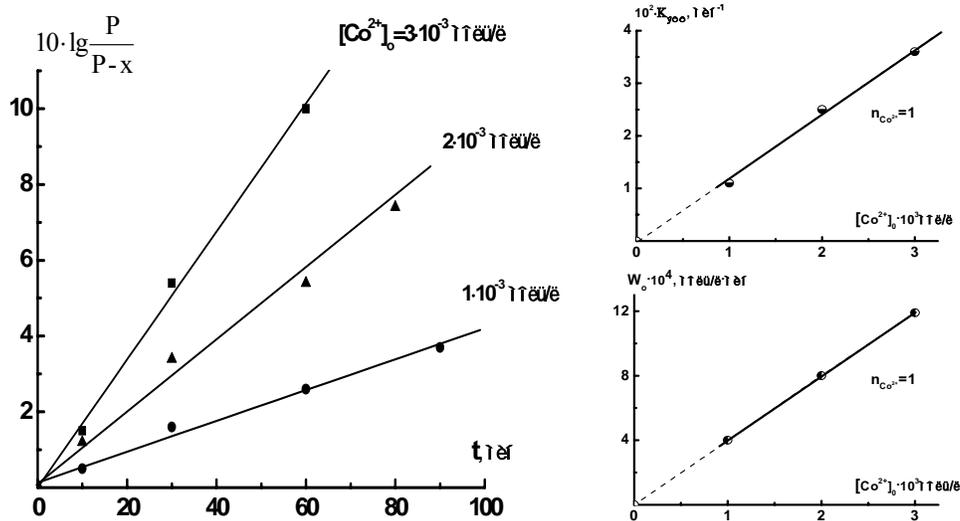


Рис. 1. Иллюстрация первого порядка реакции по ГПК и Co^{2+} : P – исходная, x – израсходованная, а P-x – текущая концентрация ГПК (в моль/л), $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0.05$ моль/л, $t = 70^\circ \text{C}$.

Таблица 1

Значения W_0 при различных исходных концентрациях кобальт (II)-иона.
 $[\text{ГПК}]_0 = [\text{Лей}]_0 = 0.05$ моль/л, $t = 70^\circ \text{C}$.

$[\text{Co}^{2+}]_0 \cdot 10^3$, моль/л	$W_0 \cdot 10^4$, моль/л·мин	$W_0 / [\text{Co}^{2+}]_0 = \text{const}$
3	11.9	0.397
2	8.0	0.400
1	4.0	0.400

Прямолинейные зависимости $\lg(P/P-x)$ от t (рис.1) показывают, что порядок реакции по гидропероксиду $\text{П}_{\text{ГПК}}=1$. Порядок по иону кобальта (II) тоже равен единице $\text{П}_{\text{Co}^{2+}}=1$, на что показывает постоянство соотношений $W_0 / [\text{Co}^{2+}]$ (табл. 1). Прямолинейные зависимости, проходящие через начало координат графика (рис.1), означают не только первый порядок по иону кобальта (II), но и то, что в сложной реакционной системе $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} + \text{Лей} + \text{ROOH}$ протекает лишь одна реакция – распад ГПК, катализируемый комплексом иона кобальта (II) с лейцином $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}]$.

Порядок реакции по лейцину был также определен графическим дифференцированием из кривых зависимости расхода гидропероксида во времени (x от t), определяя начальные скорости реакции (W_0) при различных исходных концентрациях лейцина (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость начальной скорости реакции от исходных концентраций лейцина. $[ГПК]_0 = 0.035$ моль/л, $[Co^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 70^\circ C$.

$[Лей]_0 \cdot 10^2$, моль/л	$W_0 \cdot 10^4$, моль/л·мин	$10^3 \cdot W_0 / [Лей]_0 = const$
10	16.0	16
5	8.0	16
4	6.4	16

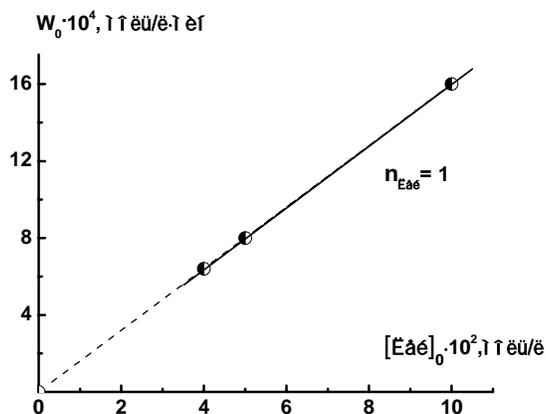
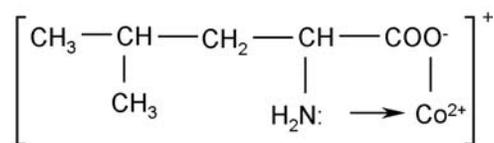


Рис. 2. Иллюстрация первого порядка реакции по лейцину.

Постоянство соотношения $W_0/[Лей]_0$ (табл. 2), а также прямолинейность зависимости W_0 от $[Лей]_0$ (рис. 2) показывают, что порядок по лейцину $n_{Лей} = 1$. Необходимо отметить, что первый порядок по иону кобальта (II) и по лейцину подтверждает, что образующийся в системе комплекс имеет состав именно 1:1 — $[Co^{2+}Лей]$. В комплексе хелатный ион кобальта (II) связан с карбоксильной группой электростатическим взаимодействием, а с аминной группой — координационной связью, что показано как нашими ранними исследованиями [1-4], так и работами [5,8,9]:



К такому же заключению пришли и авторы работы [10], в которой изучено комплексообразование лейцина с двухвалентной медью.

Так как исходная концентрация иона кобальта (II) была на 1-2 порядка меньше, чем концентрация аминокислоты — лейцина, то исходную концентрацию образовавшегося в исследуемой системе каталитически активного гомогенного комплексного катализатора состава 1:1 можно считать равной исходной концентрации комплексообразователя — иона кобальта (II).

Таким образом, скорость реакции каталитического распада ГПК в изучаемой системе $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} + \text{Лей} + \text{ROOH}$ выражается следующим кинетическим уравнением:

$$W_o = -d[\text{ROOH}]_o/dt = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_o [\text{Лей}]_o [\text{ROOH}]_o = K_{\text{эфф}} [\text{ROOH}]_o,$$

где $K_{\text{эфф}} = K_{\text{кат}} [\text{Co}^{2+}]_o [\text{Лей}]_o = \text{const}$ при данной температуре.

Нами определена также температурная зависимость константы скорости распада ГПК. С этой целью каталитическая реакция ГПК+[Co²⁺Лей] нами изучена в интервале температур 50-70°С, при постоянных исходных концентрациях реагентов: $[\text{ГПК}]_o = [\text{Лей}]_o = 0.050 \text{ моль/л}$, $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Эти экспериментальные данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кинетические данные каталитической реакции ГПК+[Co²⁺Лей] при 50,60 и 70°С. $[\text{ГПК}]_o = [\text{Лей}]_o = 0.050 \text{ моль/л}$, $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

50°С			60°С			70°С		
t, мин	$x \cdot 10^2$, моль/л	$10 \cdot \lg(P/P-x)$	t, мин	$x \cdot 10^2$, моль/л	$10 \cdot \lg(P/P-x)$	t, мин	$x \cdot 10^2$, моль/л	$10 \cdot \lg(P/P-x)$
0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0.21	0.32	10	0.42	0.56	10	0.78	1.16
30	0.61	1.11	30	1.21	1.90	30	1.85	3.53
60	0.82	1.51	60	1.41	2.31	60	2.33	5.23
90	1.26	2.50	90	1.81	3.28	90	2.58	6.48

Из прямолинейной зависимости $\lg(P/P-x)$ от t, составленной по данным табл. 3, рассчитаны значения эффективной константы скорости реакции ($K_{\text{эфф}}$) при указанных температурах. Эти данные приведены в табл.4 и удовлетворяют уравнению Аррениуса (рис. 3). Графически рассчитаны также значения предэкспоненты (\overline{PZ}) и эффективной энергии активации ($E_{\text{эфф}}$) каталитической реакции (табл. 4).

Таблица 4

Значения эффективной константы скорости ($K_{\text{эфф}}$) при различных температурах. $[\text{ГПК}]_o = [\text{Лей}]_o = 0.05 \text{ моль/л}$, $[\text{Co}^{2+}\text{Лей}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$.

T, K	$1/T \cdot 10^4$	$K_{\text{эфф}} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	$-10 \cdot \lg K_{\text{эфф}}$	$E_{\text{эфф}}$ и \overline{PZ}
343	29.15	2.53	15.69	$E_{\text{эфф}} = 75 \text{ кДж/моль}$ $\overline{PZ} = 8.38 \cdot 10^9$
333	30.00	1.20	19.21	
323	30.96	0.52	22.84	

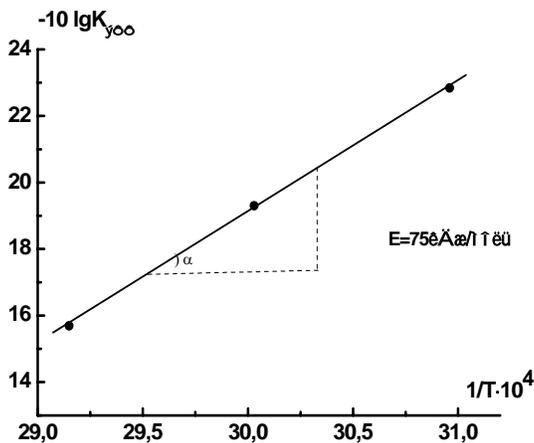


Рис. 3. Иллюстрация температурной зависимости реакции:
 $[ГПК]_0 = [Лей]_0 = 0.05$ моль/л,
 $[Co^{2+}Лей] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Таким образом, температурная зависимость эффективной константы скорости каталитической реакции выражается следующим уравнением ($E_{эфф}$, кДж/моль):

$$K_{эфф} = (8.38 \pm 0.05) 10^9 \exp[-75 \pm 0.3/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

Итак, по полученным результатам можно сделать следующие заключения.

Кинетически показано образование каталитически активного комплекса состава 1:1 $[Co^{2+}Лей]$, являющегося модельным гомогенным катализатором и проявляющего каталитическую активность в реакции распада ГПК в водной среде.

Выведено кинетическое уравнение скорости распада гидропероксида кумола под действием комплексного катализатора $[Co^{2+}Лей]$ состава 1:1:

$$W_0 = -d[ROOH]_0/dt = K_{кат}[Co^{2+}]_0[Лей]_0[ROOH]_0 = K_{эфф}[ROOH]_0.$$

Исследована температурная зависимость скорости реакции, удовлетворяющая уравнению Аррениуса:

$$K_{эфф} = (8.38 \pm 0.05) 10^9 \exp[-75 \pm 0.3/RT] \text{ мин}^{-1}.$$

ԼԵՅՑԻՆԻ ՀԵՏ ԿՈՒՐԱԼՏԻ (II) ԻՈՆԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱԾ ԿՈՄՊԼԵՔՏԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿՈՒՍՈՒԼԻ ՀԻՂՐՈՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ՀԱՆԴԵՊ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՑՈՒՄ

Ս. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Հաստատվել է լեյցինի ($L_{է}$) հետ կորալտ-իոնի (Co^{2+}) 1:1 բաղադրությամբ կոմպլեքսի առաջացումը, որը հետագուովող $H_2O + Co^{2+} + L_{է} + ROOH$ համակարգում իրեն ցուցաբերում է որպես մոդելային հոմոգեն կատալիզատոր կոմպլեքսի հիդրոպերօքսիդի (ԿՀՊ) քայքայման հանդեպ: Որոշվել է 1:1 բաղադրությամբ կոմպլեքսի ազդեցությամբ ԿՀՊ-ի կատալիտիկ քայքայման արագության օրենքը.

$$W_o = -d[\text{ROOH}]_o/dt = K_{\text{lyun}} [\text{Co}^{2+}]_o [\text{Leu}]_o [\text{ROOH}]_o = K_{\text{t}\Phi} [\text{ROOH}]_o:$$

50-70°C տիրույթում արագության էֆեկտիվ հաստատունի ($K_{\text{t}\Phi} = K_{\text{lyun}} [\text{Co}^{2+}]_o [\text{Leu}]_o = \text{const}$) ջերմաստիճանային կախումը արտահայտվում է Արենիուսի հետևյալ հավասարումով (E-ն՝ կՋ/մոլ)։

$$K_{\text{t}\Phi} = (8.38 \pm 0.05) 10^9 \exp[-75 \pm 0.3/RT] \text{ րնպե}^{-1}:$$

STUDY OF CATALYTIC ACTIVITY OF THE COMPLEX FORMED BETWEEN Co (II) AND LEUCINE ON THE DECAY OF CUMENE HYDROPEROXIDE IN AQUEOUS SOLUTION

S. K. GRIGORYAN, M. G. HARUTYUNYAN and G. S. GRIGORYAN

Yerevan State University

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

E-mail: gevsgrig@ysu.am

The formation of 1 Co (II) : 1 Leucine (Leu) complex is established. It acts as a model homogeneous catalyst on the decay of cumene hydroperoxide (ROOH) in the studied system $\text{H}_2\text{O} + \text{Co}^{2+} + \text{Leu} + \text{ROOH}$. The ROOH catalytic decay rate law is:

$$W_o = -d[\text{ROOH}]_o/dt = K_{\text{cat}} [\text{Co}^{2+}]_o [\text{Leu}]_o [\text{ROOH}]_o = K_{\text{eff}} [\text{ROOH}]_o,$$

where $K_{\text{eff}} = K_{\text{cat}} [\text{Co}^{2+}]_o [\text{Leu}]_o = \text{const}$.

The temperature dependence of the ROOH decay rate effective constant K_{eff} in the 50-70°C temperature range can be expressed by Arrhenius equation (E is in kJ/mol):

$$K_{\text{eff}} = (8.38 \pm 0.05) 10^9 \exp[-75 \pm 0.3/RT] \text{ min}^{-1}.$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян С.К., Бабалян М.А., Варданян Е.Я., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т. 50, №3-4, с. 15.
- [2] Григорян С.К., Петросян Г.Г., Григорян Г.С., Варданян Е.Я. // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 12.
- [3] Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. // Вестник Инженерной академии, 2008, т. 5, №1, с. 130.
- [4] Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Варданян Е.Я., Григорян С.К. // Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 2008, т. 3, с. 112.
- [5] Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991, 536 с.
- [6] Григорян Г.С. / Тезисы докладов XI Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах", Россия, Иваново, 10-14 октября 2011 г., с. 165.
- [7] Григорян Г.С., Петросян Г.Г., Григорян Г.Л., Арутюнян М.Г., Григорян С.К. // Ученые записки ЕГУ (естеств. науки), 2012, т. 1, с. 26.
- [8] Болотин С.Н., Ващук А.В., Панюшкин В.Т. // ЖОХ, 1996, т. 6, вып. 8, с. 1360.
- [9] Rusu D., Stanila A., Marian I.O., Marian C.O., Rusu M., Lucaciu R. // Rev. Chim., 2009, v. 60, 19, p. 939.
- [10] Marcu A., Stanila A., Rusu D., Rusu M., Cozar O., David L. // J. of Optoelectronics and Advaced Materials, 2007, v. 9, №3, p. 741.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.127: 546.883+546.17

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО АЗОТИРОВАНИЯ ТАНТАЛА
В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Շ. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ¹, Ա. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ² և Տ. Լ. ՎԱՐԿԵՆԻԱՆ^{1,2}

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

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

Поступило 20 XI 2012

Электротермографическим методом исследована кинетика начальных стадий ($t=0.05-15$ с) высокотемпературного ($T=1000-2500^{\circ}\text{C}$) азотирования тантала в неизотермическом режиме при контролируемой подаче азота к поверхности металла. Температурно-временной интервал исследований и скорости нагрева образцов ($V_n=100-100000$ $^{\circ}\text{C}/\text{с}$) полностью охватывают условия синтеза нитридов тантала в режиме горения. Определены кинетические закономерности роста нитридного слоя, привеса и химического тепловыделения в условиях линейного нарастания температуры образцов. В результате проведенных исследований установлена взаимосвязь между изотермическими и неизотермическими кинетическими закономерностями.

Рис. 6, библиограф. ссылок 17.

Большинство химико-технологических процессов, встречающихся на практике, имеют неизотермический характер. К их числу относятся, в частности, процессы горения и воспламенения [1-3]. С другой стороны, с практической точки зрения осуществление процессов в неизотермических условиях более экономично и просто по сравнению с изотермическими процессами.

Типичным неизотермическим процессом является также получение керамических материалов (в том числе, нитридов переходных металлов) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС процесс) [4, 5]. Следует отметить, однако, что процесс СВС сопровождается рядом физико-химических превращений и явлений, которые усложняют исследование механизма и кинетики процесса. Последние, в свою очередь, важны с точки исследования

ния влияния различных факторов (температуры, давления газообразного реагента, скорости нагрева) на протекание процесса, а также разработки оптимальных условий синтеза целевых продуктов. В этом смысле моделирование поведения отдельной частицы в конкретных тепловых режимах и проведение кинетических исследований в этих условиях имеют важное практическое значение.

Система тантал–азот характеризуется наличием α -твердого раствора азота в металле Ta(N) и двух нитридных фаз: β -Ta₂N и γ -TaN [6]. Азот растворяется в тантале в значительных количествах, причем с повышением температуры растворимость увеличивается (3.5 ат. % при 1000°C и около 12 ат. % при 2500°C). Нитридная фаза TaN стабильна до 2000°C, а при высоких температурах она диссоциирует. В результате этого в зависимости от условий азотирования образовавшаяся диффузионная зона имеет различную структуру.

Работы, посвященные кинетике азотирования тантала, в основном проведены в изотермических условиях [7-13]. Так, в работе [7] исследован процесс азотирования тантала при относительно низких температурах – 800-1300°C, и атмосферном давлении азота, при продолжительности взаимодействия от 20 до 300 мин. В работах [8,9] кинетика изотермического азотирования тантала и диффузионные процессы были исследованы электротермографическим методом в температурном интервале 2200-3000 и 2480-2900°C, соответственно, продолжительностью до 3 с. При этом в [8] процесс исследован при давлении 1 атм, а в [9] – изучено влияние давления на кинетику азотирования в интервале 25-760 Торр. В работах [10] и [11] была исследована диффузия азота в тантале и нитридных фазах при температурах 1700-1950 и 1400-2000°C, соответственно, при давлениях 1, 10 и 25 атм, продолжительностью от 20 до 500 ч. Характерно, что в [7,10,11] наблюдалось образование твердого раствора Ta(N) и двухфазной (Ta₂N и TaN) диффузионной зоны, а в работах [8,9] образование фазы TaN не установлено. Однако во всех этих случаях изотермическому взаимодействию предшествует неизотермическая, обычно более быстропротекающая стадия, которая в ряде случаев может сопровождаться значительным саморазогревом. Влияние и роль этого этапа, а также режима нагрева на кинетику азотирования тантала в литературе не рассмотрены. В литературе не рассмотрены также связанные с температурным режимом границы применения изотермических кинетических данных для описания неизотермических процессов.

Исходя из вышесказанного в настоящей работе была поставлена цель исследовать кинетику высокотемпературного (1000-2500°C) взаимодействия тантала с азотом в строго контролируемых условиях: при линейном нагреве образцов, и

установить взаимосвязь между изотермическими и неизотермическими кинетическими закономерностями.

Экспериментальная часть

Исследования кинетики неизотермического азотирования тантала проводились электротермографическим методом [14] с использованием быстродействующей сканирующей электротермографической установки. В качестве исходных материалов были использованы танталовые нити высокой чистоты (марки “твч”, чистота 99.7%, Россия) диаметром 100 мкм и рабочей длиной 8.5 см, которые программированно нагревались в среде газообразного азота (чистота 99.98%, содержание кислорода <0.02%) прямым пропусканием постоянного электрического тока. Компьютерный контроль обеспечивал проведение опытов в строго заданном линейном режиме нагрева образцов, а также непрерывную и автоматическую регистрацию и обработку экспериментальных данных (температура нити, выделяемая на нити электрическая мощность, электросопротивление нити).

Измерение температуры нити проводилось с помощью термостатированных кремниевых солнечных элементов. Для калибровки фотодатчиков использовалась известная зависимость электросопротивления вольфрамовой нити от температуры [15]. Погрешность измерения температуры не превышала 1.5%, а точность измерения скорости химического тепловыделения составила ± 0.1 кал/см²·с.

Эксперименты проводились в температурном интервале 1000-2500°C, при давлении азота 600 Торр. В опытах образцы сначала скачкообразно нагревались до 1000°C (за время 0.01 с), после чего нагрев продолжался линейным законом до максимальной температуры – 2500°C, которая далее поддерживалась постоянной. Скорость нагрева изменялась в диапазоне $V_n=250-25000^\circ/\text{с}$ (при измерении скорости тепловыделения – $V_n=250-100000^\circ/\text{с}$).

Непосредственно во время эксперимента были проведены *in situ* измерения скорости химического тепловыделения и электрического сопротивления образцов. Кроме того, на разных этапах взаимодействия образцы были закалены и исследованы методами гравиметрического, металлографического, электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов. Для определения привеса образцов были использованы аналитические весы ВЛР-20г с точностью 10⁻⁵ г при весе металлической проволоки 10⁻² г. Микроструктура диффузионной зоны исследовалась с использованием оптической (“Jenavert, Carl Zeiss Jena”) и сканирующей электронной микроскопии (“СЭМ, BS-300, Tesla”). Идентификация фаз была проведена с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр “Дрон 3.0”).

Отметим, что измерения скорости химического тепловыделения обеспечивают получение более достоверных результатов, благодаря большим скоростям, особенно для самых начальных стадий реагирования. Методика измерения химического тепловыделения подробно изложена в работе [16].

В результате проведенных кинетических исследований, выполненных независимыми и в то же время взаимодополняющими методами (гравиметрия, металлография, калориметрия), стал возможным подробный анализ особенностей неизотермического гетерогенного взаимодействия, протекающего в рассматриваемой системе.

Результаты и их обсуждение

С помощью рентгенофазового (рис. 1) и электронно-микроскопического (рис. 2) исследований установлено, что, аналогично изотермическим условиям [17], в данном случае также имеет место образование только твердого раствора азота в тантале и нитридного слоя Ta_2N . В исследованном диапазоне давлений азота и температур образование TaN не было зафиксировано.

- 1- Ta_2N
- 2- $Ta(N)$

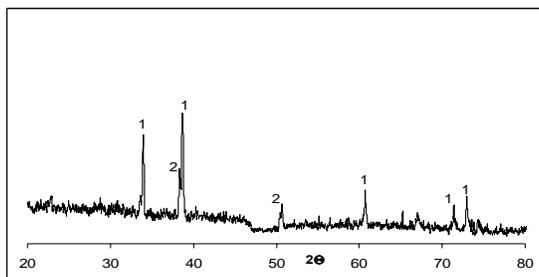


Рис. 1. Рентгенограмма азотированной нити тантала: $V_n=2500$ °/с; $t=1$ с.

Особенностью данного режима взаимодействия является то обстоятельство, что в зависимости от скорости нарастания температуры наблюдалось последовательное (при медленном нагревании), или одновременное (при быстром нагревании) образование твердого раствора и нитридного слоя.

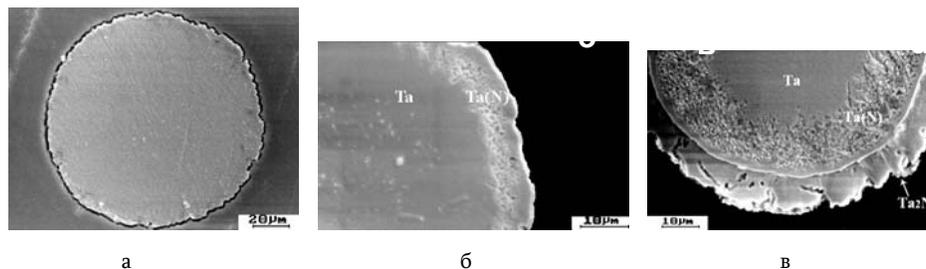


Рис. 2. СЭМ-снимки сечения танталовой нити: а) исходный образец; б, в) фрагменты: б) $V_n=500$ °/с; $t=3$ с; в) $V_n=1000$ °/с; $t=2$ с.

Проведенные измерения показали, что азотирование танталовой нити сопровождается значительным изменением ее электросопротивления. Были измерены значения электросопротивления как при комнатной температуре (путем периодического прерывания эксперимента), так и непосредственно в ходе эксперимента. На рис. 3 приведены кривые электросопротивления образца при комнатной температуре (“холодное электросопротивление”) и при температуре взаимодействия ($R_{\text{тек.}}$ – “горячее электросопротивление”) для разных скоростей нагрева образцов. Надо отметить, что азотирование тантала значительно сильнее влияет на комнатное сопротивление, которое может увеличиться до 6-8 раз. Что касается поведения горячего электросопротивления, то оно сначала скачкообразно увеличивается по сравнению с сопротивлением исходного тантала ($R_{20} \approx 1.55 \text{ Ом}$) до $\sim 5-6 \text{ Ом}$. Это обусловлено резким увеличением температуры. Впоследствии происходит более плавное увеличение, обусловленное как линейным ростом температуры, так и поглощением азота. Как можно заметить, чем выше скорость нагрева, тем быстрее возрастает электросопротивление на ранних этапах процесса.

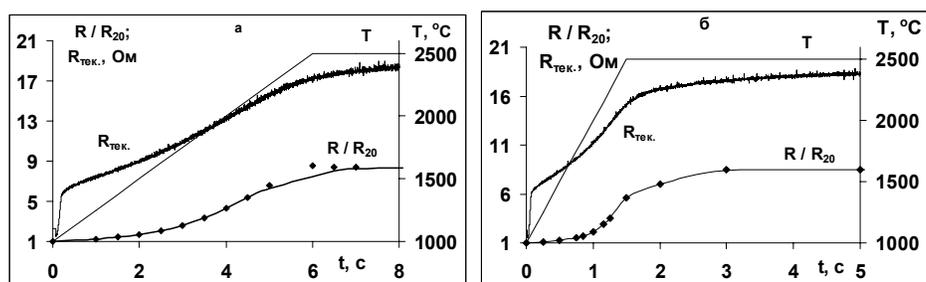


Рис. 3. Изменение холодного и горячего электросопротивлений танталовой нити при неизотермическом азотировании: а) $V_n=250$; б) – 1000 %/с.

Металлографические и гравиметрические измерения. С целью выяснения кинетических закономерностей азотирования тантала проводились периодические металлографические и гравиметрические измерения. На рис. 4 приведены кинетические кривые роста нитридного слоя Ta₂N, измеренные на микрошлифах прореагировавших образцов. Надо отметить, что с увеличением скорости нагрева образование нитридного слоя происходит на более ранних стадиях взаимодействия. Кроме того, как можно заметить, рост нитридного слоя Ta₂N описывается S-образной зависимостью. Аналогичные зависимости получены также для привеса образцов (не приведены на рисунках). Такой характер изменения обусловлен двумя конкурирующими факторами: диффузионным автоторможением, вызванным ростом нитридного слоя, и тепловым ускорением вследствие линейного нагрева. В зависимости от относительной роли этих факторов проявляется та или иная кинетическая закономерность. Отметим, что, кроме вышеприведенного случая, S-образный вид кинетических кривых может быть результатом также перехода процесса из области линейного нарастания

температуры в область стационарности. При этом наблюдается достаточно быстрое автоторможение процесса, обусловленное только диффузионным фактором. В экспериментах с высокими скоростями нагрева более типичен последний вариант.

Согласно полученным кинетическим данным, при относительно малых скоростях нагрева (250-2500°/с) основное взаимодействие протекает на этапе нарастания температуры, между тем как при высоких скоростях нагрева ($V_n > 5000^\circ/\text{с}$) вклад неизотермического этапа уменьшается, и процесс в основном протекает в изотермическом режиме (при $T = T_{\text{max}}$). Следовательно, при достаточно высоких скоростях нагрева вкладом неизотермического взаимодействия в общем процессе можно пренебречь. Исходя из полученных результатов можно заключить, что при $V_n > 5000^\circ/\text{с}$ основное взаимодействие протекает в изотермических условиях, и, следовательно, закономерности процесса совпадают с изотермическими кинетическими закономерностями.

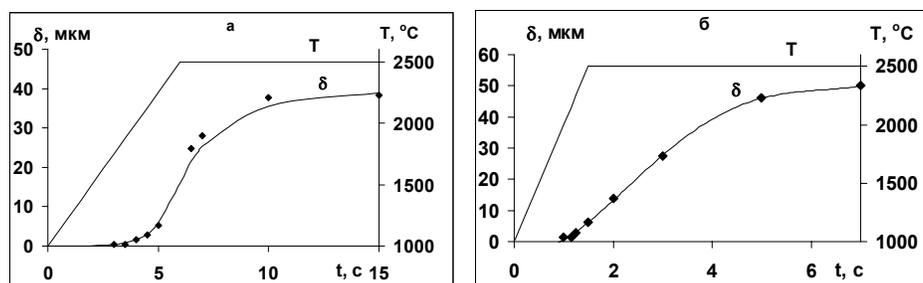


Рис. 4. Временная зависимость толщины нитрида тантала (Ta_2N): а) $V_n = 250$; б) – $1000^\circ/\text{с}$.

Использование металлографического и гравиметрического методов исследования, несмотря на их простоту и надежность, дает возможность проводить измерения только начиная с определенной глубины азотирования, минуя начальную быстропротекающую стадию процесса. Последнее связано с пределом точности этих методов (точность весов, разрешение микроскопа и т.д.).

Измерения скорости химического тепловыделения. С целью исследования самых ранних этапов взаимодействия тантала с азотом проводились измерения скорости химического тепловыделения при скоростях нагрева 250-100000°/с (рис. 5). При этом для скоростей нагрева меньше 1000°/с практически не удалось проводить надежные измерения из-за малых значений тепловыделения. Надо отметить, что с увеличением скорости нагрева происходит как увеличение максимального значения скорости тепловыделения, так и сдвиг основного тепловыделения в изотермическую область (рис. 5в).

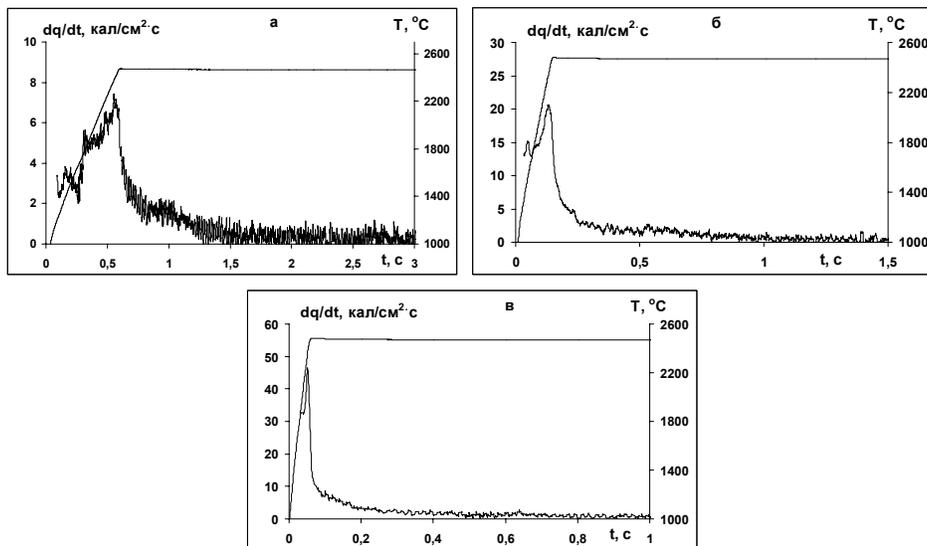


Рис. 5. Кривые скорости химического тепловыделения при разных скоростях нагрева: $V_{н}=2500$ (а); 10000 (б); $25000^{\circ}/с$ (в).

Максимальное значение скорости химического тепловыделения увеличивается с ростом скорости нагрева, асимптотически стремясь к значению, определенному при изотермическом взаимодействии (рис. 6). Так, если при скоростях нагрева $1000-5000^{\circ}/с$ максимальная скорость тепловыделения составляет всего $2-12 \text{ кал}/\text{см}^2\cdot\text{с}$, то при более высоких значениях ($50000-100000^{\circ}/с$) она значительно возрастает и стремится к постоянному значению – $55-57 \text{ кал}/\text{см}^2\cdot\text{с}$, полученному для изотермического взаимодействия. Таким образом, для диффузионных процессов, протекающих с автоторможением, скорость процесса зависит как от температуры, так и от скорости нагрева.

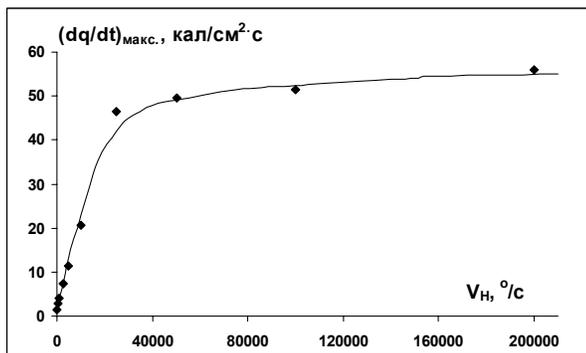


Рис. 6. Зависимость максимального значения скорости химического тепловыделения от скорости нагрева.

Из приведенных данных можно заключить, что при скоростях нагрева выше $50000^{\circ}/с$ доля неизотермического этапа резко уменьшается, и основные кин-

тические закономерности тепловыделения практически не отличаются от изотермических.

Таким образом, в данной работе исследована кинетика высокотемпературного азотирования тантала в неизотермических условиях на начальной быстропротекающей стадии. Исследованная область температура–продолжительность взаимодействия–скорость нагревания полностью охватывает условия синтеза нитридов тантала в режиме горения. Установлено, что в условиях линейного нагрева кинетика взаимодействия описывается S-образной кривой, вид которой обусловлен одновременным воздействием двух конкурирующих факторов: тепловым ускорением и диффузионным автоторможением процесса. С увеличением скорости нагрева вклад неизотермического взаимодействия уменьшается, и основное взаимодействие протекает в изотермических условиях при максимальной температуре. Определены границы применимости изотермических кинетических данных для описания процесса неизотермического азотирования тантала.

ՏԱՆՏԱԼԻ ԲԱՐՁՐՁԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԱԶՈՏԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ծ. Ա. ԱՂԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ՉՍԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Էլեկտրաթերմոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրվել է տանտալի բարձրջերմաստիճանային ($T=1000-2500^{\circ}\text{C}$) ազոտացման սկզբնական փուլերի ($t=0.05-15$ վ) կինետիկան ոչ իզոթերմ ռեժիմում, մետաղական մակերևույթին ազոտի վերահսկելի տրման դեպքում: Հետազոտությունների ջերմաստիճանա-ժամանակային և տաքացման արագությունների ($V_{տ}=100-100000^{\circ}/\text{վ}$) տիրույթները լիովին ընդգրկում են այրման ռեժիմում տանտալի նիտրիդների սինթեզի պայմանները: Որոշվել են նիտրիդային շերտի աճման, զանգվածի փոփոխության և քիմիական ջերմանջատման կինետիկական օրինաչափությունները նմուշների ջերմաստիճանի գծային բարձրացման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ նմուշների զանգվածի փոփոխության և Ta_2N նիտրիդային շերտի աճման կինետիկական կորերը նկարագրվում են S-աձև ժամանակային կախվածությամբ: Վերջինս պայմանավորված է երկու մրցակից գործոնների՝ դիֆուզիոն ինքնարգելակման և ջերմային արագացման միաժամանակյա ազդեցությամբ: Որոշվել է տաքացման արագության ազդեցությունը պրոցեսի կինետիկական բնութագրերի վրա: Իրականացված ուսումնասիրությունների արդյունքում հաստատվել է իզոթերմ և ոչ իզոթերմ կինետիկական օրինաչափությունների փոխադարձ կապը:

KINETIC LAWS OF HIGH-TEMPERATURE NITRIDATION OF TANTALUM UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

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

¹ Yerevan State University

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

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

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

E-mail: tsovinaradamyam@ysu.am

The high-temperature kinetics of early stages ($t=0.05-15s$) of tantalum nitridation was investigated by electrothermographical method under non-isothermal regime, within temperature range $1000-2500^{\circ}C$ and controlled supply of nitrogen to the metallic surface. The temperature-time and heating rate ($V_h=100-100000\%/s$) ranges fully include the conditions of synthesis of tantalum nitrides in combustion mode. Kinetic curves of weight gain of the samples and Ta_2N nitride layer growth are described by S-shape time dependence. This dependence is caused by simultaneous influence of two factors: diffusive self-retarding and thermal acceleration of the process. The influence of heating rate on kinetic parameters of the process was determined. As a result the relation between isothermal and non-isothermal kinetic laws was established.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хайкин Б.И., Блошенко В.Н., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва, 1970, т. 6, 14, с. 474.
- [2] Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, 11, с. 4.
- [3] Merzhanov A.G., Mukasyan A.S. Tverdoplamennoe gorenje (Solid-Flame Combustion), Moscow, Torus Press, 2007, 336 p.
- [4] Merzhanov A.G. // Russ. Chem Rev., 2003, v. 72(4), p. 323.
- [5] Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М., Изд. Дом МИСИС, 2011, 337 с.
- [6] Phase diagram database TAPP 2.2.
- [7] Osthagen K., Kofstad P. // Journal of the Less-common Metals, 1963, v. 5, p. 7.
- [8] Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М. // Металлы, 1980, 15, с. 223.
- [9] Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М. // Металлы, 1980, 11, с. 194.
- [10] Rafaja D., Lengauer W., Wiesenberger H. // Acta mater., 1998, v. 46, 110, p. 3477.
- [11] Wiesenberger H., Lengauer W., Ettmayer P. // Acta mater., 1998, v. 46, 12, p. 651.
- [12] Gruner W., Wollein B., Lengauer W. // Microchim. Acta, 2004, v. 146, p. 1.
- [13] Zhang Zhou, Stangle G.C // J. of Mater. Sci., 1995, v. 30, p. 3256.
- [14] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H. // Mater. Res. Bull., 2008, v. 43, iss. 4, p. 897.
- [15] Таблицы физических величин. Справочник / под ред. акад. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
- [16] Адамян Ц.А., Киракосян А.Г., Харатян А.С., Чатилиян А.А., Харатян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, 11-2, с. 30.
- [17] Адамян Ц.А., Степанян Е.Н., Чатилиян А.А., Харатян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, 13, с. 316.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК541.49:546.56

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ $Mn(II)$
С ПИРИДОКСИНОМ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

А. Г. КАЗАРЯН

Ванадзорский государственный педагогический институт
Армения, 2001, Ванадзор, пр. Тигран Меци, 36
Факс: (374-322) 41856, E-mail: info@vspi.am

Поступило 25 II 2013

Методами основного и кислотного титрования исследовано комплексообразование ионов $Mn(II)$ с пиридоксином в водной среде. Для определения зарядов комплексов применены катионит марки “КУ-2” и анионит марки “АВ-17”. Методом Бьеррума определены значения константы устойчивости образующихся комплексов и приведены их вероятные структурные формулы.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 9.

В биологических процессах велика роль комплексов биометаллов с биологически активными веществами, в частности с витаминами, и изучение этих комплексов будет способствовать созданию новых препаратов с широким терапевтическим спектром.

В биологических системах важное значение имеет равновесие $Mn(II) \leftrightarrow Mn(III)$. Этот переход в физиологических условиях в основном осуществляется через комплексные соединения, где комплексообразователем является ион $Mn(II)$ [1-4]. Интересно, что $Mn(II)$ участвует в синтезе витаминов группы В и С [3], однако комплексообразование между $Mn(II)$ и витаминами этих групп практически не изучено.

Целью данной работы является исследование комплексообразования в системе $Mn(II)$ –пиридоксин(НРуп)– H_2O и определение значения констант устойчивости образующихся комплексов.

Экспериментальная часть

В качестве комплексообразователя использовали Mn^{2+} , который вводили в систему в виде $MnSO_4$ ("х.ч."), а в качестве лиганда – витамин B_6 (пиридоксин) фирмы Aldrich (с.ч.>99.5%).

Комплексообразование изучено методом титрования [5]. Титрование проводили стандартными растворами H_2SO_4 и $NaOH$ с концентрацией $3.8 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

pH-Метрические исследования проводили на приборе "ЭВ-74" с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Для определения зарядов комплексов применяли катионит марки "KY-2" и анионит марки "AB-17", которые предварительно были обработаны соответствующими растворами с последующим определением в них содержания влаги. Для определения значения констант устойчивости комплексов применяли метод Бьеррума[5].

Результаты и их обсуждение

Комплексообразование изучали в системах $Mn(II)-HPr_{yn}$ с разными мольными соотношениями. Во всех опытах начальные объемы титрата сохраняли постоянными (40 мл). Концентрация Mn^{2+} в растворах составляла $1.25 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В первой серии опытов титрование проводилось раствором $NaOH$ (рис. 1).

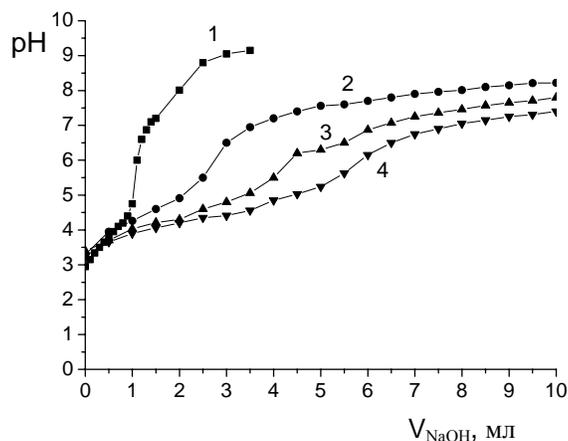


Рис. 1. Кривые титрования систем $Mn(II)-HPr_{yn}$ при различных мольных соотношениях $Mn(II):HPr_{yn}$. Исходная концентрация, моль/л. $[Mn^{2+}] = 1.25 \cdot 10^{-3}$, $[NaOH] = 3.8 \cdot 10^{-2}$. 1 – HPr_{yn} ; 2 – $Mn(II):HPr_{yn} = 1:2$; 3 – $Mn(II):HPr_{yn} = 1:3$; 4 – $Mn(II):HPr_{yn} = 1:4$

Поскольку в процессе титрования раствор окрашивается, что является следствием окисления $Mn(II)$ кислородом воздуха, то для предотвращения этого процесса использовали бензин, изолирующий пропуск воздуха в раствор. Исследования показали, что в случае мольного соотношения $Mn(II):HPr_{yn} = 1:1$ комплексообразование практически не осуществляется. Из кривых титрования видно (рис.1), что комплексообразование имеет место при мольных соотношениях

Mn(II):HPy_n, равных 1:2 и выше. Когда pH достигает 8.25, наблюдается образование осадка бурого цвета, который является результатом образования соединения, в котором Mn⁴⁺.

На основании данных кривых титрования рассчитаны равновесные концентрации лиганда по уравнению (1) и вычислены функции образования (n) согласно уравнению (2) [5]:

$$[L] = \frac{(m-a) \cdot C_L - [H^+] - [OH^-]}{2[H^+]^2 + \frac{[H^+]}{K_1 K_2} + \frac{[H^+]}{K_2}} \cdot n = \frac{C_L - [L]}{C_M}, \quad (2)$$

где C_L – начальная концентрация пиридоксина; a – отношение концентраций израсходованного эквивалента щелочи и соли металла; [H⁺] и [OH⁻] – в данных условиях концентрации этих ионов в системе; C_M – концентрация Mn(II); K₁ и K₂ – константы диссоциации пиридоксина; m – число молей лиганда. Необходимые для расчетов значения константы диссоциации пиридоксина взяты из работы [6] (pK₁ = 4.9; pK₂ = 8.3). На основании уравнений (1) и (2) при заданных мольных соотношениях Mn(II):HPy_n и при разной основности реакционной среды были получены следующие данные (табл. 1).

Таблица 1

Опытные и расчетные данные для определения константы устойчивости в системах Mn(II)–HPy_n при разных мольных соотношениях

Mn(II):HPy _n =1:2						Mn(II):HPy _n =1:3					
a	pH	[H]·10 ⁴ , моль/л	[OH]·10 ⁴ , моль/л	[L]·10 ⁴ , моль/л	n	a	pH	[H]·10 ⁴ , моль/л	[OH]·10 ⁴ , моль/л	[L]·10 ³ , моль/л	N
0.25	3.70	1.99	4.2	0.958	1.92	0.125	3.70	1.990	3.07	0.29	2.70
0.50	3.95	1.12	8.6	1.66	1.87	0.250	4.03	1.000	6.00	0.58	2.53
0.75	4.16	0.794	12.0	2.19	1.82	0.375	4.21	0.600	9.00	1.00	2.25
1.0	4.40	0.398	16.0	4.20	1.66	0.500	4.30	0.500	1.00	1.10	2.20
1.25	4.55	0.28	20.0	5.69	1.54	0.625	4.60	0.250	14.00	1.40	1.30
1.35	4.70	0.199	21.6	8.0	1.35	0.750	4.80	0.158	17.00	3.30	0.30
1.5	4.90	0.125	24.0	12.0	1.0						
1.55	4.95	0.112	24.8	13.3	0.93						

На основании данных таблицы для системы Mn(II):HPy_n=1:2 построена зависимость n=f(lg[L]) (рис. 2). Аналогичная зависимость получается и для системы Mn(II):HPy_n=1:3. Полученная кривая зависимости n=f(lg[L]) является основой для определения констант устойчивости полученных комплексов. Константы устойчивости комплексов вычислены по формуле:

$$\beta_{ni} = \frac{1}{[L]_{ni}}, \quad (3)$$

где $[L]_{ni}$ – концентрация лиганда, соответствующая выбранным значениям функции образования.

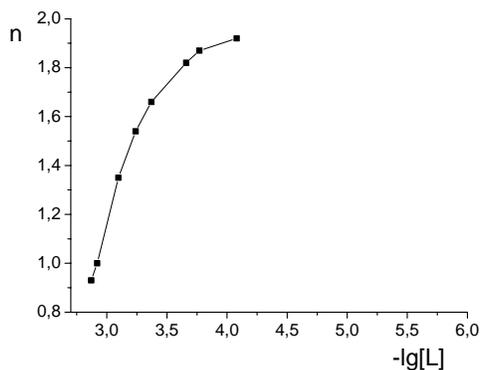


Рис. 2. Кривая функции $n=f(-\lg[L])$ при мольном соотношении $Mn(II):Hrup = 1:2$.

Для определения общей константы устойчивости комплексов выбраны следующие значения функции образования: 0.5 и 1.5 (рис. 2):

$$\lg [L]_{0.5} = 2.75; \beta_1 = 0.58 \cdot 10^3; \lg [L]_{1.5} = 3.245; \beta_2 = 1.8 \cdot 10^3;$$

$$\beta_{общ.} = \beta_1 \beta_2 = 1.044 \cdot 10^6.$$

Нами также изучено комплексообразование в системе $Mn(II)-Hrup$ при мольном соотношении $Mn(II):Hrup=1:2$ в интервале $pH=3.3-2.0$ с титрованием 0.05 М раствором H_2SO_4 .

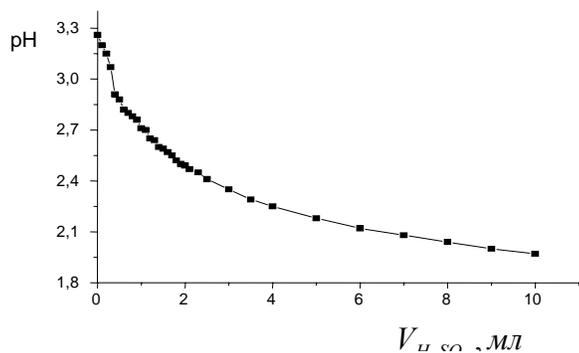


Рис. 3. Кривая титрования систем $Mn(II):(Hrup) = 1:2$.

На основании кривой титрования (рис.3) рассчитана равновесная концентрация лиганда по формуле (4):

$$[L] = \frac{(C^0_H - [H^+])K_{HL}}{[H^+]} \quad (4)$$

где C_0^H – начальная концентрация ионов водорода; $K_{нл}$ – константа диссоциации кислоты. Расчетные данные приведены в табл. 2, из которой следует, что $\beta_{ср.д.} = 1,045 \cdot 10^5$.

Таблица 2

Расчетные данные для определения константы устойчивости системы Mn(II)-HРуп =1:2. Исходные концентрации, моль/л: $C_L=0.005$; $C_{M0}=0.0025$; $C_H=0.00348$.

№	$V_{H_2SO_4}, \text{мл}$	pH	$[H^+] \cdot 10^4, \text{моль/л}$	$[L] \cdot 10^5, \text{моль/л}$	β_i
1	0.2	3.150	7.00	3.29	$0.30 \cdot 10^5$
2	0.3	3.010	9.77	2.12	$0.47 \cdot 10^5$
3	0.5	2.880	13.00	1.39	$0.72 \cdot 10^5$
4	0.7	2.800	15.80	1.00	$1.00 \cdot 10^5$
5	1.0	2.171	19.00	0.69	$1.45 \cdot 10^5$
6	1.3	2.640	22.90	0.43	$2.33 \cdot 10^5$

Пиридоксин может образовывать координационные связи с ионами металлов посредством различных функциональных групп: с группой OH в третьем положении, с кислородом группы CH_2OH четвертого положения, а также с азотом первого положения. В разных средах происходит конкуренция координации между этими группами. Известно [7], что в зависимости от pH среды пиридоксин находится в различных формах. Так, в области pH=5-7 существуют формы Руп и HРуп, т. е. в этом интервале могут образоваться два вида комплекса. При pH < 5 количество формы HРуп уменьшается и преобладает $H_2Руп^+$. Таким образом, в зависимости от pH среды в исследуемых системах возможны образования различных комплексов.

Для уточнения возможного состава и формулы образовавшихся комплексов использовали ионнообменный динамический метод определения зарядов комплексов [9]. Для этой цели применялись очищенные и высушенные иониты КУ-2 и АВ-17. Через 2 колонки, наполненные соответственно ионитами КУ-2 и АВ-17 с массой 1 г (с учетом влажности), пропускали раствор с мольным соотношением Mn(II):Руп = 1:2. Отбирались пробы по 20 мл фильтратов, в которых определяли концентрацию Mn(II) согласно [8]. Отсутствие в фильтрате катионита положительных ионов свидетельствует о положительном заряде комплекса.

По объему поглощенного катионитом раствора комплекса рассчитывали полную объемную емкость Mn(II), а заряд комплекса – по формуле [9]:

$$Z = \text{ПОЕ}_{ст} / \text{ПОЕ}_{(Me)}, \quad (5)$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неорганическая химия / под ред. Ю. Д. Третьякова. М., Академия, 2007, т. 3, с. 352.
- [2] *Киселев Ю.М., Добрынина Н.А.* Химия координационных соединений. М., Академия, 2007.
- [3] *Чистяков Ю.В.* Основы бионеорганической химии. М., Химия, Колосс, 2007, с. 539.
- [4] Бионеорганическая химия / под ред. Н. А. Добрынина. М., МГУ, 2007, с. 36.
- [5] *Бьеррум Я.* Образование металлов в водном растворе. М., 1961.
- [6] *Лурье А.А.* Хроматографические материалы. М., Химия, 1978, с. 440.
- [7] *Добрынина Н.А., Николаева Л.С., Петросян А.Г.* // ЖНХ, 1999, т. 44, №7, с. 1160.
- [8] *Булатов М.И., Каликин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрическим методам анализа. Л., Химия, 1982.
- [9] *Набиванец Б.И.* // ЖНХ, 1969, т. 14, №3, с. 653.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 549.07:553.676:546.16.552

МЕХАНИЗМЫ ТВЕРДОФАЗОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ НЕСТЕ-
ХИОМЕТРИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ –
ВОЛОКНИСТЫХ ФТОРСИЛИКАТОВ, ИЗ ГОРНЫХ ПОРОД

Л. А. ХАЧАТРЯН и Н. Б. ЕРИЦЯН

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

Поступило 15 XII 2011

Рассмотрены механизмы твердофазовых процессов при синтезе нестехиометрических неорганических соединений – волокнистых термостойких фторсиликатов (фторамфиболов), из горных пород магнезиальносиликатного состава: серпентинита (С), обожженного серпентинита ($C_{\text{обож}}$), дунита (Д), перидотита (П) и пироксенита (Пк) в модельных системах $C/C_{\text{обож}}-NaF$ (I, II), $C/C_{\text{обож}}-Na_2SiF_6$ (III, IV), $D-Na_2SiF_6$ (V), $P-Na_2SiF_6$ (VI), $Pk-Na_2SiF_6$ (VII), и концентрационной области, соответствующей составу Na-Mg-фторарфведсонита ($Na_3Mg_4Fe^{3+}[Si_8O_{22}]F_2$, при 60-1150°C.

Установлено, что механизмы преобразования горных пород в волокнистые фторсиликаты в указанных условиях неодинаковы в различных системах. Образование Na-Mg-фторарфведсонитов из пород С, $C_{\text{обож}}$, Д, П и Пк с нестехиометрическими составами носит сложный, многоступенчатый характер, типичный для процессов получения нестехиометрических неорганических соединений. При $T \geq 600^\circ\text{C}$, вблизи нижней температурной области образования фторамфибола, получаются соединения, содержащие мономерные и простые полимерные кремнекислородные анионы $[SiO_4]^+$, $[SiO_3]^{2-}$ (форстерит, фторнорбергит, энстатит) и т.п. Далее в интервале 700-920°C в результате трансформации этих промежуточных соединений формируется структура фторамфибола, основным элементом которой являются ленты из сложных кремнекислородных тетраэдров $[Si_4O_{11}]^{6-}$. По результатам исследований представлены схемы последовательно-параллельных реакций, в результате которых С, $C_{\text{обож}}$, Д, П и Пк превращаются в волокнистые фторсиликаты состава Na-Mg-фторарфведсонита ($Na_3Mg_4Fe^{3+}[Si_8O_{22}]F_2$) с различной степенью замещения $Na^+ \rightarrow Ca^{2+}, Mg^{2+}; Mg^{2+} \rightarrow Fe; Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+}, Al^{3+}; Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 26.

Термостойкие неорганические нестехиометрические соединения, в частности, термостойкие волокнистые силикаты из группы амфиболов с кристаллохимической формулой $AB_2Y_5[Z_8O_{22}](OH,F,Cl)_2$ [1-5], в виде кристаллов волокнисто-игольчатого габитуса используются в ряде отраслей современной науки и техники [6, 7]. В качестве сырья для получения волокнистых амфиболов, в том числе волокнистых фторсиликатов (ВФС), нами были применены дешевые и легко доступные комплексные сырьевые материалы нестехиометрического состава – горные породы магнезиальносиликатного состава: серпентинита (С), дунита (Д), перидотита (П) и пироксенита (Пк) [8-12].

Для объяснения особенностей, а также целенаправленного регулирования процессов синтеза ВФС первостепенное значение имеет знание механизмов твердофазовых процессов, протекающих в реакционных смесях при их получении. Цель настоящей работы – выявление возможных механизмов твердофазовых процессов при получении волокнистых фторсиликатов (фторамфиболов) из горных пород в следующих модельных системах: С/или $C_{\text{обож.}}-NaF$ (I, II), С/или $C_{\text{обож.}}-Na_2SiF_6$ (III, IV), Д- Na_2SiF_6 (V), П- Na_2SiF_6 (VI), Пк- Na_2SiF_6 (VII).

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Исследованию подверглись реакционные смеси (I - VII), составы которых близки к стехиометрии фторамфибола Na-Mg-фторарфведсонита ($Na_3Mg_4Fe^{3+}[Si_8O_{22}]F_2$). Горные породы С, Д, П и Пк, а также обожженный при 700°C до постоянной массы серпентинит ($C_{\text{обож.}}$) были исследованы методами химического, микроскопического (табл. 1), термического (рис., кр. 1), рентгенографического анализов при комнатной и высокой температурах [5].

Горные породы применялись в виде тонкорастертых порошков (величина зерен ≤ 50 мк). Кремнефторид натрия (Na_2SiF_6), фторид натрия (NaF), хлорид натрия (NaCl) и карбонат натрия (Na_2CO_3) применяли в виде химических реактивов со стехиометрическими составами квалификации “х. ч.”. Исходные смеси содержали определенное количество фтора, в качестве плавней-минерализаторов в них вводились NaCl или Na_2CO_3 в количестве 10-30 масс.%, а также SiO_2 в количестве 3-10 масс.%.

Опыты проводились в интервале 500-1000°C в течение 1-60 ч. Синтез ВФС осуществлялся во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления. Методика и аппаратура, применяемые для переработки горных пород с целью получения волокнистых фторсиликатов в пирогенных условиях, описаны в [1].

Результаты и обсуждение

При использовании реакционных смесей С/или С_{обож.}-NaF (I и II) степень преобразования С и С_{обож.} во фторсиликаты составляет 25-30 и 65-70%, соответственно. В этих опытах на поверхности продуктов переработки не удавалось получить равномерные и длинные волокна. Длина отдельных, редких волокон в “щетке” составляла 1-3 мм. Процесс переработки пород протекал более интенсивно при использовании в составе исходных смесей кремнефторида натрия (Na₂SiF₆) в качестве фторвводящего компонента. При этом продукты переработки реакционных смесей С/илиС_{обож.}-Na₂SiF₆, Д-Na₂SiF₆, П-Na₂SiF₆, Пк-Na₂SiF₆ (III-VII) были представлены в основном массой спутанно-волоконистой структуры и мономинеральной “щеткой” волокон фторсиликатов длиной до 25-30 см и толщиной 0.05-8.0 мк на ее поверхности. Длина волоконистых фторсиликатов в основной массе составляла 0.1-1.0 мм при толщине 0.01-5.00 мк. Выход длиноволокнистого фторсиликата (~3%) в продуктах переработки повышался с увеличением массы исходной смеси. Данные химического, кристаллооптического и рентгенофазового анализов показали, что фторсиликаты состава Na-Mg-фторарфведсонита (Na₃Mg₄Fe³⁺[Si₈O₂₂]F₂) (с различной степенью замещения Na⁺→Ca²⁺, Mg²⁺; Mg²⁺→Fe²⁺; Fe³⁺→Cr³⁺, Al³⁺; Si⁴⁺→Al³⁺) в виде волоконисто-игльчатых кристаллов становились преобладающей фазой (~85-95%) в синтезированных образцах при 850-920°C, экспозиции 36-48 ч и содержании плавней (NaCl) в исходных смесях ~10-30 масс.%. В продуктах синтеза сопутствующими минералами в основном являлись фторид натрия, галит, а также CaF₂, MgF₂, NaMgF₃, NaFeF₃, фторнонбергит, стекло и др. в значительно меньших количествах.

По-видимому, получение асбестоподобных ленточно-цепочечных фторсиликатов существенным образом зависело от химической природы и кристаллохимических характеристик исходных компонентов и, следовательно, от физикохимических особенностей их поведения при нагревании. Это, в свою очередь, определяло механизм твердофазных процессов взаимодействия прекурсоров, в частности, характер и последовательность химических и фазовых превращений, а также природу конечных продуктов. С целью выявления зависимости между механизмами твердофазных процессов при синтезе волоконистых фторсиликатов из горных пород нами было проведено изучение фазовых составов продуктов, полученных после переработки исследуемых смесей I-VII при различных температурно-временных параметрах. Результаты этих исследований подробно изложены в работах [1,11]. Идентификация промежуточных и конечных продуктов осуществлялась методами рентгенофазового и кристаллооптического, термического и химического, электронно-микроскопического, ИК-спектроскопии

ческого анализ. Кроме того, для более точной интерпретации данных, полученных при изучении смесей III-VII, дополнительно методами термического (рис., кр. 1-4), рентгенографического при комнатной и высокой температурах, кристаллооптического и химического анализов исследовался ход превращений серпентинита и динамика химических и фазовых превращений, происходящих при твердорфазном взаимодействии серпентинита с кремнефторидом натрия (Na_2SiF_6), фторидом натрия (NaF) и галитом (NaCl) при нагревании (табл. 2). Методами кристаллооптического, рентгенофазового и термического анализов нами также были изучены процессы превращений кремнефторида натрия и закаленных образцов, полученных после нагревания его при 600°C в течение 10 и 30 мин [1, 13].

Таблица 1

Минералогический состав исходных горных пород

Породы	Минералы	Содержание, %
серпентинит	серпентин (антигорит)	~ 80
	моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	10-15
	магнетит	~5-7
дунит	серпентин (хризотил, антигорит, ~5% хлорита)	~40-45
	неизменный оливин	~40-45
	пироксены (ромбический и моноклинный)	~5
	магнетит и хромшпинелид	~3-8
	карбонаты	~2.0
перидотит	оливин (серпентизированный, из которых ~ 10% неизменный оливин)	~70
	ромбический пироксен (энстатит)	15-20
	моноклинные пироксены (диопсид, диаллаг)	5-10
	магнетит (вторичный), хромшпинелид	3-5
	карбонаты	1.5-2.5
пироксенит	серпентин (представлен хризотилом, антигоритом, серпофитом, из которых ~ 5% хлорит)	~ 40
	энстатит	5-10
	моноклинные пироксены (диаллаг, диопсид)	40-50
	магнетит	5-7

Проведенные исследования показали, что в температурном интервале $90-750^\circ\text{C}$ в реакционных смесях I-VII процессы дегидратации и дегидроксилирования серпентинов (хризотила, антигорита, рис., кр.1), разложение оливина и превращение магнетита, входящих в состав пород (табл. 1), происходят согласно следующим схемам [14, 15]:



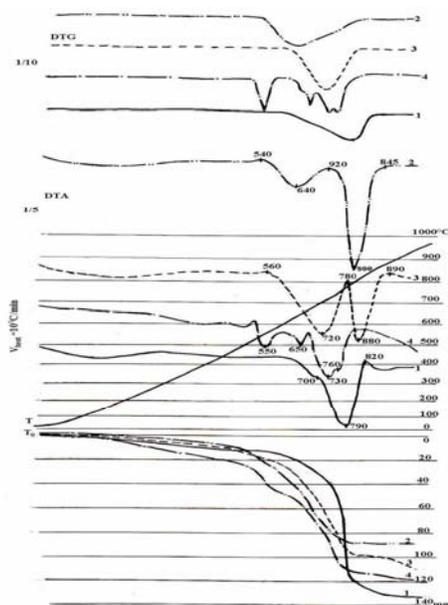


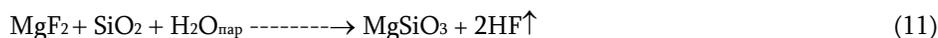
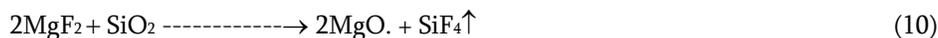
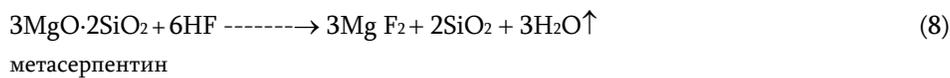
Рис. Дериwатограммы 1-серпентинита и смесей: 2-серпентинита+NaF; 3-серпентинита + NaCl; 4-серпентинита + Na₂SiF₆.

Таблица 2

Результаты исследований по поведению серпентинита (С) и смесей С-NaCl С-Na₂SiF₆ при нагревании в закрытой системе

Исходная смесь	Условия обработки		Колич. добавок, масс. %	Продукты обработки
	Т, °С	экспозиция, ч		
С	550	2	----	частично изменн.С
С	650	2	----	част. изменн.С, форстерит
С	800	2	----	форстерит, гематит
С - NaCl	550	2	20	С, Фо, рудный минерал, стекло
С - NaCl	800	2	20	форстерит, энстатит, руд.мин., стекло, амфибол
С - Na ₂ SiF ₆	700	2	20	Na-Mg-ТЦС, С, амфибол, форстерит., энстатит, фториды, рудн. минерал
С - Na ₂ SiF ₆	800	2	20	амфибол, Na-Mg-ТЦС, форстерит, энстатит, фториды, рудный минерал
С - Na ₂ SiF ₆	900	2	20	амфибол, фториды, рудный минерал

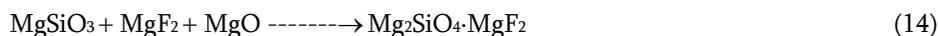
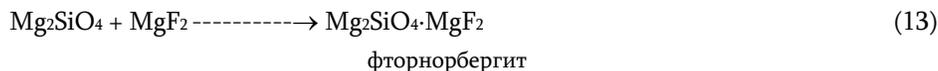
Дальнейшее повышение температуры вело к полному разложению Na₂SiF₆. Образовавшиеся по реакциям (1) и (2) пары H₂O, несомненно, оказывали катализирующее действие на процессы, протекающие в исследуемых смесях [10, 11, 17]. Выделившийся по реакции (6) фтористый водород (HF) ускорял разложение исходных минералов и продуктов термической обработки горных пород (метасерпентина, форстерита, энстатита, аморфного SiO₂ и др. промежуточных соединений) (реакции 1-3) [10,11,18], возможно, согласно следующим реакциям:



Присутствие NaCl в смеси, как уже было показано в [19], снижало интенсивность выноса SiF₄ путем образования неустойчивого промежуточного соединения типа Na₂SiF₄Cl₂ по реакции:



В продуктах переработки реакционных смесей в интервале 650-800°C одним из сопутствующих минералов являлся фторнорбергит. Последний, по всей вероятности, образуется по реакциям (13) [2] и (14):



Метасерпентин, форстерит, фторнорбергит, энстатит, ТЦС, фториды и др., образовавшиеся в результате вышеприведенных реакций, обладают повышенной реакционной способностью. Форстерит и фторнорбергит содержат отдельные элементы структуры фторамфибола, энстатит имеет схожую с фторамфиболом структуру, а ТЦС близок к фторамфиболам по структуре и составу. Указанные факторы, вероятно, и способствуют образованию фторамфибола при сравнительно невысоких температурах (600-750°C).

Образовавшиеся при этих температурах фторамфиболы отличаются низким содержанием железа. Дальнейшее повышение температуры способствует образованию промежуточных соединений: Na₂FeF₄, Na₃FeF₆, NaMgF₃, CaF₂ и др. [10, 11, 20], с помощью которых в состав фторамфибола вводятся катионы Fe²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺. Следует отметить, что процесс образования фторсиликатов в реакционных смесях происходил равномерно во всем объеме смесей в относительно широком интервале температур (600-950°C).

В исследуемых смесях с повышением температуры от 600-920°C и увеличением продолжительности процессов переработки этих пород от 1 до 48 ч (при

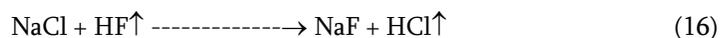
900-920°C) менялись соотношение количества расплава и газовой фазы, а также их состав и свойства. В результате в продуктах переработки наблюдалось удлинение и утолщение волокон фторамфиболов с появлением игл, увеличение показателей преломления волокон и игл от $n_m=1,582$ до $n_m=1,618$. Эти изменения, по-видимому, были связаны с: **а).** усложнением химических составов фторамфиболов (обогащением их катионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} и др.), что приводило к кристаллизации в виде более изометрических кристаллов [21]; **б).** перекристаллизацией при низких температурах и на начальных стадиях процессов синтеза частиц фторамфиболов, образующихся из оливина, форстерита, энстатита и других минералов, входящих в состав С_{обож.}, Д, П и Пк. Таким образом, структуры фторамфиболов формировались в результате последовательной трансформации структур исходных и промежуточных соединений, причем с повышением температуры и увеличением продолжительности процессов совершенствовалась кристаллическая решетка фторсиликатов с завершающим этапом при 850-920°C.

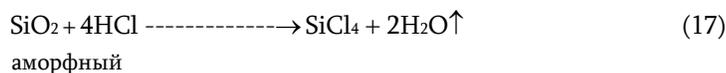
Наличие NaCl в исходных смесях, вероятно, способствовало образованию реакционноспособной жидкой (расплава) фазы при сравнительно низких температурах ($\geq 450^\circ\text{C}$) в результате протекания следующей реакции [1]:



Это, в свою очередь, расширяло температурную область образования фторамфибола в сторону более низких температур. При дальнейшем повышении температуры количество жидкой фазы возрастало в результате плавления соединений и возникших эвтектических смесей [14,22].

Итак, в интервале 400-1000°C при твердофазовом взаимодействии компонентов изученных смесей принимают участие как газовая фаза, так и расплав, т.е. рост кристаллов волокнистых фторсиликатов осуществляется за счет "питания" из газовой фазы и тончайших прослоек расплава. Исходя из вышеприведенных реакций можно предположить, что в газовой фазе, в зависимости от условий проведения синтеза, присутствовали SiF_4 , HF, H_2O (см. реакции 5, 7, 9, 10; 6, 11 и 1, 2, 8, 9, соответственно). По мере увеличения соотношения F/O в исходных смесях в газовой фазе увеличивалась мольная доля SiF_4 . Избыток F и наличие Cl повышали перенос катионов через газовую фазу посредством образования ряда фторсодержащих промежуточных соединений SiF_4 , HF, $NaMgF_3$, $Na_2SiF_4Cl_2$, $MgSiF_6$. Образование промежуточного хлорсодержащего соединения Na_2SiCl_6 , вероятно, происходит за счет протекания суммарных реакций (16)-(18):





Анионы галогенов могут также способствовать увеличению количества расплава при $\geq 500^\circ\text{C}$ и оказывать модифицирующее действие, интенсифицируя процессы расслоения в расплаве [15, 18]. Вышеуказанное в итоге приводило к повышению степени преобразования пород в волокнистые фторсиликаты при сравнительно невысоких температурах ($\sim 850\text{-}920^\circ\text{C}$).

Масс-спектрометрический анализ продуктов испарения сплавов системы NaF–MgF₂ показал присутствие NaF, Na₂F₂ и Na₃F₃ при 890°C [23]. Появление натрия в газовой фазе, возможно, явилось также и результатом испарения NaCl на воздухе при 750°C , а в токе водяного пара – при 700°C [1].

По данным Эйтеля, значительной упругостью пара при $750\text{-}1100^\circ\text{C}$ обладают комплексные фториды MgSiF₆, Na₂FeF₄, Na₃FeF₆, NaMgF₃ и т.д. В частности, комплексный фторид магния MgSiF₆ образуется в результате следующей реакции [18]:

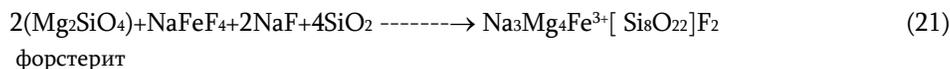
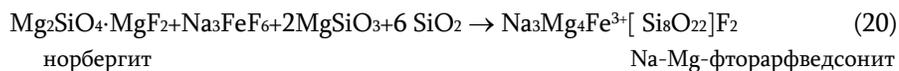


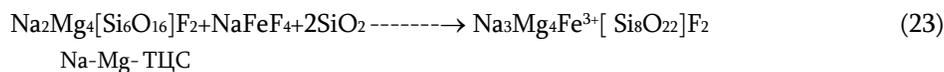
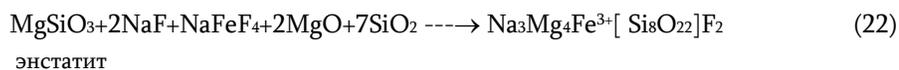
Магний в газовой фазе может появляться также за счет испарения MgF₂ [12,24,25].

С помощью масс-спектрометрического анализа в газовой фазе фторсиликатных систем рядом авторов был обнаружен оксифторид кремния SiOF₂ [10, 23].

Таким образом, в газовой фазе присутствуют все катионы, необходимые для образования волокнистых фторамфиболов. Концентрация этих катионов зависит от состава реакционных смесей и температурно-временных параметров синтеза. Подтверждением этого явилось образование при $\sim 700\text{-}720^\circ\text{C}$ (смесь V) и при $\sim 800\text{-}820^\circ\text{C}$ (смеси III, IV, VI, VII) волокнистых фторамфиболов на поверхности основной массы продуктов переработки исследуемых смесей, а также увеличение количества, длины и толщины волокон и игл с образованием густой “щет-ки” при повышении температуры до $850\text{-}920^\circ\text{C}$ и увеличении продолжительности синтеза до 24-36 ч.

Образование фторамфибола, отличавшегося более высоким содержанием железа, с участием газовой фазы при температурах выше 800°C , возможно, протекало согласно следующим реакциям:





С повышением температуры (>1150°C) происходило частичное разложение фторамфиболов с образованием ортосиликата магния, шпинели, тридимита и рудного минерала.

Нами выше отмечено, что природа фторвводящего компонента оказывает влияние на процесс синтеза ВФС из пород. В смесях I и II в интервале 600-850°C преобладающая роль принадлежит жидкой фазе. Пассивная роль газовой фазы в этих смесях, по-видимому, объясняется тем, что дегидроксилирование серпентинов (хризотила, антигорита, реакции (1), (2)) не совпадает по температурному интервалу и времени с процессом гидролиза NaF (T>850°C) и условиями, при которых содержание продукта гидролиза NaF – фтористого водорода (HF), в газовой фазе достигает заметной величины. При твердофазовых взаимодействиях в смесях III-VII в интервале ~400-900°C активное участие принимает газовая фаза. При ≥600°C существенная роль отводится и жидкой фазе (расплав оксидогалогенсодержащего состава). В этих системах благодаря наличию газовой и жидкой фаз реакции образования ВФС протекают со значительной скоростью при сравнительно низких температурах (850-920°C).

Различие в условиях преобразования пород С, С_{обож.}, Д, П, Пк во фторамфиболы, по-видимому, можно объяснить, прежде всего, их минералогическим составом и текстурно-структурными особенностями пород. Порода Д (смесь V) легко трансформируется в ВФС, что обусловлено, вероятно, наличием в его составе большого количества оливина (Mg,Fe)₂SiO₄. Высокую способность С_{обож.} (смесь IV) к преобразованию в ВФС, по-видимому, можно объяснить наличием в его составе более реакционноспособных соединений (метасерпентин, форстерит, энстатит, SiO₂, MgO), образующихся в процессе обжига [14, 15, 26]. Меньшая активность С (смесь III) к трансформации во фторамфибол, вероятно, обусловлена несовпадением температурных областей процессов дегидроксилирования С и формирования фторсиликата. Различие процессов преобразования С и С_{обож.} во фторсиликаты отчетливо проявляется при температурах до 800°C, а при ~900°C существенно меняется и интенсивность этих процессов. По своему минералогическому составу П (смесь VI) занимает промежуточное положение между Д и С, что отражается на процессе его трансформации во фторсиликат. Из числа исследуемых пород наиболее низкой способностью к преобразованию во фторамфибол обладает Пк (смесь VII), в основном, из-за высокого содержания в его

составе моноклинных пироксенов (диопсид, диаллаг), которые превращаются во фторамфибол при более высоких температурах. Однако следует отметить, что преобразование П и Пк начинается уже при $\sim 650^\circ\text{C}$ и протекает достаточно интенсивно до 750°C , что связано с наличием в их составе ромбического пироксена-энстатита.

Полученные результаты выявляют сложный характер взаимодействия прекурсоров исследуемых смесей при синтезе асбестоподобных фторсиликатов. Синтез волокнистых фторсиликатов в интервале $600-1000^\circ\text{C}$ представляет собой совокупность сложных нестехиометрических реакций [4,5], состоящих из ряда последовательных и параллельных стадий, в которых принимают участие жидкая и газовая фазы.

На основе проведенных экспериментов становится возможным составить достаточно определенное представление о характере и особенностях протекания твердофазовых процессов при синтезе волокнистых фторсиликатов из горных пород, механизмы которых неодинаковы для различных систем. Процесс образования фторамфибола при твердофазовом синтезе с участием горных пород С, С_{обож.}, Д, П и Пк с нестехиометрическими составами носит сложный, многоступенчатый характер, типичный для процессов получения нестехиометрических неорганических соединений. Динамика и механизмы этих процессов во многом определяются природой новых фаз, возникающих при разложении горных пород магнезиальносиликатного составов. Результаты наших исследований свидетельствуют об определяющей роли минералогического состава горных пород, кремнефторида натрия, а также паров воды в твердофазовых процессах, протекающих в рассмотренных системах при синтезе волокнистых фторсиликатов. Практический интерес представляет и то, что в зависимости от механизма развития твердофазовых процессов температуры образования волокнистых фторсиликатов в исследуемых смесях на $100-150^\circ\text{C}$ ниже, а продолжительность процессов переработки существенно короче по сравнению с синтезом по традиционной методике с применением исходных смесей из химических реактивов и чистых минералов.

ԼԵՈՆԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐՆԵՐԻՑ ՈՉ ՍՏԵՒԻՈՄԵՏՐԻԿ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ՝ ԹԵԼԶԱՎՈՐ ՖՏՈՐՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐԻ, ՄԻՆԹԵԶԻ, ՊԻՆՏՆԱԶԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՄԵՄԱՆԻՉՄԱՆԵՐԸ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ և Ն. Բ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Քննարկվել են մագնեզիումսիլիկատային բաղադրության լեռնային ապարներ սերպենտինիտից (Ս), թրծված սերպենտինիտից (Սթրծվ.), դունիտից (Դ), պերիդոտիտից (Պ) և պիրոքսենիտից (Պկ) Na-Mg-ֆտորարֆվեդունիտի $(\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2)$ բաղադրությանը համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում և $60-1150^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում Ս/կամ Ս_{թրծվ.}-NaF, Ս/կամ Ս_{թրծվ.}-Na₂SiF₆, Դ-Na₂SiF₆, Պ-Na₂SiF₆, Պ_կ-Na₂SiF₆ մոդելային համակարգերում ոչ ստեխիոմետրիկ

բաղադրության անօրգանական միացությունների՝ թելքավոր ֆտորսիլիկատների, սինթեզի ժամանակ ընթացող պինդֆազային պրոցեսների մեխանիզմները:

Ապացուցված է, որ նշված պայմաններում լեռնային ապարների թելքավոր ֆտորսիլիկատների ձևափոխման մեխանիզմները նույնանման չեն տարբեր համակարգերում: Ոչ ստեխիոմետրիկ բաղադրության լեռնային ապարներից Na-Mg-ֆտորաբֆլեդոնիտի առաջացումը կրում է բարդ, բազմափուլ բնույթ, որը բնորոշ է ոչ ստեխիոմետրիկ միացությունների ստացման պրոցեսներին: Ֆտորամֆիբրոլի գոյացման ներքին ջերմաստիճանային տիրույթում ($T \geq 600^\circ\text{C}$) առաջանում են մոնոմերային և պարզ պոլիմերային սիլիցիումթթվածնային անիոններ ($[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-\infty}$) պարունակող միջանկյալ միացություններ (ֆորստերիտ, մետաստերպենտին, ֆտորնորբերգիտ, էնստատիտ և այլն): Ավելի բարձր ջերմաստիճանային կայքում ($T \geq 700-900^\circ\text{C}$) այդ միացությունների ձևափոխման շնորհիվ ձևավորվում է թելքավոր ֆտորամֆիբրոլի կառուցվածքը: Վերջինիս կառուցվածքի հիմնական տարր են հանդիսանում բարդ սիլիցիումթթվածնային անիոններից $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$ բաղկացած ժապավենները: Ստացված տվյալների հիման վրա ներկայացված են հաջորդական-գուգահեռ ընթացող ռեակցիաների սխեմաները, որոնց արդյունքում U, $\text{U}_{\text{թրծվ.}}$, T, Պ և Պկ փոխարկվում են Na-Mg-ֆտորաբֆլեդոնիտի բաղադրության ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}_3^+[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) (տարբեր աստիճանով տեղակայված $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} ; $\text{Mg}^{2+}(\text{Fe}; \text{Fe}^{3+}(\text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}; \text{Si}^{4+}(\text{Al}^{3+})$ ֆտորսիլիկատների:

MECHANISMS OF SOLID-PHASE PROCESSES IN SYNTHESIS OF NON-STOICHIOMETRIC INORGANIC COMPOUNDS-FIBROUS FLUOROSILICATES FROM MINING ROCKS

L. A. KHACHATRYAN and N. B. YERITSYAN

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

The mechanisms of solid-phase processes were examined in the synthesis of inorganic non-stoichiometric compounds, i.e. fibrous fluorosilicates, from mining rocks serpentinite (S), serpentinite calcinated ($S_{\text{calc.}}$), dunite (D), peridotite (P), and pyroxenite (Px) in the model systems S/or $S_{\text{calc.}}$ -NaF, S/or $S_{\text{calc.}}$ - Na_2SiF_6 , D- Na_2SiF_6 , P- Na_2SiF_6 , Px- Na_2SiF_6 in the concentration field of the composition corresponding to Na-Mg-fluorarfvedsonite ($\text{Na}_3\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_8\text{O}_{22}]\text{F}_2$) within the temperature range of 90-1150°C. We have shown, that under indicated conditions the transformation mechanisms of mining rocks with non-stoichiometric composition are various in different systems. The formation of fibrous fluorosilicates within the temperature range of 600-900°C was demonstrated to result from complex non-stoichiometric reactions running through sequential and parallel stages with the contribution of liquid and gaseous phases. In the interval of 90-750°C, the dehydration and dehydroxylation of serpentines (chrysotile, antigorite- $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), the decomposition of olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, and the transformation of magnetite (Fe_2O_3), included in the composition of S, D, P, and Px, and pyrohydrolysis of fluorides, fluoride-chlorides, and chlorides (SiF_4 , NaF, MgF_2 , $\text{Na}_2\text{SiF}_4\text{Cl}_2$, NaCl, etc.) proceed near the lower temperature boundary of the fluoroamphibole formation ($T \geq 600^\circ\text{C}$). These processes result in the formation of compounds containing monomeric and simple polymeric silicon-oxygen anions $[\text{SiO}_4]^{4-}$, and $[\text{SiO}_3]^{2-\infty}$ (forsterite, fluornorbergite, enstatite, etc.). In 700-900°C, the transformation of intermediate compounds results in the formation of the fluoroamphibole structure, the main constituents of which are represented by silicon-oxygen anions $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-\infty}$. By the results of own research the schemes of sequential-parallel reactions are presented, which may underlie the transformation of S, $S_{\text{calc.}}$, D, P, and Px into fibrous fluorosilicates of Na-Mg-fluorarfvedsonite

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 666.9.047.3.086.2

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ И СУШКА ШИХТЫ ЦИРКОНОВЫХ ПИГМЕНТОВ

В. В. БАГРАМЯН, А. А. САРКИСЯН, А. А. КАЗАРЯН, Р. В. АРУТЮНЯН,
Г. Х. ПЕТРОСЯН и А. М. МЕЛИКСЕТАН

Научно-производственное и проектное ЗАО «Камень и силикаты»
Армения, 0040, Ереван, ул. Ачаряна, 40а
E-mail: v_bagramyan@mail.ru

Поступило 1 X 2012

Исследованы процессы микроволновой сушки гидросиликатов циркония ($ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$) и шихты цирконовых пигментов составов $0.97ZrO_2 \cdot 0.03V_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Ce_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Pr_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Nd_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$, полученных методом микроволнового синтеза одновременным взаимодействием растворов силиката натрия и солей циркония и хромофорных металлов. Изучены процессы сушки гидросиликатов циркония и шихты цирконовых пигментов в режимах микроволнового и конвективного нагревов. Представлены результаты исследования процессов сушки гидросиликата циркония и шихты цирконовых пигментов. Показано, что микроволновая сушка идет намного быстрее конвективной. Установлена эффективность микроволновой сушки гидросиликата циркония и шихт цирконовых пигментов.

Рис. 4, табл. 1, библи. ссылок 22.

Большой интерес к цирконовым пигментам в последние годы обусловлен их ценными физико-химическими свойствами [1]. Они характеризуются исключительной стойкостью к действию высокой температуры, расплавленных глазурей и флюсов. Циркон обладает высокой термостойкостью, и благодаря входящим в его кристаллическую решетку хромофорам отличается способностью окрашиваться в разные цвета. Среди разнообразных способов получения цирконовых пигментов следует выделить следующие: прокаливание при разных температурах солей или гидроксидов соответствующих металлов, совместное сплавление солей в кристаллической форме с последующим прокаливанием смеси, золь-гель методы, совместное прокаливание оксидов с добавлением отдельных минерализаторов [2-9]. Одна из важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения – разработка новых методов синтеза веществ, позво

ляющих снизить энергозатраты и сократить время образования конечных продуктов. К таким перспективным методам относится микроволновый (МВ) нагрев реакционных смесей, в том числе и при синтезе цирконовых пигментов. При этом существенно снижаются энергетические затраты по сравнению с традиционными способами проведения этих процессов [10-13]. Микроволновая обработка имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными методами нагрева конденсированных сред (твердых тел и жидкостей): быстрота и малая инерционность нагрева, однородность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия. Синтез гидросиликатов циркония и шихты цирконовых пигментов гидротермально-микроволновой обработкой из водных растворов силиката натрия и растворимых солей циркония и хромофоров, относится к числу наиболее перспективных, прост в осуществлении и экономичен. Нами предлагается метод получения силикатных растворов из кремнеземсодержащих горных пород Армении (перлиты, диатомиты, кварцит). По разработанному способу путем гидротермально-микроволновой переработки кремнеземсодержащих горных пород получают растворы щелочных силикатов ($\text{Na}_2\text{O}_n\text{SiO}_2$, $n=1-3.3$) [14]. Важным этапом технологии полученных из растворов шихт пигментов является их сушка. Она должна обеспечить получение гомогенного порошка с определенной влажностью (8-10%). К настоящему времени существуют различные технологии сушки: естественная, аэрационная, конвекционная, сушка в псевдокипящем слое, инфракрасная, микроволновая, сублимационная и т.д. [15-20]. Очевидно, что современные технологии сушки, обеспечивающие высокое качество конечного продукта, должны опираться в основном на физические процессы, которые не так сильно связаны с изменяющимися в процессе сушки собственными свойствами продуктов.

Цель данной работы – гидротермально-микроволновый синтез силиката циркония и шихты цирконовых пигментов на основе растворов силиката натрия, полученных из горных пород, и микроволновая сушка синтезированных продуктов.

Экспериментальная часть

Синтез и сушка силиката циркония и шихты. Синтез силиката циркония и шихты осуществляли на бытовой микроволновой печи марки “CE1073AR” фирмы “Samsung”, переделанной для проведения химических процессов, в открытой стеклянной колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой. Сушку силиката циркония и шихты осуществляли в той же микроволновой печи в тефлоновых чашках. Условия синтеза и сушки: частота микроволн – 2,45

ГГц, мощность микроволновой печи – 900 Вт.

Для синтеза гидросиликата циркония и шихты использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Na_2O \cdot SiO_2$, V_2O_5 , $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $PrCl_2 \cdot 6H_2O$, $NdCl_2 \cdot 6H_2O$ марки “ч.”. Количества исходных растворов и V_2O_5 взяты с таким расчетом, чтобы обеспечить следующие составы в конечных продуктах: $ZrO_2 \cdot SiO_2$; $0.97ZrO_2 \cdot 0.03V_2O_5 \cdot SiO_2$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Fe_2O_3 \cdot SiO_2$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Ce_2O_3 \cdot SiO_2$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Pr_2O_3 \cdot SiO_2$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Nd_2O_3 \cdot SiO_2$.

Синтезы гидросиликатов циркония и шихт осуществлялись одновременным взаимодействием 0.5 М растворов хлористого цирконила, силиката натрия и растворов хромофоров, поддерживая pH среды в интервале 7-7.2. Время нагрева реакционной смеси до температуры кипения при микроволновом синтезе составляет 2-3 мин, при этом температура реакционной среды поднимается до 110-115°C. Следует отметить, что приливание первых же порций $ZrOCl_2$ и растворов хромофоров к раствору силиката натрия мгновенно приводило к образованию хлопьевидного осадка. Для получения гомогенной массы реакционную смесь выдержали 25-30 мин при непрерывном перемешивании, после чего осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера. Осадок тщательно отмывали от ионов Cl^- и Na^+ горячей водой путем репульсации и высушивали в микроволновой печи. За кинетикой процесса сушки следили изменением влажности образцов в зависимости от времени. Параллельно исследовали процесс сушки в той же микроволновой печи в режиме конвекции при температуре 150°C. Высушенная шихта легко растирается в порошок (размеры частиц не более 60 мкм). Высушенные шихты после помола подвергались термообработке с целью получения пигментов. Характеристики полученных пигментов соответствуют требованиям ГОСТ.

Методы анализа. Они аналогичны методам [22]. Определение ZrO_2 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 в растворах и силикатах проводили также весовым методом.

Рентгенофазовый анализ синтезированных силикатов проводили порошковым методом на дифрактометре “ДРОН-2” (CuK-излучение), а дифференциально-термический и термогравиметрический анализы – на приборе «Дериватограф» Венгерской фирмы MOM до температуры 1000°C. ИК-спектры сняты на спектрофотометре “Spekord-75 IR”. Образцы представляли собой смесь исследуемого порошка с вазелином, нанесенную в виде тонкого слоя на пластинку из NaCl.

Результаты и их обсуждение

Согласно данным физико-химическим анализов осадка, синтезированные твердые фазы имеют состав: $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.97ZrO_2 \cdot 0.03V_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$;

0.98ZrO₂-0.02Fe₂O₃-SiO₂-mH₂O; 0.98ZrO₂-0.02Ce₂O₃-SiO₂-mH₂O;
 0.98ZrO₂-0.02Pr₂O₃-SiO₂-mH₂O; 0.98ZrO₂-0.02Nd₂O₃-SiO₂-mH₂O. Это аморфные мелкодисперсные вещества с влажностью 80-85%.

Для определения состояния воды в гидросиликатах проведены термические исследования гидросиликата циркония в температурном интервале 20-500°C и высушенного гидросиликата циркония при 20-1000°C. Результаты представлены на рис. 1-2, из которых видно, что глубокий эндотермический эффект при температурах 125 и 150°C (интервал 90-375°C) соответствует удалению кристаллизационной воды, т.к. поглощенная вода удаляется при относительно низких температурах. Анализ кривой потерь массы образца указывает на то, что до температуры 375°C потеря массы составляет 85-90% от общих потерь (рис. 1). Яркий выраженный экзотермический эффект при температуре 850°C (рис. 2) свидетельствует об образовании безводной кристаллической фазы (Zr-SiO₄). По-видимому, вода в структуре гидросиликатов находится в виде гидроксильных групп, и при нагревании происходит постепенное удаление гидроксильной воды (химически связанной). Основная часть воды – кристаллизационная, удаляется до температуры 375°C, а химически связанная вода – постепенно. Выше 400°C кривая потерь массы представляет собой прямую с плавным наклоном. Изменение веса образцов вследствие удаления химически связанной воды в температурном интервале 400-1400°C не превышает 5%. Таким образом, даже при температуре выше 1000°C в структуре силикатов остается около 3-5% от исходной влаги.

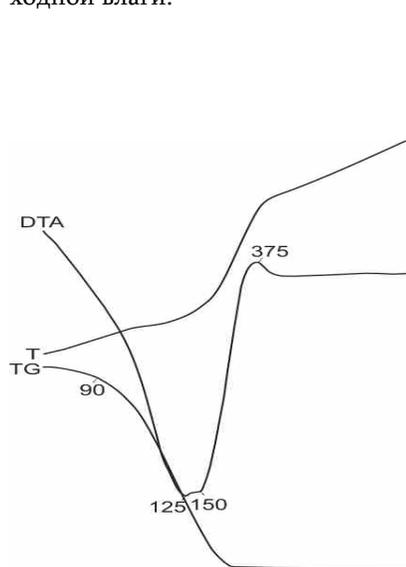


Рис. 1. Термограмма гидросиликата циркония (20-500°C).

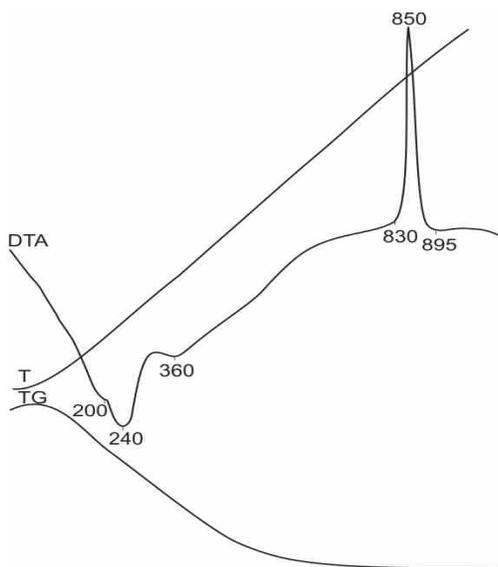


Рис. 2. Термограмма гидросиликата циркония (20-1000°C).

Изучена кинетика микроволновой сушки гидросиликата циркония и шихт цирконовых пигментов. Ранее нами были изучены процессы сушки комплексной стекольной шихты в сушильном шкафу с инфракрасными нагревателями [20], а также микроволновая сушка гидросиликатов Mg, Ca и Ba [21]. Для установления оптимального режима процесса сушки необходимо определение скорости сушки. Эксперименты для исследования процесса сушки гидросиликата циркония и шихт составов: $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $0.98\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $0.98\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $0.98\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; $0.98\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, проведены в режимах микроволнового и конвективного нагревов (мощность печей в обоих случаях по 900 Вт).

На рис. 3. показаны кинетические кривые сушки (изменение влажности (u) образца во времени. Сушку проводили до установления постоянного веса образцов. На рис. 4 показаны скорости сушки в режимах микроволнового и конвективного нагревов. Поскольку процессы конвективной сушки исследованных шихт протекают одинаково, экспериментальные данные конвективной сушки всех составов совмещаются (рис. 3 и 4, кр.7).

Сравнение данных в режимах микроволновой и конвективной сушки показывают, что микроволновая сушка идет в десять раз быстрее по сравнению с конвективной: при микроволновой сушке остаточная влажность 10% достигается за 12 мин, а при конвективной за это время влажность уменьшается всего на 5%. При конвективной сушке теплота подводится к фронту испарения за счет теплопроводности сухого слоя материала, а микроволновый способ обеспечивает нагрев материала во всем объеме, и при МВ сушке парообразование идет во всем объеме. Изменение влагосодержания в материале происходит только за счет испарения, а перемещение жидкой фазы отсутствует. При конвективной сушке фазовые превращения внутри влажного материала отсутствуют, и влага удаляется путем перемещения жидкой фазы в материале.

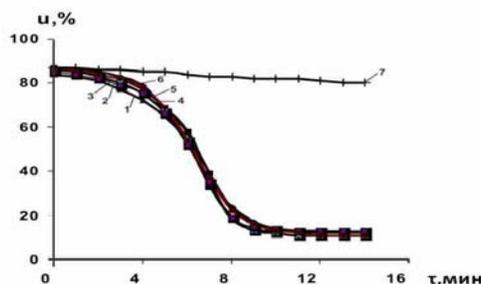


Рис. 3. Кривые МВ(1-6) и конвективной (7) сушки гидросиликатов: 1 – $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; 2 – $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; 3 – $0.98\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; 4 – $0.98\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; 5 – $0.98\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$; 6 – $0.98\text{ZrO}_2 \cdot 0.02\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$.

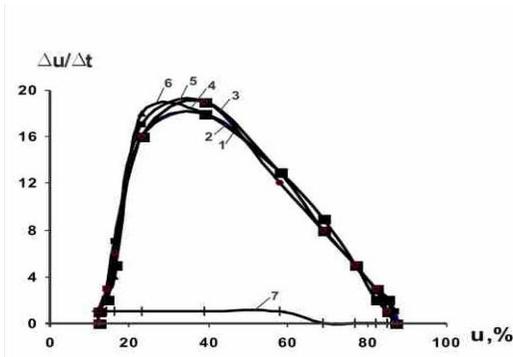


Рис. 4. Кривые скорости МВ(1-6) и конвективной (7) сушки гидросиликатов: 1 – $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; 2 – $0.97ZrO_2 \cdot 0.03V_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; 3 – $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; 4 – $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Ce_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; 5 – $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Pr_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; 6 – $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Nd_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$.

Как видно, при конвективной сушке наблюдается период постоянства скорости, который характерен при традиционных методах сушки [16,18,19] мелкодисперсных материалов с крупнопористой структурой, не создающей заметного сопротивления внутреннему перемещению влаги: скорость сушки определяется температурой и влагосодержанием сушильного агента. При микроволновом нагреве скорость сушки растет до максимального значения с возрастанием температуры во всем объеме материала, и по мере убывания влагосодержания скорость уменьшается. Постоянной скорости сушки при МВ нагреве не наблюдается.

Преимущество микроволновой сушки состоит в объемности и высокой скорости нагрева, после 10-12 мин достигается постоянное значение влажности (10%). При конвективной сушке постоянное значение влажности (10%) достигается после 2-часовой выдержки.

Таким образом, установлена эффективность микроволновой сушки гидросиликата циркония и шихт цирконовых пигментов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта 11-1d198.

ՑԻՐԿՈՆԱՅԻՆ ՊԻԳՄԵՆՏՆԵՐԻ ԲՈՎԱՆԱՌՆՈՒՐԴԻ ՄԻԿՐՈՎԱՎԻԲՍԱՅԻՆ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՉՈՐԱՑՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԲԱՂԸԱՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ռ. Վ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ. Խ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ և Ա. Մ. ՄԵԼԻՔՄԵԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ցիրկոնիումի հիդրոսիլիկատների և հետևյալ բաղադրության՝ $0.97ZrO_2 \cdot 0.03V_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Ce_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Pr_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Nd_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ ցիրկոնային պիգմենտների բովախառնուրդների միկրոալիքային չորացման պրոցեսները: Բովախառնուրդները ստացվել են միկրոալիքային սինթեզի մեթոդով նատրիումի սիլիկատների, ցիրկոնիումի և գունավորող քրոմոֆորային մետաղների աղերի լուծույթների միաժամանակյա փոխազդեցությամբ: Հետազոտվել են ցիրկոնիումի հիդրոսիլիկատների և ցիրկոնային պիգմենտների չորացման պրոցեսները միկրոալիքային և կոնվեկցիոն տաքացման պայմաններում: Ներկայացված են ցիրկոնիումի

հիդրոսիլիկատների և ցիրկոնային պիգմենտների բովախառնուրդների չորացման պրոցեսների հետազոտության արդյունքները: Ցույց է տրված, որ միկրոալիքային չորացումը ընթանում է շատ ավելի արագ, քան կոնվեկցիոնը: Հաստատվել է ցիրկոնիումի հիդրոսիլիկատների և ցիրկոնային պիգմենտների բովախառնուրդների միկրոալիքային չորացման արդյունավետությունը:

MICROWAVE SYNTHESIS AND DRYING OF ZIRCON PIGMENTS' CHARGES

V. V. BAGHRAMYAN, A. A. SARGSYAN, A. A. GHAZARYAN, R. V. HARUTYUNYAN,
G. X. PETROSYAN and A. M. MELIKSETYAN

"Stone and Silicates" Scientific – Industrial
and Projecting Closed Joint – Stock Company
40a, Acharyan Str., Yerevan, 0040, Armenia
E – mail: v_bagramyan@mail.ru

Microwave drying processes of zirconium hydrosilicates ($ZrO_2SiO_2 \cdot mH_2O$) and zircon pigment charges with compositions: $0.97ZrO_2 \cdot 0.03V_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Ce_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Pr_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$; $0.98ZrO_2 \cdot 0.02Nd_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$, obtained by the microwave (MW) synthesis of simultaneous interaction of sodium silicate solutions, solutions of chromophoric metals and solutions of zirconium salts have been studied.

Sodium silicate solutions were obtained from diatomite by the method developed by us, by hydrothermal microwave processing of silica-rocks. Physicochemical analysis of synthesized batches has been carried out and the water state has been detected in hydrosilicates. IR and X-ray analyses have shown that the obtained charges are amorphous, wet (85%), fine-dispersed substances. The processes of drying of zirconium hydrosilicates and zircon pigments charges in modes of microwave and convective heating have been studied. Comparative studies of drying processes of zirconium hydrosilicate and charges of zircon pigments have been carried out. Kinetic curves of drying and drying rate in modes of microwave and convective heating are presented. It is shown that microwave drying runs faster than convective drying. In the case of microwave heating of materials heating rate considerably exceeds the rate of drying, which leads to the development of the basic drying process in the material. As a result, the rate of drying grows to a maximum value and moisture content decreases in descending order. Constant rate of drying at MW heating was not observed. The advantage of microwave drying consists in volumetric heating. In the case of microwave drying after 10-12 min, humidity remains constant without altering properties of materials in the drying process. The efficiency of microwave drying of zirconium hydrosilicate and charge of zircon pigments has been established.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Масленникова Г.Н., Пиш И.В.* Керамические пигменты. М., ООО РИФ "Стройматериалы", 2009, с.224
- [2] *Кyu-Ri Pyon, Kyong-Sop Han, Byung-Ha Lee* // Journal of Ceramic Processing Research, 2011, v. 12(3), p.279.
- [3] *Monros, G., Carda J., Tena M.A., Escribano P., Sales M., Alarcon J.* // J. Eur. Ceram. Soc., 1993, v. 11(1), p.77.
- [4] *Alarcon J.* // J. Eur. Ceram.Soc., 2000, v. 20(11), p. 1749.

- [5] *Valentin C., Munoz M. C., Alarcon J.* // J. Sol-Gel Sci.Tech., 2000, v. 15(3), p. 221.
- [6] *Llusar M., Vincent J.B., Badenes J., Tena M.A., Monros G.* // J. Eur.Ceram. Soc., 1999, v. 19(15), p. 2647.
- [7] *Del Nero G., Cappelletti G., Ardizzone S., Fermo P., Gilardoni S.* //Journal of the European Ceramic Society,2004,v. 24(14), p.3603.
- [8] *Dimitrov Z., Georgieva L., Vassilev S.* // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 2003, v.42(4), p. 235.
- [9] *Kyu-Ri Pyon , Kyong-Sop Han, Byung-Ha Lee* // Journal of Ceramic Processing Research, 2011, v. 12, (3), p. 279.
- [10] *Берданосов С.С.* // Соросовский образовательный журнал, 2001, т. 7, ¹¹, с. 127.
- [11] *Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Улаев Н.С., Шавшукова С.Ю.* Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М., Химия, 2003, с.220.
- [12] *Blosi M., Dondi M., Albonetti S., Baldi G., Barzanti A., Zanelli C.* // Journal of the European Ceramic Society, 2009, v.29(14), p.2951.
- [13] *Rajeswari K., Hareesh U.S., Subasri R., Chakravarty D., Johnson R.* // Science of Sintering, 2010, v.42(3), p.259.
- [14] *Baghramyan V.V., Sargsyan A. A., Meliksetyan A.M., Ghazaryan A.A, Leonelli C.* //2GCMЕА, 2012, Kalifornia,Book of Abstracts, p.98.
- [15] *Явчуновский В.Я.* Микроволновая и комбинированная сушка: физические основы, технологии и оборудование. Саратов, Изд. Саратов. ун-та, 1999, с. 211.
- [16] *Антипов С.Т.* / Модернизация существующего и разработка новых видов оборудования для пищевой промышленности. Сб. научных трудов Воронеж. гос.технол.акад., Воронеж, 2003, вып. 13. с. 6.
- [17] *Brukov A., Rikenglez L.* // Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 2000, v.35(3), p. 191.
- [18] *Антипов С.Т.* // Хранение и переработка сельхоз.сырья, 2002, ¹⁹, с. 50.
- [19] *Фролов В.Ф.* Моделирование сушки дисперсных материалов. Л., Химия, 1987, с. 207.
- [20] *Баграмян В.В.* // Информационные технологии и управление. Ереван, 2001, т. 3, ¹², с. 27.
- [21] *Баграмян В.В., Саркисян А.А., Чалян А.Г., Бабаян Г.Г.* // Вестник Инженерный академии Армении, 2011, т. 8, ¹³, с. 404.
- [22] *Баграмян В.В., Саркисян А.А., Меликсетян А.М., Казарян А.А., Леонелли К.* // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, ¹¹, с. 49.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 544.032.2+544.016.2:543.572.+354.062+543.421/.424

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ
РЕШЕТКУ КАОЛИНИТА

Л. Р. ПАПАХЧЯН, А. Р. ИСААКЯН*, А. А. БЕГЛАРЯН и Н. О. ЗУЛУМЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения
Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2-ой пер., д. 10
E-mail: isahakyananna@yahoo.com

Поступило 10 X 2012

С помощью физико-химических методов исследований изучено воздействие механической обработки на кристаллическую решетку каолинита.

Данные дифференциально-термического анализа показали, что механическая обработка приводит к аморфизации минерала, которая сопровождается выделением гидроксильных групп, образующих молекулы воды. Эти результаты также подтверждаются методом ИК спектроскопии. На ИК-спектре механически обработанного каолинита, начиная с волнового числа 3700 см^{-1} , наблюдается широкая полоса поглощения валентных колебаний воды, тогда как на спектре необработанного каолинита отчетливо проявляются свойственные ему полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп ($3670, 3645, 3605\text{ см}^{-1}$). Данные рентгенофазового анализа указывают на то, что ярко выраженный экзотермический эффект при температуре 980°C , наблюдаемый на термографических кривых как механически обработанного, так и исходного каолинита, скорее всего, обусловлен преобразованием и уплотнением аморфизированной и обезвоженной фазы каолинита, чем образованием муллита (как это утверждается в других работах), поскольку экзотермический эффект такой интенсивности не может быть вызван только частичным образованием алюмосиликатных соединений или кристаллических оксидов кремния и алюминия. Необходимо отметить, что нагревание до температуры 1050°C не оказывает никакого влияния на алюмосиликатные соединения.

Полученные результаты демонстрируют, что, несмотря на слоистое строение силикатного аниона каолинита и полное структурное сходство с серпентинами, генезис каолинита (в отличие от серпентинов и талька) обеспечивает сохранность силикатной сетки во время термического и механического воздействия. Следовательно, при температурах ниже 1000°C образование муллита в значительных количествах, сопровождающееся предварительным разрушением прочной силикатной сетки каолинита, маловероятно.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 23.

Известно, что как при термическом, так и механическом воздействиях аморфизация кристаллических решеток серпентинов ($Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$) и талька ($Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$) протекает с образованием «гидроксильных вод» [1-7], что является причиной разрыва непрочных Si–O связей в Si–O–Si мостиках гексагональных колец [5]. Это, в свою очередь, при термической обработке (ТО) приводит в аморфизированной массе упомянутых минералов к освобождению безводных орто-, олиго- и двухмерных полисиликатных анионов меньшего размера [8], а при механической активации (МА) – гидратированных форм этих же анионов [4, 5]. В результате чего при дальнейшей кислотной обработке аморфизированных масс в раствор переходят в виде растворимых кремниевых кислот до 70 и 6% SiO_2 для серпентинов и талька, соответственно [5,8-11]. Отметим также, что на основе исследований механоактивированных (МА) талька и различных образцов серпентинов удалось установить, что существует определенная взаимосвязь между количеством образованных «гидроксильных вод» и числом разорванных Si–O связей в силоксановых группах [4, 5].

Известно, что в природе силикатные сетки обоих минералов формировались из гидратированных ортосиликатных $(SiO_4)^{4-}$ и метасиликатных $[(SiO_3)^{2-}]_n$ анионов, перешедших в минералообразующий раствор из оливина и энстатита, соответственно, путем процесса поликонденсации в гидротермальных условиях при температурах ниже $500^\circ C$ [12]. Естественно, при формировании Si–O–Si мостиков в таких относительно мягких условиях Si–O связи, возникающие между этими анионами, по прочности уступают Si–O связям, существующим в Si–O–Si мостиках метасиликатных цепочек, образованных еще в магме под большим давлением при температурах выше $1000^\circ C$ [13, 14]. Именно из-за ненасыщенности электронных облаков, существующих в этих Si–O связях силоксановых групп в гексагональных кольцах силикатных сеток обоих минералов, происходит разрыв силоксановых мостиков при ТО и МА [13-16].

Однако для полноценного восприятия и обоснования вышесказанного необходимо расширить область научных исследований, а именно, подвергнуть аналогичным исследованиям такой минерал, который имел бы такую же силикатную сетку, какую имели серпентины и тальк, генетика которого коренным образом отличалась бы от генетики силикатных сеток серпентинов и талька. В качестве такого минерала можно взять каолинит ($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$).

Как известно, представители каолинитовой группы образовывались главным образом из полевых шпатов, фельдшпатоидов и других силикатных соединений в результате гидротермальных процессов и выветривании. В частности, каолинит представляет собой продукт выветривания, претерпевший транспортировку [12]. Поэтому в отличие от силикатных сеток серпентинов и талька, ко

торые формировались посредством перегруппировки относительно простых гидратированных орто- и метасиликатных анионов с возникновением при этом, как было отмечено выше, в силоксановых мостиках недостаточно прочных Si–O связей, по прочности уступающих традиционным насыщенным Si–O связям [13, 14], образование силикатных сеток каолинита (ССК) происходило путем перестройки несравнимо сложных трехмерных алюмосиликатных каркасов, образованных еще в магме, за счет перехода Al^{3+} катиона из четверной координации в октаэдрическую координацию. То есть в этом случае формирование кремнекислородных гексагональных колец со слоистой текстурой является результатом всего лишь частичного изменения величины угла Si–O–Si, почти не влияющего на прочность Si–O связи. Отсюда следует, что силикатные сетки каолинита, по всей вероятности, иначе должны откликаться на уход «гидроксильных вод» и аморфизацию кристаллической решетки, вызванной ТО или МА. И если принять во внимание высказывание Рикардсона [17], что «характерные для каолинита гексагональные пластинки сохраняются при температурах, значительно превышающих температуру дегидратации», то можно предположить, что ССК останутся главным образом прежними при термическом и механическом воздействиях.

Целью настоящей работы является изучение влияния механического воздействия на кристаллическую структуру каолинита и ее дальнейшее поведение при ТО.

Экспериментальная часть

Механическому воздействию подвергался образец каолинита, химический состав основных элементов которого приводится в таблице.

Таблица

Химический состав исследуемого образца каолинита

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	П. п. п.	Σ
45.74	36.41	2.99	1.20	–	14.35	100.69

Для осуществления МА порошкообразный образец каолинита помещался в цилиндрический контейнер объемом 200 мл, который заполнялся стальными шарами диаметром 4–8 мм. Механическое воздействие осуществлялось в вибрационной шаровой мельнице с амплитудой 4 мм и частотой 25 Гц. Исследуемый образец подвергался механической обработке до тех пор, пока с помощью РФА не устанавливалось, что образец по каолиниту в основном перешел в аморфную фазу, после чего исходный и МА образцы подвергались ТО при разных температурах.

Рентгенофазовый анализ осуществлялся в $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре "ДРОН-3" с использованием никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов $2\theta=8-80^\circ$ при температуре 22°C на воздухе. Скорость движения счетчика $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Дифференциально-термический анализа (ДТА) был проведен на дериватографе "Derivatograph Q-1500D" фирмы МОМ (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

ИК-спектры поглощения были получены на спектрофотометре "Specord 75IR" в области частот $400-4000 \text{ см}^{-1}$. При этом были приготовлены суспензии образцов в вазелиновом масле.

Обсуждение результатов

Дифрактограммы РФА показали, что кристаллическая решетка каолинита в основном переходит в рентгеноаморфное состояние примерно после 6-часового механического воздействия (рис. 1, 1, 4).

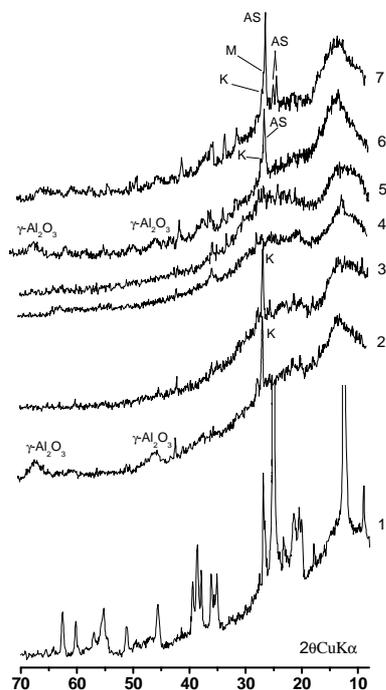


Рис. 1. Дифрактограммы образцов каолинита: 1 – исходного; 2 – после ДТА до температуры 1000°C ; 3 – прокаленного при температуре 1050°C в течение 2 ч; 4 – МА в течение 6 ч; 5 – МА после ДТА до температуры 850°C ; 6 – МА после ДТА до температуры 1000°C ; 7 – после МА прокаленного при температуре 1050°C в течение 2 ч. *K* – кварц; *M* – муллит; *AS* – алюмосиликаты.

На термографической кривой исходного образца каолинита, как и ожидалось, наблюдается один очень интенсивный эндотермический эффект с минимумом температуры 580°C (рис. 2, 1), обусловленный процессом удаления «гидроксильной воды», протекающим одновременно с аморфизацией вещества.

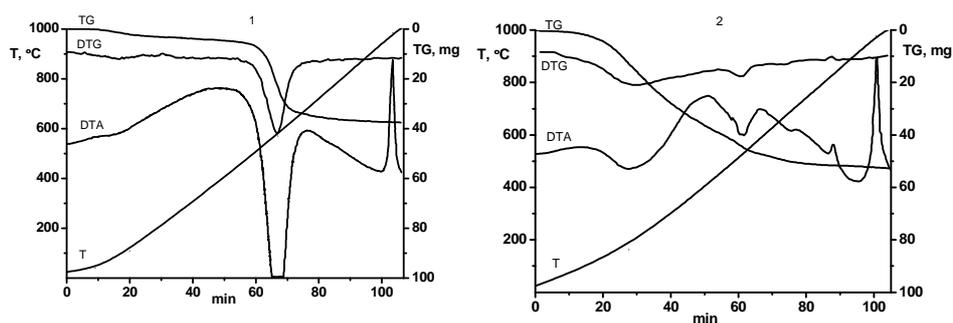


Рис. 2. Кривые ДТА исходного (1) и МА (2) образцов каолинита.

Картина несколько меняется для МА, заранее перешедшего в аморфное состояние каолинита. В отличие от исходного образца, удаление основной части «гидроксильной воды» наблюдается почти с самого начала нагревания, доказательством чего является ход кривой ТГ и пологий эндотермический эффект на кривой ДТА с минимумом приблизительно при температуре 160°C (рис. 2,2). То есть механическое воздействие на каолинит, так же как и на серпентины и тальк [4-7], не только приводит к аморфизации породы, но и к отрыву гидроксильных групп, образующих молекулы воды. Сказанное подтверждается также и результатами ИК спектроскопических исследований. Если у исходного каолинита отчетливо проявляются свойственные ему полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп (3670, 3645, 3605 $см^{-1}$) [18-20], то у МА образца, начиная с волнового числа 3700 $см^{-1}$, наблюдается широкая полоса поглощения валентных колебаний воды (рис. 3,1,2). Остальная часть гидроксильных групп, несколько ослабленных в результате механического воздействия, но все еще связанных с силикатной сеткой каолинита, выделяется при дальнейшем нагревании минерала, о чем свидетельствует небольшой эндотермический эффект со смещением минимума в сторону температуры 535°C (рис. 2,2) (здесь необходимо учесть также вызванное механическим воздействием измельчение породы, которое также приводит к понижению минимума эндотермического эффекта).

Стремительный экзотермический эффект примерно одинаковой интенсивности с максимумом при температуре 980°C наблюдается как у исходного, так и у МА образцов, (рис. 2,1,2). Кроме этого, у последнего, наряду с упомянутым ярко выраженным экзотермическим эффектом, появляются еще два мало заметных экзотермических эффекта с максимумами при температурах 695 и 830°C (рис. 2,2). Однако на дифрактограмме МА каолинита, обожженного до температуры 850°C, не фиксируются какие-либо заметные рефлекс отражения, подсказывающие причину появления вышеупомянутых эффектов (рис. 1,5).

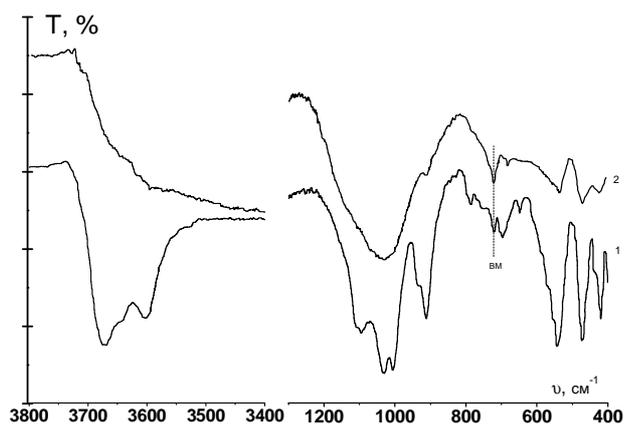


Рис. 3. ИК-спектры исходного (1) и МА (2) образцов каолинита. *BM* – вазелиновое масло.

Следует отметить, что, несмотря на сходство и по интенсивности, и по значению температуры максимума экзотермических эффектов, наблюдаемых на кривых ДТА исследуемых каолинитов, на дифрактограммах этих образцов, обожженных до 1000°C, прослеживается определенное отличие. Согласно рефлексам отражения, расшифрованным и идентифицированным с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 1999 года, при термообработке исходного каолинита после обезвоживания и аморфизации происходит частичное образование кварца (Card №86-1630) и формирование γ - Al_2O_3 (Card №10-0425) (рис. 1,2). На ИК-спектрах этого образца наблюдаются главным образом полосы поглощения, характерные Si–O–Si группам аморфного кремнезема (рис. 4,1) [21]. На дифрактограммах МА каолинита, в отличие от исходного, наряду с менее интенсивными рефлексами отражения кварца и γ - Al_2O_3 фиксируются также мало интенсивные рефлексы отражения, характерные для муллита и других силикатов алюминия (Card №15–0776 и 46–0748, соответственно).

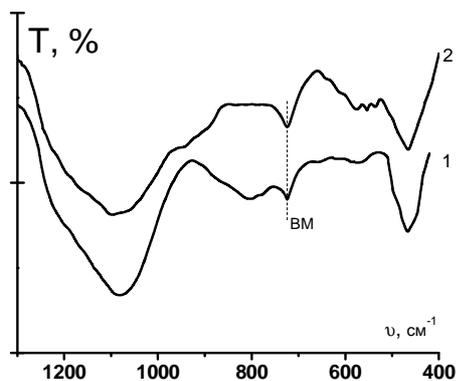


Рис. 4. ИК-спектры прокаленных при температуре 1050° С в течение 2 ч образцов каолинита:1– исходного; 2– МА. *BM* – вазелиновое масло.

Однако на ИК-спектрах этого образца преобладают также характерные полосы поглощения Si–O–Si групп аморфного кремнезема, и лишь появление мало интенсивного плеча в области частот 700–900 $см^{-1}$ и полос поглощения в интервале частот 600–650 $см^{-1}$ свидетельствует об образовании алюмосиликатных соединений (рис. 4,2) [21, 22].

Следует отметить, что 2-часовое прокаливание исходного и МА образцов каолинита при температуре 1050°C никак не влияет на алюмосиликатные соединения, о чем свидетельствует неизменность характерных для них рефлексов отражения, зафиксированных у образцов, прокаленных до температуры 1000°C. Лишь полностью исчезают рефлекссы отражения γ -Al₂O₃ у исходного каолинита (рис. 1,3).

Исходя из всего сказанного можно заключить, что ярко выраженный экзотермический эффект с максимумом при температуре 980°C, наблюдаемый на термографических кривых как исходного, так и МА образцов, является результатом переформирования и уплотнения безводной аморфизированной фазы каолинита, а не результатом образования муллита, как указывается в работе [23], поскольку экзотермический эффект такой интенсивности не может быть обусловлен только процессами частичного образования кристаллических оксидов кремния и алюминия, а также алюмосиликатных соединений.

Эти результаты убедительно показывают, что МА, как и ТО, никак не влияют на состояние ССК, а приводят лишь к разрыву незначительного количества неполноценных Si–O связей, изначально существовавших в «дефектных» силоксановых мостиках. То есть, несмотря на слоистое строение силикатного аниона каолинита и полное структурное сходство с серпентинами, генезис каолинита, в отличие от серпентинов и талька, обеспечивает сохранность силикатной сетки при ТО и МА. Следовательно, при температурах ниже 1000°C протекание процесса образования муллита в ощутимых количествах, сопровождающегося предварительным разрушением упомянутой прочной силикатной сетки каолинита, маловероятно.

Таким образом, в отличие от серпентинов и талька, силикатные сетки которых при каком-либо воздействии (ТО или МА) с образованием «гидроксильной воды» разрушаются, в случае каолинита отрыв (ОН) групп и образование «гидроксильной воды» не приводят к каким-либо существенным структурным изменениям в ССК. Иначе говоря, энергия, разрушающая силикатные сетки серпентинов и талька, оказывается недостаточной для разрыва Si–O связей силоксановых мостиков в гексагональных кольцах каолинита, т. к. прочные связи, сформированные еще в магме при высоких давлениях и температурах, не поддаются ее воздействию. Из-за такой прочности ССК влиянием МА на разрушение Si–O связей силоксановых мостиков можно пренебречь. Отсюда следует, что дефор

мационные изменения и незначительные разрушения ССК, вызванные механическим воздействием, не способствуют заметному понижению температуры последующего формирования муллита, силлиманита и т. п., наподобие образования форстерита или энстатита у серпентинов и талька, соответственно.

ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎԱՑՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԿԱՈՒԼԻՆԻՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂԱՑԱՆՑԻ ՎՐԱ

Լ. Ռ. ՓԱՓԱԽՉՅԱՆ, Ա. Ռ. ԻՍԱՀԱԿՅԱՆ, Հ. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ և Ն. Հ. ԶՈՒՆՈՒՄՅԱՆ

Հետազոտության ֆիզիկաքիմիական եղանակների օգնությամբ ուսումնասիրվել են մեխանիկական մշակման ազդեցությունը կաոլինիտի բյուրեղացանցի վրա: Թերմոգրավիմետրիական անալիզի տվյալները ցույց են տալիս, որ միներալի մեխանիկական մշակումը բերում է դրա ամորֆացման, որն ուղեկցվում է հիդրօքսիլ խմբերի անջատմամբ, առաջացնելով ջրի մոլեկուլներ: Այս արդյունքները հաստատվել են նաև ԻԿ սպեկտրոսկոպիական եղանակով:

Մեխանիկական մշակման ենթարկված կաոլինիտի ԻԿ սպեկտրից երևում է, որ սկսած 3700 սմ⁻¹-ից նկատվում է լայն շերտով ջրի վալենտային տատանումների կլանում, այն դեպքում, երբ չմշակված կաոլինիտի մոտ հստակ նկատվում են միայն հիդրօքսիլային խմբերի վալենտային տատանումներին բնորոշ կլանման երեք շերտերը (3670, 3645, 3605 սմ⁻¹): Ռենտգենաֆազային անալիզի տվյալները ցույց են տալիս, որ մշակված և չմշակված կաոլինիտի թերմոգրամների վրա լավ արտահայտված էկզոթերմ էֆեկտը (980°C), ամենայն հավանականությամբ, պայմանավորված է ամորֆացած և ջրազրկված կաոլինիտի փոխակերպմամբ և ամրացմամբ, այլ ոչ թե մուլիտի առաջացումով, ինչպես նշվում է այլ աշխատանքներում: Այդպիսի ինտենսիվության էկզոթերմ էֆեկտը չի կարող պայմանավորված լինել միայն ալյումասիլիկատային միացությունների կամ էլ բյուրեղային սիլիցիումի և ալյումինի օքսիդների մասնակի առաջացմամբ: Անհրաժեշտ է նշել, որ մինչև 1050°C շիկացումը ոչ մի ազդեցություն չի թողնում ալյումասիլիկատային միացությունների վրա:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ չնայած կաոլինիտի և սերպենտինների շերտավոր սիլիկատային անիոնների կառուցվածքային նմանությանը, կաոլինիտի ծագումնաբանությունը (ի տարբերություն սերպենտինների և տալկի) ապահովում է սիլիկատային ցանցի ամբողջականությունը ջերմային և մեխանիկական մշակման ընթացքում: Հետևաբար, 1000°C-ից ցածր ջերմաստիճաններում զգալի քանակությամբ մուլիտի առաջացումը, որն ուղեկցվում է կաոլինիտի ամուր սիլիկատային ցանցի նախնական քայքայումով, քիչ հավանական է:

THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE CRYSTAL LATTICE OF KAOLINITE

L. R. PAPA KHCHYAN, A. R. ISAHAKYAN, H. A. BEGLARYAN and N. H. ZULUMYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan Str., lane. 2, Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 231275 E-mail: isahakyananna@yahoo.com

Physicochemical methods of investigations have been used to study the effect of mechanical treatment on the crystalline lattice of kaolinite.

The data of differential thermal analysis have shown that mechanical treatment leads to amorphization of the mineral, which is accompanied by the release of hydroxyl groups that form water molecules. These results are confirmed by the IR spectroscopic analysis. In the IR spectrum of the mechanically treated kaolinite, beginning from the wave number of 3700 cm^{-1} , a wide absorption band of the water's valence vibrations is observed, whereas the absorption bands of the hydroxyl groups' stretching vibrations ($3670, 3645, 3605\text{ cm}^{-1}$) are clearly observed in the IR spectra of untreated kaolinite. Moreover, the data of X-ray phase analysis indicate that the pronounced exothermic effect with the maximum at 980°C observed on the thermographic curves of the untreated and the mechanically treated kaolinite is mainly caused by the reformation and compaction of the anhydrous amorphized phase of kaolinite, rather than the formation of mullite (as it was stated in other works) since an exothermic effect of this intensity cannot be associated only with the partial formation of aluminosilicate compounds or crystalline oxides of silicon and alumina. It should be noted that the heating up to 1050°C has no effect on the aluminosilicate compounds. However, in the IR spectra of the mechanically treated kaolinite the absorption bands of Si–O–Si groups appropriate to amorphous silica predominate, whereas the appearance of a shoulder of low intensity in the frequency range of $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ and the absorption bands in the frequency range of $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ indicate the formation of aluminosilicate compounds.

The obtained results clearly demonstrate that mechanical activation and thermal treatment barely affect the state of kaolinite silicate lattice and lead only to the breaking of the small number of unsaturated Si–O bonds that initially existed in defective siloxane bridges. Despite the layered structure of the silicate anion of kaolinite and its full structural similarity with serpentines, the genesis of kaolinite (in contrast to serpentines and talc) ensures the stability of the silicate lattice during thermal treatment and mechanical activation. Therefore, at temperatures below 1000°C the formation of noticeable amounts of mullite accompanied by the preliminary destruction of the above strong silicate lattice of kaolinite is unlikely.

Finally, it has been established that mechanical treatment leads to amorphization of the mineral and the release of hydroxyl water, but the continuity of kaolinite's silicate lattice remains intact despite certain deformations and the phase transformations of the mineral thus occur without any noticeable change in temperature.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ивакова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., Недра, 1974, 399 с.
- [2] Штейнберг Д.С., Чашухин И.С. Серпентинизация ультрабазитов. М., Наука, 1977, 312 с.
- [3] Gürtekin G., Albayrak M. // Mineral Res. Exp., Bull., 2006, v.133, p. 41.
- [4] Зулумян Н.О., Папахян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Терзян А.М. // Геохимия, 2011, №9, с. 993.
- [5] Зулумян Н.О., Папахян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Алоян С.Г. // ЖФХ, 2012, т. 86, №12, с. 2020.
- [6] Balek V., Šubrt J., Pérez-Maqueda L.A., Beneš M., Bountseva I.M., Beckman I.N., Pérez-Rodríguez J.L. // Journal of Mining and Metallurgy, 2008, v. 44B, p. 7.
- [7] Dellisanti F., Valdre G. // Philosophical Magazine, 2010, v. 90, №17-18, p. 2443.

- [8] *Зулумян Н.О.* Автореф. дисс. "Термокислотная обработка серпентинизированных ультраосновных пород и выявление структурных особенностей серпентинов" доктора хим. наук. Ереван, ИФХ НАН РА, 2008.
- [9] *Zulutyun N.H., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A.* // *Epitoanyag*, 2010, v. 62, №2, p. 50.
- [10] *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г.* // *ЖПХ*, 2007, т. 80, №6, с. 1045.
- [11] Пат. №2407704, *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Терзян А.М.*, РФ, 2010.
- [12] *Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы. М., Мир, 1966, т. 4, 482 с.
- [13] *Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Пирумян П.А., Бегларян А.А.* // *ЖФХ*, 2010, т. 84, №4, с. 791.
- [14] *Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Пирумян П.А., Папахчян Л.Р., Зулумян Н.О.* // *ЖФХ*, 2011, т. 85, №1, с. 78.
- [15] *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л., Наука, 1968, 346 с.
- [16] *Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А.* Силоксановая связь. Новосибирск, Наука, 1976, 342с.
- [17] *Рикардсон Х.М.* Фазовые превращения при нагревании каолиновых глин / в кн.: Рентгеновские методы и структура глинистых минералов. М., Мир, 1965, с. 164.
- [18] *Литтл Л.* Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М., Мир, 1969, 500 с.
- [19] *Герасимович А.В., Малоголовец В.Г., Григорьев Н.М.* // *Сверхтвердые материалы*, 1998, №3, с. 3.
- [20] *Bhaskar J. Saikia, Gopalakrishnarao Parthasarathy* // *J. Mod. Phys.*, 2010, p. 206.
- [21] *Moенке Н.* *Mineralspektren*. Berlin Akad. Verlang, 1962, Bd I; 1964, Bd II.
- [22] *Куколев Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов. М., Высшая школа, 1966, 464 с.
- [23] *Seval Koc, Nil Toplan, Kenan Yildiz, Özkan Toplan H.* // *J. Therm. Anal. Calorim*, 2011, p.791.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.72:547.72.8

НОВАЯ ПЕРЕГРУППИРОВКА В ХОДЕ
СИНТЕЗА ФУРО[2,3-*b*]ПИРАНО[4,3-*d*]ПИРИДИНОВ

С. Н. СИРАКАНЯН

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

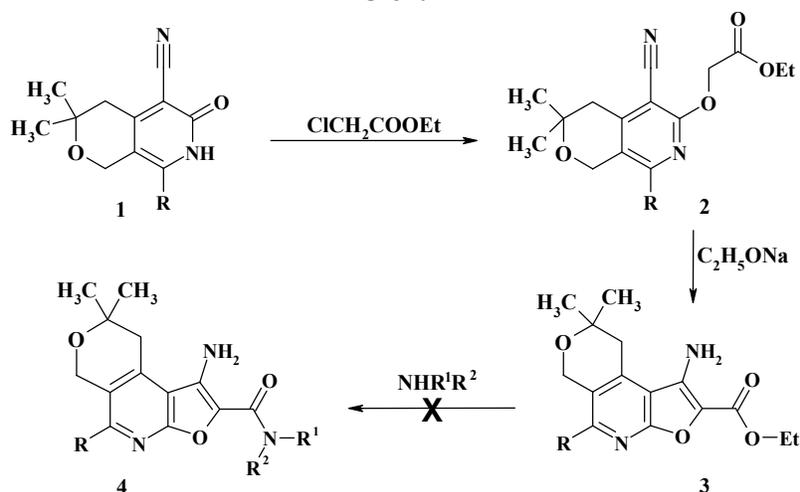
Поступило 20 XI 2012

Разработан метод синтеза 1-амино-2-карбоксамидофуоро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридинов. Впервые в ряду пирано[3,4-*c*]пиридинов выявлена и исследована новая перегруппировка. Установлено, что при циклизации оксоацетамидов, где аминный фрагмент циклический или ароматический, получают фуоро[2,3-*b*]пиридины, а в случае первичных аминов – аддукты перегруппировки, а именно, 6-аминопирано[3,4-*c*]пиридины.

Библ. ссылок 18.

Интерес к конденсированным фуоро[2,3-*b*]пиридинам значительно возрос после обнаружения в их ряду большого количества биологически активных представителей [1-5]. В связи с этим разработка новых методов синтеза этого класса соединений представляет весьма актуальную задачу. Ранее нами был разработан метод получения конденсированных фуоро[3,2-*d*]пиримидинов [6,7] из соответствующих эфиров **2**, полученных, в свою очередь, взаимодействием соединений **1** [8] с хлоруксусным эфиром. Попытки заменить сложноэфирную группу на амидную в аминоксифирах **3** с целью синтеза удобных синтонов **4** для получения новых конденсированных производных фуоро[2,3-*b*]пиридинов, в частности, фуоро[3,2-*d*][1,2,3]триазинов, не увенчались успехом (схема 1).

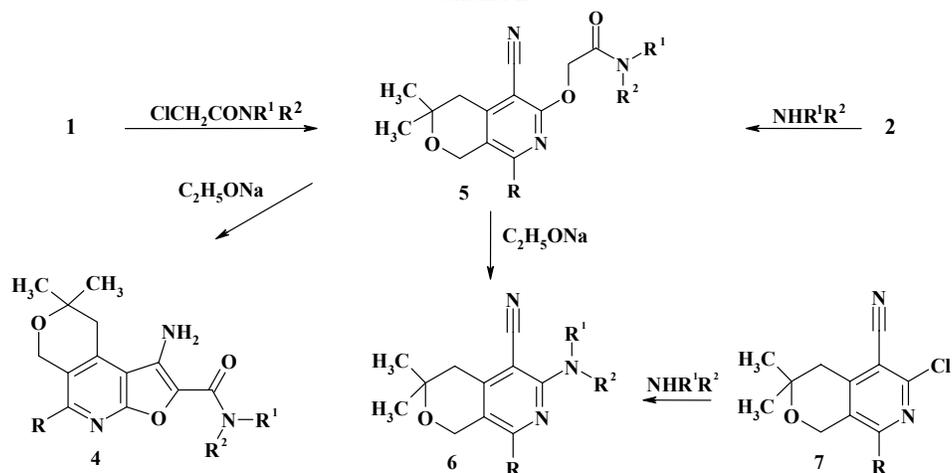
Схема 1



1-3 а. R = *изо*-C₃H₇; б. R = 2-фурил.

Взаимодействием эфиров 2 с алифатическими аминами нам удалось получить оксоацетамиды 5, однако в случае ароматических аминов последние были получены непосредственным алкилированием 6-оксопроизводных пирано[3,4-*c*]пиридинов (1) соответствующими хлорацетамидами по схеме 2.

Схема 2



1,2,7 а. R = *изо*-C₃H₇; б. R = 2-фурил; с. R = C₆H₅. 4а. R = *изо*-C₃H₇, R¹ + R² = -(CH₂)₄-; б. R = *изо*-C₃H₇, R¹ + R² = -(CH₂)₅-; с. R = *изо*-C₃H₇, R¹ + R² = -(CH₂)₂O(CH₂)₂-; д. R = 2-фурил, R¹ + R² = -(CH₂)₄-; е. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = C₆H₅; ф. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = C₆H₄-2-ОМе; г. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = C₆H₄-3-ОМе. 5а. R = *изо*-C₃H₇, R¹ = H, R² = 2-фурилметил; б. R = *изо*-C₃H₇, R¹ = H, R² = 2-тетрагидрофурилметил; с. R = *изо*-C₃H₇, R¹ = H, R² = CH₂Ph; д. R = *изо*-C₃H₇; R¹ + R² = -(CH₂)₄-; е. R = *изо*-C₃H₇, R¹ + R² = -(CH₂)₅-; ф. R = *изо*-C₃H₇, R¹ + R² = -(CH₂)₂O(CH₂)₂-; г. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = 2-фурилметил; б. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = 2-тетрагидрофурилметил; и. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = C₆H₅; j. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = C₆H₄-2-

OMe; **k**. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = C₆H₄-3-OMe. **l**. R = 2-фурил, R¹ + R² = -(CH₂)₄-; **m**. R=C₆H₅, R¹ = R² =H. **6a**. R = *изо*-C₃H₇, R¹ = H, R² = 2-фурилметил; **b**. *изо*-C₃H₇, R¹ = H, R² = 2-тетрагидрофурилметил; **c**. R = *изо*-C₃H₇, R¹ = H, R² = CH₂Ph; **d**. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = 2-фурилметил; **e**. R = 2-фурил, R¹ = H, R² = 2-тетрагидрофурилметил; **f**. R=C₆H₅, R¹ = R² =H.

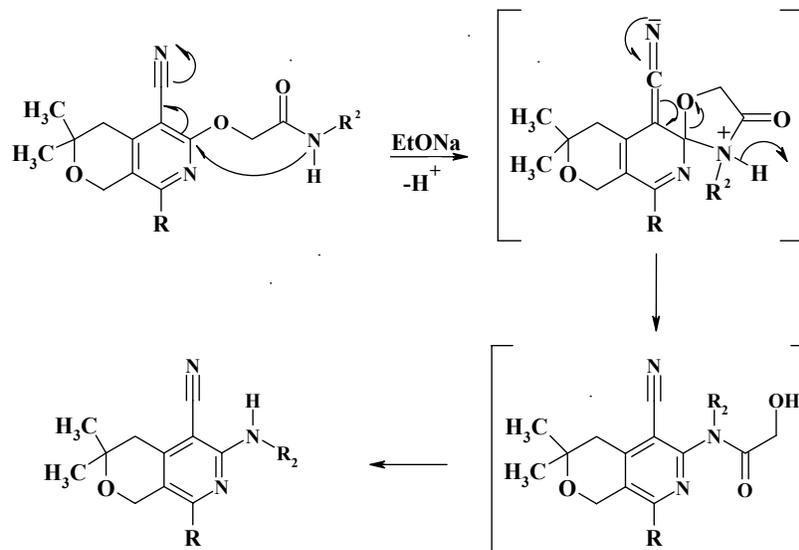
Несмотря на кажущуюся простоту этих реакций, соединения **2** и **5** очень трудно получить и выделить из-за наличия в субстрате двух нуклеофильных центров и практически невозможно исключить образование N-алкилированных продуктов.

В ходе наших исследований удалось разработать методику проведения эксперимента, исключающую побочные процессы.

Для синтеза целевых аминокетидов **4** полученные оксоацетамиды **5** были подвергнуты действию этилата натрия в этаноле. В отличие от эфиров **2**, которые в тех же условиях с высокими выходами превращались в аминокетиды фууро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридинов **3**, в случае оксоацетамидов **5a-m** реакция шла неоднозначно, и конденсированные фураны **4a-g** удалось получить только в тех случаях, когда в оксоацетамидах аминный фрагмент или ароматический (**5i,j,k**), или циклический (**5d,e,f,l**). В случае же первичных аминов (**5a,b,c,g,h**) и аммиака (**5m**) получают не характерные для этих реакций аминокетиды **6a-f**, т. е. в ходе реакции происходит или атака активированной CN⁻ группы на цианогруппу с образованием фуранового кольца, или внутримолекулярное нуклеофильное замещение в ароматическом кольце амидным атомом азота. Последний процесс известен в литературе как перегруппировка Смайлса [9-16]. Для доказательства структуры непредвиденных нами аминокетидов **6** использованы физико-химические методы идентификации молекулы, в том числе и встречный синтез из соответствующих хлорпроизводных **7** [6-8].

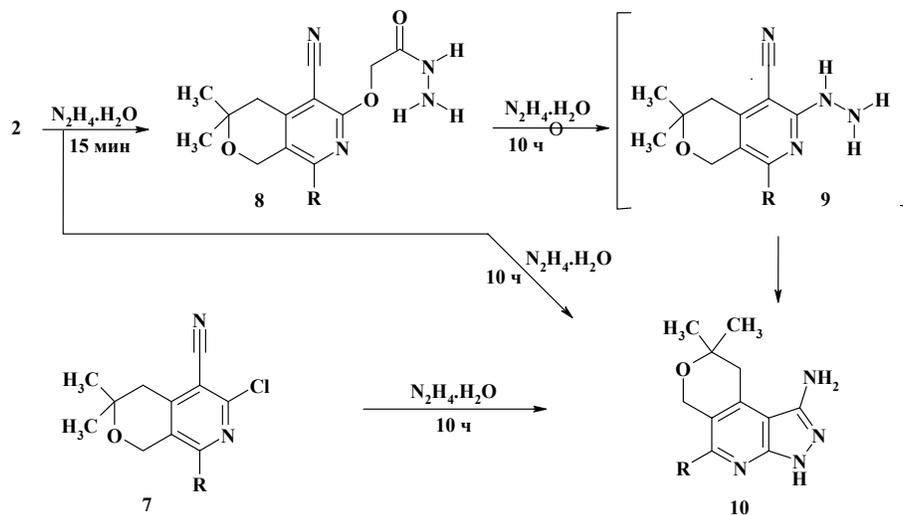
О механизме протекания перегруппировки Смайлса в литературе есть две гипотезы – с депротонированием амидной NH группы [13] или без нее [9,15]. В обоих случаях в ходе реакции получается промежуточный комплекс Мейзенгеймера (схема 3).

Схема 3



В нашем случае реакция, скорее всего, идет без депротонирования, т. к. в процессе синтеза гидразидопроизводных **8** получаются и пиразоло[3,4-*b*]пиридины **10**, которые являются аддуктами перегруппировки Смайлса. Последние были получены и встречным синтезом из соответствующих хлорпроизводных **7** [17,18] (схема 4).

Схема 4



8 -10a. R = *изо*-C₃H₇; **b** R = 2-фурил.

Таким образом, впервые в пирано[3,4-*c*]пиридиновых системах в результате конденсации наблюдается образования третьего цикла – фурана, обнаружена и исследована новая перегруппировка, что имеет не только теоретическое, но и

практическое значение. Так, например, с помощью этой перегруппировки был получен аминитрил **6f**, являющийся очень важным синтоном для дальнейшей гетероциклизации по ребру *b* пиридинового цикла. Следует отметить, что его не удалось получить из соответствующего хлорпроизводного **7c** вследствие пассивности атома хлора.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре “Nicolet Avatar 330-FT-IR” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H — на приборе “Varian Mercury-300” в DMCO-d_6 и CDCl_3 . ТСХ проведена на пластинках “Silufol UV-254” в системе этанол – хлороформ, 2:3; проявитель – пары йода.

Общая методика получения соединений 4a–g. К раствору этилата натрия, полученного из 0.25 г (0.011 моля) натрия и 30 мл абсолютного этилового спирта, прибавляют 0.01 моля соединения **5**. Смесь кипятят 2 ч, охлаждают и выливают на лед. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

8,8-Диметил-5-изопропил-2-(пирролидин-1-илкарбонил)-8,9-дигидро-6H-фууро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридин-1-амин (4a). Выход 2.2 г (61%), т. пл. 247–249°C, R_f 0.67. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1619 (CO), 3340, 3451 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д., Гц: 1.24 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 1.29 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.96 (ш, 4H, 3,4- CH_2 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$); 2.95 (сп, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 3.12 (с, 2H, CH_2); 3.57 и 4.00 (ш, 2H и 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 4.77 (с, 2H, OCH_2); 5.78 (ш, 2H, NH_2). Найдено, %: C 67.09; H 7.50; N 11.61. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 67.20; H 7.61; N 11.76.

8,8-Диметил-5-изопропил-2-(пиперидин-1-илкарбонил)-8,9-дигидро-6H-фууро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридин-1-амин (4b). Выход 2.1 г (56%), т. пл. 256–258°C, R_f 0.62. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1620 (CO), 3240, 3460 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д., Гц: 1.25 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 1.29 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.63 – 1.76 (м, 6H, 3,4,5- CH_2 , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$); 2.95 (сп, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 3.12 (с, 2H, CH_2); 3.81 (м, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 4.77 (с, 2H, OCH_2); 5.78 (ш, 2H, NH_2). Найдено, %: C 68.02; H 7.74; N 11.47. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: C 67.90; H 7.87; N 11.31.

8,8-Диметил-5-изопропил-2-(морфолин-1-илкарбонил)-8,9-дигидро-6H-фууро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридин-1-амин (4c). Выход 2.24 г (60%), т. пл. 278–280°C, R_f 0.72. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1640 (CO), 3190, 3450 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д., Гц: 1.24 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 1.29 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.95 (сп, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 3.12 (с, 2H, CH_2); 3.71 и 3.88 (м, 4H и 4H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$); 4.77 (с, 2H, OCH_2); 5.89 (ш, 2H, NH_2). Найдено, %: C 64.18; H 7.41; N 11.09. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: C 64.32; H 7.29; N 11.25.

8,8-Диметил-5-(2-фурил)-2-(пирролидин-1-илкарбонил)-8,9-дигидро-6H-фууро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридин-1-амин (4d). Выход 2.44 г (64%), т. пл. 258–260°C, R_f 0.59. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (CO), 3300, 3410 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д., Гц: 1.34 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.97 (ш, 4H, 3,4- CH_2 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$); 3.20 (с,

2H, CH₂); 3.58 и 4.02 (ш, 2H и 2H, N(CH₂)₂); 5.07 (с, 2H, OCH₂); 5.78 (ш, 2H, NH₂); 6.58 (д.д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5, J = 1.8$); 7.09 (д.д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5, J = 0.8$); 7.67 (д.д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8, J = 0.8$). Найдено, %: С 66.29; Н 5.93; N 11.11. С₂₁H₂₃N₃O₄. Вычислено, %: С 66.13; Н 6.08; N 11.02.

1-Амино-8,8-диметил-N-фенил-5-(2-фурил)-8,9-дигидро-6H-фууро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридин-2-карбоксамид (4e). Выход 2.38 г (59%), т. пл. 246-248°C, R_f 0.65. ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1680 (CO), 2220 (NH), 3300, 3410 (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), $\delta, \text{м. д.}, \Gamma_{\text{ц}}$: 1.35 (с, 6H, C(CH₃)₂); 3.23 (уш. с, 2H, CH₂); 5.09 (уш. с, 2H, OCH₂); 5.87 (ш, 2H, NH₂); 6.59 (д.д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5, J = 1.8$); 7.00 (м, 1H, γ -H, C₆H₅); 7.06 (д.д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5, J = 0.8$); 7.25 (м, 2H, β -H, C₆H₅); 7.70 (д.д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8, J = 0.8$); 7.84 (м, 2H, α -H, C₆H₅); 9.70 (ш, 1H, NH). Найдено, %: С 68.31; Н 5.40; N 10.31. С₂₃H₂₁N₃O₄. Вычислено, %: С 68.47; Н 5.25; N 10.42.

1-Амино-8,8-диметил-N-(2-метоксифенил)-5-(2-фурил)-8,9-дигидро-6H-фууро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридин-2-карбоксамид (4f). Выход 2.73 г (63%), т. пл. 282-284°C, R_f 0.72. ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1630, 1646 (CO), 3330, 3406 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), $\delta, \text{м. д.}, \Gamma_{\text{ц}}$: 1.35 (с, 6H, C(CH₃)₂); 3.22 (с, 2H, CH₂); 4.02 (с, 3H, OCH₃); 5.08 (с, 2H, OCH₂); 5.88 (ш, 2H, NH₂); 6.60 (д.д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5, J = 1.8$); 6.88-7.04 (м, 3H, C₆H₄); 7.15 (д.д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5, J = 0.8$); 7.71 (д.д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8, J = 0.8$); 8.40 (д.д, 1H, α -CH, $J = 8.0, J = 1.4$); 8.51 (ш, 1H, NH). Найдено, %: С 66.62; Н 5.51; N 9.80. С₂₄H₂₃N₃O₅. Вычислено, %: С 66.50; Н 5.35; N 9.69.

1-Амино-8,8-диметил-N-(3-метоксифенил)-5-(2-фурил)-8,9-дигидро-6H-фууро[2,3-*b*]пирано[4,3-*d*]пиридин-2-карбоксамид (4g). Выход 2.3 г (53%), т. пл. 238-240°C, R_f 0.63. ИК-спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1620, 1650 (CO), 3325, 3450 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), $\delta, \text{м. д.}, \Gamma_{\text{ц}}$: 1.34 (с, 6H, C(CH₃)₂); 3.20 (с, 2H, CH₂); 3.78 (с, 3H, OCH₃); 5.08 (с, 2H, OCH₂); 5.62 (ш, 2H, NH₂); 6.52 (д.д, 1H, γ -CH, $J = 8.2, J = 2.4$); 6.54 (д.д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5, J = 1.8$); 7.02 (д.д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5, J = 0.8$); 7.10 (д.д, 1H, β -CH, $J = 8.2, J = 8.0$); 7.33 (д.д, 1H, α -CH, $J = 8.0, J = 1.5$); 7.55 (д.д, 1H, α -CH, $J = 2.4, J = 1.5$); 7.62 (д.д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8, J = 0.8$); 9.37 (с, 1H, NH). Найдено, %: С 66.65; Н 5.48; N 9.79. С₂₄H₂₃N₃O₅. Вычислено, %: С 66.50; Н 5.35; N 9.69.

Методика получения соединений 5a-h,l. Смесь 0.01 моля соединения **2** и 0.022 моля соответствующего амина в 50 мл абсолютного этанола кипятят 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, добавляют 100 мл воды, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

Методика получения соединений 5i,j,k,m. К суспензии 0.01 моля соединения **1** и 1.66 г (0.012 моля) поташа в 20 мл сухого ДМФА при перемешивании добавляют 0.012 моля соответствующего амида хлоруксусной кислоты. Температу

ру реакционной смеси поддерживают при 100°C в течение 2 ч, охлаждают до комнатной температуры, выливают в холодную воду. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

N-(2-Фурилметил)-2-(3,3-диметил-8-изопропил-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси)ацетамид (5a). Выход 3.1 г (81%), т. пл. 151-153°C, R_f 0.60. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1670 (CO), 2210 (CN), 3360 (NH). Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д., Гц: 1.20 (д, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 1.31 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.84 (с, 2H, CH₂); 2.87 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 4.54 (д, 2H, NHCH₂, $J = 5.7$); 4.73 (с, 2H, OCH₂); 4.93 (с, 2H, CH₂CO). 6.24 (д,д, 1H, 4'-H, $J = 3.2$, $J = 0.8$); 6.31 (д,д, 1H, 3'-CH, $J = 3.2$, $J = 1.9$); 6.77 (т, 1H, NH, $J = 5.7$); 7.34 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.9$, $J = 0.8$). Найдено, %: C 65.64; H 6.51; N 10.84. C₂₁H₂₅N₃O₄. Вычислено, %: C 65.78; H 6.57; N 10.96.

N-(Тетрагидро-2-фуранилметил)-2-(3,3-диметил-8-изопропил-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси)ацетамид (5b). Выход 2.67 г (69%), т. пл. 125-127°C, R_f 0.67. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (CO), 2220 (CN), 3145 (NH). Спектр ЯМР 1H (CDCl₃), δ , м. д., Гц: 1.22 (д, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 1.32 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.59 (м, 1H, β -CH₂) и 1.85-2.05 (м, 3H, $\beta\beta'$ -CH₂); 2.85 (с, 2H, CH₂); 2.88 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 3.36 (д,т, 1H, NHCH₂, $J = 13.7$, $J = 6.1$); 3.58 (д,д,д, 1H, NHCH₂, $J = 13.7$, $J = 5.7$, $J = 3.7$); 3.74 и 3.91 (м, 2H, α' -CH₂); 4.02 (м, 1H, α -CH); 4.74 (с, 2H, OCH₂); 4.87 (д, 1H, CH₂CO, $J = 15.4$); 4.97 (д, 1H, CH₂CO, $J = 15.4$); 6.76 (м, 1H, NH). Найдено, %: C 65.21; H 7.64; N 10.95. C₂₁H₂₉N₃O₄. Вычислено, %: C 65.09; H 7.54; N 10.84.

N-Бензил-2-(3,3-диметил-8-изопропил-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси)ацетамид (5c). Выход 2.8 г (71%), т. пл. 169-171°C, R_f 0.58. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (CO), 2208 (CN), 3145 (NH). Спектр ЯМР 1H (DMCO-d₆), δ , м. д., Гц: 1.15 (д, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 1.28 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.78 (с, 2H, CH₂); 2.87 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 4.32 (д, 2H, NHCH₂, $J = 6.0$); 4.67 (с, 2H, OCH₂); 4.84 (с, 2H, CH₂CO), 7.15-7.28 (м, 5H, C₆H₅), 8.19 (т, 1H, NH, $J = 6.0$). Найдено, %: C 70.11; H 6.81; N 10.55. C₂₃H₂₇N₃O₃. Вычислено, %: C 70.21; H 6.92; N 10.68.

3,3-Диметил-8-изопропил-6-(2-оксо-2-пирролидин-1-илэтокси)-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (5d). Выход 2.79 г (78%), т. пл. 153-155°C, R_f 0.61. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1690 (CO), 2215 (CN). Спектр ЯМР 1H (DMCO-d₆), δ , м. д., Гц: 1.13 (д, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 1.28 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.85 и 2.01 (м, 2H и 2H, 3,4-CH₂, C₄H₈N); 2.78 (с, 2H, CH₂); 2.89 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 3.36 (т, 2H, N(CH₂)₂, $J = 6.9$); 3.54 (т, 2H, N(CH₂)₂, $J = 6.9$); 4.67 (с, 2H, OCH₂); 4.93 (с, 2H, CH₂CO). Найдено, %: C 67.11; H 7.49; N 11.88. C₂₀H₂₇N₃O₃. Вычислено, %: C 67.20; H 7.61; N 11.76.

3,3-Диметил-8-изопропил-6-(2-оксо-2-пиперидин-1-илэтокси)-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (5e). Выход 2.9 г (78%), т. пл. 159-160°C, R_f 0.59. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (CO), 2220 (CN). Спектр ЯМР 1H (CDCl₃),

δ , м. д., Гц: 1.19 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 1.31 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.53-1.72 (м, 6H, 3,4,5- CH_2 , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$); 2.83 (с, 2H, CH_2); 2.85 (сп, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 3.45-3.58 (м, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$); 4.71 (с, 2H, OCH_2); 5.06 (с, 2H, CH_2CO). Найдено, %: С 68.02; Н 7.74; N 11.25. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 67.90; Н 7.87; N 11.31.

3,3-Диметил-8-изопропил-6-(2-морфолин-4-ил-2-оксоэтокси)-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (5f). Выход 2.98 г (80%), т. пл. 137-139°C, R_f 0.64. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1665 (CO), 2210 (CN). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., Гц: 1.20 (д, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 1.31 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.84 (с, 2H, CH_2); 2.86 (сп, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.6$); 3.60 и 3.71 (м, 4H и 4H, $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}$); 4.72 (с, 2H, OCH_2); 5.06 (с, 2H, CH_2CO). Найдено, %: С 64.21; Н 7.41; N 11.11. $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 64.32; Н 7.29; N 11.25.

N-(2-Фурилметил)-2-[3,3-диметил-8-(2-фурил)-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси]ацетамид (5g). Выход 2.97 г (73%), т. пл. 183-185°C, R_f 0.65. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1645 (CO), 2220 (CN), 3245 (NH). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d_6), δ , м. д., Гц: 1.32 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.84 (с, 2H, CH_2); 4.31 (д, 2H, NHCH_2 , $J = 5.7$); 4.85 (с, 2H, OCH_2); 5.01 (с, 2H, CH_2CO); 6.15 (д,д, 1H, 4''-CH, $J = 3.2$, $J = 0.9$); 6.25 (д,д, 1H, 3''-CH, $J = 3.2$, $J = 1.9$); 6.60 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5$, $J = 1.8$); 7.18 (д,д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5$, $J = 0.9$); 7.35 (д,д, 1H, 5''-CH, $J = 1.9$, $J = 0.9$); 7.75 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8$, $J = 0.9$); 8.34 (т, 1H, NH, $J = 5.7$). Найдено, %: С 64.71; Н 5.34; N 10.46. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 64.86; Н 5.20; N 10.31.

N-(Тетрагидро-2-фуранилметил)-2-[3,3-диметил-8-(2-фурил)-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси]ацетамид (5h). Выход 3.21 г (78%), т. пл. 135-137°C, R_f 0.61. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1680 (CO), 2220 (CN), 3145 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., Гц: 1.36 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 1.57 (м, 1H, β - CH_2); 1.81 - 2.02 (м, 3H, $\beta\beta'$ - CH_2); 2.91 (с, 2H, CH_2); 3.38 (д,т, 1H, NHCH_2 , $J = 13.7$, $J = 6.1$); 3.57 (д,д,д, 1H, NHCH_2 , $J = 13.7$, $J = 5.7$, $J = 3.7$); 3.72 и 3.84 (м, 2H, α' - CH_2); 4.00 (м, 1H, α -CH); 4.91 (д, 1H, CH_2CO , $J = 15.3$); 4.98 (д, 1H, CH_2CO , $J = 15.3$); 5.10 (с, 2H, OCH_2); 6.60 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 5.5$, $J = 1.8$); 6.74 (м, 1H, NH); 7.27 (д,д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5$, $J = 0.8$); 7.64 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8$, $J = 0.8$). Найдено, %: С 64.35; Н 6.24; N 10.09. $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_5$. Вычислено, %: С 64.22; Н 6.12; N 10.21.

N-(Фенил-2-[3,3-диметил-8-(2-фурил)-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси]ацетамид (5i). Выход 3.1 г (77%), т. пл. 208-210°C, R_f 0.67. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1670 (CO), 2215 (CN), 3330 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., Гц: 1.37 (с, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$); 2.93 (с, 2H, CH_2); 5.04 (с, 2H, OCH_2); 5.10 (с, 2H, CH_2CO); 6.61 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5$, $J = 1.8$); 7.13 (м, 1H, γ -H, C_6H_5); 7.30 (д,д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5$, $J = 0.8$); 7.31-7.37 (м, 2H, β -H, C_6H_5); 7.59-7.64 (м, 2H, α -H, C_6H_5); 7.65 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8$, $J = 0.8$); 8.27 (ш, 1H, NH). Найдено, %: С 68.61; Н 5.36; N 10.31. $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 68.47; Н 5.25; N 10.42.

N-(2-Метоксифенил)-2-[3,3-диметил-8-(2-фурил)-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси]ацетамид (5j). Выход 3.51 г (81%), т. пл. 205-207°C, R_f 0.62. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1660 (CO), 2220 (CN), 3345 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., Гц: 1.37 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.94 (с, 2H, CH₂); 3.95 (с, 3H, OCH₃); 5.07 (с, 2H, OCH₂); 5.11 (с, 2H, CH₂CO); 6.61 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5$, $J = 1.7$); 6.87 – 7.10 (м, 3H, C₆H₄); 7.30 д,д, (1H, 3'-CH, $J = 3.5$, $J = 0.8$); 7.64 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.7$, $J = 0.8$); 8.43 (д,д, 1H, α -CH, $J = 8.0$, $J = 1.6$); 9.09 (ш, 1H, NH). Найдено, %: C 66.41; H 5.42; N 9.81. C₂₄H₂₃N₃O₅. Вычислено, %: C 66.50; H 5.35; N 9.69.

N-(3-Метоксифенил)-2-[3,3-диметил-8-(2-фурил)-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси]ацетамид (5k). Выход 3.38 г (78%), т. пл. 220-222°C, R_f 0.60. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1664 (CO), 2210 (CN), 3140 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., Гц: 1.37 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.93 (с, 2H, CH₂); 3.83 (с, 3H, OCH₃); 5.04 (с, 2H, OCH₂); 5.11 (с, 2H, CH₂CO); 6.61 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5$, $J = 1.8$); 6.68 (д,д,д, 1H, γ -CH, $J = 8.3$, $J = 2.5$, $J = 0.9$); 7.06 (д,д,д, 1H, α -CH, $J = 8.0$, $J = 1.9$, $J = 0.9$); 7.23 (д,д, 1H, β -CH, $J = 8.3$, $J = 8.0$); 7.30 (д,д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5$, $J = 0.8$); 7.38 (д,д, 1H, α -CH, $J = 2.5$, $J = 1.9$); 7.65 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8$, $J = 0.9$); 8.25 (ш, 1H, NH). Найдено, %: C 66.37; H 5.47; N 9.83. C₂₄H₂₃N₃O₅. Вычислено, %: C 66.50; H 5.35; N 9.69.

8-(2-Фурил)-3,3-диметил-6-(2-оксо-2-пирролидин-1-илэтокси)-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (5l). Выход 2.82 г (74%), т. пл. 213-215°C, R_f 0.59. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1670 (CO), 2210 (CN). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., Гц: 1.35 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.89 и 2.03 (м, 2H и 2H, 3,4-CH₂, C₄H₈N); 2.89 (с, 2H, CH₂); 3.52 (т, 2H, NCH₂, $J = 6.9$); 3.61 (т, 2H, NCH₂, $J = 6.7$); 5.00 (с, 2H, OCH₂); 5.06 (с, 2H, CH₂CO); 6.56 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5$, $J = 1.8$); 7.17 (д,д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5$, $J = 0.8$); 7.61 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8$, $J = 0.8$). Найдено, %: C 65.98; H 6.21; N 11.18. C₂₁H₂₃N₃O₄. Вычислено, %: C 66.13; H 6.08; N 11.02.

2-(3,3-Диметил-8-фенил-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси)ацетамид (5m). Выход 2.7 г (80%), т. пл. 99-101°C, R_f 0.67. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1690 (CO), 2230 (CN), 3150, 3440 (NH₂). Спектр ЯМР ^1H (DMCO-d₆), δ , м. д.: 1.37 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.94 (с, 2H, CH₂); 4.73 (с, 2H, OCH₂); 4.96 (с, 2H, CH₂CO); 5.66 и 6.47 (ш, 1H и 1H, NH₂); 7.40 – 7.51 (м, 5H, C₆H₅). Найдено, %: C 67.51; H 5.54; N 12.30. C₁₉H₁₉N₃O₃. Вычислено, %: C 67.64; H 5.68; N 12.45.

А. Методика получения соединений ба–е. К раствору этилата натрия, полученного из 0.25 г (0.011 моля) натрия и 30 мл абсолютного этилового спирта, прибавляют 0,01 моля соединения 5. Смесь кипятят 2 ч, охлаждают и выливают на лед. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

В. Методика получения соединений ба–е. Смесь 0.01 моля хлорида 7 и 0.1 моля соответствующего амина кипятят 5 ч. Реакционную смесь охлаждают, до

бавляют 100 мл воды, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

6-(2-Фурилметиламино)-3,3-диметил-8-изопропил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (6a). Выход 1.59/2.73 г (49%/84%), т. пл. 148-150°C, R_f 0.64. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2218 (CN), 3350 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСO-d₆), δ , м. д., Гц: 1.16 (д, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 1.25 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.64 (с, 2H, CH₂); 2.79 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 4.58 (с, 2H, OCH₂); 4.59 (д, 2H, NHCH₂, $J = 6.0$); 6.15 (д,д, 1H, 3'-CH, $J = 3.2$, $J = 0.9$); 6.24 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.2$, $J = 1.8$); 6.90 (т, 1H, NH, $J = 6.0$); 7.32 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.8$, $J = 0.9$). Найдено, %: C 70.25; H 6.99; N 13.13. C₁₉H₂₃N₃O₂. Вычислено, %: C 70.13; H 7.12; N 12.91.

3,3-Диметил-8-изопропил-6-тетрагидро-2-фуранилметиламино-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (6b). Выход 1.58/2.73 г (48%/83%), т. пл. 110-112°C, R_f 0.61. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2220 (CN), 3340 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д., Гц: 1.19 (д, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 1.29 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.64 (м, 1H, β -CH₂) и 1.87 – 2.06 (м, 3H, 3H, $\beta\beta'$ -CH₂); 2.72 (с, 2H, CH₂); 2.80 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 3.56 (д,д,д, 1H, NHCH₂, $J = 13.7$, $J = 6.5$, $J = 5.5$); 3.74 (д,д,д, 1H, NHCH₂, $J = 13.7$, $J = 5.9$, $J = 4.0$); 3.79 и 3.92 (м, 2H, α' -CH₂); 4.12 (м, 1H, α -CH); 4.68 (с, 2H, OCH₂); 5.30 (д,д, 1H, NH, $J = 6.5$, $J = 4.0$). Найдено, %: C 69.40; H 8.41; N 12.59. C₁₉H₂₇N₃O₂. Вычислено, %: C 69.27; H 8.26; N 12.75.

6-Бензиламино-3,3-диметил-8-изопропил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (6c). Выход 1.57/2.88 г (47%/86%), т. пл. 160-161°C, R_f 0.59. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2221 (CN), 3346 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСO-d₆), δ , м. д., Гц: 1.09 (т, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$), 1.25 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.63 (с, 2H, CH₂); 2.75 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 4.56 (с, 2H, OCH₂); 4.60 (д, 2H, NHCH₂, $J = 6.0$); 7.09 (т, 1H, NHCH₂, $J = 6.0$); 7.13-7.36 (м, 5H, C₆H₅). Найдено, %: C 75.03; H 7.38; N 12.65. C₂₁H₂₅N₃O. Вычислено, %: C 75.19; H 7.51; N 12.53.

8-(2-Фурил)-6-(2-фурилметиламино)-3,3-диметил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (6d). Выход 1.85/2.9 г (53%/83%), т. пл. 179-180°C, R_f 0.66. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2210 (CN), 3160, 3436 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСO-d₆), δ , м. д., Гц: 1.28 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.71 (с, 2H, CH₂); 4.61 (д, 2H, NHCH₂, $J = 5.7$); 4.91 (с, 2H, OCH₂); 6.21 (м, 1H, 4''-CH); 6.25 (м, 1H, 3''-CH); 6.56 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.4$, $J = 1.7$); 7.08 (т, 1H, NHCH₂, $J = 5.7$); 7.13 (д, 1H, 3'-CH, $J = 3.4$); 7.35 (м, 1H, 5''-CH); 7.70 (м, 1H, 5'-CH). Найдено, %: C 68.87; H 5.63; N 11.91. C₂₀H₁₉N₃O₃. Вычислено, %: C 68.75; H 5.48; N 12.03.

8-(2-Фурил)-3,3-диметил-6-тетрагидро-2-фуранилметиламино-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (6e). Выход 1.8/3 г (51%/85%), т. пл. 133-135°C, R_f 0.59. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 2190 (CN), 3240, 3450 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl₃), δ , м. д., Гц: 1.33 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.62 (м, 1H, β -CH₂) и 1.85 – 2.04 (м, 3H, 3H, $\beta\beta'$ -CH₂); 2.79 (с, 2H, CH₂); 3.58 (д,д,д, 1H, NHCH₂, $J = 13.7$, $J = 6.5$, $J = 5.5$); 3.76 (д,д,д, 1H, NHCH₂, $J = 13.7$, $J = 5.9$, $J = 4.0$); 3.79 и 3.95 (м, 2H, α' -CH₂);

4.15 (м, 1H, α -CH); 5.02 (с, 2H, OCH₂); 5.35 (д,д, 1H, NH, $J = 6.5$, $J = 4.0$); 6.56 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5$, $J = 1.7$); 7.15 (д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5$); 7.60 (м, 1H, 5'-CH). Найдено, %: C 68.11; H 6.39; N 12.01. C₂₀H₂₃N₃O₃. Вычислено, %: C 67.97; H 6.56; N 11.89.

6-Амино-3,3-диметил-8-фенил-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-5-карбонитрил (6f). Выход 1.43 г (51.2%), т. пл. 194-195°C, R_f 0.61. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2210 (CN), 3290, 3480 (NH). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д.: 1.30 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.73 (с, 2H, CH₂); 4.47 (с, 2H, OCH₂); 6.31 (ш, 2H, NH₂); 7.37-7.45 (м, 5H, C₆H₅). Найдено, %: C 73.21; H 5.98; N 15.15. C₁₇H₁₇N₃O. Вычислено, %: C 73.1; H 6.13; N 15.04.

Общая методика получения соединений 8a,b. Смесь 0.01 моля соединения 2 и 0.1 моля гидразингидрата в 50 мл абсолютного этанола кипятят 15 мин. Реакционную смесь охлаждают, добавляют 50 мл воды, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

2-(3,3-Диметил-8-изопропил-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси)ацетогидразид (8a). Выход 2.8 г (88%), т. пл. 203-205°C, R_f 0.60. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (CO), 2218 (CN), 3190, 3320 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д., Гц: 1.18 (д, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 1.28 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.77 (с, 2H, CH₂); 2.90 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 4.01 (ш, 2H, NH₂); 4.67 (с, 2H, OCH₂); 4.79 (с, 2H, CH₂CO); 9.09 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: C 60.47; H 7.12; N 17.75. C₁₆H₂₂N₄O₃. Вычислено, %: C 60.36; H 6.97; N 17.60.

2-(3,3-Диметил-8-(2-фурил)-5-циано-3,4-дигидро-1H-пирано[3,4-с]пиридин-6-илокси)ацетогидразид (8b). Выход 3.07 г (89.6%), т. пл. 215-217°C, R_f 0.64. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (CO), 2219 (CN), 3330, 3450 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д., Гц: 1.31 (с, 6H, C(CH₃)₂); 2.84 (с, 2H, CH₂); 4.04 (уш. с, 2H, NH₂); 4.85 (с, 2H, OCH₂); 5.00 (с, 2H, CH₂CO); 6.64 (д,д, 1H, 4'-CH, $J = 3.5$, $J = 1.7$); 7.26 (д,д, 1H, 3'-CH, $J = 3.5$, $J = 0.7$); 7.76 (д,д, 1H, 5'-CH, $J = 1.7$, $J = 0.7$); 9.20 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: C 59.51; H 5.15; N 16.25. C₁₇H₁₈N₄O₄. Вычислено, %: C 59.64; H 5.30; N 16.37.

Общая методика получения соединений 10a,b. Смесь 0.01 моля соединения 7 или 8 и 0.1 моля гидразингидрата в 50 мл абсолютного этанола кипятят 10 ч. Реакционную смесь охлаждают, добавляют 50 мл воды, выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой, сушат и перекристаллизовывают из этанола.

8,8-Диметил-5-изопропил-3,6,8,9-тетрагидропирано[4,3-*d*]пиразоло[3,4-*b*]пиридин-1-амин (10a). Выход 2.32/2.19 г (89%/84%), т. пл. 256-257°C, R_f 0.62. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3330, 3450 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ , м. д., Гц: 1.30 (с, 6H, C(CH₃)₂); 1.41 (д, 6H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 2.88 (сп, 1H, CH(CH₃)₂, $J = 6.6$); 3.33 (с, 2H, CH₂); 4.92 (с, 2H, OCH₂); 5.63 (с, 2H, NH₂); 11.37 (уш. с, 1H, NH). Най

дено, %: С 64.44; Н 7.59; N 21.39. С₁₄Н₂₀N₄O. Вычислено, %: С 64.59; Н 7.74; N 21.52.

8,8-Диметил-5-(2-фурил)-3,6,8,9-тетрагидропирано[4,3-*d*]пиразоло[3,4-*b*]пиридин-1-амин (10b). Выход 2.47/2.3 г (87%/81%), т. пл. 251-252°C, R_f 0.61. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3330, 3450 (NH, NH₂). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-*d*₆), δ, м. д., Гц: 1.22 (с, 6H, C(CH₃)₂); 3.04 (с, 2H, CH₂); 4.55 (с, 2H, OCH₂); 5.11 (уш. с, 2H, NH₂); 6.54 (д.д, 1H, 4'-CH, *J* = 3.5, *J* = 1.7); 7.17 (д.д, 1H, 3'-CH, *J* = 3.5, *J* = 0.7); 7.65 (д.д, 1H, 5'-CH, *J* = 1.7, *J* = 0.7); 11.45 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: С 63.15; Н 5.50; N 19.59. С₁₅H₁₆N₄O₂. Вычислено, %: С 63.37; Н 5.67; N 19.71.

**ՆՈՐ ՎԵՐԱՆՍԲԱՎՈՐՈՒՄ ՖՈՒՐՈ[2,3-*b*]ՊԻՐԱՆՈ[4,3-*d*]ՊԻՐԻԴԻՆԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶԻ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ**

Ս. Ն. ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ

Մշակվել է 1-ամինա-2-կարբոքսամիդոֆուրո[2,3-*b*]պիրանո[4,3-*d*]պիրիդինների սինթեզի եղանակ: Առաջին անգամ նկատվել և ուսումնասիրվել է նոր վերախմբավորում կարբոքսամիդոֆուրո[2,3-*b*]պիրանո[4,3-*d*]պիրիդինների սինթեզի ժամանակ: Ի տարբերություն ալկոքսիէսթերների, որոնք նույն պայմաններում բարձր ելքերով վերափոխվում են կոնդենսված ֆուրանների, կարբոքսացետամիդների դեպքում ռեակցիան ընթանում է ոչ միանշանակ: Այսպես, նպատակային կարբոքսամիդոֆուրո[2,3-*b*]պիրանո[4,3-*d*]պիրիդինները ստացվում են միայն այն դեպքերում, երբ կարբոքսացետամիդներում ամինային հատվածը արոմատիկ է կամ ցիկլիկ: Առաջնային ամինների դեպքում ստացվում են այս ռեակցիաների համար ոչ բնութագրական միացություններ՝ վերախմբավորման արգասիքներ՝ պիրանո[3,4-*d*]պիրիդինների 3-ամինաածանցյալներ: Վերջիններիս կառուցվածքները ապացուցվել են ֆիզիկաքիմիական եղանակներով և հանդիպակած սինթեզով:

A NEW REARRANGEMENT DURING THE PREPARATION OF FURO[2,3-*b*]PYRANO[4,3-*d*]PYRIDINES

S. N. SIRAKANYAN

The Scientific Technological Center of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A.L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutyun Str., Yerevan, 0014, Armenia
e – mail: shnnr@mail.ru

A method for synthesis of 1-amino-2-carboxamidofuro[2,3-*b*]pyrano[4,3-*d*]pyridines is developed. For the first time a new rearrangement was observed and investigated during the synthesis of carboxamidofuro[2,3-*b*]pyrano[3,4-*c*]pyridines. In contrast to alkoxy esters, which under similar conditions gave condensed furo[2,3-*b*]pyridines with good yields, the reaction with alkoxyacetamides proceeded in a different way. Thus, the targeted condensed carboxamidofuro[2,3-*b*]pyrano[4,3-*d*]pyridines were obtained only when the amine of the alkoxyacetamides was substituted by an aromatic moiety or it was a cyclic amine. Reaction of primary amines gave unexpected products, uncommon for this type of reaction - products of a rearrangement, namely the 3-amino

derivatives of pyrano[3,4-*c*]pyridines. The structure of 3-amino derivatives of pyrano[3,4-*c*]pyridines was confirmed by physico-chemical methods and by the counter-synthesis.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Shunsaku Shiotani* // *J. Heterocyclic Chem.*, 1997, v. 45, 15, p. 975.
- [2] *Taltavull J., Serrat J., Gràcia J., Gavaldà A., Córdoba M., Calama E., Montero J.L., Andrés M., Miralpeix M., Vilella D., Hernández B., Beleta J., Ryder H., Pagès L.* // *Eur. J. Med. Chem.*, 2011, v. 46 (10), p. 4946.
- [3] *Reichert C., Ludwig A., Schulze A., Daghish M., Leistner S., Krödel A., Heinicke J.* / US patent, 0094987 A1 2012.
- [4] *Taltavull-Moll J., Pages-Santacana L.M.* / *Eur. Appl. PCT/EP 007 218*, 2006.
- [5] *Hayakawa M., Kaizawa H., Moritomo H.* // *Bioorg. and Med. Chem. Lett.*, 2007, v. 17, p. 2438.
- [6] *Сиракян С.Н., Овакимян А.А., Норавян А.С.* // *Хим. ж. Армении*, 2011, т. 64, №3, с. 401.
- [7] *Сиракян С.Н., Пароникян Е.Г., Гукасян М.С., Норавян А.С.* // *ХГС*, 2010, т. 46, №6, с. 912.
- [8] *Пароникян Е.Г., Сиракян С.Н., Линдеман С.В., Алексанян М.С., Карапетян А.А., Норавян А.С., Стручков Ю.Т.* // *ХГС*, 1989, т. 25, №8, с. 1137.
- [9] *Герасимова Т.Н., Колчина Е.Ф.* // *Успехи химии*, 1995, т. 64 (2), с. 142.
- [10] *Selvakumar N., Srinivas D., Azhagan A.M.* // *Synthesis*, 2002, 116, p. 2421.
- [11] *Buchstaller H.P., Anlauf U.* // *Synthesis*, 2005, 14, p. 639.
- [12] *Baker W.R.* // *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, 125, p. 5141.
- [13] *Greiner A.* // *Tetrahedron Letters*, 1989, v. 30, 18, p. 931.
- [14] *Mizuno M., Yamano M.* // *Organic Syntheses*, 2007, v. 84, p. 325.
- [15] *Tian X., Wu R.M., Liu G., Li Z.B., Wei H.L., Yang H.* // *Arkivoc*, 2011, p. 118.
- [16] *Wadia M.S., Patil D. V.* // *Synthetic Communications*, 2003, v. 33, 115, p. 2725.
- [17] *Пароникян Е.Г., Сиракян С.Н., Норавян А.С.* // *ХГС*, 2003, т. 39, №3, с. 421.
- [18] *Пароникян Е.Г., Сиракян С.Н., Норавян А.С., Пароникян Р.Г., Джагацпанян И.А.* // *Хим.-фарм. ж.*, 2001, т. 35, №1, с. 9.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭНАНТИОМЕРНО ОБОГАЩЕННЫХ 2-
МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛ- И 2-МЕРКАПТОБЕНЗОКСАЗОЛ-
СОДЕРЖАЩИХ (*S*)- α -АЛАНИНОВ

А. С. САГИЯН^{а,б}, Г. М. МКРТЧЯН^а, С. Г. ПЕТРОСЯН^с, А. М. СИМОНЯН^с,
А. В. ГЕОЛЧАНИЯН^{а,б} и П. ЛАНГЕР^в

^а Научно-производственный центр “Армбиотехнология”
НАН Республики Армения

Армения, 0056, Ереван, ул. Гюрджяна, 14
Факс: (+37410) 654183, E-mail: saghyan@netsys.am

^б Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1
Факс: (37410)-559355

^в Университет Ростoka, Институт катализа
Германия, 18059, Росток, ул. Альберта Эйнштейна, 29а

Поступило 25 IV 2013

Осуществлено асимметрическое присоединение 2-меркаптобензотиазола и 2-меркаптобензооксазола к С=C связи дегидроаланина в Ni^{II}-комплексе его основания Шиффа с хиральным вспомогательным реагентом (*S*)-2-[N-(N'-бензилпролил)амино]бензофеноном. Разработаны методы асимметрического синтеза новых β -гетероциклически замещенных аналогов α -аминопропионовой кислоты с содержанием бензотиазольного и бензооксазольного заместителей в боковом радикале (*de* 24-63%). Целевые гетероциклически замещенные аналоги (*S*)- α -аланина выделены из диастереомерной смеси комплексов продуктов нуклеофильного присоединения с высокой энантиомерной чистотой (*ee*>97%).

Табл. 1, библиографических ссылок 14.

Основные задачи современной органической и медицинской химии – разработка, дизайн и производство молекул, являющихся ценными терапевтическими агентами. В течение последних десятилетий в медицинской химии особое внимание уделяется гетероциклическим структурам с содержанием имидазольного, триазольного, оксазольного и других фрагментов, которые встречаются во многих природных и синтетических продуктах и обладают широким спектром биологической активности [1-3]. В частности, производные 2-меркаптобензо

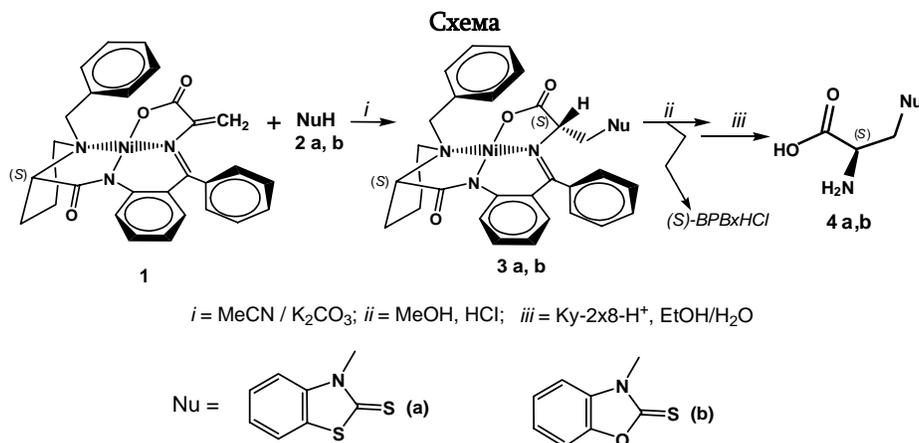
тиазола обладают эффективным противовоспалительным, обезболивающим, антибактериальным свойствами [4], а некоторые производные бензотиазола – противоопухолевой [5] и противогрибковой [6] активностью и т.д.

Кроме этого, 2-замещенные бензотиазолы используются также в качестве компонентов ускорителей вулканизации каучука, антиоксидантов, красителей, полимеров и фотографических материалов [7-9]. Некоторые производные 2-меркаптобензоксазола используются в качестве ингибиторов коррозии, другие являются важными регуляторами роста растений, обладающими бактериостатическими и фунгицидными действиями [10].

С другой стороны, известно, что энантимерно обогащенные небелковые α -аминокислоты встречаются во многих физиологически активных пептидах, антибиотиках и других лекарственных препаратах [11, 12]. Ряд небелковых (*S*)- и (*R*)- β -аминокислот с различными алифатическими, ароматическими и гетероциклическими заместителями в боковом радикале были синтезированы нами ранее с использованием реакции электрофильного C-алкилирования аминокислотных и нуклеофильного присоединения дегидроаминокислотных остатков Ni^{II}-комплексов их основания Шиффа с хиральным вспомогательным реагентом (*S*)-2-N-(N'-бензилпролил)аминобензофеноном (*S*-BPB) [13]. Очевидно, что включение 2-меркаптобензотиазольных и 2-меркаптобензоксазольных радикалов в боковую структуру аминокислот может привести к новым потенциально биологически активным соединениям.

В настоящей работе сообщается об асимметрическом синтезе новых β -гетероциклически замещенных аналогов (*S*)- α -аминопропионовой кислоты, содержащих бензотиазольный и бензоксазольный заместители в боковом радикале (см. схему).

Комплекс Ni^{II} основания Шиффа дегидроаланина с хиральным вспомогательным реагентом (*S*-BPB) (1) был получен по ранее разработанной методике [14].



Реакции присоединения нуклеофилов **2a,b** к комплексу **1** исследовались в различных условиях – DMF/NaOH, MeCN/KOH, MeCN/NaOH и MeCN/K₂CO₃. Однако наилучшие результаты по степени конверсии были получены при использовании в качестве растворителя MeCN и K₂CO₃ в качестве основания. При проведении реакции присоединения в среде DMF/NaOH наблюдаются ускорение присоединения и увеличение стереоселективности синтеза (~2-3% по данным ТСХ и ЯМР), однако в этом случае имеет место образование побочных продуктов (до 30%).

Присоединение гетероциклических нуклеофилов к хиральному комплексу дегидроаланина происходит в условиях основного катализа и является термодинамически контролируемым процессом. В результате образуются смеси диастереомерных комплексов продуктов присоединения с большим избытком (*S,S*)-диастереомеров с содержанием аминокислоты (*S*)-абсолютной конфигурации.

Диастереомерный избыток (*de*) основных фракций продуктов присоединения был определен методом ЯМР ¹H по соотношению интегралов дублетных сигналов метиленовых протонов N-бензильной группы остатка ВРВ (табл.).

Таблица

Результаты асимметрического присоединения гетероциклических нуклеофилов к хиральному комплексу **1** в MeCN/K₂CO₃ при 25°C*

1 оп.	NuH	Продукты присоединения		Время, ч	De**, %	***Выход, %
		комплекс	аминокислота			
1	2-меркаптобензотиазол (a)	3a	4a	18	62.6	62
2	2-меркаптобензооксазол (b)	3b	4b	15	24.5	58

* Соотношение **1**/**2a,b**/K₂CO₃=1/1.5/2 в случае оп. 1 и 1/3/5 в случае оп. 2.

** Диастереомерный избыток на основании данных ЯМР ¹H.

*** Химический выход на стадии нуклеофильного присоединения.

Основные (*S,S*)-диастереоизомеры продуктов присоединения **3a** и **3b** были выделены методом препаративной ТСХ [SiO₂, 20×30 см, CHCl₃/CH₃COCH₃ (3/1)] и охарактеризованы физико-химическими методами анализа (см. экспериментальную часть). Абсолютная конфигурация α-углеродного атома аминокислотного остатка этих комплексов была установлена методом поляриметрических измерений при длине волны 589 нм (Na-линия) [13]; положительное значение оптического вращения мажорных диастереоизомеров **3a** и **3b** свидетельствует об их (*S,S*)-абсолютной конфигурации.

После разложения диастереомерной смеси комплексов **3a** и **3b** в MeOH 6*M* раствором HCl целевые энантимерно обогащенные аминокислоты были выделены из гидролизатов по стандартной методике [13] с применением катионооб

менной смолы Ку-2×8 в Н⁺форме и кристаллизованы из водно-спиртовых (1/1) растворов.

Получены новые гетероциклически замещенные аналоги (S)- β -аланина – (S)-2-амино-3-(2-тиоксобензотиазол-3-ил)- (**4a**) и (S)-2-амино-3-(2-тиоксобензооксазол-3-ил)пропановые кислоты (**4b**) с энантиомерной чистотой *ee* > 97%.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на приборе «Mercury-300 Varian» (300 МГц). Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer-341». В работе использовались реагенты фирмы «Aldrich» и «Реахим». Энантиомерную чистоту аминокислот определяли методом ВЭЖХ анализа с применением хиральной фазы типа «Diaspher-110-Chirasel-E-PA 6.0 мкм 4.0×250 мм».

Асимметрическое присоединение нуклеофилов 2a,b к комплексу 1. К раствору комплекса **1** в СН₃CN добавляли К₂СО₃ и **2a,b**. Смесь перемешивали при температуре 20-25°С. За ходом реакции присоединения следили методом ТСХ [SiO₂, СНCl₃/СН₃СОСН₃ (3/1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1** и установлению термодинамического равновесия между диастереоизомерами комплексов **3a,b**. Небольшая часть комплексов **3a** и **3b** была выделена из смеси методом препаративной ТСХ [SiO₂, 30×3 см, СНCl₃/(СН₃)₂СО (3/1)], а их структуры были исследованы и установлены спектральными методами анализа. Основная часть диастереомерной смеси комплексов **3a,b** была кристаллизована из метанола.

Комплекс 3a. Брали 10 г (0.0196 моля) **1**, 4.9 г (0.0294 моля) **2a**, 5.4 г (0.0392 моля) К₂СО₃, 20 мл СН₃CN. Выход 62%. Т. пл. 210-212°С. [α]_D²⁰ = +523.0° (с 0.06, MeOH). Найдено, %: С 62.35; Н 4.26; N 8.39. С₃₅Н₃₀Н₄NiO₃S₂ Вычислено, %: С 62.05; Н 4.46; N 8.27. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д., Гц: 2.11 (1H, м, δ -H_a Pro); 2.22 (1H, м, γ -H_a Pro); 2.57 (1H, м, β -H_a Pro); 2.97(1H, м, β -H_b Pro); 3.47 (1H, дд, J₁=10.7, J₂=5.9 α -H Pro); 3.53 (1H, м, δ -H_b Pro); 3.55 (1H, д, J=12.6, CH₂Ph); 3.95 (1H, м, γ -H_b Pro); 4.40 (1H, д, J=12.6, CH₂Ph); 4.56 (1H, м, CHCH₂N); 5.01 (2H, м, CHCH₂N); 6.46 (1H, м, C₆H₄); 6.50 (1H, дд, J₁=8.2, J₂=1.6, H-3, C₆H₄); 6.61 (1H, ддд, J₁=8.2, J₂=6.7, J₃=1.1, H-4, C₆H₄); 6.76 (1H, уш, C₆H₄); 7.06 (1H, ддд, J₁=8.2, J₂=7.3, J₃=1.2, Ar); 7.12 (1H, ддд, J₁=8.7, J₂=6.7, J₃=1.8, H-5, C₆H₄), 7.14-7.25 (5H, м, Ar); 7.28-7.44 (4H, м, Ar); 8.05 (2H, м, H-2,6 C₆H₅); 8.25 (1H, дд, J₁=8.7, J₂=1.1, H-6, C₆H₄). Спектр ЯМР ¹³C 24,4 (γ -CH₂); 30.9 (β -CH₂); 57.5 (δ -CH₂); 63.2 (CH₂Ph); 67.7; 70.7 (α -CH); 111.7; 120.5; 120.9 (C-4 C₆H₄); 123.9 (C-6 C₆H₄); 124.8; 126.9; 127.6 (CH); 129.0 (2

CH); 129.2 (CH); 131.7; 132.8; 133.4; 133.7; 141.3; 143.4; 171.8; 176.0; 180.2; 190.7 (C=S).

Комплекс 3b. 10 г (0.0196 моля) **1**, 8.9 г (0.0588 моля) **2b**, 13.5 г (0.0980 моля) K_2CO_3 , 20 мл CH_3CN . Выход 58 %. Т. пл.=274-276°C. $[\alpha]_D^{20} = +786.0^\circ$ (с 0.5, MeOH). Найдено, С 63.39; Н 4.26; N 8.59. $C_{35}H_{30}N_4NiO_4S$. Вычислено, %: С 63.56; Н 4.57; N 8.47. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., Гц: 1.85-2.02 (2H, м, γ -Ha, δ -Ha Pro); 2.49 (1H, м, β -Ha Pro); 2.85 (1H, м, β -Hb Pro); 3.05-3.23 (2H, м, γ -Hb, δ -Hb Pro); 3.38 (1H, дд, $J_1=10.5$, $J_2=6.5$ α -H Pro); 3.55 (1H, д, $J = 12.6$, CH_2Ph); 4.32 (1H, д, $J = 12.6$, CH_2Ph); 4.42 (1H, дд, $J_1=5.9$, $J_2=4.7$ NCH_2CH); 4.76 (1H, дд, $J_1=14.3$, $J_2=4.7$ NCH_2CH); 4.83 (1H, дд, $J_1=14.3$, $J_2=5.9$ NCH_2CH); 6.55-6.68 (2H, м, H-3,4, C_6H_4); 6.84 (1H, д, J 7.8 Ar); 7.08-7.41 (11H, м, Ar); 7.47 (1H, м, Ar); 7.98 (2H, м, H-2,6 C_6H_5); 8.35 (1H, дд, $J_1=8.6$, $J_2=1.1$, H-6, C_6H_4). Спектр ЯМР ^{13}C : 23.7 (γ - CH_2); 30.9 (β - CH_2); 49.4 (CH_2); 57.1 (CH_2); 63.2 (CH_2); 68.3(CH); 70.7(CH); 110.1; 120.6; 123.9; 124.5; 125.2; 126.2; 127.4; 128.3; 128.9; 129.1; 129.3; 129.8; 131.7; 132.1; 132.9; 133.2; 133.8; 143.5; 147.3; 172.8; 176.4; 180.1; 181.9 (C=S).

Разложение комплексов и выделение целевых аминокислот. Сухой остаток комплексов **3a,b** растворяли в 50 мл CH_3OH и медленно добавляли к 50 мл нагретого до 50°C 6*N* раствора HCl. После исчезновения характерной для комплекса красной окраски раствор концентрировали под вакуумом, добавляли 50 мл воды и фильтровали исходный (*S*)-ВРВхHCl. Из водного слоя аминокислоту деминерализовывали пропусканием раствора через ионообменную колонку с катионитом Ку-2×8 в H^+ -форме, смолу промывали 5% раствором NH_4OH . Элюат концентрировали под вакуумом и кристаллизовали аминокислоту из водно-спиртового раствора (1/2).

(*S*)-2-Амино-3-(2-тиоксобензотиазол-3-ил)-пропановая кислота (4a). Выход 59%. Т. пл.=218-219°C. $[\alpha]_D^{20} = +33.8^\circ$ (с 0.66, 2*N* HCl). Найдено, %: С 47.53; Н 3.93; N 11.22. $C_{10}H_{10}N_2O_2S_2$. Вычислено, %: С 47.23; Н 3.96; N 11.01. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., Гц: 4.25 (1H, дд, $J_1=13.7$, $J_2=8.4$, NCH_2CH); 4.31 (1H, дд, $J_1=13.7$, $J_2=5.8$, NCH_2CH); 4.40 (1H, дд, $J_1=8.4$, $J_2=5.8$, CH); 7.22-7.78 (4H, м, Ar).

(*S*)-2-Амино-3-(2-тиоксобензоксазол-3-ил)-пропановая кислота (4b). Выход 52%. Т. пл.=217-219°C (разл.). $[\alpha]_D^{20} = +8.25^\circ$ (с 1.09, 2*N* HCl). Найдено, %: С 50.71; Н 4.12; N 11.49. $C_{10}H_{10}N_2O_3S$. Вычислено, %: С 50.41; Н 4.23; N 11.76. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 3.28-3.42 (1H, м, NCH_2CH); 3.84-4.56 (2H, м, NCH_2CH , NCH_2CH); 6.72-7.78 (4H, м, Ar).

ԷՆԱՆԹԻՈՄԵՐԱՊԵՍ ՀԱՐՍՏԱՑՎԱԾ 2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՒՅՆ ԶՈՐԹԻԱԶՈՒ
ԵՎ 2-ՄԵՐԿԱՊՏՈՒՅՆ ԶՈՒՔՍԱԶՈՒ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ (S)- α -ԱԼԱՆԻՆՆԵՐԻ
ԱՍԻՄԵՏՐԻԿ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՄԱՂՅԱՆ, Գ. Մ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Ս. Ղ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Հ. Մ. ՄԻՄՈՆՅԱՆ, Ա. Վ. ԳԵՈՒՉԱՆՅԱՆ և Պ. ԼԱՆԳԵՐ

Իրականացվել է 2-մերկապտոբենզոթիազոլի և 2-մերկապտոբենզոքսազոլի ասիմետրիկ միացումը դեհիդրոպրոլանինի և (S)-2-[N-(N'-բենզիլպրոլիլ)ամինոբենզոֆենոն] քիրալային օժանդակ ռեագենտի Շիֆի հիմքի հետ Ni^{II}-իոնի առաջացրած հարթ քառակուսային կոմպլեքսի ամինաթթվային մնացորդի C=C կապին: Միացման ռեակցիաները իրականացվել են հիմնային կատալիզի (MeCN/K₂CO₃) և սենյակային ջերմաստիճանի պայմաններում: Արդյունքում մշակվել է կողքային ռադիկալի β -դիքում հետերոցիկլիկ բենզոթիազոլային և բենզոքսազոլային տեղակալիչներ պարունակող α -ալանինի նոր նմանակների ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդներ (de 24-63%): Միացման արգասիք կոմպլեքսների դիաստերեոմերային խառնուրդների աղաթթվային քայքայման և առաջացած հիդրոլիզատների հետագա իոնափոխանակային մշակման ճանապարհով ավելի քան 97% էնանթիոմերային ավելցուկով անջատվել են նպատակային հետերոցիկլիկ տեղակալված ամինաթթուները՝ (S)-2-ամինո-3-(2-թիոքսոբենզոթիազոլ-3-իլ)- և (S)-2-ամինո-3-(2-թիոքսոբենզոքսազոլ-3-իլ)պրոպիոնաթթուները:

ASYMMETRIC SYNTHESIS OF ENANTIOMERICALLY ENRICHED
2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE
AND 2-MERCAPTOBENZOXAZOLE CONTAINING (S)- α -ALANINES

A. S. SAGHYAN^{a,b}, G. M. MKRTCHYAN^a, S. Gh. PETROSYAN^b, H. M. SIMONYAN^b,
A. V. GEOLCHANYAN^{a,b} and P. LANGER^c

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

Fax: (+37410) 654183, E-mail: saghyan@netsys.am

^b Department of Pharmaceutical Chemistry Yerevan State University

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

Fax: (37410)-559355

^c Leibniz Institute of Catalysis at the University of Rostock

29a, Albert Enshstein Str., Rostock, 18059, Germany

Asymmetric addition of 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole to the C=C bond of dehydroalanine in Ni^{II} complex of Schiff's base with chiral auxiliary (S)-2-[N-(N'-benzylpropyl)amino]benzophenone was carried out. Nucleophiles addition was conducted under conditions of base catalysis in MeCN in the presence of K₂CO₃ at room temperature. This resulted in the formation of a mixture of diastereomeric complexes of the products of nucleophilic addition with a large excess of complexes of (S)- α -amino acids (de 24-63%).

As a result methods for the asymmetric synthesis of novel β -heterocycle substituted analogs of α -alanine with benzothiazole and benzoxazole substituents in the side-chain radical have been developed. The target heterocycle substituted α -amino acids - (S)-2-amino-3-(2-thioxobenzothiazol-3-yl)propanoic acid and (S)-2-amino-3-(2-thioxobenz-oxazol-3-yl)propanoic acid were isolated with high enantiomeric purity (ee>97%) after acid decomposition of a mixture of diastereomeric complexes of addition products and ion-exchange demineralization of hydrolysates.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 547.294.314.07

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ
(*S*)-2-АМИНО-3-БЕНЗОИЛФЕНИЛПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С. А. ДАДАЯН

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

Поступило 25 IV 2013

Асимметрическим *S*-алкилированием Ni^{II}-комплекса основания Шиффа глицина и хирально-го вспомогательного реагента (*S*)-2-N-[N'-(бензилпролил)аминобензофенона] *p*-бензоилфенилбром-метаном в условиях основного катализа осуществлен асимметрический синтез новой производной α -аминопропионовой кислоты – (*S*)-2-амино-3-бензоилфенилпропионовой кислоты (*ee* > 95%, τ = 25 мин).

Библ. ссылок 10.

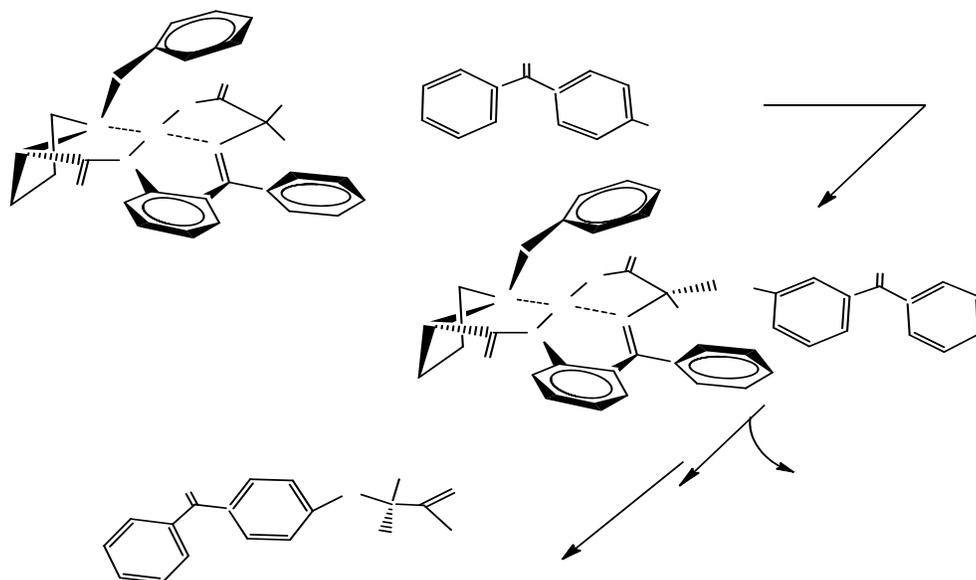
Бурное развитие в последние годы хиральных технологий открывает широкие просторы в фармацевтической промышленности. Исследования в этой области в основном направлены на установление достоверных лечебных эффектов отдельных энантимеров и получение новых, менее опасных и эффективных лекарственных средств [1]. Они могут стать важным ресурсом для продвижения хироселективных препаратов в медицинской терапии [2,3]. Установлено, что 3-бензоилфенилзамещенные производные пропионовой кислоты проявляют сильное обезболивающее свойство [2-4]. В частности, широко применяемый в лечебной практике обезболивающий препарат “Deksalgine” в качестве активного агликаона содержит (*S*)-2-метил-3-бензоилфенилпропионовую кислоту. Препарат более интенсивно снижает боль, позволяет избежать побочных и нежелательных метаболических процессов, менее токсичен, чем применяемое с этой же целью лекарство “Ketonal”.

В настоящей работе сообщается об асимметрическом синтезе энантимерно обогащенной (*ee* > 95%) производной α -аминопропионовой кислоты, содержащей в положении 3 бензоилфенильный заместитель. Исходным хиральным

аминокислотным синтоном для C-алкилирования выбран Ni^{II}-комплекс основания Шиффа глицина с хиральным вспомогательным реагентом (*S*)-BPB, который был синтезирован по ранее разработанной методике [5].

Алкилирование комплекса глицина **1** проводили в среде ДМФА в присутствии свежемельченного NaOH в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве алкилирующего агента использован *p*-бензоилфенилбромметан (**2**), синтезированный нами по методике [6]. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ [SiO₂, CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1** (через 25 мин) и установлению термодинамического равновесия между (*S,S*)- и (*S,R*)-диастереомерами продукта алкилирования **3** с подавляющим преимуществом (*S,S*)-диастереомера. В результате реакции получено энантиомерно обогащенное производное α-аминопропионовой кислоты (**4**), содержащее бензоилфенильный заместитель в положении 3.

Схема



Основной (*S,S*)-диастереомер продукта алкилирования **3** был выделен методом препаративной ТСХ [SiO₂, 20×30 см, CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1)] и охарактеризован физико-химическими методами анализа.

Абсолютная конфигурация α-углеродного атома аминокислотного остатка основного диастереомерного комплекса **3** определена по знаку оптического вращения при длине волны 589 нм, как это было сделано для аналогично построенных комплексов других аминокислот [7-9]. Положительное значение оптического вращения мажорного диастереоизомерного комплекса **3** свидетельствует о его (*S,S*)-абсолютной конфигурации. Диастереомерный избыток (*de*) основной фракции продукта алкилирования определен методом ЯМР ¹H по соотношению

ношению интегралов сигналов метиленовых протонов *N*-бензильной группы остатка ВРВ (*de* ~ 90%).

Целевая (*S*)-2-амино-3-бензоилфенилпропионовая кислота (**4**) была выделена из диастереомерной смеси продукта алкилирования **3** по стандартной методике [9] и закристаллизована из смеси C₂H₅ОН/ H₂O (1/1). Структура и абсолютная конфигурация синтезированной аминокислоты **4** установлены спектральными методами анализа, а энантиомерная чистота – данными хирального ВЭЖХ анализа (>95%).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на приборе «Varian Mercury 300 VX». Оптическое вращение измеряли на поляриметре «Perkin-Elmer 341». В работе использовались аминокислоты и другие реагенты фирмы «Aldrich» и «Реахим». Энантиомерную чистоту аминокислот определяли методом ВЭЖХ анализа с применением хиральной фазы типа «Diaspher-110-Chirasil-E-PA 6.0 мкм, 4.0×250 мм» [10]. Элементный анализ проводили на элементном CNS-O анализаторе «Euro EA3000».

Исходный комплекс Ni^{II}-(*S*)-ВРВ-Gly (**1**) был синтезирован по методике [5].

Общая методика алкилирования комплекса 1. К 14.94 г (0.03 моля) комплекса **1** в 30 мл ДМФА при комнатной температуре и перемешивании добавляли 1.8 г (0.045 моля) NaOH и 12.4 г (0.045 моля) *p*-бензоилфенилбромметана. За ходом реакции следили методом ТСХ [SiO₂, CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1)] по исчезновению следов исходного комплекса **1** и установлению термодинамического равновесия между диастереоизомерами комплекса **3**. После завершения реакции смесь нейтрализовывали AcOH, разбавляли водой (60 мл) и продукт алкилирования **3** экстрагировали хлороформом (3×50 мл). Хлороформный экстракт концентрировали под вакуумом. Небольшая часть основного (*S,S*)-диастереомера комплекса **3** была выделена из смеси методом препаративной хроматографии [SiO₂, 3×30 см, CHCl₃:CH₃COCH₃ (3:1)]; исследована и установлена его структура спектральными методами анализа.

Ni^{II}-(*S*)-ВРВ-(*S*)-2-амино-3-бензоилфенилпропионовая кислота (3**).** Выход 72.0 %, т. пл. 122-124°C. [α]_D²⁰ = +1102.24° (с 0.04, MeOH). Найдено, %: С 71.44; Н 4.92; N 6.23. С₄₁Н₃₅N₃O₄Ni. Вычислено, %: С 71.21; Н 5.06; N 6.07. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д., Гц): 1.73 (1H, м., γ-Н_a Pro); 1.96 (1H, м., δ-Н_a Pro); 2.27-2.50 (3H, м., 2β-Н и γ-Н_b Pro); 2.95 (1H, д.д., ²J=13.5, ³J= 6.0, CH₂CH) и 3.13 (1H, д.д., ²J=16.5, ³J= 4.3, CH₂CH); 3.14 (1H, м., δ-Н_b Pro); 3.29 (1H, т., ³J=8.3, α-Н Pro); 3.45 (1H, д., J₂= 12.6, CH₂Ph) и 4.28 (1H, д., J₂= 12.6, CH₂Ph); 4.29 (д.д., ²J=13.5, ³J= 6.0, CHCH₂); 6.62-6.68 (2H, м., Н-3,4 C₆H₄); 6.93 (1H, ш.д., J = 7.5, Н-2 C₆H₅); 7.10-7.17 (2H, м.,

H-аром) и 7.24-7.34 (5H, м., аром); 7.43-7.49 (3H, м., H-аром) и 7.53-7.61 (3H, м., H-аром); 7.76-7.86 (4H, м., H-аром.); 7.98-8.02 (2H, м., H- аром); 8.23 (1H, д., J = 8.6, H-аром).

Разложение комплекса и выделение целевой аминокислоты 4. Разложение диастереомерной смеси комплекса **3** и выделение целевой (*S*)-2-амино-3-бензоилфенилпропионовой кислоты (**4**) проводили по стандартной методике [9]. Энантиомерная чистота полученной аминокислоты **4**, по данным хирального ВЭЖХ анализа, превышает 95%.

(*S*)-2-Амино-3-бензоилфенилпропионовая кислота (4). Выход 60.0% (2.69г, 0.01 моля), т. пл. 227-229°C. $[\alpha]_D^{20} = -4.16^\circ$ (с 0.12, 6N HCl). Найдено, %: C 71.50; H 5.43; N 5.48. C₁₆H₁₅NO₃. Вычислено, %: C 71.37; H 5.57; N 5.20. Спектр ЯМР ¹H (DMSO/CCl₄, δ, м.д., Гц): 2.95 (1H, д.д., ²J=14.1, ³J=8.1, CH₂); 3.24 (1H, д.д., ²J=14.1, ³J= 4.6, CH₂); 3.46 (1H, д.д., ³J=8.1, ³J=4.6, CH); 7.42-7.47 (2H, м., аром); 7.53-7.60 (2H, м., аром); 7.63-7.69 (3H, аром); 7.70-7.75 (2H, м., аром).

(*S*)-2-ԱՄԻՆՈ-3-ԲԵՆԶՈՒԼՖԵՆԻԼՊՐՈՊԻՈՆԱԹՔՎԻ ՍՏԵՐԵՈՍԵԼԵԿՏԻՎ ՄԻՆԹԵԶ

Ս. Ա. ԴԱԴԱՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է (*S*)-2-N-[N'-(բենզիլպրոլիլ)]ամինաբենզոֆենոն քիրալային օժանդակ ռեագենտի և գլիցինի Շիֆի հիմքի հետ Ni^{II}-իոնի առաջացրած հարթ-քառակուսային կոմպլեքսի ամինաթթվային մնացորդի C-ակլիլման ասիմետրիկ ռեակցիան *p*-բենզոիլֆենիլբրոմմեթանի հետ:

Ակլիլման ռեակցիան տարվել է սենյակային ջերմաստիճանում, DMF-ի միջավայրում, թարմ մանրացված, չոր NaOH-ի առկայությամբ: Ակլիլման արդյունքում առաջանում է (*S,S*)- և (*S,R*)-դիաստերեոմեր կոմպլեքսների խառնուրդ՝ (*S*)-ամինաթթու պարունակող (*S,S*)-դիաստերեոմերի մեծ ավելցուկով: Առաջացած դիաստերեոմերային կոմպլեքսների խառնուրդի աղաթթվային քայքայման հիդրոլիզատից անջատված ամինաթթվի ԲՄԶՔ անալիզմանը որոշվել է դիաստերեոմերների (*S,S*)- և (*S,R*)-հարաբերակցությունը: Մեթանոլում լուծված դիաստերեոմերային կոմպլեքսների աղաթթվային (2NHCl) քայքայման հիդրոլիզատի իոնափոխանակային սորբցիա-դեսորբցիայից և ջրային սպիրտից վերաբյուրեղացնելուց հետո նպատակային (*S*)-2-ամին-3-բենզոիլֆենիլ պրոպիոնաթթուն (**4**) անջատվել է (ee>95%) էնաթիոմերային մաքրությամբ: Արդյունքում (*S*)-2-N-[N'-(բենզիլպրոլիլ)]ամինաբենզոֆենոն քիրալային օժանդակ ռեագենտի և գլիցինի Շիֆի հիմքի հետ Ni^{II}-իոնի առաջացրած հարթ-քառակուսային Ni^{II}-(*S*)-BPBGly կոմպլեքսի (**1**) կիրառմամբ մշակվել է (*S*)-2-ամին-3-բենզոիլֆենիլ պրոպիոնաթթվի (**4**) (ee>95%), տևողությունը՝ 25 րոպե) ասիմետրիկ սինթեզի մեթոդ:

THE STEREOSELECTIVE SYNTHESIS OF (S)-2- AMINO-3- BENZOYLPHENYL PROPIONIC ACID

S. A. DADAYAN

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

The reactions of asymmetric C-alkylation of Ni^{II}-complexes of Schiff's bases of glycine with (S)-2-N-[N'-(benzylpropyl)]aminobenzophenone by *p*-benzoylphenyl-bromoemethane have been investigated. Alkylation was carried out in DMF in the presence of fine-grained NaOH at room temperature in argon atmosphere.

Alkylation of the initial complex resulted in formation of a mixture **3** of (S,S)- and (S,R)-diastereoisomeric complexes with high excess of (S,S)-diastereoisomer containing amino acid of (S)-absolute configuration. The ratio of (S,S)- and (S,R)-diastereoisomers of alkylation products **3** 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 2*N* HCl, the target amino acids were isolated from hydrolysates by ion-exchange method and crystallized from aqueous-alcoholic solutions. (S)-2-amino-3-benzoylphenylpropionic acid was obtained with ee > 95,0%. As a result a method for the stereoselective asymmetric synthesis of (S)-2-amino-3-benzoylphenylpropionic acid (ee > 95%, time < 25 min) has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Саяган А.С.* Энантиомерно чистые небелковые аминокислоты. Способы получения. М., Наука, 2010.
- [2] *Hutt A.J., Valentova J.* // Acta Facult Pharm Univ Comeniana, 2003, v. 50, p.7.
- [3] SESA study group, India. Safety and efficacy of (S)-amlodipine. JAMA-India, 2003, v. 2(8), p. 87.
- [4] MICRO-SESA-I. Safety and efficacy of (S)-amlodipine in the treatment of isolated systolic hypertension. // Indian Med Gazette, 2005, v. 139 (6), p. 243.
- [5] *Belokon' Yu.N., Sagyan A.S., Djangaryan S.M., Bakhmutov V.I., Belikov V.M.* // Tetrahedron, 1988, v. 44, p. 5507.
- [6] *Bource P.* // Bull. Soc. Chem. Fr., 1896, v.15, p. 945.
- [7] *Belokon' Y.N.* // Janssen Chim. Acta, 1992, v. 2, p. 4.
- [8] *Soloshonok V.A., Cai C., Hruba V.* // Tetrahedron Lett., 2000, v. 41, p. 9645.
- [9] *Saghiyan A.S., Dadayan S.A., Petrosyan S.G., Manasyan L.L., Geolchanyan A.V., Djangaryan S.M., Andreyan S.A., Maleev V.I., Khrustalev V.N.* // Tetrahedron: Asymmetry, 2006, v. 17, p. 455.
- [10] *Nicholson G.J., Frank H., Bayer E.J.* // High Resolut. Chromat. Commun., 1979, v. 28, p. 411.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 547.853. 822.7

НОВЫЕ ПРИМЕРЫ ЕНАМИНОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ СОЛЕЙ ПИ-
РИМИДИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИНА

Г. Г. ДАНАГУЛЯН^{1,2} и А. К. ТУМАНЯН^{1,2}

¹Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

² Российско-Армянский (Славянский) университет
0051, Ереван, ул. О. Эмина, 123
E-mail: gdanag@email.com

Поступило 26 III 2013

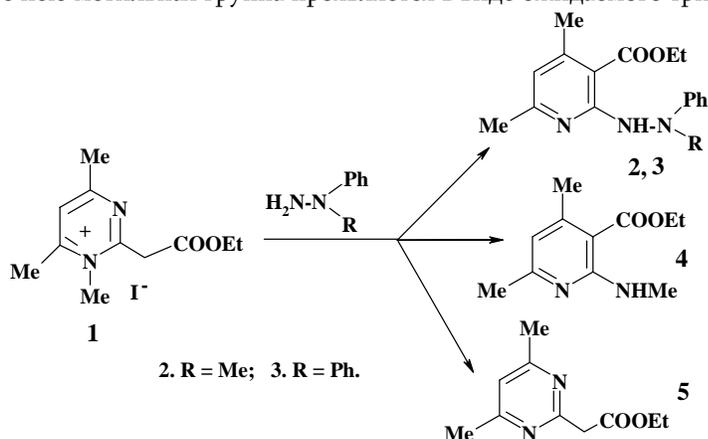
Изучены рециклизации йодида этилового эфира 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпи-
римидиния под действием 1-метил-1-фенил- и 1,1-дифенилгидразина, а также
1-(3-аминопропил)имидазола. Показано, что во всех случаях, наряду с продуктом деметилирования
исходной соли и продуктом классической енаминовой перегруппировки – эфира 4,6-диметил-2-ме-
тиламиноникотиновой кислоты, образуются продукты перегруппировки с переаминированием, а
именно, этиловые эфиры соответствующих 2-(1,1-дизамещенных гидразин-2-ил)- и 2-[3-(1*H*-ими-
дазол-1-ил)пропиламино]-4,6-диметилникотиновых кислот.

Библ. ссылок 8.

Нуклеофильные рециклизации азинов, протекающие по схеме енаминовой
перегруппировки (“перегруппировки Коста-Сагитуллина”), приводят к межк-
лассовым переходам в иные гетероциклы [1-4]. Ранее нами была изучена моди-
фикация енаминовой перегруппировки солей пиридиния, протекающая под
действием различных первичных аминов, сопровождающаяся включением
фрагмента аминного реагента в образующиеся производные пиридина [5]. Позд-
нее на ряде примеров нами же была обнаружена и другая перегруппировка со-
лей пиридиния, но в производные не пиридина, а пиразоло[1,5-*a*]пириди-
на, реализующаяся при взаимодействии с гидразидами карбоновых кислот, ко-
торая также сопровождалась рециклизацией пиридинового кольца и включе-
нием реагента в образующееся бициклическое соединение [6].

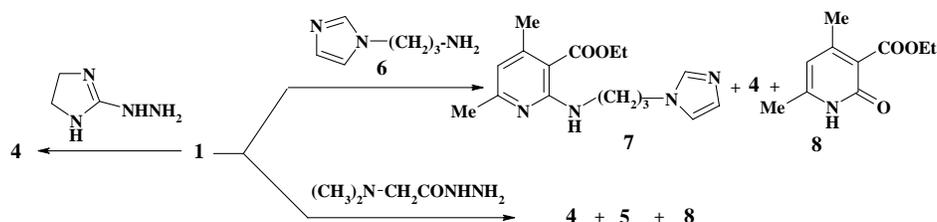
В продолжение этих работ мы изучили превращения йодида этилового эфира 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (соль **1**) под действием 1,1-дизамещенных гидразинов. Оказалось, что при взаимодействии соли **1** в запаянной ампуле с 1-метил-1-фенил- и 1,1-дифенилгидразинами образуются этиловые эфиры 4,6-диметилникотиновой кислоты (**2** и **3**), содержащие в положении 2 пиридина соответствующие гидразинные фрагменты. Из реакционных смесей были также выделены этиловые эфиры 2-метиламино-4,6-диметилникотиновой (**4**) и (4,6-диметилпиримидин-2-ил)уксусной кислот (**5**). Полученные данные свидетельствуют о том, что наряду с рециклизацией, протекающей с включением в продукт реакции фрагмента нуклеофила, конкурентно осуществляется также изомеризационная рециклизация без включения реагента (производное пиридина **4**), а также образуется продукт деметилирования исходной соли **1** (соединение **5**).

Строение пиридинов **2** и **3** подтверждено масс-спектрометрически и спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C . В спектрах ЯМР ^1H присутствуют сигналы протонов 5-Н пиридина, метильных и фенильных групп и фрагмента сложного эфира. Интересно, что сигналы двух геминальных протонов метиленовой группы в соединении **3** проявляются изолированно в виде двух дублетов квартетов в области 3.81 и 3.95 м. д., соответственно, со значениями спин-спинового взаимодействия 7.1 и 10.8 Гц, хотя метильная группа того же этильного фрагмента проявляется в виде классического триплета (1.0 м. д., $J = 7.1$ Гц). Необычное проявление протонов метиленовой группы в спектре ЯМР объясняется, по-видимому, заторможенностью вращения сложноэфирной группы вследствие наличия в молекуле трех объемных заместителей (двух фенильных и пиридинового колец). В монофенилпроизводном **3** протоны сложноэфирной метиленовой группы также проявляются необычно (в этом случае в виде широкого сигнала), хотя и здесь связанная с нею метильная группа проявляется в виде ожидаемого триплета.



В реакции соли **1** с гидразидом 3-(диметиламино)пропановой кислоты нам не удалось выделить продукт рециклизации с включением. Из реакционной смеси были выделены производные пиридина **4**, пиридина **5** и пиридона **8**. Аналогично под действием 2-гидразино-4,5-дигидроимидазола также превращение пошло в направлении рециклизации по пути классической енаминовой перегруппировки.

Перегруппировка с включением реагента в конечный продукт реакции была отмечена при взаимодействии соли **1** с 1-(3-аминопропил)имидазолом (**6**). В результате были выделены этиловый эфир 2-[3-(1*H*-имидазол-1-ил)пропиламино]-4,6-диметилникотиновой кислоты (**7**), а также производные пиридина **4** и пиридона **8**, образующиеся в процессе рециклизации и гидролиза аминной группы.



Предполагаемая схема рециклизации йодида пиридиния в производные никотиновой кислоты приводилась в ранее опубликованных работах [4, 5].

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР были получены в Центре исследования строения молекул Национальной Академии наук Армении (программа US CRDF RESC 17-5) на приборе "Varian Mercury 300" с резонансной частотой 300.077 МГц для ^1H и 75.46 МГц для ^{13}C . Температура образцов – 303 К. В качестве растворителя использован DMCO-d_6 , стандарт – ТМС. Масс-спектры зарегистрированы на спектрометре "МК-1321" с прямым введением образца в ионный источник и при энергии ионизации 70 эВ. ТСХ проводили на пластинках "Silufol UV-254", проявляли парами йода и реактивом Эрлиха.

Взаимодействие йодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиридиния с 1-метил-1-фенилгидразином. К раствору 1.5 г (0.0045 моля) йодида **1** в 10 мл абсолютного этанола приливают 1.2 г (0.01 моля) 1-метил-1-фенилгидразина и нагревают в запаянной ампуле при температуре 90–100°C 30 ч. По окончании из реакционной смеси отгоняют спирт, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. После удаления гексана остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Получают 0.27 г (20%) этилового эфира 2-(2-метил-2-фенилгидразинил)-4,6-диметилникотиновой кислоты (соединение **2**), т. пл. 90–93°C, R_f 0.4 (бензол-ацетон, 2:1), а также 0.29 г (31%) этилового эфира

4,6-диметил-2-метиламиноникотиновой кислоты (соединение **4**) и 0.2 г (23%) продукта деметилирования – этилового эфира 4,6-диметилпиримидин-2-илуксусной кислоты (**5**). Спектр ЯМР ^1H соединения **2** (δ , м. д., Гц): 1.07 (3H, т, $J = 7.1$, CH_3); 2.23 (3H, с, CH_3); 2.28 (3H, с, CH_3); 3.06 (3H, с, NCH_3), 3.90 (2H, уш. с, OCH_2); 6.39 (1H, с, 5-H), 6.69-6.75 (1H, м, C_6H_5), 6.82-6.87 (2H, м, C_6H_5), 7.10-7.16 (2H, м, C_6H_5), 8.24 (1H, уш.с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C соединения **2**, δ , м. д.: 13.4 (CH_3CH_2); 19.6 (CH_3); 23.5 (CH_3); 40.2 (NCH_3); 59.6 (CH_2); 112.8 (C_6H_5); 115.3 (C_6H_5); 115.4 (C_6H_5); 118.1(C_6H_5); 127.9 (C_6H_5); 147.1(C_3); 150.1 (C_5); 156.4 (C_4); 157.4 (C_6); 157.8 (C_2); 166.8 (COO). Масс-спектр (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 299 [M^+] (29), 225 (12), 196 (11), 195 (81), 150 (15), 149 (62), 123 (100), 108 (16), 106 (10), 78 (31). Найдено, %: C 68.35; H 7.19; N 13.85. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 68.20; H 7.07; N 14.04.

Соединения **4** и **5** по хроматографической подвижности, температуре плавления (соответственно 39-40 и 65-66°C) и спектрам ЯМР ^1H идентичны образцам, полученным ранее [5, 8].

Взаимодействие йодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (1) с 1,1-дифенилгидразином. К раствору 2.0 г (0.006 моля) йодида **1** в 10 мл абсолютного этанола приливают 2.8 г (0.015 моля) 1,1-дифенилгидразина и нагревают в запаянной ампуле при температуре 90-100°C 30 ч. Далее из реакционной смеси удаляют спирт, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают несколько раз горячим гексаном. После удаления гексана остаток хроматографируют на колонке с силикагелем марки "L 100/250". Получают 0.39 г (18%) этилового эфира 2-(2,2-дифенилгидразинил)-4,6-диметилникотиновой кислоты (соединение **3**), т. пл. 137-139°C, R_f 0.6 (бензол-ацетон, 2:1), 0.31 г (25%) пиридина **4** и 0.38 г (33%) продукта деметилирования **5**. Спектр ЯМР ^1H , соединения **3** (δ , м. д., Гц): 1.33 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.41 (3H, с, CH_3); 2.44 (3H, с, CH_3); 3.81 (1H, д.к, $J_1 = 10.8$, $J_2 = 7.1$, OCH_2); 3.95 (1H, д.к, $J_1 = 10.8$, $J_2 = 7.1$, OCH_2), 5.41 (1H, с, 5-H); 6.69-6.81 и 7.14-7.31 (10H, м, C_6H_5), 8.41 (1H, уш, NH). Масс-спектр (m/z , $I_{\text{отн.}}$, %): 361 [M^+] (85), 316 (27), 315 (100), 186 (9), 181 (55), 123 (17), 110 (17). Найдено, %: C 73.34; H 6.54; N 11.35. $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$. Вычислено, %: C 73.11; H 6.41; N 11.63.

Соединения **4** и **5** идентичны образцам, описанным ранее [5, 8].

Взаимодействие йодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (1) с 1-(3-аминопропил)имидазолом. К раствору 1.5 г (0.0045 моля) йодида **1** в 10 мл абсолютного этанола приливают 1.25 г (0.01 моля) 1-(3-аминопропил)имидазола (**6**) и нагревают в запаянной ампуле при температуре 90-100°C 28 ч. По окончании из реакционной смеси удаляют спирт, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. После удаления гексана остаток хроматографируют на колонке с силикагелем. Получают 0.45 г (34%) этилового эфира 2-[3-(1H-имидазол-1-ил)пропиламино]-4,6-диметилникотиновой кислоты (соединение **7**), т. пл. 98-100°C, R_f 0.6 (бензол-ацетон, 2:1), 0.14 г (15%) соеди

нения **4** и 0.26 г (30%) этилового эфира 4,6-диметил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (**8**). Спектр ЯМР ¹H соединения **7** (δ, м. д., Гц): 1.33 (3H, т, J = 7.1, OCH₂CH₃); 1.89-1.99 (2H, м, NHCH₂CH₂); 2.10 (3H, с, 4-CH₃); 2.17 (3H, с, 6-CH₃), 2.68 (2H, т, J = 6.8, NHCH₂); 4.08 (2H, т, J = 6.8, NCH₂), 4.23 (2H, к, J = 7.1, OCH₂CH₃), 5.75 (1H, с, 5-H), 6.83 (1H, д, J = 3.1, 5¹-H), 7.00 (1H, д, J = 3.1, 4¹-H), 7.49 (1H, с, 2¹-H), 8.01 (1H, уш, NH). Найдено, %: 63.31; Н 7.39; N 18.75. C₁₆H₂₂N₄O₂. Вычислено, %: С 63.55; Н 7.33; N 18.53.

Соединения **4** и **8** по своей хроматографической подвижности, спектрам ЯМР ¹H и температуре плавления (соответственно 39-40 и 134-135°C) идентичны заведомым образцам: т. пл. 39-40°C [5] и 134-135°C [7].

Взаимодействие йодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (1) с гидразином 2-(диметиламино)уксусной кислоты. Смесь 1.68 г (0.005 моля) йодида **1** и 1.17 г (0.01 моля) гидразида 3-(диметиламино)уксусной кислоты кипятят 25 ч в 15 мл абсолютного этанола. Удаляют растворитель, остаток экстрагируют горячим гексаном. Из гексанового раствора удаляют растворитель и препаративным делением на колонке (бензол-ацетон, 10:1) получают 0.46 г (44%) соединения **4**, 0.16 г (16%) продукта деметилирования **5** и 0.18 г (19%) замещенного пиридона **8**, которые по хроматографической подвижности соответствуют заведомым образцам.

Взаимодействие йодида 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (1) с 2-гидразином-4,5-дигидроимидазолом. Аналогично предыдущему взаимодействию 1.68 г (0.005 моля) йодида **1** с 1.0 г (0.01 моля) 2-гидразином-4,5-дигидроимидазолом, полученным предварительно реакцией в спирте 2.3 г (0.01 моля) соответствующего гидройодида с 0.45 г (0.011 моля) едкого натра и последующим фильтрованием выпавшего NaI, было выделено 0.43 г (41%) производного пиридина **4**, идентичного заведомо синтезированному образцу.

ՀԻՂԱԶԻՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԻ ԵՆԱՄԻՆԱՅԻՆ ՎԵՐԱԽՄԲԱՎՈՐՄԱՆ ՆՈՐ ՕՐԻՆԱԿՆԵՐ

Գ. Հ. ԴԱՆԱԳՈՒԼՅԱՆ և Ա. Կ. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ

Հետազոտվել է 1,4,6-տրիմեթիլ-2-(էթօքսիկարբոնիլ)մեթիլպիրիմիդինիումի յոդիդի ռեցիկլումը 1-մեթիլ-1-ֆենիլ- և 1,1-դիֆենիլհիդրազինի, ինչպես նաև 1-(3-ամինոպրոպիլ)իմիդազոլի ազդեցությամբ: Պարզվել է, որ բոլոր դեպքերում, բացի էլային աղի դեմեթիլացման արգասիքից և դասական ենամինային վերախմբավորման արգասիք հանդիսացող 4,6-դիմեթիլ-2-մեթիլամինանիկոտինաթթվի էսթերից, առաջանում են նաև վերաամինացմամբ ընթացող վերախմբավորման արգասիքներ՝ համապատասխան 1,1-դիտեղակաված հիդրազին-2-իլ- և 2-[3-(1H-իմիդազոլ-1-իլ)պրոպիլամինա]-4,6-դիմեթիլնիկոտինաթթուների էթիլ էսթերներ:

NEW EXAMPLES OF ENAMINE REARRANGEMENT OF PYRIMIDINIUM SALTS UNDER THE ACTION OF HYDRAZINE DERIVATIVES

G. G. DANAGULYAN^{1,2} and A. K. TUMANYAN^{1,2}

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

Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

² Russian-Armenian (Slavonic) University
123, H. Emin Str., Yerevan, 0051, Armenia

E-mail: gdanag@email.com

Recyclizations of ethyl-1,4,6-trimethyl-2-(ethoxycarbonyl)-methylpyrimidinium ester iodide under the action of 1-methyl-1-phenyl- and 1,1-diphenylhydrazine, as well as 1-(3-amino-propyl)imidazole were studied. It was shown that all cases, including the product of the initial salt demethylation and the product of classic enamine rearrangement – 4,6-dimethyl-2-methylaminonicotinic ester, resulted in rearrangement products with exchange amination, namely, ethyl esters of the corresponding 2-(1,1-disubstituted hydrazin-2-yl) and 2-[3[(1H-imidazol-1-yl)propylamino]-4,6-dimethyl-nicotinic acids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kost A.N., Sagitullin R.S., Gromov S.P. // *Heterocycles*, 1977, №7, p. 997.
- [2] Shkil G.P., Lusic V., Muceniece D., Sagitullin R.S. // *Tetrahedron*, 1995, v. 51, №31, p. 8599.
- [3] Теренин В.И., Иванов А.С. // ХГС, 2005, №11, с. 1701. [Chem. Heterocycl. Comp., 2005, v. 41, p. 1701].
- [4] Данагулян Г.Г. // ХГС, 2005, №10, с. 1445. [Chem. Heterocycl. Comp., 2005, v. 41, p. 1205].
- [5] Danagulyan G.G., Sahakyan L.G., Katritzky A.R., Denisenko S.N. // *Heterocycles*, 2000, v. 53, №2, с. 419.
- [6] Данагулян Г.Г., Тадевосян Д.А., Тамазян Р.А., Паносян Г.А. // ХГС, 2006, №2, с. 262. [Chem. Heterocycl. Comp., 2006, v. 42, p. 233].
- [7] Данагулян Г.Г., Саакян Л.Г., Катрицкий А.Р., Денисенко С.Н. // ХГС, 1999, №11, с.1572. [Chem. Heterocycl. Comp., 1999, v. 35, p. 1572].
- [8] Sagitullin R.S., Kost A.N., Danagulyan G.G. // *Tetrahedron Letters*, 1978, v. 43, p. 4135.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 547.792.2

СИНТЕЗ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ
И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ 5-АЛКИЛ-,
5-[2(4)-АЛКОКСИФЕНИЛ]-3-[4-ГИДРОКСИ(4-МЕТОКСИ)-
3-НИТРОБЕНЗИЛ]ТИО-1Н-[1,2,4]ТРИАЗОЛОВ

М. А. ИРАДЯН¹, Н. С. ИРАДЯН¹, Ж. М. БУНИАТЯН¹, Р. А. ТАМАЗЯН²,
А. Г. АЙВАЗЯН² И Р. Т. ГРИГОРЯН²

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

¹ Институт тонкой органической химии им. А.Л.Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

² Центр исследования строения молекулы НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: nanraifok54@mail.ru

Поступило 15 X 2012

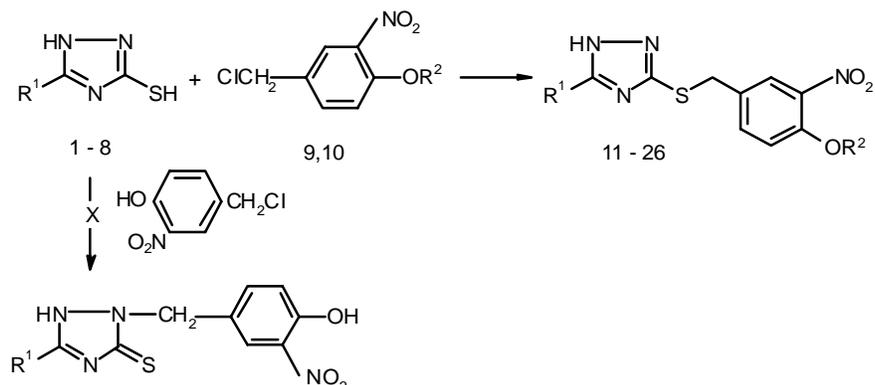
Показано, что взаимодействие 1,2,4-триазол-3-тиола, содержащего заместитель в положении 5, с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом приводит к S-замещенным производным. Методом РСА доказано, что осциллирующий атом водорода в 3-(4-метокси-3-нитробензил)тио-5-метил-1Н-[1,2,4]триазоле локализован у N1 атома. Изучены масс-спектры и антиоксидантные свойства соединений. Обнаружено, что 4-гидрокси-3-нитробензильные производные ингибируют процесс перекисного окисления липидов в пределах 30-50%.

Рис. 2, библи. ссылок 10.

Ранее нами было установлено, что 1,2,4-триазол-3-тиолы, содержащие заместитель в положении 4, реагируют с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом в тионной таутомерной форме с образованием N-замещенных производных [1,2]. При замене гидроксильной группы на метоксигруппу получают S-замещенные производные 1,2,4-триазол-3-тиолов.

В представленной работе исследовано взаимодействие 1Н-[1,2,4]триазол-3-тиолов, содержащих заместитель в положении 5 (соединения **1-8**), с 4-гидрокси-3-нитробензилхлоридом (**9**) в присутствии эквимольного количества едкого кали в этаноле. Показано, что вместо ожидаемых N-бензильных производных получают S-замещенные 1,2,4-триазолы (соединения **11-18**). В спектрах ЯМР ¹H

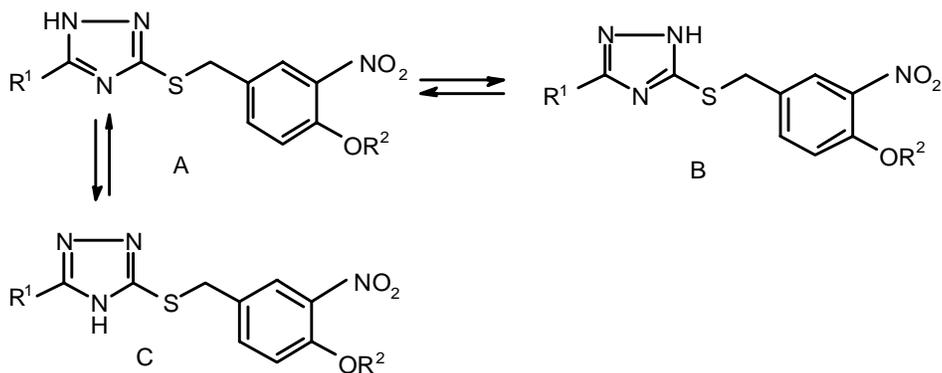
11-18 сигналы от метиленовых протонов бензильной группы проявляются в области 4.23-4.36 м.д., что характерно для S-замещения.



$R^1 = \text{H}$ (**1,11,19**), CH_3 (**2,12,20**), C_2H_5 (**3,13,21**), C_3H_7 (**4,14,22**),
 $2\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (**5,15,23**), $2\text{-C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4$ (**6,16,24**), $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (**7,17,25**),
 $4\text{-C}_3\text{H}_7\text{OC}_6\text{H}_4$ (**8,18,26**). $R^2 = \text{H}$ (**9,11-18**), CH_3 (**10,19-26**).

В параллельных опытах взаимодействием 4-метокси-3-нитробензилхлорида с триазолами **1-8** синтезированы S-производные **19-26**.

3,5-Дизамещенные 1,2,4-триазолы, вследствие осцилляции атома водорода, могут существовать в трех таутомерных формах А,В,С.



Исследование строения 3-(4-метокси-3-нитробензил)тио-5-метил-1H-[1,2,4]триазола (**20**) методом рентгеноструктурного анализа (РСА) показало, что в триазольном кольце атом водорода локализован только у N1 атома (форма А, рис. 1). Анализом длин связей триазольного кольца выяснено, что имеются две одинарные связи между атомами N1-N2 (1.364(3)Å) и C3-N4 (1.360(3)Å) и одна двойная связь между атомами C3-N2 (1.321(3)Å). Атом C5 связан с метильной группой одинарной связью (C5-C6 1.484(4)Å) и двумя атомами азота N1 и N4 с приблизительно равными длинами связи 1.322(3) и 1.328(3)Å, соответственно, что указывает на равномерное распределение связи между этими атомами.

В ходе расшифровки структуры анализ Фурье-карты в области нитрогруппы показал, что атомы O17 и O18 локализуются в двух позициях, указывая на разупорядочение нитрогруппы. Окончательный расчет был проведен с расщеплением вышеуказанных атомов, и вероятность этих двух ориентаций в структуре составила 72.6 и 27.4%.

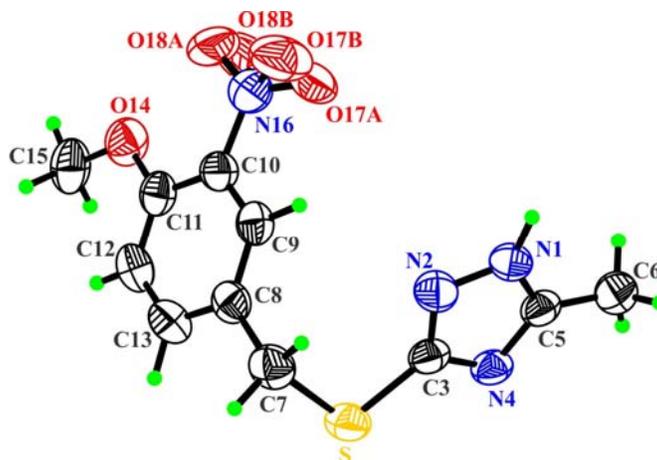


Рис. 1. Атомарная структура соединения **20** с нашей нумерацией атомов.

Анализ пространственной упаковки молекул показал, что существует межмолекулярная водородная связь между атомами N1-H1...N4, длина донорно-акцепторной связи 2.813(3)Å, с помощью которой молекулы связываются в бесконечную цепь вдоль плоскости [0 1 0] (рис. 2).

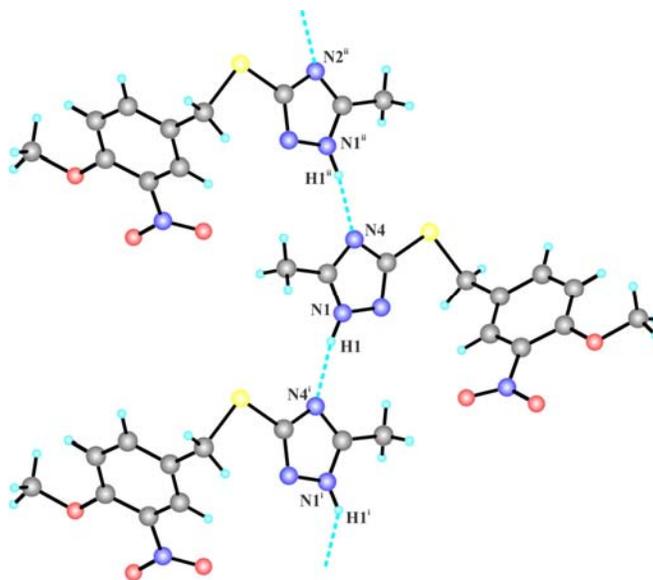
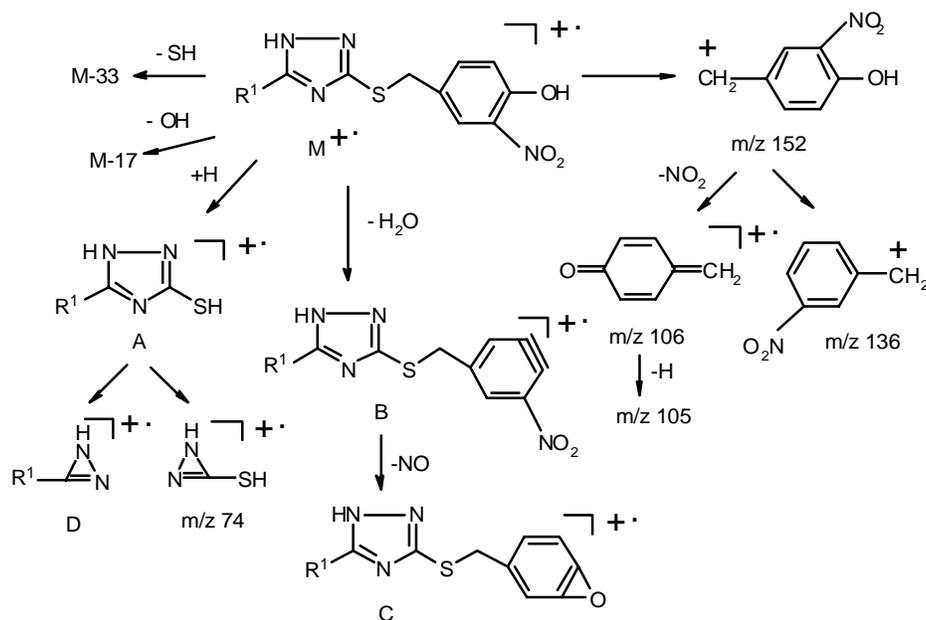


Рис. 2. Бесконечная цепь молекул соединения **20** параллельно оси *b*, сформировавшаяся с помощью межмолекулярных водородных связей, коды симметрии (i=-*x*; -0.5+*y*; 1.5-*z*; ii=-*x*; 0.5+*y*; 1.5-*z*).

Исследована диссоциативная ионизация триазолов **11-15** и **21** при электронном ударе. Ниже приведена общая схема распада соединений **11-14**. Из схемы следует, что распад **11-14** сопровождается выбросом OH, H₂O и SH от молекулярного иона. В случае распада соединений **11,12** имеет место также выброс NO₂ от M^{+•}. При элиминировании тропилиевого катиона (ион с m/z 152) заряд локализуется и на гетероциклическом остатке с образованием иона **A**. В масс-спектрах **11-14** наблюдается выброс NO от иона **B**.

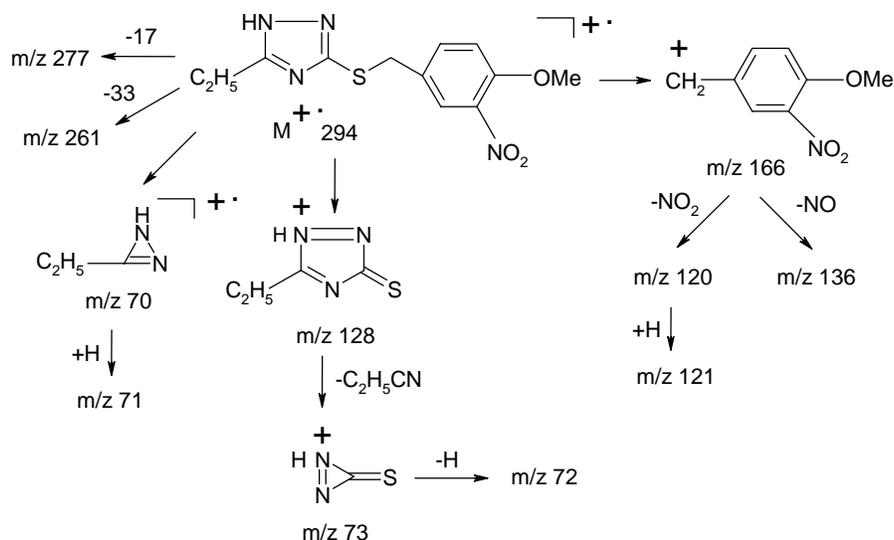


R¹= H(**11**), CH₃(**12**), C₂H₅(**13**), C₃H₇(**14**).

Для распада соединения **14** характерен выброс этилена от иона **A** с образованием иона с m/z 115, что не наблюдается в случае этильного производного (**13**).

Диссоциативная ионизация триазола **15** сопровождается выбросом OH, H₂O, SH от M^{+•} (ионы с m/z 341, 340, 325, соответственно), тропилиевого катиона (m/z 152), ион-радикалов – [(1-CH₃O)(2-CN)C₆H₄]^{+•}(m/z 133) и 5-(2- метоксифенил)-3-тио-1H-[1,2,4]триазола (m/z 207) с дальнейшим распадом последних.

Схема фрагментации 3-(4-метокси-3-нитробензил)тио-5-этил-1H-[1,2,4]триазола (**21**) несколько отличается как от вышеприведенной схемы, так и от схем ранее исследованных триазолов [1-3] и выглядит следующим образом:



Известно, что тиоловые соединения и производные фенолов обладают антиоксидантными свойствами [4,5]. В опытах *in vitro* в гомогенатах мозговой ткани крыс изучена антиоксидантная активность соединений **11-18**, **19**, **20**, **24**, **25** на модели аскорбат-зависимого перекисного окисления липидов (ПОЛ) по цветной реакции малонового диальдегида с тиобарбитуровой кислотой с учетом плотности оптического поглощения при длине волны 534 *нм* [6]. Обнаружено, что умеренное антиоксидантное действие в концентрации 10^{-3} М проявляют соединения **12**, **11**, **17** и **16**, соответственно **52**, **41**, **40** и **37%**, $P < 0.05$, слабо выраженное – у триазолов **13-15**, **18** (в пределах 27%). В наиболее активных соединениях (**11**, **12**, **16**, **17**) замена гидроксильного заместителя на метоксигруппу (соединения **19**, **20**, **24**, **25**) приводит к полной потере антиоксидантного действия.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на приборе “Varian Mercury 300 VX” в ДМСО- d_6 , внутренний эталон – ТМС; масс-спектры – на спектрометре “MX-1321A” с прямым вводом вещества в ионный источник при энергии ионизации 60 эВ; плотность оптического поглощения – на спектрофотометре “СФ-16”. Температура плавления определена на микронагревательном столике “Бозтиус” в °С. ТСХ проведена на пластинках “Silufol Uv-254” в этилацетате (соединения **11-14**, **19-22**), бензол-этилацетат, 1:1 (соединения **15-18**, **23-26**).

Рентгеноструктурный анализ

Дифракционный эксперимент монокристалла соединения **20** проведен на автоматическом дифрактометре "CAD-4" фирмы "Enraf-Nonius" (Mo K α -излучение, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Параметры моноклинной элементарной ячейки измерены и уточнены по 22 рефлексам с $12.55 < \theta < 15.87$, $a = 15.769(3) \text{ \AA}$, $b = 9.5937(19) \text{ \AA}$, $c = 8.7004(17) \text{ \AA}$, $\beta = 98.43(3)^\circ$, $V = 1302.0(4) \text{ \AA}^3$. В ходе эксперимента были измерены интенсивности 4019 отражений в области $-22 \leq h \leq 22$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 12$, $\theta_{\text{макс}} = 30^\circ$. Систематические погасания однозначно определили пр.гр. P2₁/c ($z=4$). Все расчеты были проведены по комплексу программ SHELXTL[7]. После усреднения симметрично эквивалентных рефлексов массив содержал 3785 неэквивалентных рефлексов ($R_{\text{int}} = 0.026$), из них 1765 наблюдаемых с $I > 2\sigma(I)$. Структура расшифрована прямыми методами, координаты атомов водорода определены из разностных синтезов Фурье. Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном – для атомов водорода, окончательный фактор расходимости $R=0.058$, $S=1.04$.

Кристаллографические данные в формате CIF депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных, номер депозита CCDC 900126.

Общая методика синтеза 5-замещенных 3-[4-гидрокси(4-метокси)-3-нитробензил]тио-1Н-[1,2,4]триазолов (11-26). Растворяют 0.17 г (0.003 моля) едкого кали в 20 мл этанола, затем при нагревании растворяют 0.003 моля соответствующего триазола **1-8** [8,9] и к охлажденному раствору добавляют 0.003 моля 4-гидрокси(4-метокси)-3-нитробензилхлорида (**9,10**) [10], растворенного в 8 мл этанола. Смесь кипятят 3-4 ч и оставляют на ночь. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают на фильтре водой. В случае, когда нет осадка, этанол отгоняют, вещество осаждают водой. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают.

3-(4-Гидрокси-3-нитробензил)тио-1Н-[1,2,4]триазол (11). Выход 59%, т. пл. 125-126°C (из смеси метанол-вода, 2:1), R_f 0.59. Найдено, %: N 22.02; S 12.48. $C_9H_8N_4O_3S$. Вычислено, %: N 22.21; S 12.71. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 4.29 (ш, 2H, SCH₂); 8.27 (ш, 1H, CH=N), 10.52 (ш, 1H, OH); 13.85 (ш, 1H, NH); протоны бензольного кольца – 7.04 (д, 1H, $J=8.6$); 7.57 (д.д., 1H, $J_1=8.6$, $J_2=2.2$); 7.98 (д, 1H, $J=2.2$). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 252(36) M^+ , 235(4), 234(23), 219(3), 206(2), 204(2), 152(100), 137(4), 136(7), 107(17), 106(16), 104(4), 101(75), 79(8), 78(22), 74(7), 73(2), 71(4), 51(20), 43(11), 42(9).

3-(4-Гидрокси-3-нитробензил)тио-5-метил-1Н-[1,2,4]триазол (12). Выход 61%, т. пл. 139-140°C (из смеси метанол-вода, 2:1), R_f 0.48. Найдено, %: N 21.12; S 11.89. $C_{10}H_{10}N_4O_3S$. Вычислено, %: N 21.04; S 12.04. ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 2.35 (с,

3H, CH₃); 4.23 (с, 2H, SCH₂); 10.48 (с, 1H, OH); 13.38 (ш, 1H, NH); протоны бензольного кольца – 7.04 (д, 1H, J= 8.6); 7.57 (д.д., 1H, J₁=8.6, J₂=2.2); 7.99 (д, 1H, J=2.2). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 266 (57) M⁺, 249(4), 248(10), 247(46), 233(10), 231(8), 220(5), 218(10), 153(11), 152(87), 136(2), 134(6), 117(9), 115(100), 106(36), 105(11), 94(6), 77(9), 74(11), 56(11).

3-(4-Гидрокси-3-нитробензил)тио-5-этил-1H-[1,2,4]триазол (13). Выход 73%, т. пл. 158-159°C (из толуола), R_f 0.69. Найдено, %: N 19.87; S 11.36; C₁₁H₁₂N₄O₃S. Вычислено, %: N 19.99, S 11.44. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.29 (т, 3H, J=7.6, CH₂CH₃); 2.70 (к, 2H, J=7.6, CH₂CH₃); 4.24 (с, 2H, SCH₂); 10.48 (с, 1H, OH); 13.39 (ш, 1H, NH); протоны бензольного кольца – 7.03 (д, 1H, J=8.6), 7.57 (д.д., 1H, J₁=8.6, J₂=2.2); 7.99 (д, 1H, J=2.2). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 280(33) M⁺, 263(5), 262(27), 247(9), 232(6), 152(87), 136(5), 131(7), 129(100), 128(19), 106(24), 105(15), 104(20), 78(17), 77(39), 74(7), 72(8), 71(6), 70(13), 65(7), 63(7), 59(8), 56(39).

3-(4-Гидрокси-3-нитробензил)тио-5-пропил-1H-[1,2,4]триазол (14). Выход 65%, т. пл. 126-127°C (из толуола), R_f 0.79. Найдено, %: N 18.92; S 10.73. C₁₂H₁₄N₄O₃S. Вычислено, %: N 19.04; S 10.89. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 0.96(т, 3H, J=7.4, CH₃); 1.73 (м, 2H, CH₂CH₃); 2.62 (т, 2H, J=7.3, CH₂CH₂CH₃); 4.24 (с, 2H, SCH₂); 10.49 (с, 1H, OH); 13.38 (ш, 1H, NH); протоны бензольного кольца – 7.02 (д, 1H, J=8.6); 7.56 (д.д., 1H, J₁=8.6; J₂=2.0); 7.98 (д, 1H, J=2.0). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 294(40) M⁺, 277(7), 276(35), 261(14), 259(8), 246(8), 152(98), 143(100), 136(3), 115(34), 106(43), 105(13), 94(6), 91(6), 84(3), 78(11), 77(18), 74(8), 70(18), 55(9).

3-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)тио-5-(2"-метоксифенил)-1H-[1,2,4]триазол (15). Выход 62% т. пл. 171-172°C (из толуола), R_f 0.73. Найдено, %: N 15.69; S 8.89. C₁₆H₁₄N₄O₄S. Вычислено, %: N 15.63; S 8.95. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.99 (с, 3H, OCH₃); 4.34 (с, 2H, SCH₂); 10.49 (с, 1H, OH); 13.47(ш, 1H, NH); протоны бензольных колец – 7.01–7.08 (м, 2H); 7.38 (м, 1H); 8.15 (м, 1H); 7.05 (д, 1H, J=8.6); 7.63 (д.д., 1H, J₁=8.6, J₂=2.2); 8.08 (д, 1H, J=2.2). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 358(35) M⁺, 341(4), 340(16), 325(14), 207 (100), 206(18), 178(13), 177(10), 152(16), 135(23), 133(16), 121(13), 120(16), 119(12), 108(11), 107(12), 106(11), 105(16), 93(52), 92(69), 91(10), 77(17), 74 (12), 65(17).

3-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)тио-5-(2"-пропоксифенил)-1H-[1,2,4]триазол (16). Выход 75%, т. пл. 116-117°C (из толуола), R_f 0.88. Найдено, %: N 14.27; S 8.16. C₁₈H₁₈N₄O₄S. Вычислено, %: N 14.50; S 8.30. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.00 (т, 3H, J=7.4, CH₂CH₃); 1.91 (м, 2H, CH₂CH₃); 4.20 (т, 2H, J=6.8, OCH₂), 4.34 (с, 2H, SCH₂); 10.50 (с, 1H, OH); 13.21 (уш с, 1H, NH); протоны бензольных колец – 6.99–7.08 (м, 3H); 7.36 (м, 1H); 7.63 (д.д., 1H, J₁=8.5, J₂=2.2); 8.05–8.11 (м, 2H).

3-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)тио-5-(4"-метоксифенил)-1H-[1,2,4]триазол (17). Выход 60%, т. пл. 153-154°C (из толуола), R_f 0.75. Найдено, %: N 15.43; S 8.83. C₁₆H₁₄N₄O₄S. Вычислено, %: N 15.63; S 8.95. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.84 (с, 3H,

OCH₃); 4.33 (уш с, 2H, SCH₂); 10.51 (с, 1H, OH); 14.00 (ш, 1H, NH); протоны бензольных колец – 6.95 (м, 2H); 7.91 (м, 2H); 7.05 (д, 1H, J=8.6); 7.62 (д, д., 1H, J₁=8.6, J₂=2.2); 8.08 (д, 1H, J=2.2).

3-(4'-Гидрокси-3'-нитробензил)тио-5-(4''-пропоксифенил)-1H-[1,2,4]триазол (18). Выход 77%, т. пл. 161-162°C (из толуола), R_f 0.80. Найдено, %: N 14.42; S 8.12. C₁₈H₁₈N₄O₄S. Вычислено, %: N 14.50; S 8.30. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.06 (т, 3H, J=7.4, CH₂CH₃); 1.82 (м, 2H, CH₂CH₃); 3.97 (т, 2H, J=6.5, OCH₂); 4.34 (с, 2H, SCH₂); 10.52 (уш. с, 1H, NH); 13.99 (ш, 1H, OH); протоны бензольных колец – 6.93 (м, 2H); 7.89 (м, 2H); 7.05 (д, 1H, J=8.6); 7.61 (д, д., 1H, J₁=8.6, J₂=2.3); 8.08 (д, 1H, J=2.3).

3-(4-Метокси-3-нитробензил)тио-1H-[1,2,4]триазол (19). Выход 75%, т. пл. 100-101°C (из толуола), R_f 0.39. Найдено, %: N 20.82; S 12.08. C₁₀H₁₀N₄O₃S. Вычислено, %: N 21.04; S 12.04. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.93 (с, 3H, OCH₃); 4.32 (с, 2H, SCH₂); 8.14 (ш, 1H, CH=N); 13.84 (ш, 1H, NH); протоны бензольного кольца – 7.16 (д, 1H, J=8.6); 7.62 (д, д., 1H, J₁=8.6, J₂=2.2); 7.84 (д, 1H, J=2.2).

3-(4-Метокси-3-нитробензил)тио-5-метил-1H-[1,2,4]триазол (20). Выход 74%, т. пл. 145-146°C (из бензола), R_f 0.46. Найдено, %: N 19.71; S 11.22; C₁₁H₁₂N₄O₃S. Вычислено, %: N 19.99; S 11.44. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 2.35 (с, 3H, CH₃); 3.93 (с, 3H, OCH₃); 4.25 (с, 2H, SCH₂); 13.39 (ш, 1H, NH); протоны бензольного кольца – 7.16 (д, 1H, J=8.6); 7.62 (д, д., 1H, J₁=8.6, J₂=2.2); 7.84 (д, 1H, J=2.2).

3-(4-Метокси-3-нитробензил)тио-5-этил-1H-[1,2,4]триазол (21). Выход 71%, т. пл. 120-121°C (из бензола), R_f 0.45. Найдено, %: N 18.81; S 10.62. C₁₂H₁₄N₄O₃S. Вычислено, %: N 19.04; S 10.89. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.29 (т, 3H, J=7.6, CH₂CH₃); 2.70 (к, 2H, J=7.6, CH₂CH₃); 3.93 (с, 3H, OCH₃); 4.25 (с, 2H, SCH₂); 13.40 (ш, 1H, NH); протоны бензольного кольца – 7.16 (д, 1H, J=8.7); 7.62 (д, д., 1H, J₁=8.7, J₂=2.1); 7.85 (д, 1H, J=2.1). Масс-спектр, m/z (I отн, %): 294(9) M⁺, 277(4), 261(5), 218(5), 167(12), 166(68), 136(5), 135(8), 128(10), 121(9), 120(7), 105(15), 98(11), 93(10), 84(18), 78(15), 77(30), 73(13), 72(13), 71(9), 70(9), 65(18), 64(17), 63(24), 59(10), 56(61).

3-(4-Метокси-3-нитробензил)тио-5-пропил-1H-[1,2,4]триазол (22). Выход 69%, т. пл. 93-94°C (из смеси метанол-вода, 1:1), R_f 0.57. Найдено, %: N 18.10; S 10.27. C₁₃H₁₆N₄O₃S. Вычислено, %: N 18.17; S 10.40. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 0.96 (т, 3H, J=7.4, CH₂CH₃); 1.73 (м, 2H, CH₂CH₃); 2.63 (т, 2H, J=7.4, CH₂CH₂CH₃); 3.93 (с, 3H, OCH₃); 4.26 (с, 2H, SCH₂); 13.39(ш, 1H, NH); протоны бензольного кольца – 7.15 (д, 1H, J=8.7); 7.61 (д, д., 1H, J₁=8.7, J₂=2.2); 7.84 (д, 1H, J=2.2).

3-(4'-Метокси-3'-нитробензил)тио-5-(2''-метоксифенил)-1H-[1,2,4]триазол (23). Выход 70%, т. пл. 169-170°C (из толуола), R_f 0.51. Найдено, %: N 14.95; S 8.78. C₁₇H₁₆N₄O₄S. Вычислено, %: N 15.04; S 8.61. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.93 (с, 3H,

ОСН₃); 3.99(с, 3Н, ОСН₃); 4.36 (с, 2Н, SCH₂); 13.48 (ш, 1Н, NH); протоны бензольных колец – 7.01-7.08 (м, 2Н); 7.39 (м, 1Н); 8.14 (м, 1Н); 7.17 (д, 1Н, J=8.6); 7.68 (д.д., 1Н, J₁=8.6, J₂=2.2); 7.93 (д, 1Н, J=2.2).

3-(4'-Метокси-3'-нитробензил)тио-5-(2''-пропоксифенил)-1Н-[1,2,4]триазол (24). Выход 68%, т. пл. 124-125°C (из толуола), R_f 0.71. Найдено, %: N 13.76; S 7.87. C₁₉H₂₀N₄O₄S. Вычислено, %: N 13.99; S 8.01. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.00 (т, 3Н, J=7.4, CH₂CH₃); 1.90 (м, 2Н, CH₂CH₃); 3.92 (с, 3Н, ОСН₃); 4.19 (т, 2Н, J=6.8, ОСН₂); 4.36 (с, 2Н, SCH₂); 13.21 (уш, 1Н, NH); протоны бензольных колец – 6.96-7.08 (м, 2Н); 7.17 (д, 1Н, J=8.6); 7.36 (м, 1Н); 7.67 (д.д., 1Н, J₁=8.6, J₂=2.3); 7.93 (д, 1Н, J=2.3); 8.08 (м, 1Н).

3-(4'-Метокси-3'-нитробензил)тио-5-(4''-метоксифенил)-1Н-[1,2,4]триазол (25). Выход 72%, т. пл. 82-84°C (из этанола), R_f 0.51. Найдено, %: N 14.90; S 8.76. C₁₇H₁₆N₄O₄S. Вычислено, %: N 15.04; S 8.61. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 3.85 (с, 3Н, ОСН₃); 3.93 (с, 3Н, ОСН₃); 4.33 (с, 2Н, SCH₂); 14.04 (ш, 1Н, NH); протоны бензольных колец – 6.97 (м, 2Н); 7.90 (м, 2Н); 7.17 (д, 1Н, J=8.6); 7.67 (д.д., 1Н, J₁=8.6, J₂=2.2), 7.93 (д, 1Н, J=2.2).

3-(4'-Метокси-3'-нитробензил)тио-5-(4''-пропоксифенил)-1Н-[1,2,4]триазол (26). Выход 70%, т. пл. 150-151°C (из толуола), R_f 0.67. Найдено, %: N 13.88; S 8.29. C₁₉H₂₀N₄O₄S. Вычислено, %: N 13.99; S 8.01. ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.06 (т, 3Н, J=7.4, CH₂CH₃); 1.82 (м, 2Н, CH₂CH₃); 3.92 (с, 3Н, ОСН₃); 3.97 (т, 2Н, J=6.5, ОСН₂); 4.34 (уш. с, 2Н, SCH₂); 14.02 (уш, 1Н, NH); протоны бензольных колец – 6.93 (м, 2Н); 7.89 (м, 2Н); 7.17 (д, 1Н, J=8.6); 7.66 (д.д., 1Н, J₁=8.6, J₂=2.3); 7.94 (д, 1Н, J=2.3).

5-ԱԼԿԻԼ-, 5-[2(4)-ԱԼԿՕՔՍԻՖԵՆԻԼ]-3-[4-ՀԻՂՕՔՍԻ(4-ՄԵԹՕՔՍԻ)-3-ՆԻՏՐՈՒՖԵՆԻԼ] ԹԻՈ-1Н-[1,2,4] ՏՐԻԱԶՈԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ, ՌԵՆՏԳԵՆԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԵՎ ՄԱՍՍ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

**Մ. Ա. ԻՐԱՂՅԱՆ, Ն. Ս. ԻՐԱՂՅԱՆ, Ժ. Մ. ԲՈՒՆԻԱԹՅԱՆ, Ռ. Ա. ԹԱՄԱԶՅԱՆ,
Ա. Գ. ԱՅՎԱԶՅԱՆ և Ռ. Թ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ**

Ցույց է տրված, որ 4-հիդրօքսի-3-նիտրոբենզիլքլորիդի փոխազդեցությունը 5-րդ դիրքում տեղակալիչներ պարունակող 1Н-[1,2,4]տրիազոլ-3-թիոլի հետ բերում է S-տեղակալված ածանցյալների: Ջրածնի ատոմի օսցիլացման հետևանքով 3,5-դիտեղակալված 1,2,4-տրիազոլները կարող են գոյություն ունենալ երեք տաուտոմեր ձևով: Ռենտգենկառուցվածքային մեթոդով ապացուցված է, որ 3-(4-մեթօքսի-3-նիտրոբենզիլ)թիո-5-մեթիլ-1Н-[1,2,4]տրիազոլի օսցիլացվող ճրածմի ատոմը լոկալիզված է N1 ատոմի մոտ: Ուսումնասիրված են միացությունների մասս-սպեկտրները և հակաօքսիդանտային հատկությունները: Հայտնաբերված է, որ 4-հիդրօքսի-3-նիտրոբենզիլ ածանցյալները ճնշում են լիպիդների պերօքսիդներով օքսիդացման ընթացքը միջինը 30-50% սահմաններում:

**SYNTHESIS, X-RAY STRUCTURAL AND MASS-SPECTRAL
INVESTIGATIONS OF 5-ALKYL-, 5-[2(4)-ALKOXYPHENYL]-3-[4-
HYDROXY(4-METOXY)-3-NITROBENZYL]THIO-1H-[1,2,4]TRIAZOLES**

**M. A. IRADYAN¹, N. S. IRADYAN¹, J. M. BUNIATYAN¹, R. A. TAMAZYAN²,
A. G. AYVAZYAN² and R. T. GRIGORYAN²**

The Scientific Technological Centre of Organic and
Pharmaceutical Chemistry NAS RA

¹A.L.Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry

²Molecular Structure Research Centre NAS RA

26, Azatutyun Str., Yerevan, 0014, Armenia

E – mail: NANRAIFOK54@mail.ru

It has been shown that the interaction of 1H-[1,2,4]thiazole-3-thiole, containing a substituent in the 5 position with 4-hydroxy-3-nitrobenzylchloride leads to S-substituted derivatives. The presence of oscillating hydrogen atom in 3,5-disubstituted 1,2,4-thiazoles gives the possibility of appearance of three tautomers. By X-Ray structural method it has been proved that the oscillating hydrogen atom in 5-(4-methoxy-3-nitrobenzyl)thio-5-methyl-1H-[1,2,4]thiazole is located at the N1 atom. The mass-spectra and antioxidant activity of obtained triazoles have been investigated. It has been discovered that the 4-hydroxy-3-nitrobenzyl within 30-50% derivatives inhibit the process of peroxide oxidation in lipids.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Григорян Р.Т.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, ¹1, с. 105.
- [2] *Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Бунятян Ж.М., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Паносян Г.А.* // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, ¹1, с. 83.
- [3] *Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Пароникян Р.В., Степанян Г.М.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, ¹2, с. 246.
- [4] *Bors W., Michel C.* // Ann. N.Y. Acad. Sci., 2002, v. 957, p. 57.
- [5] *Yilmaz Y., Toledo R.T.* // J. Agric. Food. Chem., 2004, v. 52, ¹2, p. 255.
- [6] *Владимиров Ю.А., Арчаков А.И.* Перекисное окисление в биологических мембранах. М., Наука, 1972, с. 38.
- [7] *Sheldrick G.M.* SHELXS97 and SHELXL97. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [8] *Азарян А.С., Ирадян Н.С., Ароян А.А.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, ¹9, с. 709.
- [9] *Ароян А.А., Ирадян Н.С.* // Арм. хим. ж., 1973, т. 26, ¹6, с. 499.
- [10] *Ароян А.А., Ирадян М.А., Ароян Р.А.* // Арм. хим. ж., 1975, т. 28, ¹2, с. 136.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 547.856.1

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ 5,5-ДИМЕТИЛ-2-ТИОКСО-2,3,5,6-
ТЕТРАГИДРОБЕНЗО[h]ХИНАЗОЛИН-4(1H)-ОНА

А. И. МАРКОСЯН, Н. М. ТОРШИРЗАД, С. А. ГАБРИЕЛЯН и Дж. А. АВАКИМЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

Институт тонкой органической химии имени А. Л. Мнджояна

Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутяна, 26

Факс: (374-10)285291 E-mail: markosyan@netsys.am

Поступило 3 IV 2013

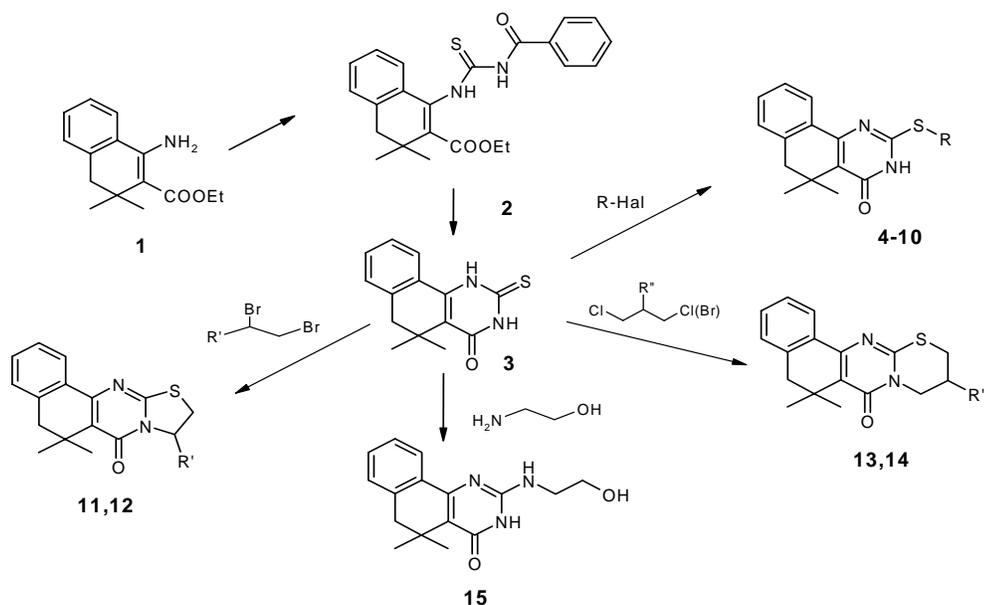
Взаимодействием 1-амино-3,3-диметил-3,4-дигидронафталин-2-этилкарбоксилата с бензоилизотиоцианатом и последующей циклизацией образовавшегося 1-(бензоилтиоуреидо)-3,3-диметил-3,4-дигидронафталин-2-этилкарбоксилата синтезирован 5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-он. На базе последнего получены 2-тиозамещённые бензо[h]хиназолины, бензо[h]тиазоло[2,3-b]хиназолины и бензо[h][1,3]тиазино[2,3-b]хиназолины. Конденсацией 2-тиоксобензо[h]хиназолина с β-гидроксиаминоэтанолом синтезирован 2-(2-гидроксиэтиламино)-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он. Некоторые из синтезированных соединений проявляют умеренную антибактериальную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микробов.

Библ. ссылка 16.

Бензо[h]хиназолиновые соединения обладают широким спектром биологического действия [1-9]. Проведенные нами исследования в области 5,5-дизамещённых бензо[h]хиназолинов показали перспективность с точки зрения биологической активности [10-13].

В настоящем сообщении приводятся данные о превращениях 5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-она (**3**). Последний получен нами взаимодействием 1-амино-3,3-диметил-3,4-дигидронафталин-2-этилкарбоксилата(**1**)[14] с бензоилизотиоцианатом и последующей циклизацией в щелочной среде образовавшегося тиоуреидопроизводного **2** без выделения из реакционной среды. Алкилирование тиоксобензохиназолина **3** моногалогенидами различного строения в присутствии гидроксида калия привело к образованию исключительно S-алкилированных продуктов **4-10**, что согласуется с прог

нозом, сделанным на основе проведенных ранее кванто-химических расчетов для подобных структур [15-16]. Алкилированием тиоксобензохиназолина **3** 1,2-дибромэтаном и этиловым эфиром 2,3-дибромпропановой кислоты получены бензо[*h*]тиазоло[2,3-*b*]хиназолины **11** и **12**. Аналогичным образом взаимодействием тиоксопроизводного **3** с 1-бром-3-хлорпропаном и 1,3-дихлорпропан-2-олом получены бензо[*h*][1,3]тиазино[2,3-*b*]хиназолины **13** и **14**, а с β-гидроксиаминоэтанолом – 2-(2-гидроксиэтиламино)-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3Н)-он (**15**).



4. R=CH₃; **5.** R=C₂H₅; **6.** R=*i*-C₃H₇; **7.** R=CH₂CH=CH₂; **8.** R=CH₂COOEt; **9.** R=CH₂C₆H₅; **10.** R=CH₂CONHC₆H₅; **11.** R'=H; **12.** R'=COOEt; **13.** R''=H; **14.** R''=OH

Изучена антибактериальная активность синтезированных соединений. Выявлено, что соединения **8-12, 14** не обладают антибактериальной активностью, остальные соединения в условиях эксперимента проявляют слабую или умеренную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микробов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты в вазелиновом масле, на приборе «FT-IR NEXUS», спектры ЯМР ¹H – на спектрометре «Varian Mercury-300», внутренний стандарт – ТМС или ГМДС. Масс-спектры получены на спектрометре «MX-1321A» с использованием системы прямого ввода образца в ионный источник. ТСХ проведена на пластинках «Silufol[®]», проявитель – пары йода.

5,5-Диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[h]хиназолин-4(1H)-он (3). Смесь 24.5 г (0.1 моля) аминоэфира **2**, 16.3 г (0.1 моля) бензоилизотиоцианата и 150 мл этанола при комнатной температуре оставляют в течение 20 ч, затем прибавляют раствор 11.2 г (0.2 моля) гидроксида калия в 100 мл воды и смесь кипятят в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждают и при перемешивании подкисляют 10% соляной кислотой до pH 3.0-3.5. Образовавшиеся кристаллы фильтруют, промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Получают 20.1 г (78%) тиоксобензохиназолина **3**, т. пл. >250°C, R_f 0.78 (этилацетат-бензол, 2:1). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1595 (C=C аром); 1620 (C=C); 1660 (C=O); 3300-3450 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., Гц: 1.26 (6H, с, 2xCH₃); 2.70 (2H, с, 6-CH₂); 7.18 (1H, дд, J₁ = 7.3, J₂ = 1.2, аром); 7.24-7.39 (2H, м, аром); 7.93 (1H, дд, J₁ = 7.6, J₂ = 1.2, 10-CH); 11.85 (1H, ш.с, NH); 11.96 (1H, ш.с, NH). Найдено, %: C 64.92; H 5.63; N 10.94; S 12.25. C₁₄H₁₄N₂OS. Вычислено, %: C 65.09; H 5.46; N 10.84; S 12.41.

5,5-Диметил-2-метилтио-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он (4). В реакционную колбу с обратным холодильником помещают 2.58 г (0.01 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 0.56 г (0.01 моля) гидроксида калия, 30 мл абсолютного этанола и реакционную смесь кипятят 10 мин. Затем прибавляют 1.41 г (0.01 моля) метилйодида и продолжают кипячение еще 12 ч. Реакционную смесь охлаждают, прибавляют 20 мл воды. Осадок фильтруют и перекристаллизовывают из 65% этанола. Получают 2.29 г (84%) хиназолон **4**, т. пл. 218-220°C, R_f 0.70 (этилацетат-гексан, 1:1). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром); 1637 (C=C-C=O); 3150-3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., Гц: 1.32 (6H, с, 2xCH₃); 2.61 (3H, с, SCH₃); 2.73 (2H, с, 6-CH₂); 7.11 (1H, дд, J₁ = 7.2, J₂ = 1.7, аром); 7.19-7.31 (2H, м, аром); 8.07 (1H, дд, J₁ = 7.6, J₂ = 1.9, 10-CH); 12.34 (1H, ш.с, NH). Найдено, %: C 66.31; H 6.12; N 10.44; S 11.60. C₁₅H₁₆N₂OS. Вычислено, %: C 66.15; H 5.92; N 10.29; S 11.77.

5,5-Диметил-2-этилтио-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он (5). Аналогично из 2.58 г (0.01 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 0.56 г (0.01 моля) гидроксида калия и 1.56 г (0.01 моля) этилйодида получают 2.3 г (80%) хиназолон **5**, т. пл. 243-245°C. R_f 0.70 (этилацетат-бензол, 1:1). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром); 1636 (C=C-C=O); 3150-3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., Гц: 1.33 (6H, с, 2xCH₃); 1.45 (3H, т, J = 7.3, CH₂CH₃); 2.72 (2H, с, 6-CH₂); 3.21 (2H, к, J = 7.1, SCH₂); 7.11 (1H, дд, J₁ = 7.2, J₂ = 1.3, аром); 7.19-7.31 (2H, м, аром); 8.03 (1H, дд, J₁ = 7.6, J₂ = 1.6, 10-CH); 11.5 (1H, ш.с, NH). Найдено, %: C 67.26; H 6.48; N 9.92; S 11.05. C₁₆H₁₈N₂OS. Вычислено, %: C 67.10; H 6.33; N 9.78; S 11.20.

5,5-Диметил-2-изопропилтио-5,6-дигидробензо[h]хиназолин-4(3H)-он (6). Аналогично из 2.58 г (0.01 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 0.56 г (0.01 моля) гидроксида калия и 1.23 г (0.01 моля) изопропилбромида получают 2.2 г (73%) хиназолон **6**, т. пл. 205-207°C. R_f 0.89 (этилацетат-бензол, 2:1). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром); 1628 (C=C-C=O); 3150-3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆),

δ , м.д., Гц: 1.32 (6H, с, 2xCH₃); 1.48 [6H, д, J = 6.8, CH(CH₃)₂]; 2.72 (2H, с, 6-CH₂); 4.08 (1H, сп, J = 6.8, SCH); 7.11 (1H, дд, J₁ = 7.2, J₂ = 1.7, аром); 7.19-7.31 (2H, м, аром); 8.00 (1H, дд, J₁ = 7.6, J₂ = 1.9, 10-CH); 12.00 (1H, ш.с, NH). Найдено, %: C 67.82; H 6.85; N 9.17; S 10.56. C₁₇H₂₀N₂OS. Вычислено, %: C 67.97; H 6.71; N 9.32; S 10.67.

2-Аллилтио-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3H)-он (7). Аналогично из 2.58 г (0.01 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 0.56 г (0.01 моля) гидроксида калия и 1.23 г (0.01 моля) аллилбромида получают 2.47 г (83%) хиназолон **7**, т. пл. 208-210°C. R_f 0.70 (этилацетат-хлороформ, 2:5). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром); 1636 (C=C-C=O); 3150-3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., Гц: 1.33 (6H, с, 2xCH₃); 2.73 (2H, с, 6-CH₂); 3.90 (2H, д, J = 6.7, SCH₂); 5.13 (1H, дк, J₁ = 9.9, J₂ = 1.4, =CH₂); 5.33 (1H, дк, J₁ = 17.1, J₂ = 1.4, =CH₂); 6.01 (1H, ддт, J₁ = 17.1, J₂ = 9.9, J₃ = 6.7, =CH); 7.12 (1H, дд, J₁ = 7.1, J₂ = 2.1, аром); 7.23-7.31 (2H, м, аром); 8.04 (1H, дд, J₁ = 7.9, J₂ = 2.1, 10-CH); 12.33 (1H, ш.с, NH). Найдено, %: C 68.55; H 5.94; N 9.49; S 10.89. C₁₇H₁₈N₂OS. Вычислено, %: C 68.42; H 6.08; N 9.39; S 10.75.

2-[(5,5-Диметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин-2-ил)тио]этилацетат (8). Аналогично из 2.58 г (0.01 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 0.56 г (0.01 моля) гидроксида калия и 1.23 г (0.01 моля) 2-хлорэтилацетата получают 2.9 г (84 %) хиназолон **8**, т. пл. 160-162°C. R_f 0.83 (этилацетат-бензол, 1:2). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1610 (C=C аром); 1627 (C=N); 1638 (C=C-C=O); 1743 (C=O сл.эфир); 3150-3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., Гц: 1.28 (3H, т, J = 7.21, ОСН₂СН₃), 1.32 (6H, с, 2xCH₃); 2.73 (2H, с, 6-CH₂); 3.96 (2H, с, SCH₂); 4.15 (2H, к, J = 7.2, ОСН₂); 7.11 (1H, дд, J₁ = 7.2, J₂ = 1.2, 7-CH), 7.19-7.32 (2H, м, аром); 8.01 (1H, дд, J₁ = 7.6, J₂ = 1.5, 10-CH); 12.48 (1H, ш.с, NH). Найдено, %: C 62.59; H 5.99; N 8.31; S 9.14. C₁₈H₂₀N₂O₃S. Вычислено, %: C 62.77; H 5.85; N 8.13; S 9.31.

2-Бензилтио-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3H)-он (9). Аналогично из 2.58 г (0.01 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 0.56 г (0.01 моля) гидроксида калия и 1.27 г (0.01 моля) бензилхлорида получают 2.6 г (75%) хиназолон **9**, т. пл. 244-245°C. R_f 0.79 (этилацетат-бензол, 1:1). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром); 1636 (C=C-C=O); 3150-3250 (NH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ , м.д., Гц: 1.34 (6H, с, 2xCH₃); 2.74 (2H, с, 6-CH₂); 4.51 (2H, с, SCH₂); 7.13 (1H, дд, J₁ = 7.2, J₂ = 1.2, 7-CH), 7.17-7.32 (5H, м, аром); 7.42 (2H, д, J=6.8, аром); 8.08 (1H, дд, J₁ = 7.6, J₂ = 1.4, 10-CH); 12.36 (1H, ш.с, NH). Найдено, %: C 72.52; H 5.64; N 8.23; S 9.07. C₂₁H₂₀N₂OS. Вычислено, %: C 72.38; H 5.79; N 8.04; S 9.20.

2-[(5,5-Диметил-4-оксо-3,4,5,6-тетрагидробензо[*h*]хиназолин-2-ил)тио]-N-фенилацетамид (10). Аналогично из 2.58 г (0.01 моля) тиоксохиназолина **3**, 0.56 г (0.01 моля) гидроксида калия и 1.7 г (0.01 моля) 2-хлор-N-фенилацетамида получают 3.3 г (84%) хиназолон **10**, т. пл. 235-237°C. R_f 0.56 (этилацетат-бензол, 2:1). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (C=C аром); 1625 (C=C); 1640 (C=O); 1673 (C=O);

3250 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Гц: 1.32 (6H, с, $2 \times \text{CH}_3$); 2.72 (2H, с, 6- CH_2); 4.07 (2H, с, SCH_2); 6.95-7.02 (1H, м,) аром); 7.05-7.12 7.18-7.27 (3H, м, аром); 7.55-7.61 (2H, м, аром); 8.01 (1H, д, $J = 7.7$, 10- CH); 10.10 (1H, с, NH); 12.48 (1H, ш.с, NH). Найдено, %: C 67.67; H 5.57; N 10.86; S 8.35. $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 67.50; H 5.41; N 10.73; S 8.19.

6,6-Диметил-9,10-дигидро-5H-бензо[h]тиазоло[2,3-b]хиназолин-7(6H)-он (11). В реакционную колбу с обратным холодильником помещают смесь 5.2 г (0.02 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 2.24 г (0.04 моля) гидроксида калия и 50 мл абсолютного этанола и кипятят 10 мин, прибавляют 3.8 г (0.02 моля) 1,2-дибромэтана и продолжают кипячение еще 16 ч. Реакционную смесь охлаждают, прибавляют 20 мл воды. Осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этанола. Получают 3.8 г (67%) тиазоло[2,3-b]хиназолина **11**, т. пл. 223-225°C. R_f 0.54 (этилацетат-хлороформ, 2:5). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C аром); 1648 (C=O). ИК спектр: ν , см^{-1} : 1610 (C=C аром); 1625 (C=N); 1648 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Гц: 1.32 (6H, с, $2\frac{1}{2}\text{CH}_3$); 2.73 (2H, с, 6- CH_2); 3.52 (2H, т, $J = 7.6$, SCH_2); 4.40 (2H, т, $J = 7.6$, NCH_2); 7.12 (1H, дд, $J_1 = 7.3$, $J_2 = 1.7$, аром); 7.20-7.33 (2H, м, аром); 8.01 (1H, дд, $J_1 = 7.6$, $J_2 = 1.9$, 1- CH). Масс-спектр, M^+ 284. Найдено, %: C 67.77; H 5.49; N 9.96; S 11.41. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 67.58; H 5.67; N 9.85; S 11.28.

6,6-Диметил-7-оксо-6,7,9,10-тетрагидро-5H-бензо[h]тиазоло[2,3-b]хиназолин-9-этилкарбоксилат (12). Аналогично из 5.2 г (0.02 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 2.24 г (0.04 моля) гидроксида калия и 5.6 г (0.02 моля) этилового эфира 2,3-дибромпропановой кислоты получают 2.3 г (37%) тиазоло[2,3-b]хиназолина **12**, т. пл. 115-117 °C. R_f 0.64 (этилацетат-бензол, 2:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C аром); 1648 (C=O); 1747 (C=O, сл.эфир); 3250 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Гц: 1.29 (3H, с, CH_3); 1.37 (3H, с, CH_3); 1.31 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.74 (1H, д, $J = 15.6$, 5- CH_2); 2.78 (1H, д, $J = 15.6$, 5- CH_2); 3.52 (1H, дд, $J_1 = 11.8$, $J_2 = 2.6$, SCH_2); 3.93 (1H, дд, $J_1 = 11.8$, $J_2 = 9.2$, SCH_2); 4.23 (1H, дк, $J_1 = 10.8$, $J_2 = 7.1$, OCH_2); 4.29 (1H, дк, $J_1 = 10.8$, $J_2 = 7.1$, OCH_2); 5.45 (1H, дд, $J_1 = 9.2$, $J_2 = 2.6$, CH); 7.14 (1H, м, аром); 7.23-7.34 (2H, м, аром); 8.05 (1H, дд, $J_1 = 7.2$, $J_2 = 1.9$, 1- CH). Масс-спектр, M^+ 356. Найдено, %: C 64.19; H 5.85; N 7.80; S 9.16. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 64.02; H 5.66; N 7.86; S 9.00.

6,6-Диметил-5,6,10,11-тетрагидробензо[h][1,3]тиазино[2,3-b]хиназолин-7(9H)-он (13). Аналогично из 5.2 г (0.02 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 2.24 г (0.04 моля) гидроксида калия и 3.15 г (0.02 моля) 1-бром-3-хлорпропана получают 4.5 г (75%) тиазино[2,3-b]хиназолина **13**, т. пл. 195-197°C. R_f 0.58 (этилацетат-бензол, 1:2). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1600 (C=C аром); 1639 (C=C-C=O). Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д., Гц: 1.32 (6H, с, $2\frac{1}{2}\text{CH}_3$); 2.28 (2H, м, NCH_2CH_2); 2.73

(2H, c, 5-CH₂); 3.21 (2H, т, J = 6.0, SCH₂); 4.01 (2H, т, J = 5.6, NCH₂); 7.12 (1H, дд, J₁ = 7.2, J₂ = 1.1, аром); 7.20-7.31 (2H, м, аром); 8.01 (1H, дд, J₁ = 7.6, J₂ = 1.5, 1-CH). Масс-спектр, M⁺ 298. Найдено, %: С 68.43; Н 6.24; N 9.52; S 10.87. C₁₇H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 68.42; Н 6.08; N 9.39; S 10.75.

10-Гидрокси-6,6-диметил-5,6,10,11-тетрагидробензо[*h*][1,3]тиазино[2,3-*b*]хиназолин-7(9H)-он (14). Аналогично из 5.2 г (0.02 моля) тиоксобензохиназолина **3**, 2.24 г (0.04 моля) гидроксида калия и 2.6 г (0.02 моля) 1,3-дихлорпропанола-2 получают 2.8 г (45%) тиазино[2,3-*b*]хиназолина **14**, т. пл. 229-230°C. R_f 0.41 (этилацетат-бензол, 2:1). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1600 (C=C аром); 1628 (C=C-C=O); 3325 (ОН). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д., Гц: 1.32 (3H, с, CH₃); 1.34 (3H, с, CH₃); 2.73 (1H, д, J = 15.8, 5-CH₂); 2.75 (1H, д, J = 15.8, 5-CH₂); 3.10 (1H, ддд, J₁ = 11.8, J₂ = 6.4, J₃ = 0.8, SCH₂); 3.28 (1H, ддд, J₁ = 11.8, J₂ = 3.6, J₃ = 0.8, SCH₂); 3.84 (1H, ддд, J₁ = 14.48, J₂ = 2.8, J₃ = 0.8, NCH₂); 4.03 (1H, ддд, J₁ = 14.4, J₂ = 6.7, J₃ = 1.1, NCH₂); 4.37 (1H, м, CH); 5.51 (1H, д, J = 4.0, OH); 7.12 (1H, м, аром); 7.21-7.31 (2H, м, аром); 8.03 (1H, дд, J₁ = 7.1, J₂ = 2.1, 1-CH). Масс-спектр, M⁺ 314. Найдено, %: С 64.84; Н 5.93; N 8.82; S 10.36. C₁₇H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: С 64.94; Н 5.77; N 8.91; S 10.20.

2-(2-Гидроксиэтиламино)-5,5-диметил-5,6-дигидробензо[*h*]хиназолин-4(3H)-он (15). Смесь 10.33 г (0.04 моля) тиоксобензохиназолина **3** и 80 мл 2-аминоэтанола кипятят с обратным холодильником в течение 20 ч. Реакционную смесь охлаждают и при перемешивании добавляют 200 мл холодной воды. Выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из 60 % этанола. Получают 8.4 г (74%) β-гидроксиэтиламинохиназолина **15**, т. пл. 170-172°C. R_f 0.52 (этилацетат-бензол, 1:1). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1610 (C=C аром); 1660 (C=O); 3200-3400 (NH, OH). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д., Гц: 1.29 (6H, с, 2xCH₃); 2.67 (2H, с, 6-CH₂); 3.49 (2H, м, NCH₂); 3.61 (2H, м, OCH₂); 4.60 (1H, т, J = 5.1, OH); 6.18 (1H, т, J = 5.5, NH); 7.16-7.28 (2H, м, аром); 8.02 (1H, м, 10-CH); 10.38 (1H, ш.с, NH). Масс-спектр, M⁺ 285. Найдено, %: С 67.55; Н 6.85; N 14.76. C₁₆H₁₉N₃O₂. Вычислено, %: С 67.35; Н 6.71; N 14.73.

5,5-ՂԻՄԵԹԻԼ-2-ԹԻՕՔՍՈ-2,3,5,6-ՏԵՏՐԱԶԻԴՈՒԲԵՆՆՈ[*h*]ԽԻՆԱԶՈԼԻՆ-4(1H)-ՈՆԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱԴՎՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ի. ՄԱԴՎՈՍՅԱՆ, Ն. Մ. ԹՈՐՇԻՐԶԱՂ,
Մ. Հ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Զ. Ա. ԱՎԱԿԻՄՅԱՆ

1-Ամինո-3,3-դիմեթիլ-3,4-դիհիդրոնավթալին-2-էթիլկարբոքսիլատի և բենզոլիլիդոթիոցիանատի փոխազդեցությամբ և առաջացած թիոմիզանյութի հետագա ցիկլացմամբ սինթեզվել է 5,5-դիմեթիլ-2-թիոքսո-2,3,5,6-տետրահիդրոբենզո[*h*]խինազոլին-4(1H)-ոն: Վերջինիս հիման վրա ստացվել են 2-թիոտեղակալված բենզո[*h*]խինազոլիններ, բենզո[*h*]թիազոլո[2,3-*b*]խինազոլիններ և բենզո[*h*][1,3]թիազինո[2,3-*b*]խինազոլիններ: 2-Թիոքսոբենզո[*h*]խինազոլինի և β-ամինոէթանոլի կոնդենսմամբ սինթեզվել է 2-(2-հիդրոքսիէթիլամինո)-5,5-դիմեթիլ-5,6-դիհիդրոբենզո[*h*]խինազոլին-4(3H)-ոն: Մինթեզված միացություններից մի քանիսը ցուցաբերել են հակաբակտերիալ հատկություններ գրամդրական և գրամբացասական միկրոբների նկատմամբ:

SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF 5,5-DIMETHYL-2-THIOXO-2,3,5,6-TETRAHYDROBENZO[h]QUINAZOLIN-4(1H)-ONE

A. I. MARKOSYAN, N. M. TORSHIRZAD, S. H. GABRIELIAN and J. A. AVAKIMYAN

The Scientific and Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A. L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutian Str., 0014 Yerevan, Armenia
Phone/fax: (374 10) 285291
E – mail: markosyan@netsys.am

By the reaction of 1-amino-3,3-dimethyl-3,4-dihydronaphthalene-2-ethylcarboxylate with benzoyl isothiocyanate followed by cyclization of the obtained thiourea 5,5-dimethyl-2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazolin-4(1H)-one was synthesized. On the basis of the latter 2-thiosubstituted benzo[h]quinazolines, benzo[h]thiazolo[2,3-b]quinazolines and benzo[h][1,3]thiazino[2,3-b]quinazolines were obtained. By condensation of 2-thioxobenzo[h]quinazolin-4(1H)-one with β -hydroxyethanolamine 2-(2-hydroxyethylamino)-5,5-dimethyl-5,6-dihydrobenzo[h]quinazolin-4(3H)-one was synthesized. Some of the synthesized compounds showed antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative bacteria.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Koyama T., Hirota T., Yagi P., Ohmori Sh., Yamato M.* // Chem. Pharm. Bull., 1975, v. 23, №12, p. 3151. (C. A., 1976, v. 84, №11, 74219).
- [2] *Koyama T., Hirota T., Yoshida T., Hara H., Ohmori Sh.* // Chem. Pharm. Bull., 1974, v. 22, №7, p. 1451. (C. A., 1974, v. 81, №23, 152143).
- [3] *Bennett B.G., Mason R.B., Alden J.L., Roach B.J.Jr.* // J. Med. Chem., 1978, v. 21, №7, p. 623.
- [4] *Bruno O., Schenone S., Ranise A., Bondavalli F., Filippelli W., Falcone G., Motola G., Mazzeo F.* // Il Farmaco, 1999, v. 54, p. 95.
- [5] *Mährle H., Schulte G.* // Archiv der Pharmazie, 1991, v. 324, №2, p. 91.
- [6] *Mährle H., Schulte G.* // Archiv der Pharmazie, 1991, v. 324, №3, p. 165.
- [7] *Feng Y., Ding X., Chen T., Chen L., Liu F., Jia X., Luo X., Liu D.* De. // Journal of Med. Chem., 2010, v. 53, №9, p. 3465.
- [8] *Sati N., Kumar S., Rawat M.S.M.* // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2009, v. 71, №5, p. 572.
- [9] *Patil A., Ganguly S., Surana S.* // Journal of Chemical Sciences, 2010, v. 122, №3, p. 443.
- [10] *Григорян Н.П., Тарзян Л.А., Маркосян А.И., Пароникян Р.Г., Сукасян Р.С.* // Хим.-фарм. ж., 2011, т. 45, №2, с. 17.
- [11] *Маркосян А.И., Погосян С.А., Сафарян М.С., Сукасян Р.С., Арсенян Ф.Г., Саркисян И.С., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 2007, т. 41, №4, с. 16.
- [12] *Маркосян А.И., Акопян Х.С., Арсенян Ф.Г., Сукасян Р.С., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 2008, т. 42, №6, с. 7.
- [13] *Маркосян А.И., Погосян С.А., Сафарян М.С., Сукасян Р.С., Арсенян Ф.Г., Саркисян И.С., Гарибджанян Б.Т.* // Хим.-фарм. ж., 2007, т. 41, №4, с. 16.
- [14] *Маркосян А.И., Торширзад Н.М., Габриелян С.А.* // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №1, с. 110.
- [15] *Карапетян К.В., Теренин В.И., Маркосян А.И., Куроян Р.А.* // ХГС, 1998, №8, с. 11.
- [16] *Карапетян К.В., Теренин В.И., Маркосян А.И., Куроян Р.А.* // ХГС, 1999, №11, с. 1531.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 547.787

СИНТЕЗ 2-АРИЛ-4-АРИЛИДЕН-5(4Н)-ОКСАЗОЛОНОВ,
КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ СОЛЯМИ КОБАЛЬТА

А. Р. МАНВЕЛЯН

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

Поступило 20 III 2013

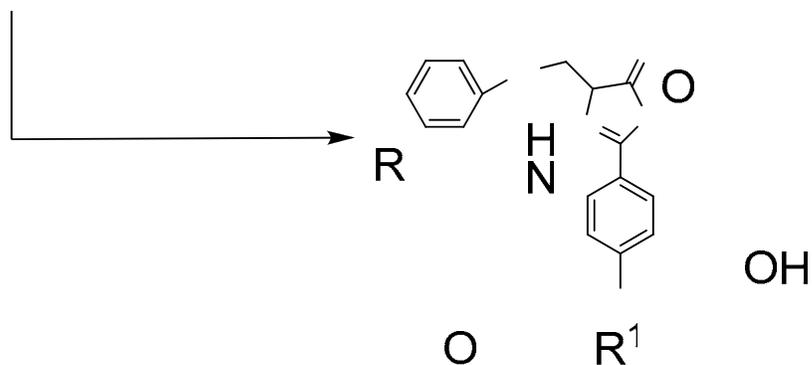
Установлено каталитическое влияние ацетата и хлорида кобальта в синтезе ненасыщенных и насыщенных 5(4Н)-оксазолонов из N-замещенных аминокислот в присутствии уксусного ангидрида.

Табл. 1, библиографических ссылок 20.

5(4Н)-Оксазолоны нашли широкое применение в органической химии как в синтезе физиологически активных соединений [1-3], так и в качестве синтонов при синтезе различных классов веществ [4-7]. Известны различные методы синтеза 5(4Н)-оксазолонов [8-19] с применением в качестве катализаторов ацетатов натрия [8], кальция [15], висмута [16] и цинка [19].

В настоящей работе нами осуществлен синтез как ненасыщенных (**3**), так и насыщенных 5(4Н)-оксазолонов (**4**) с использованием в качестве катализатора ацетата или хлорида кобальта. Найдено, что N-ациламино кислоты **1** реагируют с ароматическими альдегидами **2** в присутствии уксусного ангидрида и 0.06-0.6 эквивалента соли кобальта в этаноле при комнатной температуре или в отсутствие растворителя в условиях микроволнового облучения с образованием ненасыщенных 5(4Н)-оксазолонов (**3**). Полученные данные приведены в таблице, из которой видно, что варьирование количества ацетата кобальта в пределах 0.06-0.6 эквивалента (оп. 1, 2 и 16) незначительно влияет на выход 2-фенил-4-(3-нит

робензилиден)-5-оксазолон (3a). Аналогичный эффект наблюдается также при проведении реакции как при комнатной температуре в течение 1 ч (оп. 2), так и в условиях микроволнового облучения в течение 1.5 мин (оп. 9). Однако при сравнении данных по синтезу ненасыщенных 5(4Н)-оксазолонов 3б-ж в условиях микроволнового облучения (оп. 10-15) и без него (оп. 3-8) легко убедиться, что в первом случае выходы конечных продуктов относительно высоки.



ArCH=O (2)

R

3а-ж: а) R = C₆H₅, Ar = 3-O₂NC₆H₄; б) R = Ar = C₆H₅; в) R = C₆H₅, Ar = 4-CH₃OC₆H₄; г) R = 4-t-C₄H₉C₆H₄, Ar = C₆H₅; д) R = 4-t-C₄H₉C₆H₄, Ar = 3,4-CH₂O₂C₆H₃; е) R = 4-t-C₄H₉C₆H₄, Ar = 3-O₂NC₆H₄; ж) R = CH₃, Ar = CH₂C₆H₅.

Тот же результат получен при синтезе оксазолон **3а** с применением хлорида кобальта в качестве катализатора (оп. 20 и 21). При сравнении данных опытов 9 и 21 становится очевидным, что как катализатор ацетат кобальта, по сравнению с его хлоридом в условиях микроволнового облучения, приводит к сравнительно лучшим результатам. Следует отметить также, что синтез оксазолонов **3а-в** с применением ацетата кобальта по результатам имеет явное преимущество по сравнению с литературными данными по их получению, катализируемому ацетатом цинка [19].



Таблица

Зависимость выходов ненасыщенных 5(4Н)-оксазолонов (За-ж) от количества и природы катализатора, а также условий проведения реакции

Опыт	СоХ ₂		Комн. темп., время, ч	Микров. облуч., время, мин*	Выход соединения З, %						
	АсО	Сl			а	б	в	г	д	е	ж
1	0.6	–	1	–	81.0	–	–	–	–	–	–
2-8	0.3	–	1	–	83.0	36.4	40.56	9.2	16.5	48.6	0
9-15	0.3	–	–	1.5-5	82.0	52.2	66.3	42.8	52.9	74.3	32.3
16-17	0.06	–	1	–	78.0	46.0	–	–	–	–	0
18-19	0.06	–	–	1.5	71.4	34.5	–	–	–	–	–
20	–	0.3	1	–	0	–	–	–	–	–	–
21	–	0.3	–	1.5	56.1	–	–	–	–	–	–

* При синтезе соединений **За,б** облучали 1.5 мин, **Зв-е** – 3 мин, **Зж** – 5 мин.

Ацетат кобальта в качестве катализатора нами применен при синтезе насыщенного 5(4Н)-оксазолона-2-(4-метоксифенил)-4-бензил-5-оксазолона (**4**). В этом случае реакцию N-4-метоксibenзоилфенилаланина (**1**) (R=4-CH₃OC₆H₄, R₁=CH₂C₆H₅) в присутствии уксусного ангидрида проводили как при комнатной температуре, так при микроволновом облучении при 120 Вт в течение 3 мин. В обоих случаях целевой оксазолон **4з** получен с высокими выходами (96-98%).

Таким образом, из вышеизложенного следует, что ацетат кобальта является удобным катализатором в синтезе 5(4Н)-оксазолонов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре “Nicolet Avatar 330 FT-IR” в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹H – на “Varian Mercury-300” в растворе ДМСО-d₆. ТСХ проведено на пластинках “Силуфол UV-254”, элюент – толуол-гексан-спирт (1:1:1), проявитель – пары йода и УФ-лучи. Микроволновое излучение осуществлено в бытовой микроволновой печи.

Синтез соединений За-ж. А) К смеси 0.01 моля гиппуровой или ацетуровой кислоты, 0.01 моля альдегида и 0.03 моля уксусного ангидрида в 10 мл этанола добавляют 0.0006-0.006 моля ацетата или хлорида кобальта, смесь перемешивают при комнатной температуре, при этом выпадает осадок. Время проведения реакции приводится в таблице. К реакционной смеси добавляют 50 мл воды, осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этанола.

Б) Смесь 0.01 моля гиппуровой или ацетуровой кислоты, 0.01 моля альдегида, 0.02 моля уксусного ангидрида и ацетата кобальта (0.003-0.006 моля) облу

чают при 90 Вт 1.5-5 мин в микроволновой печи. Обработку опыта осуществляют согласно методу А.

2-Фенил-4-(3-нитробензилиден)-5-оксазолон (За). Выход 83%, т.пл. 177-178°C, лит. 174-175°C [19], R_f 0.85. ИК-спектр, γ , cm^{-1} : 1789 (СО-цикл.); 1658 (С=C). Найдено, %: С 65.08; Н 3.14; N 9.64. $C_{16}H_{10}N_2O_4$. Вычислено, %: С 65.31; Н 3.43; N 9.52.

2-Фенил-4-бензилиден-5-оксазолон (Зб). Выход 56%, т.пл. 166-167°C, лит. 165°C [19], R_f 0.87. ИК-спектр, γ , cm^{-1} : 1793 (СО-цикл.); 1651 (С=C). Найдено, %: С 77.26; Н 4.21; N 5.81. $C_{16}H_{11}NO_2$. Вычислено, %: С 77.09; Н 4.45; N 5.62.

2-Фенил-4-(4-метоксибензилиден)-5-оксазолон (Зв). Выход 66.3%, т.пл. 159-160°C, лит. 158-159°C [19], R_f 0.77. ИК-спектр, γ , cm^{-1} : 1787 (СО-цикл.); 1648 (С=C). Найдено, %: С 73.00; Н 4.86; N 4.88. $C_{17}H_{13}NO_3$. Вычислено, %: С 73.12; Н 4.69; N 5.02.

Спектры ЯМР 1H полученных соединений **За-в** полностью совпадают со спектрами, приведенными для тех же соединений в работе [19].

2-(4-Трет-бутилфенил)-4-бензилиден-5-оксазолон (Зг). Выход 42.8%, т.пл. 109-111°C, R_f 0.70. ИК-спектр, γ , cm^{-1} : 1790 (СО-цикл.); 1649 (С=C). Спектр ЯМР 1H , д, м.д.: 1.39 (с, 9H $СMe_3$); 7.21 (с, С=CH); 7.41-7.51 и 8.19-8.25 (м, 3H и 2H $С_6H_5$); 7.53-7.60 и 8.05-8.12 (м, 4H $С_6H_4$). Найдено, %: С 78.32; Н 6.64; N 4.72. $C_{20}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: С 78.66; Н 6.27; N 4.59.

2-(4-Трет-бутилфенил)-4-(3,4-диоксиметиленбензилиден)-5-оксазолон (Зд). Выход 52.9%, т.пл. 207-209°C. R_f 0.79. ИК-спектр, γ , cm^{-1} : 1786 (СО-цикл.); 1669 (С=C). Спектр ЯМР 1H , д, м.д., Гц: 1.38 (с, 9H $СMe_3$); 6.10 (с, 2H $ОСН_2$); 6.91 (с, 1H $С_6H_3$); 7.14 (с, 1H С=CH); 7.55-8.05 (м, 4H $С_6H_4$); 7.55 (дд, $J_1=8.1$, $J_2=1.6$, 1H $С_6H_3$); 8.05 (д, $J=1.6$, 1H $С_6H_4$). Найдено, %: С 72.41; Н 5.74; N 3.82. $C_{21}H_{19}NO_4$. Вычислено, %: С 72.19; Н 5.48; N 4.01.

2-(4-Трет-бутилфенил)-4-(3-нитробензилиден)-5-оксазолон (Зе). Выход 74.3%, т.пл. 161-164°C. R_f 0.69. ИК-спектр, γ , cm^{-1} : 1794 (СО-цикл.); 1660 (С=C). Спектр ЯМР 1H , д, м.д., Гц: 1.40 (с, 9H $СMe_3$); 7.41 (с, 1H С=CH); 7.61 и 8.10 (м, 4H $С_6H_4$); 7.73 (дд, $J_1=8.2$, $J_2=7.8$, 1H $С_6H_4$); 8.27 (ддд $J_1=8.2$, $J_2=2.2$, $J_3=1.0$ 1H $С_6H_4$); 8.54 (дд, $J_1=7.8$, $J_2=1.5$ 1H $С_6H_4$); 9.26 (дд, $J_1=2.2$, $J_2=1.5$, 1H $С_6H_4$). Найдено, %: С 68.82; Н 5.54; N 7.62. $C_{20}H_{18}N_2O_4$. Вычислено, %: С 68.56; Н 5.17; N 7.99.

2-Метил-4-(3-нитробензилиден)-5-оксазолон (Зж). Выход 32.3%, т.пл. 159-161°C, лит. 177-178°C [20]. R_f 0.80. ИК-спектр, γ , cm^{-1} : 1789 (СО-цикл.); 1649 (С=C). Спектр ЯМР 1H , д, м.д, Гц: 2.50 (с, 3H $СН_3$); 7.34 (с, 1H С=CH); 7.84 (дд, $J_1=8.2$, $J_2=7.8$, 1H $С_6H_4$); 8.27 (ддд $J_1=8.2$, $J_2=2.2$, $J_3=1.0$ 1H $С_6H_4$); 8.56 (дд, $J_1=7.8$, $J_2=1.5$ 1H $С_6H_4$); 9.16 (дд, $J_1=2.2$, $J_2=1.5$, 1H $С_6H_4$). Найдено, %: С 57.14; Н 3.75; N 11.91. $C_{11}H_8N_2O_4$. Вычислено, %: С 56.89; Н 3.47; N 12.06.

2-(4-Метоксифенил)-4-бензил-5-оксазолон (4з). К смеси 0.005 *моля* N-4-метоксibenзоилфенилаланина, 0.015 *моля* уксусного ангидрида в 10 *мл* этанола добавляют 0.0008 *моля* ацетата кобальта и смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 10 *мин*, после чего добавляют 50 *мл* воды и образовавшийся при этом осадок фильтруют и сушат на воздухе. При этом выход оксазолонa **4з** составляет 96.0%. Та же реакция в отсутствие этанола при микроволновом облучении в течение 3 *мин* при 120 *Вт* приводит к оксазолону **4з** с выходом 98.0%.

Т. пл. 109-110°C, лит. 110-112 [19], R_f 0.81. ИК-спектр, γ , cm^{-1} : 1797 (СО-цикл.). Найдено, %: С 72.43; Н 4.90; N 4.73. С₁₇H₁₅NO₃. Вычислено, %: С 72.58; Н 5.38; N 4.98.

ԿՈԲԱԼՏԻ ԱՂԵՐՈՎ ՎԱՏԱԼԻԶՎՈՂ 2-ԱՐԻԼ-4-ԱՐԻԼԻԴԵՆ-5(4H) ՕՔՍԱԶՈՆԼՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶ

Ա. Ռ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է կոբալտի որոշ աղերի (ացետատ, քլորիդ) կատալիտիկ ազդեցությունը N-սեղակալված ամինոթթուների և քացախանհիդրիդի փոխազդեցությամբ հազեցած և չհազեցած 5(4H)-օքսազոլոնների առաջացման ռեակցիայի վրա:

COBALT SALT CATALYZED SYNTHESIS OF 2-ARYL-4-ARYLIDEN-5(4H)-OXAZOLONES

A. R. MANVELYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A.L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutyun Str., Yerevan, 0014, Armenia
E – mail: a.manvelyan@nbe.am

The effect of cobalt acetate and chloride on formation of both saturated and unsaturated 5(H)-oxazolones in interaction of N-substituted amino acids with acetic anhydride has been studied. The investigations were carried out both at room temperature in ethanol medium and in the absence of a solvent under conditions of microwave radiation. It has been established that in both cases cobalt acetate affords relatively high yields of target products.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mesaik M.A., Rahat S., Khan K.M., Zia-Ullah, Choudhary M.I., Murad S., Ismail Z., Attur- Rahman, Ahmad A. // Bioorg.Med.Chem., 2004, v. 12, p. 2049.
- [2] Cativiela C., Fraile J.M., Garcia J.J., Lopez M.P., Mayoral J.A., Pires E. // Tetrahedron: Asymmetry, 1996, v. 7, p. 2391.
- [3] Pasha M.A., Jayashankara V.P., Venugopala K.N., Rao G.K. // Journal of Pharmacology and Toxicology, 2007, v.2, p.264.

- [4] *Della Croce P., Ferraccioli R., La Rosa C.* // J.Chem.Soc.Perkin Trans., 1994, v. 1, p. 2499.
- [5] *Cannella R., Clerici F., Gelmi M.L., Penso M., Pocar D.* // J.Org.Chem., 1996, v. 61, p. 1854.
- [6] *Cativiela C., Diaz-de-Villegas M.D., Garcia J.I., Jimenez A.I.* // Tetrahedron, 1997, v. 53, 112, p. 4479.
- [7] *Avenoz A., Busto J.H., Cativiela C., Peregrina J.M.* // Tetrahedron Lett., 2002, v. 43, p. 4167.
- [8] *Carter H.E.* // In Organic Reactions; John Wiley: New York, 1947; v. 3, p. 198.
- [9] *Shamsunder Rao Y.* // Synthesis, 1975, p. 749.
- [10] *Adolf S., Erust M., Wolfgang B., Walter, M.* // Ber., 1925, v. 58B, p. 1103.
- [11] *Buck J.S., Ide W. S.* // J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, p. 3302.
- [12] *Mitter P.C., Maitra S.S.* // J. Indian Chem. Soc., 1936, v. 13, p. 236.
- [13] *Лурье С.И., Чаман Е.С., Равдель Г.А.* // ЖОХ, 1953, т. 23, с. 1392.
- [14] *Karrer P., Bussman G.* // Helv. Chim. Acta, 1941, v. 24, p. 645.
- [15] *Paul S., Nanda P., Gupta R., Jowry A.* // Tetrahedron Lett, 2004, v. 45, p. 425.
- [16] *Monk K.A., Sarapa D., Mohan R.S.* // Synth. Commun., 2000, v. 30, p. 3167.
- [17] *Shantham Rao P., Venkatratnam, R.V.* // Indian J. Chem., 1994, v. 33B, p. 984.
- [18] *Tikdari A.M., Fozooni S., Hooshang H.* // Molecules, 2008, v. 13, p. 3246.
- [19] *Топузьян В.О., Тосунян С.Р.* // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №3, с. 369.
- [20] *Wong H.N.C., Xu Z.L., Chang H.M., Lee C.M.* // Synthesis, 1992, p.793.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 547.787

СИНТЕЗ 4-АРИЛИДЕН-2-АРИЛ-1-(ТИАЗОЛ-2-ИЛ)-
1H-ИМИДАЗОЛ-5(4H)-ОНОВ

С. Р. ТОСУНЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

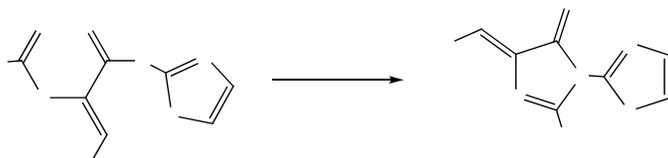
Институт тонкой органической химии им. А.Л. Мнджояна
Армения, 0014, Ереван, пр.Азатутян, 26
E-mail: syuzitos@mail.ru

Поступило 20 III 2013

Исследована реакция циклизации 2-(N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланил)аминотиазола с применением триметилхлорсилана, 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана или смеси триметилхлорсилана с триэтиламином как в условиях кипячения, так и микроволнового облучения реакционной смеси. Установлено, что сравнительно высокий выход (56.5%) целевого продукта – 4-бензилиден-2-фенил-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-она, получается при применении гексаметилдисилазана при облучении реакционной смеси (120 Вт) в течение 2.5 мин. Аналогично синтезирован ряд 4-арилиден-2-арил-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-онов.

Библ. ссылок 11.

1,2,4-Тризамещенные 5-имидазолонны представляют большой интерес как физиологически активные вещества [1-4]. Обычно синтез этих веществ осуществляется многочасовым кипячением в пиридине ненасыщенных 5(4H)-оксазолонов с соответствующим амином [5] или циклизацией амидов ненасыщенных α,β -дегидроаминокислот с помощью дегидратирующих агентов. В качестве последних использовались ацетат натрия [6], хлорид цинка [7] или 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан (ГМДС) [8]. С целью разработки метода синтеза 5-имидазолонов, содержащих в положении 1 тиазоловый остаток, мы исследовали реакцию циклизации 2-(N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланил)аминотиазола в присутствии ГМДС, триметилхлорсилана (ТМХС) и смеси ТМХС с триэтиламином. Синтез 1-(2-тиазолил)-2-фенил-4-бензилиден-5-имидазолонна (7) нами осуществлен двумя путями – нагреванием или микроволновым облучением реакционной смеси в ДМФА.



1, 7. $R^1 = R^2 = C_6H_5$; **4, 10.** $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_4NO_2-3$; **2, 8.** $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_4OCH_3-4$; **5, 11.** $R^1 = C_6H_4OCH_3-4$, $R^2 = C_6H_4Br-4$; **3, 9.** $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = C_6H_4Cl-4$; **6, 12.** $R^1 = C_6H_4Br-4$, $R^2 = C_6H_5$.

HN

Так, кипячением смеси тиазолиламида N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (**1**) с ГМДС в ДМФА в течение одного часа получен целевой продукт **7** с выходом 53.9%. Тот же продукт с выходом 56.5% получен нами микроволновым облучением реакционной смеси в ДМФА при 120 Вт в течение 2.5 мин. При замене ГМДС на ТМХС оказалось, что как при кипячении, так и микроволновом облучении реакция циклизации амида **1** сопровождается образованием 2-фенил-4-бензилиден-5(4H)-оксазолона. Отметим, что образование последнего в качестве побочного продукта наблюдается также при циклизации первичных амидов N-замещенных α,β -дегидроаминокислот с применением ТМХС [9].

Синтез имидазолонов **8-12** осуществляли микроволновым облучением смеси амида с ГМДС при 120 Вт в течение 5 мин, при этом выходы соединений **8-12** колеблются в пределах 51-91%.

Изучены антибактериальные свойства синтезированных имидазолонов **7-12**. При этом установлено, что, кроме соединения **9**, которое обладает слабым антибактериальным свойством, остальные имидазолы лишены активности в отношении грамположительных стафилококков (*St. aureus* 1 и 209p) и грамотрицательных палочек (*Sh. Dysenteriae Flexneri* 6858 и *E. Coli* 0-55).

Таким образом, нами разработан удобный метод синтеза 4-арилиден-2-арил-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-онов.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре "Nicolet Avatar 330 FT-IR" в вазелиновом масле, спектры ЯМР 1H – на "Varian Mercury-300" в растворе ДМСО- d_6 . ТСХ проведено на пластинках "Силуфол UV-254", элюент – толуол-гексан-этанол (1:1:1), проявитель – пары йода и УФ-лучи. Микроволновое облучение осуществлено в бытовой микроволновой печи. Исходные тиазолиламиды **1-6** синтезированы согласно [10].

(Z)-4-Бензилиден-2-фенил-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-он (7).

А) К раствору 0.5 г (0.0014 моля) тиазолиламида N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (**1**) в 10 мл ДМФА добавляют 0.89 мл (0.0042 моля) ГМДС и смесь кипятят 1 ч. К реакционной смеси добавляют 50 мл воды, образовавшийся осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этанола. Выход 0.25 г (53.9%).

Б) Смесь 0.5 г (0.0014 моля) тиазолиламида N-бензоил- α,β -дегидрофенилаланина (**1**) и 0.89 мл (0.0042 моля) ГМДС в 2 мл ДМФА облучают при 120 Вт 2.5 мин в микроволновой печи. Обработку опыта осуществляют согласно методу **А**. Выход 0.26 г (56.5%), т.пл. 175-177°C, R_f 0.78. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1639 (C=C); 1716 (СО-цикл.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 7.31 (с, 1H, C=CH); 7.37-7.54 (м, 6H, C₆H₅); 7.60-7.64 (м, 2H, C₆H₅); 7.62 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); 7.65 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); 8.27-8.32 (м, 2H, C₆H₅); Найдено, %: С 68.23; Н 4.14; N 12.84; S 9.32. С₁₉H₁₃N₃OS. Вычислено, %: С 68.88; Н 3.93; N 12.69; S 9.67.

Взаимодействие амида 1 с ТМХС или смесью ТМХС-триэтиламин.

В) К раствору 0.3 г (0.00086 моля) тиазолиламида **1** в 5 мл ДМФА добавляют 0.28 г (0.33 мл, 0.0026 моля) ТМХС или 0.46 мл (0.0017 моля) эквимольной смеси ТМХС-NEt₃ и кипятят 2 ч. После добавления 60 мл воды образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получено 0.18 г смеси амида **1** с R_f 0.48, имидазолон **7** с R_f 0.80 и 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолон с R_f 0.88. ИК-спектр смеси, ν , см⁻¹: 1643 и 3245 (C=O и NH группы амида **1**); 1715 (цикл. C=O имидазолон **7**); 1790 (цикл. C=O 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолон).

Смесь растворяют в 5 мл этанола, нерастворимую часть отфильтровывают и сушат. Получено 0.09 г 2-фенил-4-бензилиден-5-оксазолон. Т.пл. 165-166°C, лит. [11] 166°C. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1652 (C=C); 1794 (СО-цикл.).

Г) К смеси 0.3 г (0.00086 моля) тиазолиламида **1** в 1 мл ДМФА добавляют 0.28 г (0.33 мл, 0.0026 моля) ТМХС или 0.46 мл (0.0017 моля) эквимольной смеси ТМХС-NEt₃ и облучают при 120 Вт 5.5 мин. Обработку осуществляют аналогично опыту **В**. При этом полученная смесь продуктов, по данными ТСХ и ИК-спектра, аналогична полученной в предыдущем опыте.

Аналогичным образом – облучением при 120 Вт в течение 5 мин, получены имидазолон **8-12**.

(Z)-4-(4-Метоксибензилиден)-2-фенил-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-он (8). Выход 68%, т.пл. 167-170°C, R_f 0.8. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1635 (C=C); 1720 (СО-цикл.). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 3.88 (с, 3H, CH₃O); 6.99 и 8.28 (оба м по 2H, C₆H₄); 7.28 (с, 1H, =CH); 7.36-7.42 (м, 2H, C₆H₅); 7.46-7.52 (м, 1H, C₆H₅); 7.58-7.62 (м, 2H, C₆H₅); 7.60 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); 7.62 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.). Найдено, %: С 66.03; Н 3.91; N 11.84; S 9.30. С₂₀H₁₅N₃O₂S. Вычислено, %: С 66.48; Н 4.16; N 11.63; S 8.86.

(Z)-4-(4-Хлорбензилиден)-2-фенил-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-он (9). Выход 53.2%, т.пл. 207-210°C, Rf 0.79. ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1644 (C=C); 1719 (СО-цикл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 7.31 (с, 1H, =CH); 7.37-7.54 (м, 5H, C₆H₅); 7.58-7.63 (м, 2H, C₆H₄); 8.28-8.33 (м, 2H, C₆H₄); 7.62 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); 7.65 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); Найдено, %: С 62.44; Н 3.51; N 11.68; S 8.27. C₁₉H₁₂ClN₃OS. Вычислено, %: С 62.38; Н 3.28; N 11.49; S 8.76.

(Z)-4-(3-Нитробензилиден)-2-фенил-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-он (10). Выход 91.8%, т.пл. 130-133°C, Rf 0.77. ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1632 (C=C); 1713 (СО-цикл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 7.34 (с, 1H, =CH тиазол.); 7.42 и 7.49 (м, 3H, C₆H₅); 7.52-7.58 (м, 3H, C₆H₅); 7.59 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); 7.62 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); 8.26-8.31 (м, 2H, C₆H₅). Найдено, %: С 60.73; Н 3.41; N 14.63; S 8.11. C₁₉H₁₂N₄O₃S. Вычислено, %: С 60.64; Н 3.19; N 14.89; S 8.51.

(Z)-4-(4-Бромбензилиден)-2-(4-метоксифенил)-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-он (11). Выход 51.02%, т.пл. 200-203°C, Rf 0.79. ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1639 (C=C); 1718 (СО-цикл.). Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 3.85 (с, 3H, CH₃O); 6.90 и 8.22 (оба м по 2H, C₆H₄); 7.19 (с, 1H, =CH); 7.55-7.59 (оба м по 2H, C₆H₄); 7.67 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); 7.69 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.). Найдено, %: С 54.33; Н 3.00; N 9.13; S 6,97. C₂₀H₁₄BrN₃O₂S. Вычислено, %: С 54.54; Н 3.18; N 9.55; S 7.29.

(Z)-4-Бензилиден-2-(4-бромфенил)-1-(тиазол-2-ил)-1H-имидазол-5(4H)-он (12). Выход 51%, т.пл. 192-195°C, Rf 0.79. ИК-спектр, ν , $см^{-1}$: 1644 (C=C); 1723 (СО-цикл.); Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., Гц: 7.34 (д, 1H, =CH); 7.42-7.50 (м, 3H, C₆H₅); 8.26-8.31 (м, 2H, C₆H₅); 7.53-7.58 (м, 4H, C₆H₄); 7.59 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.); 7.62 (д, 1H, J=3.5, =CH тиазол.). Найдено, %: С 55.41; Н 3.10; N 9.96; S 7.65. C₁₉H₁₂BrN₃OS. Вычислено, %: С 55.62; Н 2.93; N 10.25; S 7.81.

4-ԱՐԻԼԻԴԵՆ-2-ԱՐԻԼ-1-(ԹԻԱԶՈՒ-2-ԻԼ)-1H-ԻՄԻԴԱԶՈՒ-5(4H)-ՈՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Ս. Ո. ԹՈՍՈՒՆՅԱՆ

Հետազոտվել է N-բենզոիլ- α,β -դեհիդրոֆենիլալանինի 2-ամինոթիազոլիլամիդի ցիկլացման ռեակցիան 1,1,1,3,3,3-հեքսամեթիլդիսիլազանի, տրիմեթիլքլորսիլանի և վերջինիս ու տրիէթիլամինի խառնուրդի ներկայությամբ ինչպես սովորական եռացման, այնպես էլ միկրոալիքային ճառագայթման պայմաններում: Արդյունքում պարզվել է, որ նպատակային 4-բենզոիլիդեն-2-ֆենիլ-1-(թիազոլ-2-իլ)-1H-իմիդազոլ-5(4H)-ոնը համեմատաբար բարձր ելքով (56.5%) ստացվում է հեքսամեթիլդիսիլազանի մասնակցությամբ ռեակցիոն խառնուրդի 2.5 բոպե ճառագայթման պայմաններում: Այս եղանակով սինթեզվել են ևս հինգ իմիդազոլոններ և ուսմնասիրվել է դրանց հակաբակտերիալ ակտիվությունը:

SYNTHESIS OF 4-ARYLIDENE-2-ARYL-1-(THIAZOL-2-YL)-1H-IMIDAZOL-5(4H)-ONES

S. R. TOSUNYAN

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: syuzitos@mail.ru

The cyclization reaction of 2-(N-benzoyl- α,β -dehydrophenylalanyl)aminothiazole using trimethylchlorosilane, 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane or a mixture of trimethylchlorosilane with triethylamine under conditions of both boiling and microwave irradiation of the reaction mixture was studied. As a result it was established that a relatively high yield (56.5%) of the target product – 4-benzylidene-2-phenyl-1-(thiazol-2-yl)-1H-imidazol-5(4H)-one was obtained in the case of using hexamethyldisilazane when irradiating the reaction mixture (120 wt) for 2.5 min. This method was used in synthesis of some 4-arylidene-2-aryl-1-(thiazol-2-yl)-1H-imidazol-5(4H)-ones and their antibacterial properties were studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Girges M.M., El-Zahab M.M.A., Hanna M.A.* // Collect. Czech. Chem. Commun., 1989, v. 54, p. 1096.
- [2] *Singh R., Pandey V.K., Srimal R.C.* // Indian J. Pharm. Sci., 1992, v. 54, p. 4.
- [3] *Gupta J.K., De B., Saravanan V.S.* // Indian J. Pharm. Sci., 2006, v. 45, p. 2580.
- [4] *Solankee A., Patel G., Patel K.* // Indian J. Chem., 2011, v. 50B, p. 949.
- [5] *Sathe B.S., Jaychandran E., Sreenivasa G.M., Jagtap V.A.* // E-Journal of Chem., 2011, v. 8, №2, p. 830.
- [6] *Islam A.M., Khalil A.A., Abd El-Gawad I.I.* // Austr. J. Chem., 1973, v. 26, 14, p. 827.
- [7] *Agarwal R., Chaudhary Ch., Misra V.S.* // Indian J. Chem., 1983, v. 22B, p. 308.
- [8] *Топузьян В.О., Арутюнян Л.Г., Оганесян А.А.* // ЖОрХ, 2008, т. 44, 13, с. 474.
- [9] *Топузьян В.О., Арутюнян Л.Г.* // Информационные технологии и управления, 2004, 14, с. 68.
- [10] *Топузьян В.О., Тосунян С.Р., Пароникян Р.В.* // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, 14, с. 519.
- [11] *Топузьян В.О., Хачванкян Г.Ю.* // Хим.ж.Армении, 1996, т. 59, 11-3, с. 138.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 247.72:547.72.8

СИНТЕЗ S- И N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ПИРИМИДОФУРО[2,3-b] ХИНОЛИНОВ

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

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения

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

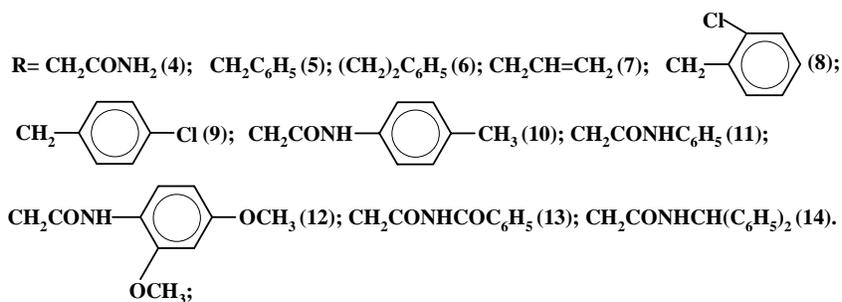
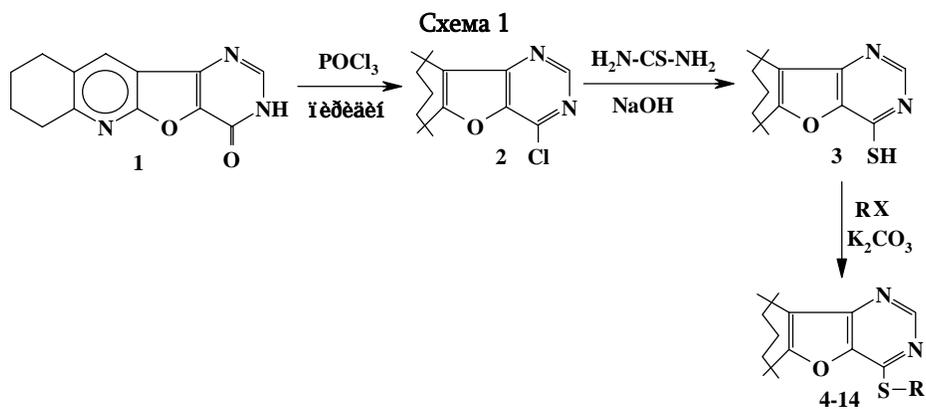
Поступило 20 XI 2012

Хлорированием 4-оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-b]хинолина хлорокисью фосфора получено его 4-хлорпроизводное, которое взаимодействием с тиомочевинной переведено в соответствующий гидросульфид, введенный в реакцию с различными галогенпроизводными. Осуществлено алкилирование 4-оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-b]хинолина.

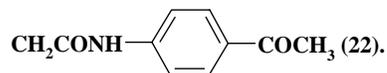
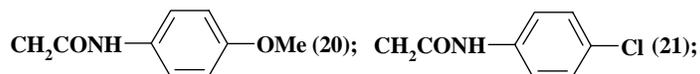
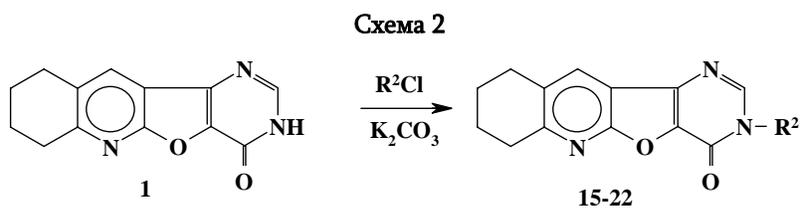
Библ. ссылка 5.

В продолжение исследований в области производных конденсированных пиримидинов, обладающих ценными биологическими свойствами, в том числе высокой противосудорожной и транквилизирующей активностью [1-4], на основе 4-оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-b]хинолина (**1**) [5] нами был предпринят синтез S- и N-замещенных производных пиримидофуоро[2,3-b] хинолинов.

Взаимодействием 4-оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-b]хинолина (**1**) с хлорокисью фосфора в присутствии пиридина получен хлорид **2**, который введен в реакцию с тиомочевинной, приведшую к тиолу **3**. Последний может существовать как в тиолактамной, так и тиолактимной формах. Сигнал NH группы при 3120 см^{-1} в ИК-спектре указывает на предпочтительность тионной формы. Однако, поскольку направление реакции, как правило, зависит от степени поляризуемости атомов, а поляризуемость атома S больше поляризуемости атома N, в результате реакции образуются S-замещенные производные **4-14**.



В отличие от тиона, как и следовало ожидать, в результате алкилирования пиримидинона **1** образуются продукты N-замещения. Об этом свидетельствуют отсутствие полосы поглощения, характерной для NH-группы, и наличие полосы, характерной для C=O группы при 1670 см^{-1} .



Строение полученных соединений и их индивидуальность подтверждены данными ИК- и ЯМР¹H спектров, чистота проверена хроматографически.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре «Nicolet Avatar 330 FT-JR» в вазелиновом масле, спектры ЯМР¹H – на приборе «Varian Mercury 300» в ДМСО-d₆. ТСХ проведена на пластинках «Silufol UV-254» в системах этилацетат–гексан, 2:1 (2); этилацетат–метанол–гексан, 2:1:1 (2-14); пиридин–бутанол, 1:3 (15-22).

4-Хлор-7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-*b*]хинолин (2).

Смесь 2.4 г (0.01 моля) соединения 1, 2 мл абсолютного пиридина и 30 мл хлорокси фосфора нагревают 4 ч при 100°C. Избыток хлорокси фосфора отгоняют в вакууме и к остатку при охлаждении по каплям прибавляют 20 мл ледяной воды. Затем смесь нейтрализуют 25% водным раствором аммиака, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта. Выход 2.2 г (84.2%), т. пл. 151-152°C, R_f 0.65. Найдено, %: Cl 13.85; N 16.42. C₁₃H₁₀ClN₃O. Вычислено, %: Cl 13.67; N 16.17. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1520, 1560, 1600 (аром., C=C, C=N сопр.). Спектр ЯМР¹H, δ , м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.96 и 3.02 (оба уш. т, по 2H, J = 6.3, 10-CH₂ и 7-CH₂); 8.31 уш. с, 11-CH); 8.91 (1H, с, N=CH).

7,8,9,10-Тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-*b*]хинолин-4-илгидросульфид (3). Смесь 2.6 г (0.01 моля) соединения 2, 1.0 г (0.013 моля) тиомочевини и 60 мл абсолютного этанола кипятят при перемешивании в течение 3 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают, растворяют в 20 мл 2N раствора NaOH и нейтрализуют уксусной кислотой. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром, перекристаллизовывают из спирта. Выход 2.2 г (83.5%), т. пл. 297-298°C, R_f 0.52. Найдено, %: N 16.53; S 12.81. C₁₃H₁₁N₃OS. Вычислено, %: N 16.33; S 12.46. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1545, 1575, 1595 (аром., C=C, C=N сопр.); 3120 (NH). Спектр ЯМР¹H, δ , м. д., Гц: 1.85-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.97 и 3.03 (оба уш. т, по 2H, J = 6.3, 10-CH₂ и 7-CH₂); 8.12 уш. с, 1H, 11-CH); 8.15 (с, 1H, N=CH).

Общая методика получения меркаптопроизводных 4-14. Смесь 0.01 моля соединения 3, 0.56 г (0.01 моля) гидроксида калия в 20 мл 90% этилового спирта перемешивают при нагревании при 50°C до полного растворения, охлаждают, затем к смеси прибавляют 0.01 моля соответствующего хлорпроизводного и смесь кипятят 1 ч. После охлаждения к смеси добавляют 50 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром и перекристаллизовывают из спирта. ИК-спектры, ν , см⁻¹: 1540, 1570, 1600 (аром., C=C, C=N сопр.).

2-Ацетамидо-(7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фууро[2,3-*b*]-хинолин)-4-илсульфид (4). Выход 91.1%, т. пл. 253-254°C, R_f 0.58. Найдено, %: N 17.59; S 10.25. C₁₅H₁₄N₄O₂S. Вычислено, %: N 17.82; S 10.20. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.03 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 3.00 и 3.06 (оба уш. т, по 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.07 (с, 2H, SCH₂); 7.01 и 7.42 (оба ш, по 1H, NH₂); 8.25 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.87 (с, 1H, N=CH).

Бензил-7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фууро-[2,3-*b*]-хинолин-4-ил-сульфид (5). Выход 84.9%, т. пл. 126-127°C, R_f 0.62. Найдено, %: N 12.25; S 9.11. C₂₀H₁₇N₃OS. Вычислено, %: N 12.09; S 9.23. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.99 и 3.04 (оба уш. т, по 2H, J = 6.1, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.66 (с, 2H, SCH₂); 7.19-7.32 (м, H-3,4,5, C₆H₅); 7.43-7.47 (м, 2H, H-2,6, C₆H₅); 8.88 (с, 1H, N=CH).

Фенэтил-7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фууро[2,3-*b*]-хинолин-4-ил-сульфид (6). Выход 86.1%, т. пл. 132-133°C, R_f 0.63. Найдено, %: N 11.55; S 8.94. C₂₁H₁₉N₃OS. Вычислено, %: N 11.63; S 8.87. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.99 и 3.05 (оба уш. т, по 2H, J = 6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 3.08 (м, 2H, CH₂Ph); 3.63 (м, 2H, SCH₂); 7.15-7.32 (м, 5H, C₆H₅); 8.23 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.86 (с, 1H, N=CH).

Аллил-7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фууро[2,3-*b*]-хинолин-4-ил-сульфид (7). Выход 75.2%, т. пл. 95-96°C, R_f 0.65. Найдено, %: N 14.22; S 10.55. C₁₆H₁₅N₃OS. Вычислено, %: N 14.13; S 10.78. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂-CH₂); 2.99 и 3.04 (оба уш. т, по 2H, J = 6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.07 (дт, 2H, J₁=6.8, J₂=1.3, SCH₂); 5.17 (дк, 1H, J₁=9.9, J₂=1.3, =CH₂); 5.39 (дк, 1H, J₁=16.9, J₂=1.3, =CH₂); 6.01 (ддт, 1H, J₁=16.9, J₂=9.9, J₃=6.8, CH=CH₂); 8.23 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.84 (с, 1H, N=CH).

2-Хлорбензил-7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фууро[2,3-*b*]-хинолин-4-илсульфид (8). Выход 86.1%, т. пл. 128-129°C, R_f 0.57. Найдено, %: Cl 9.29; N 11.12; S 8.29. C₂₀H₁₆ClN₃OS. Вычислено, %: Cl 9.28; N 11.00; S 8.40. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.99 и 3.04 (оба уш. т, по 2H, J = 6.1, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.77 (с, 2H, SCH₂); 7.20-7.30, 7.38-7.43 и 7.62-7.67 (все м, 2H, 1H и 1H, C₆H₄); 8.24 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.91 (с, 1H, N=CH).

4-Хлорбензил-7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фууро[2,3-*b*]-хинолин-4-илсульфид (9). Выход 85.2%, т. пл. 114-115°C, R_f 0.56. Найдено, %: Cl 9.54; N 11.12; S 8.53. C₂₀H₁₆ClN₃OS. Вычислено, %: Cl 9.28; N 11.00; S 8.40. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 3.00 и 3.05 (оба уш. т, по 2H, J = 6.1, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.65 (с, 2H, SCH₂); 7.25-7.30 и 7.44-7.49 (оба м, по 2H, C₆H₄); 8.24 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.88 (с, 1H, N=CH).

N-1-(4-Метилфенил)-ацетамидо-(7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фууро[2,3-*b*]-хинолин-4-илсульфид (10). Выход 87.1%, т. пл. 204-205°C, R_f 0.54. Найдено, %: N 13.95; S 7.58. C₂₂H₂₀N₄O₂S. Вычислено, %: N 13.85; S 7.93. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д.: 1.86-2.02 (м, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.29 (с, 3H, CH₃); 2.96-3.12 (м, 4H,

10-CH₂ и 7-CH₂); 4.30 (с, 2H, SCH₂); 7.00-7.06 и 7.41-7.47 (оба м, по 2H, C₆H₄); 8.25 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.88 (с, 1H, N=CH); 10.01 (уш. с, 1H, NH).

N-1-Фенилацетиамидо-(7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-4-илсульфид (11). Выход 88.9%, т. пл. 221-222°C, R_f 0.53. Найдено, %: N 14.23; S 8.39. C₂₁H₁₈N₄O₂S. Вычислено, %: N 14.35; S 8.21. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.87-2.03 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 3.00 (уш. т, 2H, J=6.1) и 3.06 (уш. т, 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.33 (с, 2H, SCH₂); 7.00 (тт, 1H, J₁=7.4, J₂=1.1, H-4 C₆H₅); 7.20-7.28 (м, 2H, H-3,5 C₆H₅); 7.56-7.61 (м, 2H, H-2,6 C₆H₅); 8.25(уш. с, 1H, 11-CH); 8.89 (с, 1H, N=CH); 10.13 (уш. с, 1H, NH).

N-1-(2,4-Диметоксифенил)-ацетиамидо-(7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-4-илсульфид (12). Выход 83.1%, т. пл. 200-201°C, R_f 0.59. Найдено, %: N 12.58; S 7.25. C₂₃H₂₂N₄O₄S. Вычислено, %: N 12.44; S 7.12. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.87-2.04 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 3.01 и 3.07 (оба уш. т, по 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 3.75 и 3.82 (оба с, по 3H, OCH₃); 4.21 (с, 2H, SCH₂); 6.38 (дд, 1H, J₁=8.8, J₂=2.5, H-5 C₆H₃); 6.44 (д, 1H, J=2.5, H-3 C₆H₃); 8.01 (д, 1H, J=8.8, H-6 C₆H₃); 8.26 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.97 (с, 1H, N=CH); 9.32 (уш. с, 1H, NH).

N-1-Бензоилацетиамидо-(7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-4-илсульфид (13). Выход 85.1%, т. пл. 218-219°C, R_f 0.62. Найдено, %: N 13.39; S 7.66. C₂₂H₁₈N₄O₃S. Вычислено, %: N 13.39; S 7.66. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.87-2.04 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 3.01 и 3.06 (оба уш. т, по 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.33 (с, 2H, SCH₂); 6.99 (тт, 1H, J₁=7.4, J₂=1.1, H-4 C₆H₅); 7.20-7.27 (м, 2H, H-3,5 C₆H₅); 7.56-7.61 (м, 2H, H-2,6 C₆H₅); 8.25 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.89 (с, 1H, N=CH); 10.10 (уш. с, 1H, NH).

N-1-Бензгидрилацетиамидо-(7,8,9,10-тетрагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-4-илсульфид (14). Выход 79.1%, т. пл. 235-236°C, R_f 0.60. Найдено, %: N 11.78; S 6.65. C₂₈H₂₄N₄O₂S. Вычислено, %: N 11.66; S 6.67. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.87-2.03 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 3.01 и 3.06 (оба уш. т, по 2H, J=6.1, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.21 (с, 2H, SCH₂); 6.14 (д, 1H, J=8.5, CH); 7.18-7.32 (м, 10H, C₆H₅); 8.24 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.78 (с, 1H, N=CH); 8.94 (д, 1H, J=8.5, NH).

Общая методика получения амидов 15-23. Смесь 2.4 г (0.01 моля) соединения 1, 1.4 г (0.01 моля) поташа и 10 мл диметилформамида, перемешивая, нагревают при 50-60°C до полного растворения. После охлаждения к смеси добавляют 0.01 моля соответствующего хлорпроизводного и нагревают при 50-60°C 3 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, добавляют 20 мл воды, выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой, эфиром и перекристаллизовывают из спирта. ИК-спектры, ν , см⁻¹: 1550, 1600, 1620 (аром., C=C, C=N сопр.); 1680 (C=O).

2-(4-Оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-3-ил)- ацетамид (15). Выход 87.2%, т. пл. 278-279°C, R_f 0.59. Найдено, %: C 60.55; N

4.58; N 18.93. C₁₅H₁₄N₄O₃. Вычислено, %: C 60.40; H 4.73; N 18.78. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.03 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 3.00 и 3.06 (оба уш. т, по 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.71 (с, 2H, NCH₂); 7.11 и 7.64 (оба ш, по 1H, NH₂); 8.09 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.35 (с, 1H, N=CH).

3-Бензил-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-4-он (16). Выход 61.9%, т. пл. 215-216°C, R_f 0.63. Найдено, %: C 72.45; H 5.60; N 12.48. C₂₀H₁₇N₃O₂. Вычислено, %: C 72.49; H 5.17; N 12.68. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.99 и 3.04 (оба уш. т, по 2H, J=6.1, 10-CH₂ и 7-CH₂); 5.31 (с, 2H, NCH₂); 7.19-7.32 (м, 3H, H-3,4,5 C₆H₅); 7.43-7.47 (м, 2H, H-2,6 C₆H₅); 8.05 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.59 (с, 1H, N=CH).

3-Фенэтил-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-4-он (17). Выход 61.1%, т. пл. 248-249°C, R_f 0.62. Найдено, %: C 73.12; H 5.50; N 12.36. C₂₁H₁₉N₃O₂. Вычислено, %: C 73.03; H 5.54; N 12.17. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.84-2.00 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.98 и 3.04 (оба уш. т, по 2H, J=6.02, 10-CH₂ и 7-CH₂); 3.07 (м, 2H, CH₂Ph); 4.32 (м, 2H, NCH₂); 7.15-7.33 (м, 5H, C₆H₅); 8.05 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.11 (с, 1H, N=CH).

2-(4-Оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-3-ил)-1-тетрагидро-1H-1-пирролил-1-этанон (18). Выход 64.9%, т. пл. 230-231°C, R_f 0.62. Найдено, %: C 64.70; H 5.43; N 16.03. C₁₉H₂₀N₄O₃. Вычислено, %: C 64.76; H 5.72; N 15.89. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 1.88-2.00 и 2.03-2.12 (оба м, по 2H, CH₂CH₂ пирролид.); 2.99 и 3.03 (оба уш. т, по 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 3.44 и 3.65 (оба т, по 2H, J=6.8, N(CH₂)₂); 4.89 (с, 2H, NCH₂); 8.09 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.29 (с, 1H, N=CH).

N-1-Фенил-2-(4-Оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро[2,3-б]хинолин-3-ил)ацетамид (19). Выход 64.1%, т. пл. 281-282°C, R_f 0.61. Найдено, %: C 67.45; H 4.80; N 14.83. C₂₁H₁₈N₄O₃. Вычислено, %: C 67.37; H 4.85; N 14.96. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.03 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 3.00 (уш. т, 2H, J=6.1) и 3.06 (уш. т, 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.95 (с, 2H, NCH₂); 7.1 (тт, 1H, J₁=7.4, J₂=1.1, H-4 C₆H₅); 7.21-7.28 (м, 2H, H-3,5 C₆H₅); 7.59-7.63 (м, 2H, H-2,6 C₆H₅); 8.11 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.42 (с, 1H, N=CH); 10.28 (уш. с, 1H, NH).

N-1-(4-Метоксиметил)-2-(4-оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро-[2,3-б]хинолин-3-ил)ацетамид (20). Выход 64.2%, т. пл. 288-289°C, R_f 0.60. Найдено, %: C 65.30; H 4.95; N 13.86. C₂₂H₂₀N₄O₄. Вычислено, %: C 65.34; H 4.98; N 13.85. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.03 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.99 и 3.04 (оба уш. т, по 2H, J=6.1, 10-CH₂ и 7-CH₂); 3.76 (с, 3H, CH₃); 4.94 (с, 2H, NCH₂); 6.77-6.83 и 7.49-7.54 (оба м, по 2H, C₆H₄); 8.12 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.41 (с, 1H, N=CH); 10.15 (уш. с, 1H, NH).

N-1-(4-Хлорфенил)-2-(4-оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро-[2,3-б]хинолин-3-ил)ацетамид (21). Выход 66.1%, т. пл. >300°C (с разл.), R_f 0.52. Найдено, %: Cl 8.56; N 13.89. C₂₁H₁₇ClN₄O₃. Вычислено, %: Cl 8.67; N 13.70.

Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.02 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.99 и 3.04 (оба уш. т, по 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 4.95 (с, 2H, NCH₂); 7.22-7.27 и 7.60-7.66 (оба м, по 2H, C₆H₄); 8.12 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.42 (с, 1H, N=CH); 10.44 (уш. с, 1H, NH).

N-1-(4-Ацетилфенил)-2-(4-оксо-3,4,7,8,9,10-гексагидропиримидо[4',5':4,5]фуоро-[2,3-б]хинолин-3-ил)ацетамид (22). Выход 64.9%, т. пл. >300°C (с разл.), R_f 0.50. Найдено, %: С 66.65; Н 4.98; N 13.05. C₂₃H₂₀N₄O₄. Вычислено, %: С 66.34; Н 4.81; N 13.45. Спектр ЯМР¹H, δ, м. д., Гц: 1.86-2.03 (м, 4H, CH₂CH₂CH₂CH₂); 2.52 (с, 3H, CH₃); 3.00 и 3.04 (оба уш. т, по 2H, J=6.2, 10-CH₂ и 7-CH₂); 5.00 (с, 2H, NCH₂); 7.71-7.76 и 7.86-7.91 (оба м, по 2H, C₆H₄); 8.12 (уш. с, 1H, 11-CH); 8.43 (с, 1H, N=CH); 10.65 (уш. с, 1H, NH).

S- ԵՎ N-ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ՊԻՐԻՄԻԴՈՅՈՒՐՈՒ[2,3-Բ]ԽԻՆՈԼԻՆՆԵՐԻ ԱՕԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Վ. Վ. ԴԱԲԱԵՎԱ, Մ. Ռ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

Մշակվել է 7,8,9,10-տետրահիդրոպիրիմիդո[4',5':4,5]ֆուրո[2,3-բ]խինոլին-4-իլիդիդրոսուլֆիդի սինթեզի հարմար եղանակ 4-քլոր-7,8,9,10-տետրահիդրոպիրիմիդո[4',5':4,5]ֆուրո[2,3-բ]խինոլինից, որն իր հերթին ստացվել է 4-օքսո-3,4,7,8,9,10-հեքսահիդրոպիրիմիդո[4',5':4,5]ֆուրո[2,3-բ] խինոլինից: Իրականացվել են վերը նշված նյութերի ակտիվացման ռեակցիաները տարբեր հալոգենածանցյալներով պոտաշի ներկայությամբ:

SYNTHESIS OF S- AND N-SUBSTITUTED DERIVATIVES OF PYRIMIDOFURO[2,3-b]QUINOLINES

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

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
A. L. Mnjoyan Institute of Fine Organic Chemistry
26, Azatutyun Str., Yerevan, 0014, Armenia
Fax: (37410) 28 – 83 – 32 E – mail: noravyan@mail.ru

A convenient method for the synthesis of 7,8,9,10-tetrahydropyrimido[4',5':4,5]furo[2,3-b]quinolin-4-ylhydrosulfide from 4-chloro-7,8,9,10-tetrahydropyrimido[4',5':4,5]furo[2,3-b]quinoline, which in its turn was obtained from 4-oxo-3,4,7,8,9,10-hexahydropyrimido[4',5':4,5] furo[2,3-b]quinoline, has been developed. The reactions of hydrosulfide with oxoderivatives by various halogen derivatives in the presence of potassium carbonate were realized.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая волна, 2010, с. 838.
[2] *Ленинджер А.* Биохимия. М., Мир, 1976, с. 628.
[3] *Taltavull J., Serrat J., Gracia., Gawalda A., Andres M., Grdoba M., Miralpeix M., Villela D., Beleta J., Ryder H., Pages Z.* // J. Med. Chem., 2010, v. 53, p. 6912.
[4] *Taltavull-Moll J., Pages-Santacana L. M.* Eur. Appl. PCT/EP, 2006, 007218.
[5] *Դաբաևա В.В., Багдасарյан М.Р., Норавյан А.С.* // ХГС, 2007, №10, с. 1571.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 547.26+547.279.1+547.298.5

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ
ВИЦИНАЛЬНЫХ АМИНОСПИРТОВ НА БАЗЕ
N-(ОКСИРАН-2-ИЛМЕТИЛ)АМИНОВ

А. С. ГАЛСТЯН и Э. Г. МЕСРОПЯН

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

Поступило 28 XI 2012

Взаимодействием N-(оксиран-2-илметил)аминов с метиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты получены метиловые эфиры 2-(3-(N,N-дизамещенных)амино-2-гидроксипропилтио)уксусной кислоты. Последние обработкой аммиаком и пероксидом водорода переведены в новые производные сульфоксидов, содержащих аминоспиртовую и амидную группы.

Библ. ссылок 6.

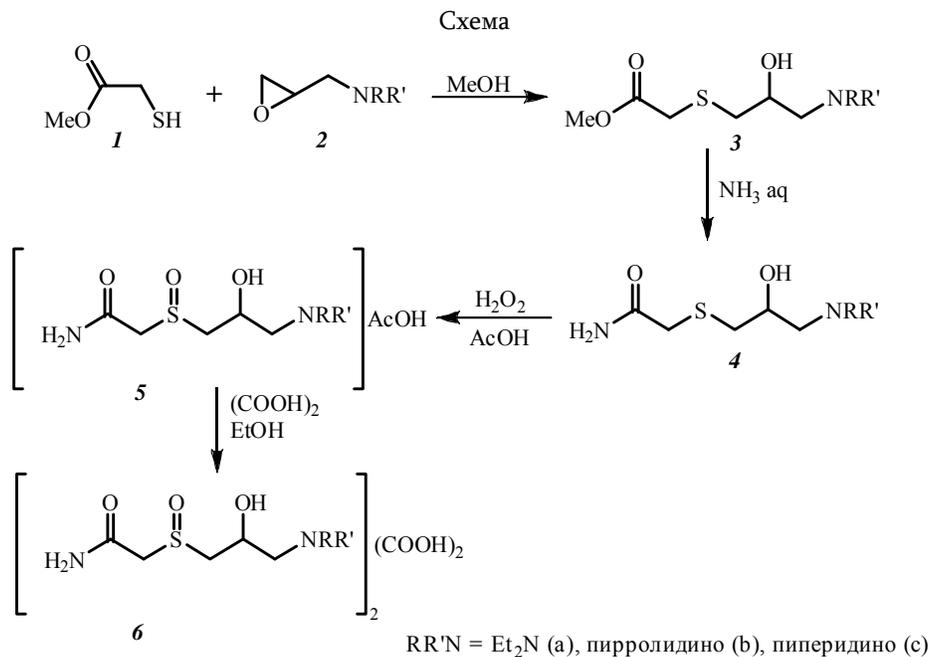
К числу перспективных классов органических соединений относятся функционально замещенные серосодержащие органические соединения, многие из которых обладают широким спектром физиологической активности – сосудорасширяющей, анальгетической, противоопухолевой, бактерицидной. Некоторые из них оказывают также успокаивающее действие [1-5].

Цель настоящей работы – построение новых молекул, содержащих амидную, сульфоксидную, аминоспиртовую группы, для создания новых препаратов.

В настоящей работе изучено взаимодействие N-(оксиран-2-илметил)аминов с метиловым эфиром меркаптоуксусной кислоты в соотношении 1:1 в среде метанола при комнатной температуре, приведшее к образованию метиловых эфиров 2-(3-(N,N-дизамещенных)амино-2-гидроксипропилтио)уксусной кислоты (**3**) с большими выходами.

Полученные соединения **3** обработкой концентрированным водным раствором аммиака переведены в соответствующие амиды **4**. Взаимодействием 2-(3-(N,N-дизамещенных)амино-2-гидроксипропилтио)ацетамидов (**4**) с пероксидом водорода в среде ледяной уксусной кислоты при охлаждении и последующей

обработкой щавелевой кислотой получены оксалаты соответствующих сульфоксидов **6** в виде кристаллов.



Эти соединения получают в виде смеси диастереомеров, поскольку исходные оксираны взяты в виде рацемической смеси. Вследствие окисления образуется новый хиральный центр, поэтому в спектрах ЯМР ¹H в основном наблюдаются сигналы более сложного мультиплетного строения, что свидетельствует об образовании сульфоксида, а не сульфона.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ¹H получены при 30°C на спектрометре “Varian Mercury-300” 300 МГц, внутренний стандарт – ГМДС. ИК-спектры сняты на спектрофотометре “Nicolet FTIR NEXUS” в тонком слое или в вазелиновом масле. N-(Оксирано-2-илметил)амины получены по методике [6].

Общая методика синтеза эфиров 3. Смесь 0.124 моля метилового эфира меркаптоуксусной кислоты, 0.142 моля соответствующего оксида **2** и 2 мл метанола перемешивали 18 ч при комнатной температуре. Затем из смеси растворитель отогнали в вакууме досуха.

Метил 2-(2-гидрокси-3-(N,N-диэтиламино)пропилтио)ацетат (3a). Выход 25.9 г (89%), n_D^{20} 1.5026. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3455 (OH); 1733 (C=O). Спектр ЯМР

^1H (DMSO- d_6 /CCl $_4$ \sim 1/3, δ , м.д., Гц): 1.00 (т, 6H, $J=6.7$, CH_3CH_2); 2.35 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, CH_2NEt_2); 2.45 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=6.3$, CH_2NEt_2); 2.53 (кв., 4H, $J=7.1$, CH_3CH_2); 2.58 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, CHCH_2S); 2.74 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=4.8$, CHCH_2S); 3.29 (д.т., 2H, $J_1=16.7$, $J_2=2.4$, CH_2CO); 3.68 (с 3H, OCH $_3$); 3.69 (д.д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, $J_3=4.8$, CH); 4.18 (уш.с., 1H, OH). Найдено, %: C 51.23; H 8.78; N 6.19. C $_{10}$ H $_{21}$ NO $_3$ S. Вычислено, %: C 51.03; H 8.99; N 5.95.

Метил 2-(2-гидрокси-3-пирролидинопропилтио)ацетат (3b). Выход 21.7 г (75%), n_D^{22} 1.5165. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3462 (OH); 1735 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 /CCl $_4$ \sim 1/3, δ , м.д., Гц): 1.73 (м, 4H, CH $_2$ в цикле); 2.37-2.62 (м., 6H, CH $_2$ N); 2.58 (д.д., 1H, $J_1=13.49$, $J_2=7.1$, CHCH_2S); 2.74 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=4.8$, CHCH_2S); 3.29 (д.т., 2H, $J_1=16.7$, $J_2=2.4$, CH_2CO); 3.69 (с 3H, OCH $_3$); 3.69 (д.д.д.д., 1H, $J_1=11.1$, $J_2=6.3$, $J_3=3.5$, $J_4=2.3$, CH); 4.19 (уш.с., 1H, OH). Найдено, %: C 51.22; H 8.49; N 6.25. C $_{10}$ H $_{19}$ NO $_3$ S. Вычислено, %: C 51.48; H 8.21; N 6.00.

Метил 2-(2-гидрокси-3-пиперидинопропилтио)ацетат (3c). Выход 28.2 г (92%), n_D^{20} 1.5172. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3438 (OH); 1730 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 /CCl $_4$ \sim 1/3, δ , м.д., Гц): 1.42 (м, 2H, CH $_2$ в цикле); 1.55 (м, 4H, CH $_2$ в цикле); 2.37-2.62 (м, 6H, CH $_2$ N); 2.58 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, CHCH_2S); 2.74 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=4.8$, CHCH_2S); 3.28 (д.т., 2H, $J_1=16.7$, $J_2=2.4$, CH_2CO); 3.68 (с 3H, OCH $_3$); 3.69 (д.д.д.д., 1H, $J_1=11.1$, $J_2=6.35$, $J_3=3.5$, $J_4=2.3$, CH); 4.25 (уш.с., 1H, OH). Найдено, %: C 53.66; H 8.22; N 5.38. C $_{11}$ H $_{21}$ NO $_3$ S. Вычислено, %: C 53.41; H 8.56; N 5.66.

Общая методика синтеза амидов 4. Смесь 30 мл 25% раствора аммиака, 0.05 моля соответствующего эфира **3** и 20 мл метанола перемешивали 18 ч при комнатной температуре. Затем из смеси растворитель отогнали в вакууме досуха.

2-(2-Гидрокси-3-(N,N-диэтиламино)пропилтио)ацетамид (4a). Выход 10 г (91 %), n_D^{20} 1.5008. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3500-3250 (OH, NH $_2$); 1689 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 /CCl $_4$ \sim 1/3, δ , м.д., Гц): 1.00 (т, 6H, $J=6.7$, CH_3CH_2); 2.35 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, CH_2NEt_2); 2.45 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=6.3$, CH_2NEt_2); 2.53 (кв., 4H, $J=7.1$, CH_3CH_2); 2.58 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, CHCH_2S); 2.74 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=4.8$, CHCH_2S); 3.09 (д.т., 2H, $J_1=16.7$, $J_2=2.4$, CH_2CO); 3.69 (д.д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, $J_3=4.8$, CH); 4.52 (уш.с., 1H, OH); 6.83 (уш.с., 1H, NH $_2$); 7.25 (уш.с., 1H, NH $_2$). Найдено, %: C 49.26; H 8.93; N 12.99. C $_9$ H $_{20}$ N $_2$ O $_2$ S. Вычислено, %: C 49.06; H 9.15; N 12.71.

2-(2-Гидрокси-3-пирролидинопропилтио)ацетамид (4b). Выход 10.1 г (93%), n_D^{20} 1.5458. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3520-3270 (OH, NH $_2$); 1680 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (DMSO- d_6 /CCl $_4$ \sim 1/3, δ , м.д., Гц): 1.73 (м, 4H, CH $_2$ в цикле); 2.37-2.62 (м, 6H, CH $_2$ N); 2.58 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, CHCH_2S); 2.74 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=4.8$, CHCH_2S); 3.09 (д.т., 2H, $J_1=14.3$, $J_2=3.2$, CH_2CO); 3.75 (д.д.д.д., 1H, $J_1=11.1$, $J_2=6.3$,

$J_3=3.5$, $J_4=2.3$, CH); 4.59 (уш.с., 1H, OH); 6.84 (уш.с., 1H, NH₂); 7.28 ($J_1=1H$, NH₂). Найдено, %: C 49.79; H 8.03; N 13.09. C₉H₁₈N₂O₂S. Вычислено, %: C 49.51; H 8.31; N 12.83.

2-(2-Гидрокси-3-пиперидинопропилтио)ацетамид (4с). Выход 11 г (95%), n_D^{20} 1.5477. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3515-3260 (OH, NH₂); 1685 (C=O). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆/CCl₄ ~ 1/3, δ , м.д., Гц): 1.42 (м, 2H, CH₂ в цикле); 1.55 (м, 4H, CH₂ в цикле); 2.37-2.62 (м, 6H, CH₂N); 2.58 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=7.1$, CHCH₂S); 2.74 (д.д., 1H, $J_1=13.5$, $J_2=4.8$, CHCH₂S); 3.29 (д.т., 2H, $J_1=14.3$, $J_2=3.2$, CH₂CO); 3.69 (д.д.д.д., 1H, $J_1=11.1$, $J_2=6.3$, $J_3=3.5$, $J_4=2.3$, CH); 4.42 (уш.с., 1H, OH); 6.84 (уш.с., 1H, NH₂); 7.25 (уш.с., 1H, NH₂). Найдено, %: C 51.95; H 8.39; N 12.29. C₁₀H₂₀N₂O₂S. Вычислено, %: C 51.69; H 8.68; N 12.06.

Общая методика синтеза сульфоксидов б. К охлажденному до 7-9°C раствору 0.02 моля соответствующего амида **4** в 20 мл уксусной кислоты добавляли 1.14 мл 50% раствора перекиси водорода, разбавленной 3 мл воды, оставляли при интенсивном перемешивании на 1 ч. Из смеси растворитель отогнали в вакууме досуха, остаток растворяли в 15 мл этанола. К полученному раствору добавляли раствор 0.9 г щавелевой кислоты в 15 мл этанола, нагревали до кипения. Затем горячий раствор отфильтровывали, при охлаждении которого выпадали кристаллы. Полученные кристаллы отфильтровывали, промыли этанолом и высушили.

Оксалат 2-(2-гидрокси-3-(N,N-диэтиламино)пропилсульфинил)ацетамида (ба). Выход 4.9 г (87%), т.пл. 136°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3550-3250 (OH, NH₂); 1684 (C=O); 1018 (S=O). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆/CF₃COOD, δ , м.д., Гц): 1.05 (т, 6H, $J=6.7$, CH₃CH₂); 2.80-2.36 (6H, м, CH₂N); 3.40-3.93 (4H, м, CH₂S); 4.25 (0.8 H, м, CH); 4.35 (д.д.д.д., 0.2H, $J_1=13.5$, $J_2=8.7$, $J_3=4.8$, $J_4=4.0$, CH); 7.15 (уш.с., 1H, NH₂); 7.59 (уш.с., 1H, NH₂); 9.87 (уш.с., 1H, OH). Найдено, %: C 42.98; H 7.81; N 9.68. C₂₀H₄₂N₄O₁₀S₂. Вычислено, %: C 42.69; H 7.52; N 9.96.

Оксалат 2-(2-гидрокси-3-пирролидинопропилсульфинил)ацетамида (бб). Выход 4.6 г (87%), т.пл. 144 °C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3560-3260 (OH, NH₂); 1683 (C=O); 1017 (S=O). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆/CF₃COOD, δ , м.д., Гц): 2.01 (м, 4H, CH₂ в цикле); 2.86-2.39 (м, 6H, CH₂N); 3.47-3.98 (м, 4H, CH₂S); 4.29 (д.д.д.д.д., 0.7H, $J_1=7.1$, $J_2=6.3$, $J_3=6.3$, $J_4=3.1$, $J_5=2.4$, CH); 4.41 (д.д.д.д., 0.3H, $J_1=13.5$, $J_2=8.7$, $J_3=4.8$, $J_4=4.0$, CH); 7.14 (уш.с., 1H, NH₂); 7.61 (уш.с., 1H, NH₂); 9.89 (уш.с., 1H, OH). Найдено, %: C 43.28; H 7.01; N 9.76. C₂₀H₃₈N₄O₁₀S₂. Вычислено, %: C 43.00; H 6.86; N 10.03.

Оксалат 2-(2-гидрокси-3-пиперидинопропилсульфинил)ацетамида (бс). Выход 5.0 г (87 %), т.пл. 153°C. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3540-3240 (OH, NH₂); 1686 (C=O); 1017 (S=O). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆/CF₃COOD, δ , м.д., Гц): 1.47 (м, 2H, CH₂ в цикле); 1.58 (м, 4H, CH₂ в цикле); 2.89-2.45 (м, 6H, CH₂N); 3.50-4.03 (м, 4H, CH₂S); 4.29 (м, 0.6H, CH); 4.47 (д.д.д.д., 0.4H, $J_1=13.5$, $J_2=8.7$, $J_3=4.8$, $J_4=4.0$, CH); 7.18

(уш.с., 1H, NH₂); 7.69 (уш.с., 1H, NH₂); 9.94 (уш.с., 1H, OH). Найдено, %: C 45.68; H 7.50; N 9.28. C₂₂H₄₂N₄O₁₀S₂. Вычислено, %: C 45.40; H 7.22; N 9.55.

**ԾՐՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՎԻՑԻՆԱԼ ԱՄԻՆԱՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՆՈՐ
ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ N-(ՕՔՍԻՐԱՆ-2-ԻԼՄԵԹԻԼ)ԱՄԻՆՆԵՐԻ
ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ**

Ա. Ս. ԳԱԼՍՏՅԱՆ և Է. Գ. ՄԵՍՐՈՊՅԱՆ

N-(Օքսիրան-2-իլմեթիլ)ամինների փոխազդեցությունից մերկապտոքացախաթթվի մեթիլէսթերի հետ սինթեզվել են մեթիլ 2-(3-(N,N-դիտեդակաված)ամինո-2-հիդրոքսիպրոպիլթիո)ացետատներ, որոնց հետագա մշակումը ամոնյակով և ջրածնի պերօքսիդով բերում է ամինասպիրտային և ամիդային խմբավորումներ պարունակող սուլֆօքսիդների նոր ածանցյալների ստացման:

**SYNTHESIS OF NEW DERIVATIVES OF SULFUR-CONTAINING VICINAL
AMINO ALCOHOLS ON THE BASIS OF N-(OXIRAN-2-YLMETHYL)AMINES**

A. S. GALSTYAN and E. G. MESROPYAN

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

The purpose of this paper is the design of new molecules containing amide, sulfoxide, amino alcohol groups to create new pharmaceuticals.

To achieve the goal the interaction of N-(oxirane-2-ylmethyl)amines with methyl 2-mercaptoacetate was carried out, which resulted in methyl 2-(3-(N,N-disubstituted) amino-2-hydroxypropylthio) acetates. The latter being processed with ammonia and hydrogen peroxide were transferred into new sulfoxides derivatives containing amino alcohol and amide groups. Based on the NMR spectra it can be stated that due to oxidation sulfoxides formed rather than sulfones because the sulfoxide group is a chiral center of the multiplet structure.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Сливка М.В., Хрипак С.М., Брицук В.Н., Станинец В.И.* // ЖОрХ, 2000, т. 36, с. 1033 [Russ. J. Org. Chem., 2000, v. 36, p. 1033 (Engl. Transl.)].
- [2] *Аллахвердиев М.А., Акперов Н.А., Мустафаев К.Н., Фарзалиев В.М.* // Нефтехимия, 2001, т. 41, с. 235.
- [3] *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М., Новая волна, 2002, т. 1,2.
- [4] *Bergmeier S.C.* // Tetrahedron, 2000, v. 56, p. 2561.
- [5] *Karpf M., Trussardi R.J.* // J. Org. Chem., 2001, v. 66, p. 2044.
- [6] *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.)].

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.138:512.952

АНОДНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА
С N-ВИНИЛЛАКТАМАМИ

К. С. МАРГАРЯН

Государственный инженерный университет Армении
0009, Ереван, ул. Теряна, 105
E-mail: artsar@web.am

Поступило 25 XII 2012

На чисто железном и стальном электродах исследована электрохимическая сополимеризация 5-винилтетразола, N-винилкапролактама и N-винилпиридона. Установлено, что выходы сополимеров зависят от плотности тока. Электрохимическая сополимеризация, кроме поверхности электрода, может происходить и в объеме раствора. Показано, что ионизация тетразольного цикла осуществляется не только реализацией N-H кислых групп, но и путем протонизации в сильноокислой среде. Исследованы структура и некоторые свойства синтезированных сополимеров.

Рис. 2, библиографических ссылок 11.

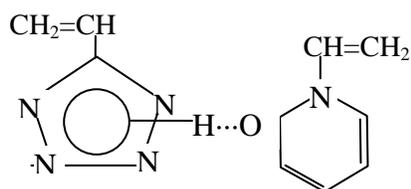
Гомо- и сополимеры на основе N-винилкапролактама (ВК), обладая такими свойствами, как биосовместимость, термочувствительность, комплексообразующая способность, постоянно привлекают внимание исследователей [1]. Среди сополимеров ВК существуют так называемые рН термочувствительные полимеры, у которых температура фазового разделения ($T_{ф.р.}$) их водного раствора зависит от рН среды. Термочувствительность указанных сополимеров определяется гидрофильно-гидрофобным балансом и степенью ионизации звеньев сомономеров в составе макромолекул. Термочувствительность проявляется также у сополимеров на основе 5-винилтетразола (ВТ) ($P^k=4.1$) [2]. Кроме того, тетразолсодержащие полимеры проявляют разнообразную физиологическую активность и комплексообразующую способность.

Поэтому нахождение в одной макромолекуле капролактаменных и тетразольных звеньев можно рассматривать как один из подходов создания дизайна биологически активных полимерных систем [3, 4].

Показано, что при электролизе в гальваностатическом и потенциостатическом режимах системы ВТ – ВК – (этанол – вода) – персульфат калия, а также ВТ – N-винилпиридон (ВП) на чисто железном и стальном электродах образуются равномерные полимерные покрытия, которые после термообработки становятся нерастворимыми. Следует отметить, что при больших плотностях тока (20-30 mA/cm^2) полимер, кроме как на поверхности электрода, образуется еще и в объеме раствора. Полимерные покрытия хорошего качества образуются при плотности тока 1-20 mA/cm^2 .

Полимерные покрытия, полученные на чисто железном электроде, имеют высокие физико-механические показатели. Так, адгезионная прочность составляет 1 балл, прочность на удар – 4,7-4,8 $H\cdot m$, пористость – 1 балл, водостойкость более – 25 сут.

В присутствии в полимерной цепи тетразольного кольца, содержащего N-H протонодонорную группу, и N-виниллактамов, имеющих в качестве протоноакцепторов карбонильные группы, происходит комплексообразование между сомономерами [5] посредством образования водородной связи.



В ИК-спектрах системы ВТ–ВП уменьшается интенсивность полосы поглощения при 1675 см^{-1} , относящейся к свободной карбонильной группе в молекуле ВП, и возрастает интенсивность полосы поглощения, участвующей в образовании водородных связей карбонильной группы при 1657 см^{-1} (рис. 1). Для второй системы ВТ – ВК аналогичные изменения проявляются для соответствующих полос поглощения карбонильной группы ВК 1162 и 1628 см^{-1} .

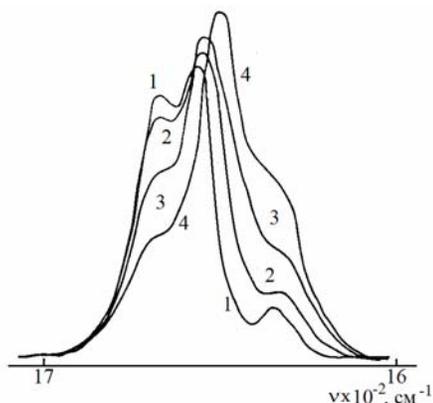


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров ВП – ВТ в дихлорэтано. Мольное соотношение [ВП]: [ВТ] равно: 1 – [1:0]; 2 – [1:0.5]; 3 – [1:1]; 4 – [1:2].

В ИК-спектрах сополимеров присутствуют характерные полосы поглощения звеньев обоих мономеров: в области $1600-1680\text{ см}^{-1}$ (полосы валентных колебаний карбонильных групп лактамных циклов), при $1570, 1250$ и 1220 см^{-1} (полосы деформационных колебаний тетразольных циклов), а также наблюдаются оба типа полос поглощения карбонильной группы – свободной и участвующей в образовании водородных связей. Комплексообразование между вышерассмотренными мономерными звеньями отмечают также в работе [6].

Существование в сополимерах как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей между тетразольными и лактамными циклами сказывается на растворимости полученных сополимеров – все они не растворимы в воде.

Присутствие гидрофобных капролактамных звеньев в сополимере, как и следовало ожидать, приводит к уменьшению эффекта полиэлектролитного набухания в водной среде по сравнению с поливинилтетразолом. Отличие проявляется и в характере температурной зависимости вязкости для водных растворов образцов сополимеров ВТ-ВК, гомополимеров ВТ и ВК. Если приведенная вязкость полностью ионизированного водного раствора с повышением температуры увеличивается (рис. 2, кр. 1), а для поли-N-винилкапролактама уменьшается [1], то для водных растворов сополимеров ВТ-ВК разного состава температурная зависимость вязкости носит экстремальный характер (рис. 2, кр. 2, 3). Максимум разворачивания макромолекул происходит при температуре $28-33\text{ }^{\circ}\text{C}$.

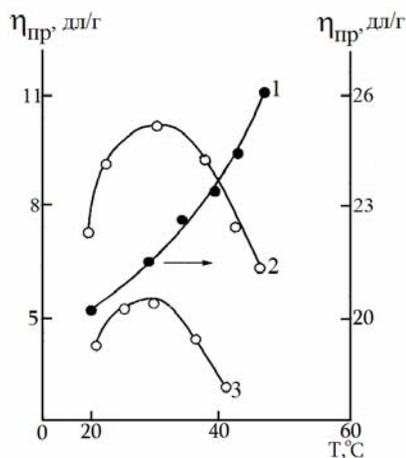
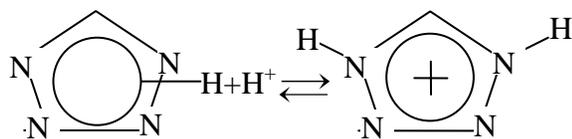


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости водных растворов полимеров от температуры для: 1 – поливинилтетразола, 2, 3 – сополимера ВТ-ВК с мольной долей ВТ 0.87 и 0.36.

Вследствие ухудшения качества растворителя при более высоких температурах, по-видимому, происходит компактизация макромолекулярных клубков сополимера.

Ионизация амфотерного тетразольного цикла осуществляется не только реализацией его N-H кислотных групп, но и путем протонирования цикла в сильноокислой среде:



Протонирование тетразольного гетероцикла приводит к растворению водонерастворимого поливинилтетразола. Минимальная концентрация водного раствора серной кислоты, при которой происходит растворение гомополимера поливинилтетразола, составляет $C=36\%$ [3] (концентрация H_2SO_4 , при полном протонировании тетразола составляет ≈ 37 масс.%). Полученные данные согласуются с данными, приведенными в работах [5, 11]. Растворимость в кислых средах обладают и сополимеры ВТ–ВК независимо от состава. Однако для этого требуется более высокая концентрация кислоты, возрастающая по мере обогащения сополимера звеньями ВТ.

Экспериментальная часть

Электрохимическое инициирование полимеризации (ЭХИП) проводили в стеклянном электролизере без диафрагмы. В качестве источника питания использовали гальваностат "ТЕС-23", для регистрации потенциалов – потенциостат марки "П-5827М". Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод "ЭВЛ-1М1". Толщину покрытий определяли микрометрическим (марки "ИЧ 10 МН") и магнитным ("ИТП-1") методами. ИК-спектры полимеров снимали на спектрометрах "Specord UV-VIS" и "Specord M-80", используя мелкодисперсные порошки, запрессованные в таблетки с КВг. Используемый в работе 5-винилтетразол (т. пл. $126^\circ C$) синтезировали по методикам, описанным в работах [7, 8]. Коммерческий ВК ($T_{пл}=34^\circ C$ и $T_{кип}=92-93^\circ C / 1 \text{ мм рт ст}$) перед использованием перегоняли в вакууме. ВП ($T_{кип}=91-92^\circ C / 1 \text{ мм рт ст}$) был получен реакцией винильного обмена в системе пиридон – 2-винилацетат согласно методике [9].

Адгезию определяли методом решетчатого надреза, прочность на удар – на приборе "У-1А" [10]. Измерение вязкостей растворов сополимеров проводили в вискозиметре Убеллоде в водных средах при различных температурах. Потенциометрические измерения проводили на ионометре "ЭВ-74" в водных средах при различных температурах.

Общая методика получения полимерного покрытия. Электролиз водно-этанольного раствора ВТ, ВК и ВП проводили в стеклянной электролитической ячейке емкостью 50 мл при $20-23^\circ C$. В качестве анода использовали пластину из

чистого железа или из стали площадью 0,2-1 см², а в качестве катода – стеклоуглеродные или платиновые пластины. Чисто железные и стальные пластинки перед употреблением зашкуривали, обезжиривали ацетоном или эфиром и тщательно промывали дистиллированной водой. После окончания электролиза снимали электрод с образовавшимся покрытием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы.

Таким образом, показана принципиальная возможность электрохимического синтеза сополимеров и сополимерных покрытий на основе 5-винилтетразола с N-виниллактонами на чисто железном и стальном электродах, которые могут найти применение в медицине и в различных областях техники.

5-ՎԻՆԻԼՏԵՏՐԱԶՈՒԻ ԵՎ N-ՎԻՆԻԼԼԱԿՏԱՄՆԵՐԻ ԱՆՈԴԱՅԻՆ ՀԱՄԱՊՈՒԽՄԵՐՈՒՄԸ

Կ. Ս. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Մաքուր երկաթի և պողպատի էլեկտրոդների վրա ուսումնասիրվել են 5-վինիլտետրազոլի, N-վինիլկապրոլակտամի և N-վինիլպիրիդոնի էլեկտրաքիմիական համապոլիմերման օրինաչափությունները: Նկատվել է, որ, կախված հոսանքի խտությունից, համապոլիմերումը, բացի մակերևույթից, կարող է ընթանալ նաև լուծույթի ծավալում: Ցույց է տրվել, որ տետրազոլի իոնացումը տեղի է ունենում ոչ միայն N-H թթվային խմբի հաշվին, այլ նաև հետերոցիկլի պրոտոնացման հաշվին ուժեղ թթվային միջավայրում: Ուսումնասիրվել են սինթեզված համապոլիմերների կառուցվածքը և որոշ հատկությունները:

ANODIC COPOLYMERIZATION OF 5-VINYLTETRAZOLE WITH N-VINYLLACTAMS

K. S. MARGARYAN

State Engineering University of Armenia
105, Teryan Str., Yerevan, 0009, Armenia
E-mail: artsar@web.am

On pure iron and steel electrodes main mechanisms of the electrochemical copolymerization of 5-vinyltetrazole, N-vinylcaprolactam and N-vinylpyridone was investigated. It was found that the electrochemical copolymerization may occur in the volume of the solution, besides electrode surface. It was shown that the ionization of the tetrazole cycle is realized not only by N-H acidic groups, but also with protonization of the cycle in a strong acidic medium. The structure and some properties of the synthesized copolymers were investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Кириш Ю.Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М., Наука, 1998, 252 с.
- [2] *Кижняев В.Н., Верещагин Л.И.* Винилтетразолы. Монография. Иркутск, ИГУ, 2003, 104 с.
- [3] *Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Верещагин Л.И.* // ВМС, 2008, т. 50, №7, с. 1296.
- [4] *Кижняев В.Н., Верещагин Л.И.* // Успехи химии, 2003, т. 72, 12, с. 159.
- [5] *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М., Химия, 1987, 256 с.
- [6] *Okharkin I.M., Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R.* // Macromolecules, 2003, v. 36, №21, p. 8130.
- [7] *Arnold C., Thatcher D.N.* // J. Org. Chem., 1969, v. 34, №4, p. 1141.
- [8] *Бузилова С.Р.* // ХГС, 1981, №9, с. 1279.
- [9] *Кижняев В.Н., Покатилов Ф.А., Цыпина Н.А., Ратовский Г.В., Верещагин Л.И., Смирнов А.И.* // ЖОХ, 2002, т. 38, №7, с. 1099.
- [10] *Карякина М.И.* Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. М., Химия, 1977, 239 с.
- [11] *Кижняев В.Н., Крахоткина Э.А., Петров Т.А., Ратовский Т.В., Тюкалова О.В., Покатилов Ф.А., Смирнов А.И.* // ВМС, 2010, т. 52, №8, с. 1523.

Вниманию авторов!

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

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Общие положения

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

Журнал публикует работы по всем направлениям химической науки, в том числе по общей и неорганической химии, физической химии и химической физике, органической химии, металлоорганической и координационной химии, химии полимеров, химии природных соединений, биоорганической химии и химии материалов.

Статьи, предлагаемые к публикации в разделе биоорганической химии, должны быть посвящены получению новых потенциально биологически активных соединений, в том числе и выделенных из природных объектов. **При описании новых веществ, обладающих значительной (в сравнении с применяемыми в медицине лекарствами) биологической активностью,** статья может содержать результаты биологических исследований, включающие ссылки на использованные методы изучения биологической активности, информацию о типе использованных биообъектов, активности и токсичности синтезированных препаратов в сопоставлении с соответствующими показателями применяемых в медицине лекарств.

В заключении следует привести краткий аргументированный вывод о связи между структурой и биологической активностью исследованных соединений. Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются.

Авторские обзоры должны представлять собой обобщение и анализ результатов цикла работ одного или нескольких авторов по единой тематике.

Полные статьи принимаются объемом до 12 страниц, объем **краткого сообщения** — не более 5 страниц машинописного текста. **Письма в редакцию** должны содержать изложенные в краткой форме научные результаты принципиально важного характера, требующие срочной публикации; объем письма в редакцию — не более 3 страниц машинописного текста. Редакция оставляет за собой право сокращать статьи независимо от их объема.

Для публикации статьи авторам необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

- 1) направление от организации (в 1 экз.);
- 2) экспертное заключение (для граждан РА) (в 1 экз.);
- 3) подписанный всеми авторами текст статьи, включая аннотацию, таблицы, рисунки и подписи к ним (все в 2-х экз.);
- 4) графический реферат (в 2-х экз.);
- 5) файлы всех материалов (предоставляются на диске или магнитном носителе или направляются по электронной почте по адресу: chemjournal@sci.am).

Статья должна быть написана сжато, аккуратно оформлена и тщательно отредактирована. Не допускается дублирование одних и тех же данных в таблицах, на схемах и рисунках.

Автор несет полную ответственность за достоверность экспериментальных данных, приводимых в статье.

Все статьи, направляемые в редакцию, подвергаются рецензированию и научному редактированию.

Статья, направленная авторам на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде **вместе с ее первоначальным вариантом** в максимально короткие сроки. К переработанной рукописи необходимо приложить **письмо от авторов**, содержащее ответы на все замечания и комментарии и поясняющее все внесенные изменения. **Статья, задержанная на**

исправлении более двух месяцев или требующая повторной переработки, рассматривается как вновь поступившая.

Редакция посылает автору перед набором для проверки отредактированный экземпляр статьи, корректуру, а также верстку.

Структура публикаций

Публикация **обзоров, полных статей и кратких сообщений** начинается с индекса УДК, затем следуют заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, развернутые названия научных учреждений, полные почтовые адреса с индексами почтовых отделений, номера факсов и адреса электронной почты. Далее приводится краткая аннотация (не более 20 строк) с указанием конкретных результатов работы и вытекающих из них выводов. За ней следуют ключевые слова (не более 8 слов).

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

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

При несоблюдении указанных выше правил статья не принимается к публикации.

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

УДК.....

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β -ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫХ L- α -АМИНОКИСЛОТ

А. С. Сагиян,^a Ю. Н. Белоконов^b и К. Фишер^b

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

^b Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28
Факс: (495) 135 6549. E-mail: yubel@ineos.ac.ru

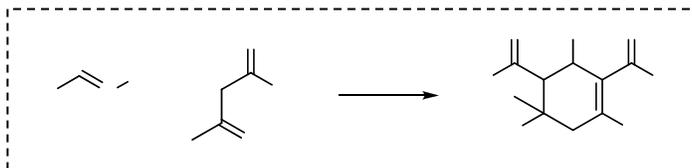
^b Институт органического катализа ИФОК Университета г. Росток
Германия, Росток, Д-180055, Бухбиндер штрассе, 5-6
Факс: E-mail:

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

Примеры оформления графических рефератов

О взаимодействии N-алкилиминов с ацетоуксусным эфиром

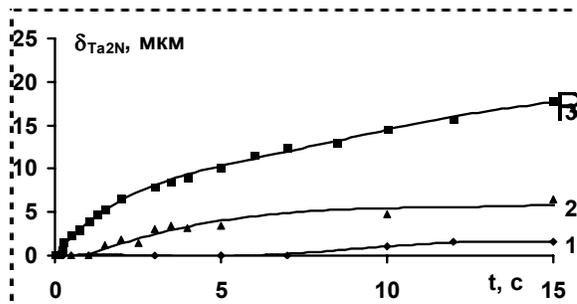
М. С. Саргсян
С. С. Айоцян
А. Х. Хачатрян
А. Э. Бадасян
С. Г. Конькова



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

Кинетика высокотемпературного азотирования тантала в изотермических условиях

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



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

N R' +

Оформление статей в «Химическом журнале Армении»

Текст статьи печатается **через 1,5 интервала** (без помарок и вставок) на белой бумаге стандартного размера (формат А4) с полями 3 см с левой стороны, 1,5 см с правой стороны, 2,5 см сверху, 2,5 см снизу, **размер шрифта — 12**.

Все страницы рукописи, включая список литературы и графический реферат, нумеруются.

Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются **в порядке их упоминания в тексте**.

Список цитируемой литературы должен включать ссылки на наиболее существенные работы по теме статьи. В тексте статьи должны быть упомянуты **все ссылки**, приведенные в списке литературы. В тексте **ссылки** на литературу даются в квадратных скобках и нумеруются **строго в порядке их упоминания**. Список литературы печатается на отдельной странице с указанием инициалов и фамилий **всех авторов** (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. К.М.Хилла. М., Наука, 1992, с. 39.

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

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

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

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

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

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

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

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

Памятка для авторов

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

Общие положения

Материалы, представляемые в редакцию:

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

направление от организации

экспертное заключение (для граждан РА)

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

графический реферат

файлы всех представляемых материалов на диске или магнитном носителе (или направляются по электронной почте по адресу: chemjournal@sci.am).

только для кратких сообщений и писем в редакцию: объем рукописи не должен превышать 5 и 3 страниц машинописного текста, соответственно

последовательность расположения частей статьи (кроме писем в редакцию):

индекс УДК

название статьи

автор(ы)

развернутое название научной организации

почтовый адрес с индексом

факс

адрес электронной почты

аннотация

собственно текст статьи

введение

постановка задачи

для статей физико-химической тематики:

экспериментальная часть

обсуждение полученных результатов с заключением

для статей, посвященных синтезу:

обсуждение полученных результатов с заключением

экспериментальная часть

благодарности

список литературы

Требования к оформлению и подготовке рукописи

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

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

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

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

□ Рисунки спектров не должны быть выполнены от руки.

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

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

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

□ Текст статьи печатается через 1,5 интервала (без помарок и вставок) на белой бумаге стандартного размера (формат А4) с полями 3 см с левой стороны, 1,5 см с правой стороны, 2,5 см сверху, 2,5 см снизу, размер шрифта — 12.

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

□ В тексте статьи должны быть упомянуты все ссылки, приведенные в списке литературы. Ссылки в тексте даются в квадратных скобках строго в порядке их упоминания.

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

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Էքսուզյան Շ.Ռ. Տրանս-պիրիդինային լիզանոլ պարունակող կոբալտ պորֆիրինների օքսի-կոմպլեքսների ԻԿ-սպեկտրների առանձնահատկությունները թթվածնի վալենտական տատանման մարզում..... 182

Համբարձումյան Ա.Ա. Միլիցիումի կարբիդի սինթեզն այրման ռեժիմում: Ջերմային և կինետիկական ակտիվացման ազդեցությունը 193

Ղուկասյան Պ.Ս. Աղային ծածկույթով ռեակտորներում ածխաջրածինների գազաֆազ օքսիդացման ռեակցիաների նախնական փորձերի ոչ վերարտադրելիության պատճառը..... 201

Գրիգորյան Ս.Կ., Հարությունյան Մ.Գ., Գրիգորյան Գ.Ս. Լեյցինի հետ կոբալտի (II) իոնի առաջացրած կոմպլեքսի կատալիտիկ ակտիվության ուսումնասիրությունը կոմուլի հիդրոպերօքսիդի քայքայման հանդեպ ջրային լուծույթում..... 208

Աղամյան Ծ.Ա., Չատիլյան Հ.Ա., Խառատյան Ս.Լ. Տանտալի բարձրջերմաստիճանային ազոտացման կինետիկական օրինաչափությունները ոչ իզոթերմ պայմաններում 215

Ղազարյան Ա.Հ. Մո(II)-իոնի հետ պիրիդօքսինի կոմպլեքսազոյացման ուսումնասիրությունը ջրային միջավայրում..... 224

Անօրգանական քիմիա

Խաչատրյան Լ.Ա., Երիցյան Ն.Բ. Լեռնային ապարներներից ոչ ստեխիոմետրիկ անօրգանական միացությունների թելքավոր ֆտորսիլիկատների, սինթեզի պինդֆազային պրոցեսների մեխանիզմները 231

Բաղդամյան Վ.Վ., Սարգսյան Ա.Ա., Ղազարյան Ա.Ա., Հարությունյան Ռ.Վ., Պետրոսյան Գ.Խ., Մելիքսեթյան Ա.Ս. Ցիրկոնային պիզմենտների բովախառնուրդի միկրոալիքային ստացումը և չորացումը 244

Փափախյան Լ.Ռ., Իսահակյան Ա.Ռ., Բեզլարյան Հ.Ա., Զուլումյան Ն.Հ. Մեխանիկական ակտիվացման ազդեցությունը կառլինիտի բյուրեղացանցի վրա..... 252

Օրգանական և կենսաօրգանական քիմիա

Միրականյան Ս.Ն. Նոր վերախմբավորում ֆուրո[2,3-b]պիրան[4,3-d]պիրիդինների սինթեզի ընթացքում 262

Սառյան Ա.Ս., Մկրտչյան Գ.Մ., Պետրոսյան Ս.Գ., Միմոնյան Հ.Մ., Գեոլչանյան Ա.Վ., Լանգեր Պ. Էնանթիոմերապես հարստացված 2-մերկապտոբենզոթիազոլ և 2-մերկապտոբենզոքսազոլ պարունակող (S)-(-ալանինների ասիմետրիկ սինթեզը 275

Դադայան Ս.Ա. (S)-2-Ամինո-3-բենզոիլֆենիլպրոպիոնաթթվի ստերեոսելեկտիվ սինթեզ 282

Դանագուլյան Գ.Հ., Թումանյան Ա.Կ. Հիդրազինի ածանցյալների ազդեցությամբ պիրիմիդինիումային աղի ենամինային վերախմբավորման նոր օրինակներ 287

Իրադյան Մ.Ա., Իրադյան Ն.Ս., Բունիաթյան Ժ.Մ., Թամազյան Ռ.Ա., Այվազյան Ա.Գ., Գրիգորյան Ռ.Թ. 5-Ալկիլ-, 5-[2(4)-ալկօքսիֆենիլ]-3-[4-հիդրօքսի(4-մեթօքսի)-3-նիտրոբենզիլ]թիո-1H-[1,2,4] սրիազոլների սինթեզը, ռենտգենկառուցվածքային և մասս-սպեկտրոմետրիկ հետազոտությունները	293
Մարկոսյան Ա.Ի., Թորշիրզադ Ն.Մ., Գաբրիելյան Ս.Հ., Ավակիմյան Ջ.Ա. 5,5-Դիմեթիլ-2-թիօքսո-2,3,5,6-տետրահիդրոբենզո[հ]խինազոլին-4(1H)-ոնի սինթեզը և փոխարկումները	303
Մանվելյան Ա.Ռ. Կոբալտի ադերով կատալիզվող 2-արիլ-4-արիլիդեն-5(4H)օքսազոլոնների սինթեզ	310
Թոսունյան Ս.Ռ. 4-Արիլիդեն-2-արիլ-1-(թիազոլ-2-իլ)-1H-իմիդազոլ-5(4H)-ոնների սինթեզը.....	316
Դաբանա Վ.Վ., Բաղդասարյան Ս.Ռ., Նորայան Ա.Ս. S- և N-տեղակալված պիրիմիդոֆուրո[2,3-b]խինոլինների ածանցյալների սինթեզը	321
Գալստյան Ա.Ս., Մեսրոպյան Է.Գ. Ծծումբ պարունակող վիցինալ ամինասպիրտների նոր ածանցյալների սինթեզը N-(օքսիրան-2-իլ-մեթիլ)ամինների հիման վրա	328
Պոլիմերների քիմիա	
Մարգարյան Կ.Ս. 5-Վինիլտետրազոլի և N-վինիլլակտամների անողային համապոլիմերումը	333
Կանոններ հեղինակների համար	339

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Эксузян Ш.Р.</i> Особенности ИК-спектров б-координированных оксикомплексов Со-порфиринов с <i>транс</i> -пиридиновым лигандом в области полосы валентного колебания кислорода.....	182
<i>Амбарцумян А.А.</i> Синтез карбида кремния в режиме горения. Влияние кинетической и термической активации.....	193
<i>Гукасян П.С.</i> Причина невоспроизводимости первичных экспериментальных результатов окисления углеводов в реакторах с солевыми покрытиями	201
<i>Григорян С.К., Арутюнян М.Г., Григорян Г.С.</i> Изучение каталитической активности комплекса иона кобальта (II) с лейцином на распад гидропероксида кумола в водном растворе.....	208
<i>Адамян Ц.А., Чатилян А.А., Харатян С.Л.</i> Кинетические закономерности высокотемпературного азотирования тантала в неизотермических условиях.....	215
<i>Казарян А.Г.</i> Исследование комплексообразования ионов Mn(II) с пиридоксином в водной среде	224

Неорганическая химия

<i>Хачатрян Л.А., Ерицян Н.Б.</i> Механизмы твердофазовых процессов при синтезе нестехиометрических неорганических соединений – волокнистых фторсиликатов, из горных пород	231
<i>Баграмян В.В., Саркисян А.А., Казарян А.А., Арутюнян Р.В., Петросян Г.Х., Меликсетян А.М.</i> Микроволновый синтез и сушка шихты цирконовых пигментов.....	244
<i>Папахчян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Зулумян Н.О.</i> Влияние механоактивации на кристаллическую решетку каолинита	252

Органическая и биорганическая химия

<i>Сиракянян С.Н.</i> Новая перегруппировка в ходе синтеза фууро[2,3- <i>b</i>]пирано[4,3- <i>d</i>]пиридинов.....	262
<i>Сагиян А.С., Мкртчян Г.М., Петросян С.Г., Симонян А.М., Геолчянян А.В., Лангер П.</i> Асимметрический синтез энантиомерно обогащенных 2-меркаптобензотиазол- и 2-меркаптобензоксазолсодержащих (<i>S</i>)- α -аланинов	275
<i>Дадаян С.А.</i> Стереоселективный синтез (<i>S</i>)-2-амино-3-бензоилфенилпропионовой кислоты	282
<i>Данагулян Г.Г., Туманян А.К.</i> Новые примеры енаминовой перегруппировки солей пиримидиния под действием производных гидразина ...	287
<i>Ирадян М.А., Ирадян Н.С., Буниатян Ж.М., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г., Григорян Р.Т.</i> Синтез, рентгеноструктурное и масс-спектрометрическое исследования 5-алкил-, 5-[2(4)-алкоксифенил]-3-[4-гидрокси(4-метокси)-3-нитробензил]тио-1Н-[1,2,4]триазолов.....	293
<i>Маркосян А.И., Торширзад Н.М., Габриелян С.А., Авакимян Дж.А.</i> Синтез и превращения 5,5-диметил-2-тиоксо-2,3,5,6-тетрагидробензо[<i>h</i>]хиназолин-4(1Н)-она.....	303

<i>Манвелян А.Р.</i> Синтез 2-арил-4-арилиден-5(4Н)-оксазолонов, катализируемый солями кобальта	310
<i>Тосунян С.Р.</i> Синтез 4-арилиден-2-арил-1-(тиазол-2-ил)-1Н-имидазол-5(4Н)-онов	316
<i>Дабаяева В.В., Багдасарян М.Р., Норавян А.С.</i> Синтез S- и N-замещенных производных пиримидофуоро[2,3-b]хинолинов	321
<i>Галстян А.С., Месропян Э.Г.</i> Синтез новых производных серосодержащих вицинальных аминоспиртов на базе N-(оксиран-2-илметил)аминов	328
Химия полимеров	
<i>Маргарян К.С.</i> Анодная сополимеризация 5-винилтетразола с N-винил-лактами	333
Правила для авторов	339

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Eksuzyan Sh.R.</i> Peculiarities of ftr spectra of Co-porphyrins' oxy-coplexes with <i>trans</i> -pyridine ligand in the range of the oxygen stretching vibration	182
<i>Hambartsumyan A.A.</i> Combustion synthesis of silicon carbide. role of thermal and kinetic activation	193
<i>Gukasyan P.S.</i> Cause of irreproducibility of primary experimental results of hydrocarbons oxidation in the reactor with salt covering.....	201
<i>Grigoryan S.K., Harutyunyan M.G., Grigoryan G.S.</i> Study of catalytic activity of the complex formed between Co(II) and leucine on the decay of cumene hydroperoxide in aqueous solution	208
<i>Adamyany Ts.A., Chatilyan H.A., Kharatyan S.L.</i> Kinetic laws of high-temperature nitridation of tantalum under non-isothermal conditions	215
<i>Ghazaryan A.H.</i> Investigation of pyridoxine with Mn(II) ion complex formation in water environment.....	224

Inorganic Chemistry

<i>Khachatryan L.A., Yeritsyan N.B.</i> Mechanisms of solid-phase processes in synthesis of non-stoichiometric inorganic compounds-fibrous fluorosilicates from mining rocks.....	231
<i>Baghranyan V.V., Sargsyan A.A., Ghazaryan A.A., Harutyunyan R.V., Petrosyan G.X., Meliksetyan A.M.</i> Microwave synthesis and drying of zircon pigments' charges.....	244
<i>Papakhchyan L.R., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A., Zulumyan N.H.</i> The influence of mechanical activation on the crystal lattice of kaolinite	252

Organic and Bioorganic Chemistry

<i>Sirakanyan S.N.</i> A new rearrangement during the preparation of furo[2,3- <i>b</i>]pyrano[4,3- <i>d</i>]pyridines.....	262
<i>Saghyan A.S., Mkrtchyan G.M., Petrosyan S.G., Simonyan H.M., Geolchanyan A.V., Langer P.</i> Asymmetric synthesis of enantiomerically enriched 2-mercaptobenzothiazole and 2-mercaptobenzoxazole containing (<i>S</i>)- α -alanines.....	275
<i>Dadayan S.A.</i> The stereoselective synthesis of (<i>S</i>)-2- amino-3-benzoylphenyl propionic acid.....	282
<i>Danagulyan G.G., Tumanyan A.K.</i> New examples of enamine rearrangement of pyrimidinium salts under the action of hydrazine derivatives	287
<i>Iradyan M.A., Iradyan N.S., Buniatyan J.M., Tamazyan R.A., Ayvazyan A.G., Grigoryan R.T.</i> Synthesis, X-ray structural and mass-spectral investigations of 5-alkyl-, 5-[2(4)-alkoxyphenyl]-3-[4-hydroxy(4-methoxy)-3-nitrobenzyl]thio-1H-[1,2,4]triazoles.....	293
<i>Markosyan A.I., Torshirzad N.M., Gabrielyan S.H., Avakimyan J.A.</i> Synthesis and conversions of 5,5-dimethyl-2-thioxo-2,3,5,6-tetrahydrobenzo[h]quinazolin-4(1H)-one.....	303
<i>Manvelyan A.R.</i> Cobalt salt catalyzed synthesis of 2-aryl-4-arylidene-5(4H)-oxazolones.....	310

<i>Tosunyan S.R.</i> Synthesis of 4-arylidene-2-aryl-1-(thiazol-2-yl)-1H-imidazol-5(4H)-ones.....	316
<i>Dabaeva V.V., Bagdasaryan M.R., Noravyan A.S.</i> Synthesis of S- and N-substituted derivatives of pyrimidofuro[2,3-b]quinolines.....	321
<i>Galstyan A.S., Mesropyan E.G.</i> Synthesis of new derivatives of sulfur-containing vicinal amino alcohols on the basis of N-(oxiran-2-ylmethyl)amines.....	328

Polymeric Chemistry

<i>Margaryan K.S.</i> Anodic copolymerization of 5-vinyltetrazole with N-vinyl lactams	333
--	-----

Rules for Authors	339
--------------------------------	-----