



ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆԴԵՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Գլխավոր խմբագիր՝
Գլխավոր խմբագրի խորհրդատու՝
Գլխավոր խմբագրի տեղակալներ՝

Պատասխանատու քարտուղար՝
Գործավար՝

Սաղյան Ա.Ս.
Մանթաշյան Ա.Տ.
Խառապրյան Ս.Լ.
Նովակիմյան Մ.Ժ.
Սահակյան Ս.Ս.
Գեոլչանյան Ա.Վ.

ԽՍԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔԻԱ

Արսենտև Ս.Դ. (պատասխանատու խմբագիր), Բաբայան Ս.Գ. (պատասխանատու խմբագիր), Դանագուլյան Գ.Տ. (պատասխանատու խմբագիր), Խաչատրյան Ն.Գ., Հայրապետյան Ս.Ս., Ղոչիկյան Տ.Վ., Մատնիշյան Վ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), Տոնոյան Ա.Տ., Փանոսյան Վ.Ա., Բելով Գ.Պ. (ՌԴ), Գևորգյան Վ.Ն. (ԱՄՆ), Դուրով Վ.Ա. (ՌԴ), Խոլկին Ա.Ի. (ՌԴ), Հարությունով Վ.Ս. (ՌԴ), Մալին Վ.Ի. (ՌԴ), Քեհեյան Ե. (Իտալիա):

Главный редактор	Сагьян А.С.
Консультант главного редактора	Манташян А.А.
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), Բաբայան Ս.Գ. (ответственный редактор), Դանագուլյան Գ.Տ. (ответственный редактор), Կոչիկյան Տ.Վ., Մատնիշյան Ա.Ա. (ответственный редактор), Փանոսյան Գ.Ա., Տոնոյան Ա.Օ., Խաչատրյան Ա.Գ., Արությունյան Վ.Տ. (Россия), Բելով Գ.Պ. (Россия), Գևորգյան Վ.Ն. (США), Դуров Վ.Ա. (Россия), Կեհեյան Ե. (Италия), Լевеев Վ.Ի. (Россия), Խолькин А.И. (Россия):

Editor-in-chief	Saghyan A.S.
Editor-in-chief Consultant	Mantashyan A.A.
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), Panosyan H.A., Tonoyan A.H., Belov G.P. (Russia), Gevorgyan V.N. (USA), Durov V.A. (Russia), Harutyunov V.S. (Russia), Keheyan Ye. (Italy), Khol'kin A.I. (Russia), Maleev V.I. (Russia):

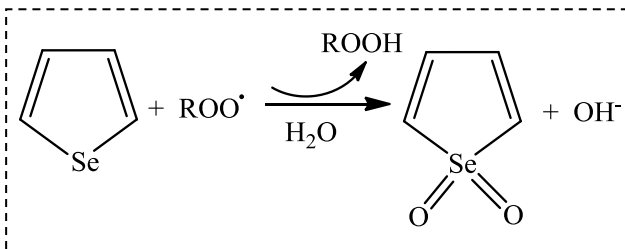
*“Химический журнал Армении” реферируется
в “Chemical Abstracts” (США) и РЖХим (Россия).*

www.flib.sci.am

ГРАФИЧЕСКИЕ РЕФЕРАТЫ

Антирадикальная активность селенофена, тиофена и их производных

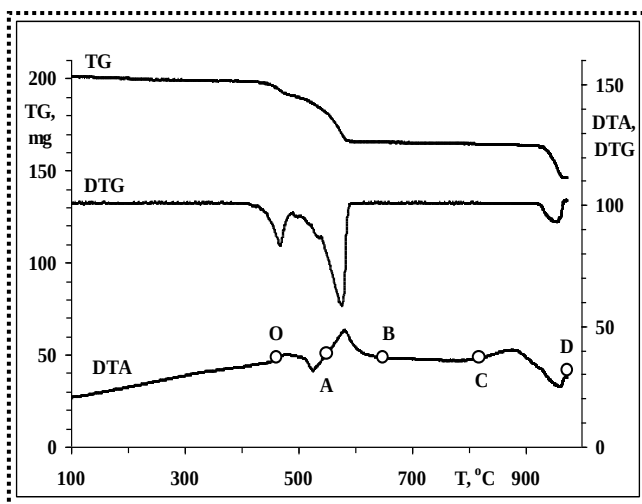
З. О. Манукян
Л. А. Арутюнян
М. В. Мусаелян
Г. Г. Мкрян
Л. А. Тавадян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 183

DTA/TGA study of copper molybdate carbothermal reduction

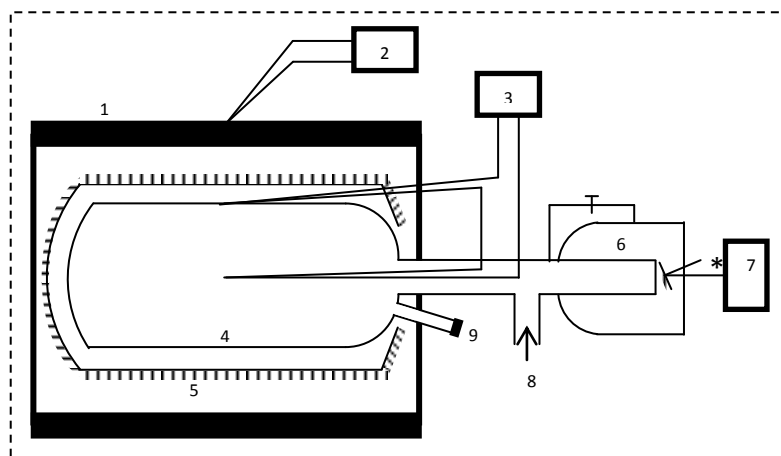
S. V. Aydinyan
H. V. Kirakosyan
O. M. Niazyan
S. L. Kharatyan



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 196

**Влияние светового излучения холоднопламенных вспышек
на реакцию холоднопламенного окисления циклогексана**

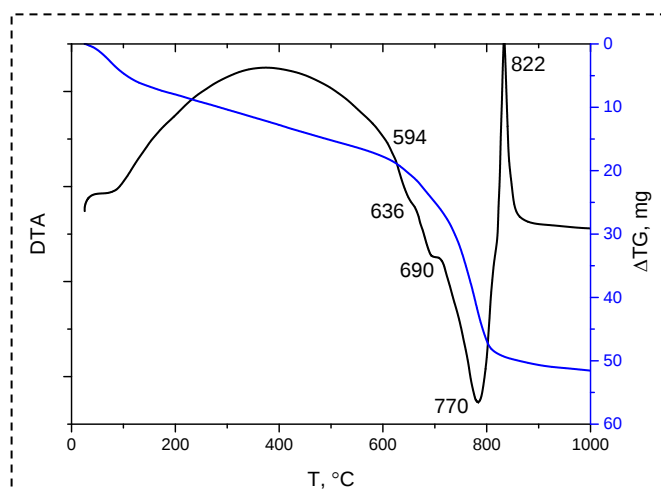
П. С. Гукасян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 207

Исследование поведения дунитового серпентина при термоллизе

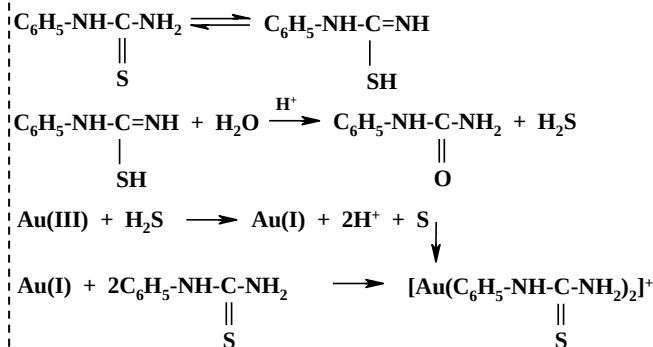
А. А. Бегларян
Н. О. Зулумян
А. Р. Исаакян
А. А. Габриелян
А. М. Терзян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 214

Потенциометрическое и амперометрическое определение золота(III) и платины(IV) аллил- и фенилтиомочевинами

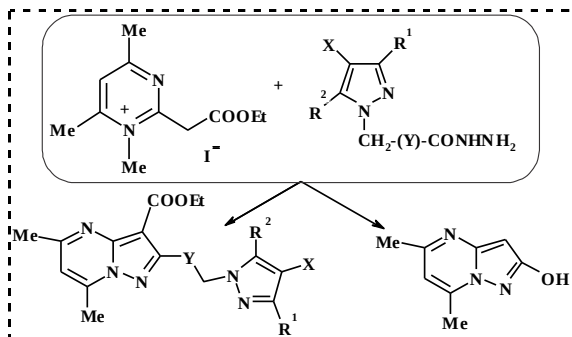
Г. Г. Дарбинян
М. С. Алексанян
А. Г. Хачатрян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 226

Рециклизации солей пиримидиния в реакциях с гидразидом N-замещенных пиразолилкарбоновых кислот

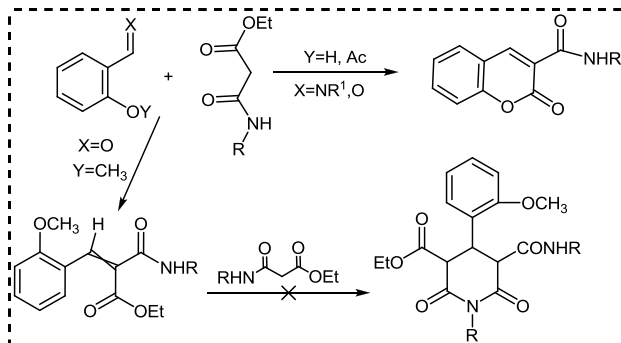
Г. Г. Данагулян
А. К. Туманян
А. Г. Данагулян
О. С. Атнарян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 233

Реакции салицилальдиминов с амидоэфиром малоновой кислоты

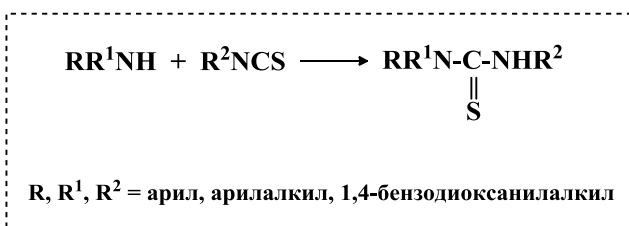
А. Г. Асратян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 244

Синтез и изучение антибактериальных свойств новых дизаещенных производных тиомочевины

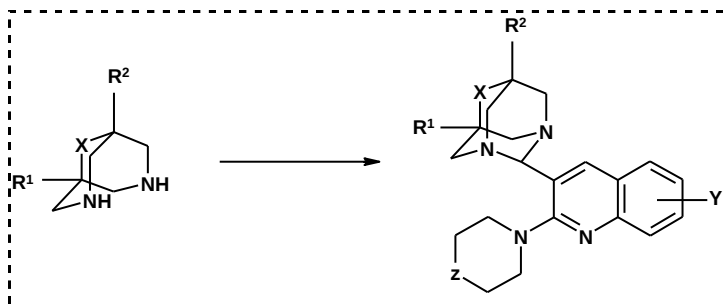
С. О. Вартанян
А. Б. Саргсян
А. С. Авакян
А. А. Агекян
Г.М. Степанян
Р. В. Пароникян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 251

**Синтез и изучение антибактериальной активности
2-хинолин-1,3-диазаадамантанов, содержащих пиперидиновую
или морфолиновую группу во втором положении хинолинового ядра**

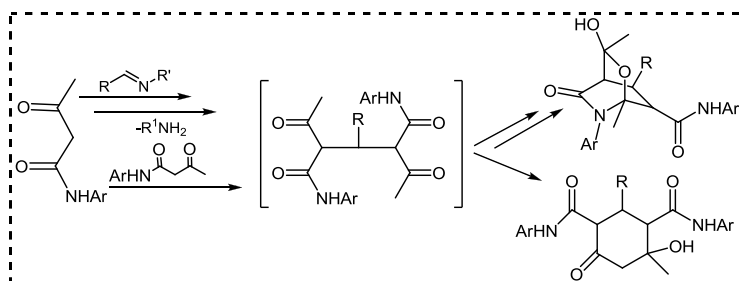
К. А. Геворкян
А. Д. Арутюнян
Г. Л. Арутюнян
Р. В. Пароникян
Г. М. Степанян
Г. А. Паносян
С. П. Гаспарян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 259

**О хемоселективности внутримолекулярной циклизации при взаимодействии
аральдиминов и ариламинов ацетуксусной кислоты**

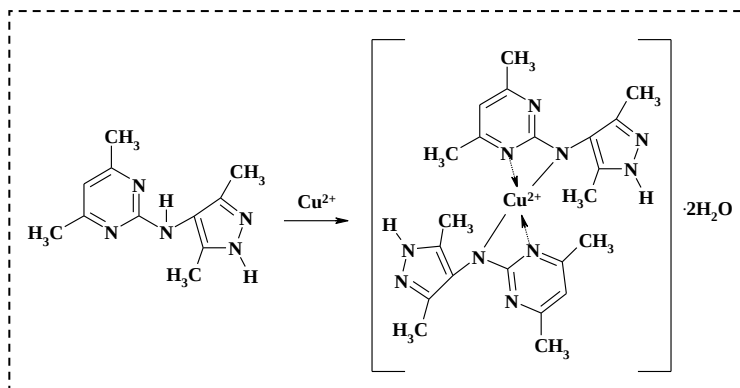
С. С. Айоцян
А. Г. Асратян
С. Г. Конькова
А. Х. Хачатрян
А. Э. Бадасян
М. С. Саргсян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 266

**Синтез бис-гетероарильных систем пириимидина и пиразола,
а также комплексов меди (II) на их основе**

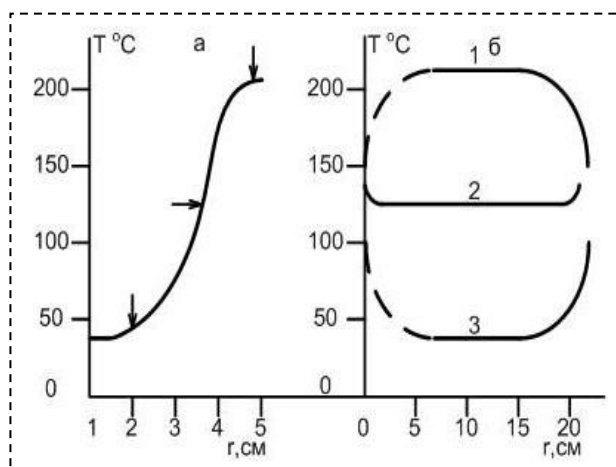
Г. Г. Данагулян
А. К. Туманян
Ф. С. Киноян
А. Г. Данагулян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 275

**Влияние геометрии реактора на закономерности фронтальной
полимеризации**

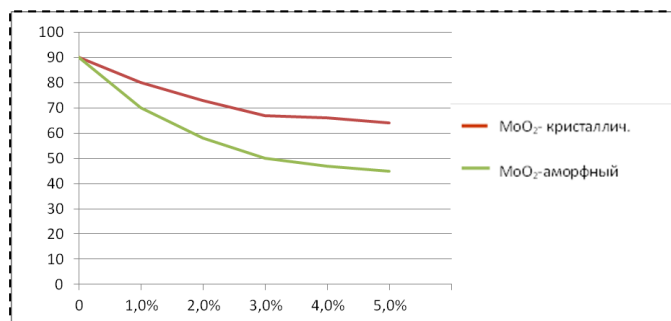
А. О. Тоноян
Д. С. Давтян
А. Г. Кетян
С. П. Давтян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 285

**Сравнительное исследование влияния наноразмерных аморфных
и кристаллических добавок MoO_2 на адгезионные свойства различных
полимерных нанокомпозитов**

Р. Т. Малхасян
Ю. К. Кабалян
С. Л. Григорян
Н. Р. Малхасян



Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №2, с. 308

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128: 661.719.3

АНТИРАДИКАЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ СЕЛЕНОФЕНА, ТИОФЕНА И ИХ АМИНОКАРБОНИТРИЛПРОИЗВОДНЫХ

**Յ. Օ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ^ա, Լ. Ա. ԱՐՈՒՅՈՒՆՅԱՆ^ա, Մ. Վ. ՄՍԱԵԼՅԱՆ^ա,
Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ^բ և Լ. Ա. ՏԱՎԱԴՅԱՆ^ա**

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

^б Центр органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: tavadyan@ichph.sci.am

Поступило 17 II 2015

Методом определения поглощающей емкости по отношению к кислородным радикалам (ORAC) выявлена антипероксирадикальная емкость у селеноорганических соединений: селенофена и его производного – 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-селенофен-3-карбонитрила, и в качестве сравнения – серосодержащего аналога селенофена – тиофена и его производного – 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-тиофен-3-карбонитрила. Методами циклической (ЦВ), дифференциальной импульсной (ДИВ) и квадратно-волновой (КВ) вольтамперометрии определены редокс-характеристики селеноорганических и сероорганических соединений. Антирадикальная активность и емкость исследуемых соединений также измерялись, используя стабильный радикал 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH). Показано, что существенно высокими показателями антирадикальной способности обладают производные селенофена и тиофена – органические аминокарбонитрилы. При этом учитывались как показатели антирадикальной емкости, так и антирадикальной активности, что характеризуется в данном случае начальной скоростью реакции с DPPH.

Выявленные анодные пики окисления селенофена, тиофена и их производных в вольтамперограммах ЦВ, ДИВ и КВ в интервале потенциалов $-1200 \div +1600$ мВ относительно Ag/Ag^+ в среде ацетонитрила подтверждают наличие у них антиоксидантной активности по отношению к окислителям – пероксильным радикалам. Предложен химический механизм антипероксирадикального действия селенофена, тиофена и их аминокарбонитрилпроизводных.

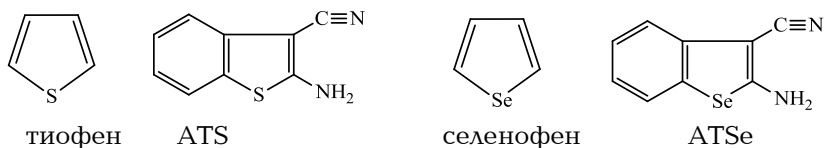
Рис. 6, табл. 2, библиографических ссылок 20.

Исследование химического механизма антиоксидантного действия селенорганических соединений является актуальной задачей. В последние годы особый интерес привлекают селенсодержащие соединения в качестве антиоксидантов, регулирующих протекание свободнорадикальных превращений в организме, существенно влияя на его состояние [1-6]. Им отводится способность нейтрализовывать — «захватывать», свободные радикалы и другие реакционноспособные кислородсодержащие компоненты (РКК), которые в условиях их избыточной генерации вызывают многочисленные патологические состояния, так называемый окислительный стресс [7-11]. Между тем, роль селенорганических соединений как в *in-vivo*, так и *in-vitro* условиях остается до конца не выясненной.

Выбор селен- и сульфоорганических соединений: тиофена, селенофена и их производных — аминокарбонитрилов, был обусловлен следующими причинами.

1. 2-Амино-3-карбэтокситетрагидробензотиофен- и 2-аминотетрагидробензоселенофен-3-карбонитрилы являются базовыми соединениями для синтеза целого ряда биоактивных гетероциклических соединений [1,2]. На основе этих соединений получены препараты с противовирусными и антибактериальными свойствами [1,2], а также аналоги препаратов для лечения болезни Альцгеймера [3].
2. Выбор этих соединений для исследования обусловлен также тем, что недавно выявлены препаративно доступные методы их синтеза с использованием ультразвукового (US) и микроволнового (MW) облучения, что для селенофенпроизводных особенно актуально [3,4].
3. Предполагалось также, что наличие сульфо-, селено- и аминогрупп придаст соединениям более ярко выраженные антиоксидантные, антирадикальные свойства и снизит неприятный запах подобных соединений, что является актуальной задачей.

Схема 1



Структурные формулы исследуемых селен- и сероорганических соединений: ATS — 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-тиофен-3-карбонитрил; ATSe — 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-селенофен-3-карбонитрил.

В настоящей работе поставлена цель — исследовать антирадикальную способность по отношению DPPH радикалу и антипероксирадикальную емкость селенорганических и сероорганических соединений: селенофена, тиофена и их аминокарбонитрилпроизводных. Одновременно планировалось произвести поиск корреляций между строением исследуемых соединений и их окислительно-восстановительными и антиоксидантными свойствами. Эти результаты, в частности, важны для предсказания антиоксидантной активности тиофена, селенофена и их производных в цепных свободнорадикальных реакциях пероксидного окисления липидов мембран клеток.

Экспериментальная часть

Материалы и методы. Реактивы. Производные селенофена и тиофена — аминокарбонитрилпроизводные — 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-тиофен-3-карбонитрил (ATS), 2-амино-4,5,6,7-тетрагидро-1-селенофен-3-карбонитрил (ATSe), синтезированы согласно методике, описанной в [12,13]. 2,2'-Азо-бис(2 — амидинопропан)гидрохлорид (AAPH), 6-гидроксид-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновая кислота (trolox), 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (BHT), динатриевая соль флуоресцеина — 3',6'-дигидроксиспиро[изобензофуран-1(3H),9'-[9H]ксантен]-3-она динатриевая соль (Fl), 2,2'-дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH), селенофен, тиофен приобретены из химической компании Sigma-Aldrich (США). Тетрабутиламмоний перхлорат, нитрат серебра (AgNO_3), растворители — ацетонитрил (ACN), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), метанол (CH_3OH), фосфатный буфер — все из той же компании. Растворители очищались согласно методике, описанной в [14]. Была использована деионизированная вода с электрическим сопротивлением 16 *МОм·см* при 25°C.

Метод определения поглощающей емкости по отношению к кислородным радикалам («Oxygen Radical Absorbtion Capacity» ORAC). Метод ORAC основан на измерении во времени уменьшения интенсивности флуоресценции флуоресцеина, расходуемого при связывании кислородных радикалов [15,16]. Антиоксиданты, вводимые в реакционную среду, взаимодействуя с радикалами, замедляют свободнорадикальное расходование флуоресцеина. И по этой характеристике в целом определяется антирадикальная емкость антиоксидантов.

В методе ORAC использовался флуоресцентный спектрометр "Perkin-Elmer" с компьютерной регистрацией кинетики изменения интенсивности флуоресценции Fl. Длины волн возбуждающего и эмиссионного света равны 450 и 515 *нм*, соответственно. Количественное определение антипероксирадикальной емкости исследуемых соединений осуществлялось по площади между двумя кинетическими кривыми уменьшения интенсивности флуоресценции Fl в отсутствие и с добавле-

нием антиоксидантов в условиях полного расходования Fl. В качестве стандартного антиоксиданта использовался водорастворимый аналог α -токоферола – тролокс. Значение антипероксирадикальной емкости антиоксиданта – f_{AO} , определялось согласно следующему уравнению [15]:

$$f_{AO} = \frac{(S_{AO} - S_0)M_{\text{trolox}}}{(S_{\text{trolox}} - S_0)M_{AO}} \times f_{\text{trolox}}, \quad (1)$$

где S_0 , S_{AO} и S_{trolox} – площади, ограниченные кинетическими кривыми уменьшения интенсивности флуоресценции в отсутствие и в присутствии исследуемого антиоксиданта и стандартного антиоксиданта – тролокса, соответственно; M_{trolox} , M_{AO} – молярные концентрации тролокса и исследуемого антиоксиданта, соответственно; f_{AO} , f_{trolox} – антипероксирадикальная емкость исследуемого антиоксиданта и тролокса, указывающая на количество радикалов захватываемых молекулой антиоксидантов.

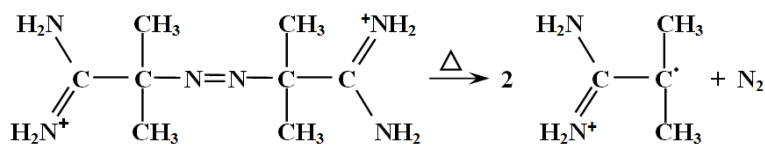
Антипероксирадикальная активность относительно тролоксowego эквивалента ($f_{\text{OTH,TE}}$) равна $f_{\text{OTH,TE}} = f_{AO}/f_{\text{trolox}}$.

Интегрирование соответствующих площадей осуществлялось по методу трапеции с помощью компьютерной вычислительной программы Microcal Origin 8.0 [17].

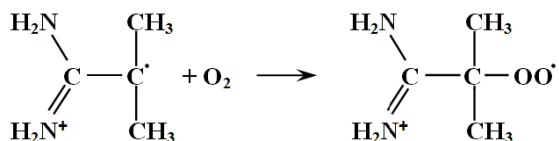
Пероксидные радикалы генерировались путем термического разложения водорастворимого азосоединения – ААРН, при температуре 37°C по схеме 2.

Схема 2

Схема генерирования пероксильных радикалов путем термического разложения водорастворимого азосоединения



ААРН



Электрохимические измерения. Измерения циклической (ЦВ, CV), дифференциальной импульсной (ДИВ, DPV), квадратно-волновой (КВ, SWV) вольтамперометрии проводились на биоаналитической системе с

помощью прибора "Bioanalytical Systems" (BAS, США). Соответствующие ЦВ, ДИВ, КВ вольтамперограммы снимались с использованием трехэлектродной схемы, где в качестве рабочего электрода использовался стеклографитовый электрод с сечением 0.09 см^2 . Электрод очищался пудрой из Al_2O_3 с размером частиц 0.5 мкм перед каждым измерением в течение 3 мин , электрод сравнения — насыщенный хлорсеребряный $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, вспомогательный — платиновый электрод. При измерении ЦВ, ДИВ и КВ исследуемых селенорганических соединений в качестве фонового электролита использовался перхлорат тетрабутиламмония с концентрацией 0.1 М в АСН. Концентрированные растворы селенофена и аминокарбонитрилпроизводных — ATS , ATSe , составляли $4 \times 10^{-4} \text{ М}$ и готовились в этаноле, а концентрированный раствор тиофена ($4 \times 10^{-4} \text{ М}$) — в метаноле.

В экспериментах исследуемый раствор перед измерениями насыщался молекулярным азотом (99.99%) в течение 10 мин . Работа электрохимической аналитической системы проверялась с помощью эталонных растворов $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. При калибровке коэффициент линейной корреляции составил 0.9995 . Объем электрохимической ячейки составлял 10 мл , температура — $37 \pm 1^\circ\text{C}$, скорость развертки напряжения — 20 мВ/с , в случае ДИВ амплитуда импульса составляет 50 мВ , длительность импульса — 50 мс , период импульса — 200 мс , в случае КВ частота составляет 25 Гц , квадратно-волновая амплитуда — 25 мВ , а для ЦВ — сегмент развертки равен 2. ЦВ, ДИВ, КВ вольтамперограммы снимались в диапазоне потенциалов — $1200 \div +1600 \text{ мВ}$.

Реакции серо- и селенсодержащих соединений с DPPH исследовались методом ДИВ, где в качестве аналитического реагента служил DPPH. В исследуемой области концентраций DPPH наблюдалась линейная зависимость между соответствующим анодным током окисления DPPH и его концентрацией (коэффициент корреляции 0.9912).

Антирадикальная емкость антиоксидантов с использованием DPPH вычислялась по формуле:

$$f_{\text{DPPH}} = \frac{[\text{DPPH}]_0 - [\text{DPPH}]_\infty}{[\text{AO}]_0}, \quad (2)$$

где $[\text{DPPH}]_0$, $[\text{AO}]_0$ — исходные концентрации DPPH и исследуемого антиоксиданта, соответственно; $[\text{DPPH}]_\infty$ — концентрация остаточного DPPH после полного расходования антиоксиданта в результате реакции.

Расчеты f_{DPPH} сделаны на основании кинетических кривых реакций DPPH с антиоксидантами.

Результаты и их обсуждение

Как видно из данных, приведенных на рис. 1 и 2, а также табл. 1, антирадикальная емкость тиюфена и селенофена уступает другим исследуемым антиоксидантам, включая тролокс и ВНТ. Значение $f_{\text{отн,те}}$ тиюфена несколько выше такового для селенофена. Между тем, для органических аминокарбонитрилпроизводных как селенофена, так и тиюфена наблюдаются очень высокие значения антипероксирадикальной емкости, 7.78 и 5.82, соответственно. При этом наибольшее значение антирадикальной емкости наблюдается у селенофенпроизводного ATSe. Обычно аминная группа в сопряженном кольце обладает высокой антирадикальной активностью [18]. Эти данные коррелируют с данными антирадикальной емкости и активности, определенными с использованием DPPH. Различие абсолютных значений f_{AO} и f_{DPPH} связано с различием природы радикалов — активного пероксильного радикала ($\text{ROO}^\bullet$) и менее активного DPPH.

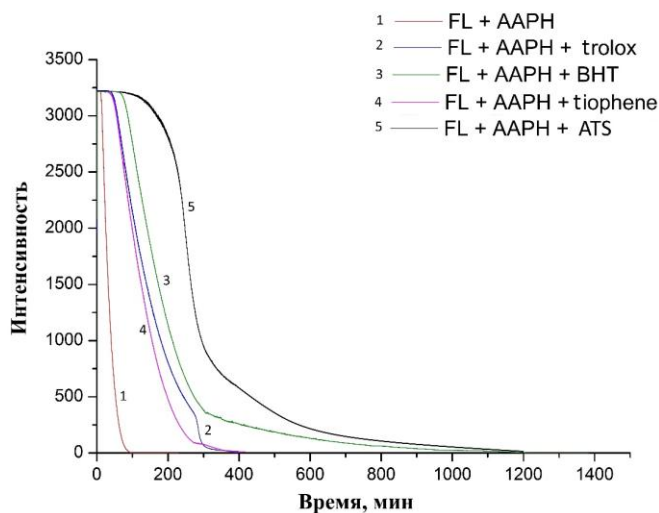


Рис. 1. Кинетические кривые уменьшения интенсивности флуоресценции FI при 515 нм в результате реакции с пероксильными радикалами в отсутствие (1) и в присутствии антиоксидантов: тролокс (2), ВНТ (3), тиюфен (4) и ATS (5) при температуре 37°C. $[\text{AAPH}]_0 = 1.53 \times 10^{-2} \text{ M}$, (скорость зарождения радикалов составляет $R_i = 3.2 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$), концентрация антиоксидантов равна $5 \times 10^{-6} \text{ M}$. Растворитель — деионизированная вода.

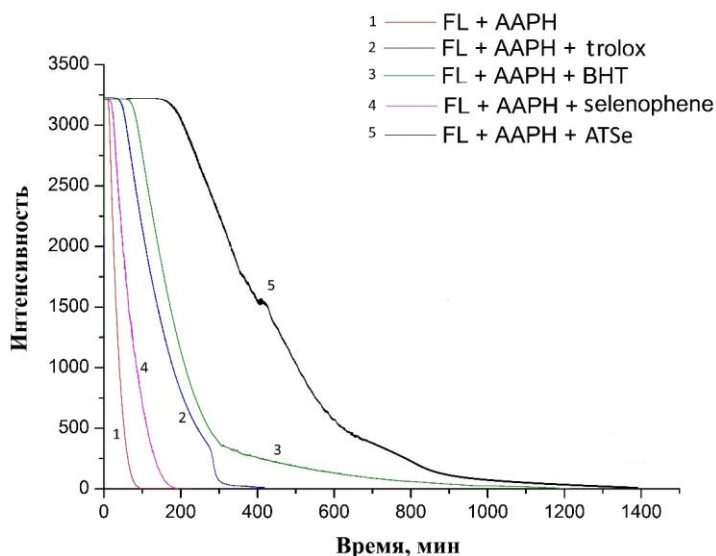


Рис. 2. Кинетические кривые уменьшения интенсивности флуоресценции FI при 515 нм в результате реакции с пероксильными радикалами в отсутствие (1) и в присутствии антиоксидантов: тролокс (2), BHT (3), селенофен (4) и ATSe (5) при температуре 37⁰C. [AAPH]₀=1.53×10⁻² М, (скорость зарождения радикалов составляет R_i=3.2×10⁻⁸ Мс⁻¹), концентрация антиоксидантов равна 5×10⁻⁶ М. Растворитель – деионизированная вода.

Таблица 1

Антирадикальные емкости антиоксидантов относительно тролоксового эквивалента ($f_{\text{OTH,TE}}$)

Антиоксидант	$f_{\text{OTH,TE}}$	f_{AO}	f_{DPPH}
тиофен	0.85	1.7	0.46
ATS	2.91	5.82	1.46
селенофен	0.3	0.6	0.52
ATSe	3.89	7.78	1.26
BHT	1.29	2.58	—
тролокс	1	2	0.79

Предполагается, что $f_{\text{trolox}} = 2$ на основании того, что тролокс захватывает два пероксильных радикала — один исходной формой, а второй — образующимся токофероксильным радикалом.

Сравнительно меньшая антирадикальная емкость тиюфена и селенофена по сравнению с их аминокарбонитрилпроизводными коррелирует с их меньшими значениями характерных анодных пиков окисления (табл. 2, рис. 3 и 4). Одновременно с этим наблюдаются меньшие начальные скорости расходования DPPH в реакции с тиюфеном и селенофеном, представленные на рис. 5 и 6.

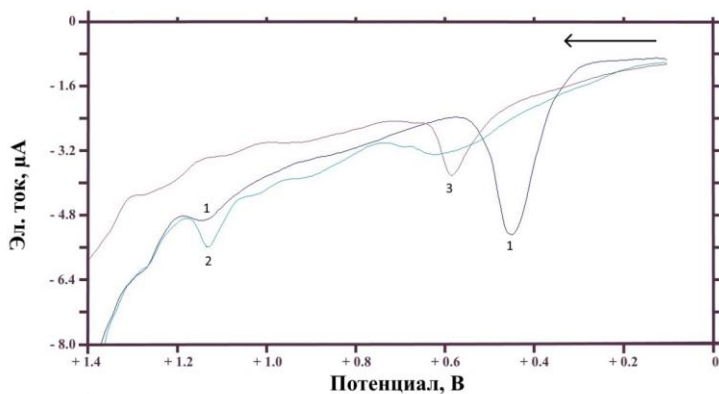


Рис. 3. Вольтамперограммы ДИВ для DPPH (1) и антиоксидантов: тиофен (2), ATS (3) при температуре 37°C. $[DPPH]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[thiophene]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[ATS]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

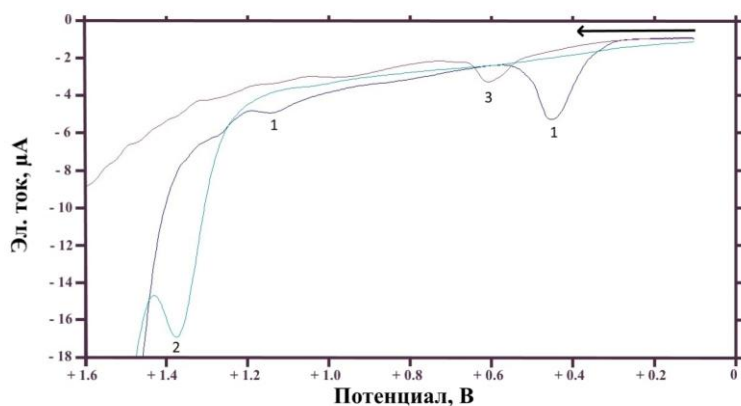


Рис. 4. Вольтамперограммы ДИВ для DPPH (1) и антиоксидантов: селенофен (2), ATSe (3) при температуре 37°C. $[DPPH]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[selenophene]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[ATSe]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

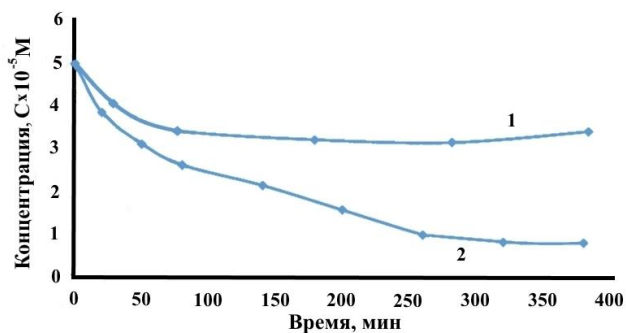


Рис. 5. Кинетические кривые уменьшения концентрации DPPH в результате реакции с тиофеном (1) и ATS (2). $[thiophene]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[ATS]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[DPPH]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Температура 37°C. Использован метод ДИВ вольтамперометрии.

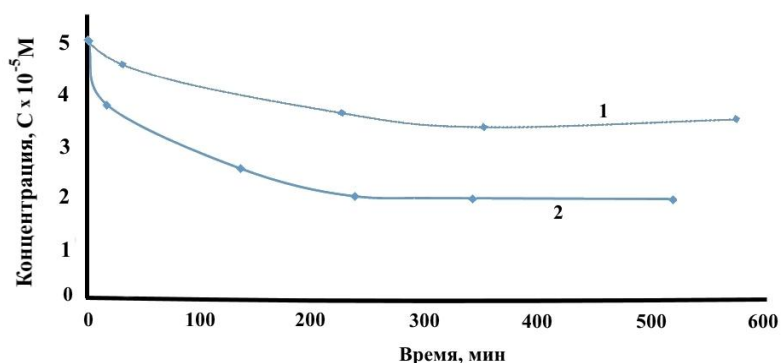


Рис. 6. Кинетические кривые уменьшения концентрации DPPH в результате реакции с селенофеном (1) и ATSe (2). $[\text{selenophene}]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ М}$, $[\text{ATSe}]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ М}$, $[\text{DPPH}]_0 = 2.5 \times 10^{-5} \text{ М}$. Температура 37°C . Использован метод ДИВ вольтамперометрии.

Таблица 2

Значения характерных пиков окисления и восстановления тиюфена, селенофена, ATS, ATSe, BHT и trolox, полученные методами ДИВ, ЦВ, КВ вольтамперометрий. Знак «—» означает, что измеряемых пиков не наблюдалось

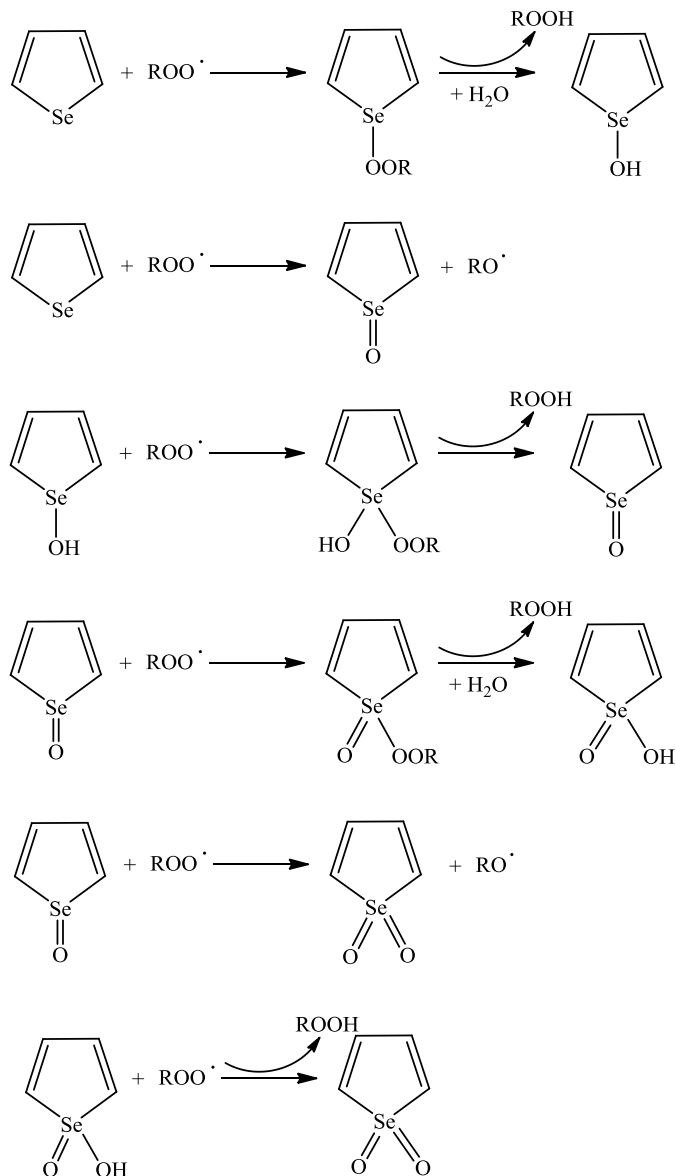
Метод вольтамперометрии		ATS, mV	ATSe, mV	тиофен, mV	селенофен, mV	тролокс, mV	BHT, mV
ДИВ	окисление	584	608	1128	1372	244	508
	восстановление	620	621	1245	1056	1016	1088
ЦВ	окисление	621	620	—	—	—	—
	восстановление	675	615	—	—	—	106
КВ	окисление	612	616	—	1420	—	—
	восстановление	636	632	—	—	—	—

Предполагается, что за антирадикальную способность тиюфена и селенофена ответственны атомы серы и селена в их составе, по аналогии с диметилселеноксидом [19]. В данном случае атомы серы и селена в молекулах тиюфена и селенофена могут выступать в качестве четырех-электронного восстановителя. Известно, что пероксильный радикал ($\text{ROO}^\bullet$) — чаще всего, одноэлектронный окислитель. Следовательно, можно было ожидать, что одна молекула этих антиоксидантов способна захватывать четыре пероксильных радикала. Между тем, для них наблюдаются меньшие значения f_{AO} , приведенные в табл. 1. Это может быть связано с тем, что параллельно с захватом пероксильных радикалов этими соединениями могут протекать реакции двухэлектронного окисления антиоксидантов пероксильными радикалами с генерацией новых активных алкоксильных радикалов $\text{RO}^\bullet$. Предполагаемый меха-

низ антипероксирадикальной активности на примере селенофена представлен схемой 3.

Схема 3

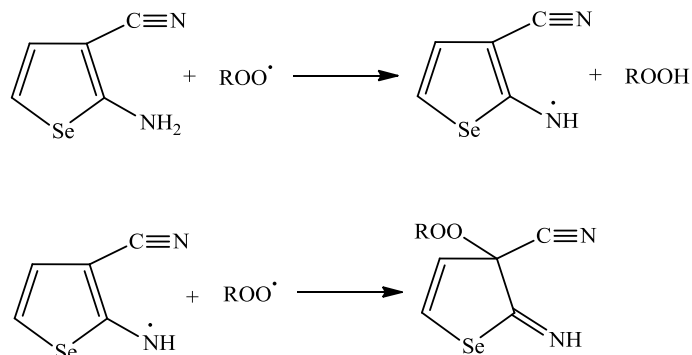
Последовательность химических превращений селенофена в реакции с пероксильными радикалами



По аналогии с ароматическими аминами [18,20], аминная группа аминокарбонитрилов тиофена и селенофена может проявлять антипероксирадикальную активность в результате следующих реакций, представленных на схеме 4:

Схема 4

Схема захвата пероксильных радикалов ATSe-ом в результате реакции с аминной группой



Таким образом, существенное увеличение антирадикальной емкости в случае аминокарбонитрилпроизводных тиюфена и селенофена связано с двумя причинами.

- 1) Дополнительное захватывание свободных радикалов с участием аминной группы. В случае ароматических аминов с моноаминой группой эта величина (f_{AO}) достигает 2-3 [18].
- 2) Аминная группа может существенно снизить долю реакций с участием циклических атомов халькогенов и пероксильных радикалов с образованием активного алкоксильного радикала, которые снижают эффективную величину емкости антиоксиданта (f_{AO}).

В заключение отметим, что тиюфен, селенофен и их аминокарбонитрилпроизводные обладают антирадикальной способностью. При этом антирадикальная емкость аминокарбонитрилпроизводных тиюфена и селенофена существенно превышает эту величину как для простых их аналогов, так и традиционных антиоксидантов — тролокс и ВНТ.

Полученные данные позволяют ожидать, что аминокарбонитрилпроизводные тиюфена и селенофена, а также вновь синтезированные органические соединения на их основе могут быть перспективными агентами против патологий окислительного стресса.

ՄԵԼԵՆՈՖԵՆԻ, ԹԻՈՖԵՆԻ ԵՎ ԴՐԱՆՅ ԱՄԻՆԱԿԱՐԲՈՆԻՏՐԻԼԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՆԱԿԱՌ-ԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ

Զ. Ն. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Լ. Ա. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Վ. ՄՈՒՍԱՅԵԼՅԱՆ,
Գ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ

Թիթվածնային ռադիկալների նկատմամբ կլանման տարողության որոշման եղանակով բացահայտվել է սելենոբանական միացությունների՝ սելենոֆենի և դրա ածանցյալի՝ 2-

ամինո-4,5,6,7-տետրահիդրո-1-սելենոֆեն-3-կարբոնիտրիլի, և որպես Համեմատություն՝ սելենոֆենի ծծմբի ատոմ պարունակող նմանակի՝ թիոֆենի, և դրա ածանցյալի՝ 2-ամինո-4,5,6,7-տետրահիդրո-1-թիոֆեն-3-կարբոնիտրիլի, Հակապերօքսիդադիկալային ակտիվությունը:

Սելենի և ծծմբի ատոմ պարունակող օրգանական միացությունների վերօքս բնութագրերը որոշվել են ցիկլիկ, դիֆերենցիալ իմպուլսային և քառակուսային վոլտամպերաչափական եղանակներով: Հետազոտվող միացությունների Հակառադիկալային ակտիվությունը և տարողությունը չափվել են նաև օգտագործելով կայուն ռադիկալ 2,2'-դիֆենիլ-1-պիկրիլհիդրազիլը (ԴՖՊՀ):

Ցույց է տրվել, որ Հակառադիկալային ունակության առավել բարձր ցուցանիշներով օժտված են սելենոֆենի և թիոֆենի ածանցյալները՝ օրգանական ամինոկարբոնիտրիլները:

Միևնույն ժամանակ Հաշվի են առնվել ինչպես Հակառադիկալային պարունակության, այնպես էլ Հակառադիկալային ակտիվության ցուցանիշները, որոնք տվյալ դեպքում բնութագրվում են ԴՖՊՀ-ի Հետ ռեակցիայի սկզբնական արագություններով:

Սելենոֆենի, թիոֆենի և դրանց ածանցյալների օքսիդացման անոդային պիկերի բացահայտված պոտենցիալները -1200 մՎ $+1600$ մՎ միջակայքում (ըստ Ag/Ag^+ (Չ)-ի ացե-տոնիտրիլի միջավայրում) հաստատում են օքսիդիչների պերօքսիդադիկալային, նկատմամբ վերջիններիս Հակաօքսիդիչ ակտիվության առկայությունը:

Առաջարկվել է սելենոֆենի, թիոֆենի և դրանց ածանցյալների Հակապերօքսիդադիկալային ազդեցության քիմիական մեխանիզմը: Ուսումնասիրված Հակաօքսիդիչների Հակառադիկալային ունակության տարբեր արժեքների առկայությունը հիմնականում պայմանավորված է երկու գործոններով:

1. Մի կողմից առանց ազատ ռադիկալների առաջացման, պերօքսիդադիկալային երկրների և ծծմբի ատոմների Հաջորդական մեկէլեկտրոնային օքսիդացման, մյուս կողմից ակտիվ ալկօքսիդադիկալի առաջացմամբ վերջիններիս պերօքսիդադիկալով երկէլեկտրոնային օքսիդացման ռեակցիաների մրցակցությունը:

2. Զուգորդված մոլեկուլային Համակարգում ամինային խումբը անմիջականորեն փոխազդում է ազատ ռադիկալների հետ՝ չեզոքացնելով դրանց, դրանով իսկ մեծացնելով սելենոֆենի և թիոֆենի ամինոկարբոնիտրիլածանցյալների Հակառադիկալային ունակության արժեքները:

ANTIRADICAL ABILITY OF SELENOPHENE, THIOPHENE AND THEIR AMINOCARBONITRILE DERIVATIVES

Z. O. MANUKYAN, L. A. HARUTYUNYAN, M. V. MUSAYELYAN,
G. G. MKRYAN and L. A. TAVADYAN

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

Oxygen radical absorbance capacity (ORAC) method was used to detect antiperoxyradical ability of organoselenium compounds: selenophene and its derivative – 2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-1-selenophene-3-carbonitrile, while as a comparison its sulfur-containing analogue of selenophene– thiophene and its derivative -2-amino-4,5,6,7-tetrahydro-1-thiophene-3-carbonitrile was selected.

Cyclic voltammetry (CV), differential pulse voltammetry (DPV) and squarewave voltammetry (SWV) methods were used to determine redox characteristics of organoselenium and organosulfur compounds. The antiradical activity and capacity of

the studied compounds were also measured by using stable radical – 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH).

It is illustrated that the derivatives of selenophene and thiophene – organic aminocarbonitriles possess significantly high indicators of antiradical ability, meanwhile both the indicators of radical absorbance capacity and antiradical activity characterized in this particular case by the initial reaction rates with DPPH were taken into consideration.

Detected anodic peaks of the oxidation of selenophene, thiophene and their derivatives in CV, DPV and SWV in the interval of $-1200 \div +1600$ mV potentials in regard with Ag/Ag^+ medium of acetonitrile prove the presence of antiperoxy activity in regard with oxidizers – peroxy radicals.

Chemical mechanism of antiperoxyradical ability of selenophene, thiophene and their organic derivatives is proposed. Distinguishing significance of antiradical capacity of the studied antioxidants is connected with two factors:

Competitive reaction of consecutive oxidation of sulphur and selenium atoms in the molecules of peroxy radicals without formation of free-radical products, on the one hand, and the reaction behavior of two-electron oxidation of peroxy radical with the generation of active alkoxy radical, on the other hand.

The amine group in the conjugated molecular system directly reacts with free radicals “neutralizing” them, thus increasing the significance of antiradical capacity of aminocarbonitrile derivatives of thiophene and selenophene.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Tinggi U.* // *Environ Health Prev. Med.*, 2008, v.13, p.102.
- [2] *Mugesh G., Du Mont W., Sies H.* // *Chem. Rev.*, 2001, v.101, p.2125.
- [3] *Plano D., Baquedano Y., Ibanez E., Jimenez I., Palop J.A., Spallholz J.E., Sanmartin C.* // *Molecules*, 2010, v.15, p.7292.
- [4] *Arteel G.E., Sies H.* // *Environ Toxicol Pharmacol.*, 2011, v.10, p.153.
- [5] *Ramontar R.R., Brumaghim J.L.* // *Cell Biochem. Biophys.*, 2010, v.58, p.1.
- [6] *Holmgren A.* // *Free Radical Biol. and Med.*, 2006, v.41, p.862.
- [7] *Halliwel B., Gutteridge J.M.S.* *Free Radicals in Biology and Medicine.* Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [8] *Denisov E.T., Afanasiev I.B.* *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology.* CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [9] *Tavadyan L.A., Khachoyan A., Martoyan G., Kamal-Eldin A.* // *Chem. Phys. Lipids*, 2007, v.147, p.30.
- [10] *Бурлакова Е.Б.* *Химическая и биологическая кинетика. Новые горизонты.* М., Химия, 2005, с.10.
- [11] *Зенков Н.К., Ланкин В.З., Меньшикова Е.Б.* *Окислительный стресс.* М., Наука / Интерпериодика, 2001, с.343.
- [12] *Seck P., Thomae D., Perspicace E., Hesse S., Kirsch G.* // *Arkivoc*, 2012, p.431.
- [13] *Haswani N.G., Bari S.B.* // *Turk. J. Chem.*, 2011, v.35, p.915.
- [14] *Gordon A., Ford R.* *The satellite of chemist.* М., The world, 1976, p.541.
- [15] *Ou B., Hampsh-Woodil M., Prior R., Agric J.* // *Food Chem.*, 2001, v.49, p.4619.
- [16] *Roginsky V., Lissi E.A.* // *Food Chem.*, 2005, v.92, p.235.
- [17] <http://www.originlab.com/>
- [18] *Denisov E.T., Denisova T.G.* *Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies and enthalpies of reactions.* CRC Press, 2000.
- [19] *Тавадян Л.А., Саакян А.Д., Арутюнян Л.А., Тоникян А.К., Манукян З.О.* // *Изв. АН РФ, сер. хим.*, 2013, т.7, с.1586.
- [20] *Adamic K., Ingold K.U.* // *Can. J. Chem.*, 1969, v.47, p. 295.

**DTA/TGA STUDY OF COPPER MOLYBDATE CARBOTHERMAL
REDUCTION**

S. V. AYDINYAN,¹ H. V. KIRAKOSYAN,¹ O. M. NIAZYAN¹ and S. L. KHARATYAN^{1,2}

¹A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

²Yerevan State University
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
Email: a-sofya-1984@rambler.ru

The mechanism of copper molybdate carbothermal reduction was investigated at non-isothermal conditions by carrying out simultaneous differential thermal (DTA) and thermal-gravimetric (TGA) analyses combined with X-ray diffraction (XRD) analysis of intermediate and final products. In order to understand the influence of copper molybdate preparation method on the reduction processes, the behaviour of salts prepared by (i) calcination of oxides mixture and (ii) co-precipitation from water soluble salts of Cu and Mo were studied at linear heating. It was revealed that the obtained copper molybdates differ by modification and particle size distribution. Nevertheless, the reduction process of the both copper molybdates involves low-exothermic carbothermal reactions and is accompanied by sequential formation of partially reduced active phase $\text{Cu}_5\text{Mo}_6\text{O}_{18}$, as well as Cu_2O , MoO_2 , Cu and Mo. Chemical reactions possibly occurring during the heating of $\text{CuMoO}_4\text{-C}$ system on the basis of DTA/TG curves and XRD analyses results of quenched reaction products have been proposed.

Fig. 9, references 29.

Composite materials, which consist of two or more metals with distinctly different physicomachanical properties, are widely used due to their multiple functionalities. Among such type of materials Mo-Cu alloys have been attracted a great interest caused by the facts, that despite the significant difference in lattice parameters and high difference of melting points of metals, as well as their insolubility in both solid and liquid states, they form a material with absolutely new structure, where distinct particles of one metal are dispersing in a matrix of the other one forming so called pseudo-alloys [1-4]. These properties render Mo-Cu alloys widespread applications in heavy-duty electronic contacts, welding electrodes,

vacuum technology, military fields, aeronautics, portable apparatus and some other advanced fields [1-6].

Mo–Cu composites are generally fabricated by Cu infiltration in Mo skeleton or liquid phase sintering of Mo–Cu powder mixtures [7-12]. Since the Mo–Cu system exhibits mutual immiscibility or negligible solubility, Mo–Cu powder compacts show very poor sinterability, even by liquid phase sintering above the melting point of Cu. Moreover, in most of the applications, high-dense Mo–Cu materials with homogeneous microstructure are required for high performance, which is possible by applying ultra-fine and well-dispersed powders. During last decade several attempts have been successfully made to improve the sinterability of Mo-Cu composite powders [13-19]. These are mechanical alloying, adding sintering aids, as well as hydrogen co-reduction of oxides obtained from molybdenum and copper oxygen-containing compounds. The latter usually is performed at temperatures 800-1000°C with long duration (from 2 to 10 *hours*), which is energy consuming and accompanied with undesirable growth of Cu grains, as well as resulting in drastic decrease of process efficiency.

Taking into account disadvantages of the above described methods (energy and time consumption, low efficiency and low productivity, the complexity of microstructure and porosity regulation), for the manufacturing of Mo-Cu composite materials co-reduction of Mo and Cu oxides was performed in the combustion mode [20]. For this purpose the principle of thermo-chemical coupling of reactions was used applying Mg/C combined reducers [21]. The point is that magnesiothermal reduction of MoO₃/CuO oxides is a high caloric process and proceeds in combustion mode very violently. Meanwhile, carbothermal reduction process of metal oxides is low exothermic one and can't be realized in the combustion mode.

Undoubtedly, for the synthesis of Mo-Cu composite materials a special interest represents the reduction of metals from such compounds that contain both the metals, such as copper molybdates [17-19, 22, 23], in particular CuMoO₄. The latter is usually prepared by calcination of the mixture of copper and molybdenum oxides (in air, at 700 °C), or by co-precipitation of water soluble salts of copper and molybdenum.

The use of copper molybdate as a precursor has certain privileges in contrast to joint reduction of oxides mixture, because both metals are in the same crystalline structure and chemically bonded in the salt, thus the formation of more homogeneous composite is supposed. Besides the high surface area and additional reactivity generated from the thermal decomposition of salt-precursors will shorten the diffusion distances and result in sufficient diffusion activities promoting the synthesis reactions in every discrete grain of initial powders.

In this work for the reduction of copper molybdates the carbon is considered more appropriate especially in terms of providing low-temperature reduction processes of metals. Note that carbothermal reduction of Mo and Cu from copper molybdate, particularly for the preparation of Mo-Cu alloys, by the best of our knowledge, has never been studied.

Recently it was demonstrated the beauty of CuMoO_4 as a carbon black oxidation catalyst [24]. According to the work of P. G. Chigrin and co-authors catalytic combustion of carbon black in the presence of CuMoO_4 at 350–420°C occurs and is accompanied by ~5% weight loss of the sample according to the following reaction: $10\text{CuMoO}_4 + 3\text{C} = \text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17} + \text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18} + 2\text{CO}_2 + \text{CO}$, which corresponds to complete reduction of Cu^{2+} in CuMoO_4 into Cu^+ . Then the mixture of salts is oxidized in air up to CuMoO_4 . About more depth reduction processes there is no information in the literature.

In the present work investigation of the mechanism of carbothermal reduction of copper molybdate is carried out by thermal analysis method at non-isothermal conditions. The suggested approach allowed to explore stepwise nature of complex reactions in the $\text{CuMoO}_4\text{-C}$ system by carrying out simultaneous differential thermal (DTA) and thermal-gravimetric (TGA) analyses combined with X-ray diffraction (XRD) analysis of intermediate and final products. Possible mechanism of interaction in the $\text{CuMoO}_4\text{-C}$ system was proposed that may contribute to the estimation of optimum conditions of complete reduction of copper molybdate and preparation of Mo-Cu alloys in the case of using complex reducing mixtures.

Experimental

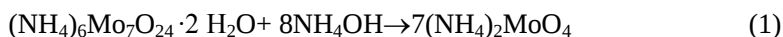
The following powders were used as raw materials: MoO_3 (High grade, Pobedit Company, Russia, particle size less than 15 μm), CuO (High grade, STANCHEM, Poland, particle size less than 40 μm), ammonium paramolybdate $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pure), copper sulphate $(\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O})$, pure), ammonium hydroxide (pure), and carbon black (P-803, Russia, particle size less than 1 μm).

Differential thermal (DTA) and thermogravimetric (TG) analyses were carried out using DTA/TGA, Q-1500 instrument (“Derivatograph Q1500” MOM, Hungary) which is connected to the multichannel acquisition system and output signals are recorded by a computer. Differential thermogravimetric (DTG) and DTA point were registered in every 1 s, samples 50-200 mg were placed in Al_2O_3 crucibles with 1 ml volume, Al_2O_3 powder was used as reference material. Measurements were conducted in argon (purity 99.97 %) atmosphere at flow rate of 120 ml/min. Heating rate was programmed to be 2.5, 5, 10, 20°C/min. The thermoanalytical curves were recorded up to a temperature 1000°C. In order to stop the reaction and quench the intermediate and final products for further investigations, the heater power was switched off automatically at preset temperatures, and the sample was cooled down by inert gas flow. The cooling rate in the temperature range from 1000 to 600°C (more interesting area) was around 300°C/min. The samples obtained in this way were examined by XRD with monochromatic $\text{CuK}\alpha$ radiation (diffractometer DRON-3.0, Burevestnik, Russia) operated at 25 kV and 10 mA. To identify the products from the XRD spectra, the data were processed using the JCPDS database. Microstructure of the initial mixture and intermediate and final products was

evaluated using Scanning Electron Microscope (SEM BS-300, Tesla, CZ) and Field Emission Scanning Electron Microscope Magellan 400 (FEI).

Copper molybdate preparation. Copper molybdate was prepared by two pathways. In the first case MoO_3 and CuO powders with a molar ratio of 1:1 were homogeneously mixed in a ceramic mortar and calcined in air at 700°C for 3 hrs (hereby as copper molybdate I). The obtained hard mass then was milled for 5 min using a Vibratory Mill machine (model 75T-DrM). After the milling process yellow-brown flour-like powder was obtained with $<300\text{ nm}$ average size (Fig. 1).

In the second case copper molybdate was prepared by chemical co-precipitation using $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as starting materials. At first $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was solved in deionized water to obtain aqueous solution of CuSO_4 , then $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was converted into $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ by the reaction with a proper quantity of ammonia. The mixing of aqueous solutions of $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ and CuSO_4 result in chemical co-precipitation of CuMoO_4 . By controlling the pH value, the reaction can proceed according to the following equations:



The deposition rate of CuMoO_4 from two reacting solutions was controlled to produce a yellow-green precipitate which was dried in vacuum oven at 100°C . The results reveal that optimum conditions of the chemical co-precipitation are as follows: reaction temperature $50\pm 5^\circ\text{C}$, pH value makes 5.1 ± 0.1 , and ageing time $9\pm 1\text{ hrs}$.

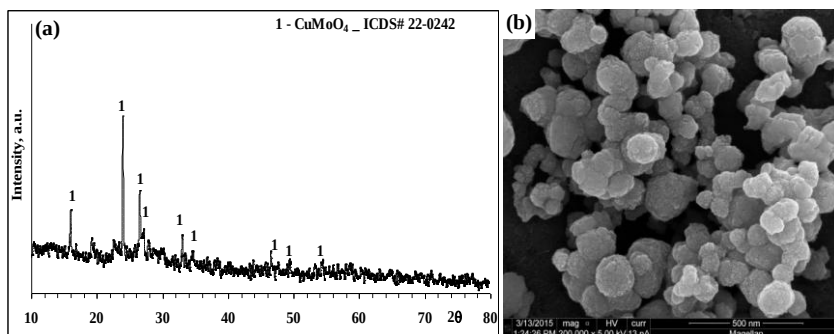


Fig. 1. XRD pattern (a) and SEM micrograph (b) of copper molybdate obtained by pathway I after 5 min milling.

Under the conditions mentioned above, average particle size of the prepared CuMoO_4 powder is less than 100 nm (fig.2b). Copper molybdates obtained by calcination and co-precipitation were characterized by XRD (fig. 1a, 2a), SEM (fig. 1b, 2b) and IR (figs. 3, 4) spectral analyses methods.

It should be noted that the copper molybdate (I) according to XRD and IR spectral analysis results presents as CuMoO_4 (Figs. 1a, 3).

According to XRD & IR spectral analyses results the salt obtained from solution (hereby as copper molybdate II) represents a mixture of copper molybdate (CuMoO_4) and hydroxymolybdate ($\text{Cu}_3\text{MoO}_4(\text{OH})_4$).

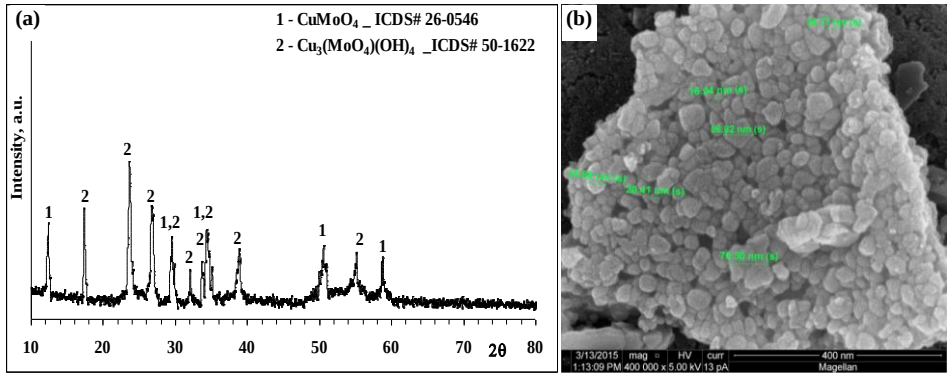


Fig. 2. XRD pattern (a) and SEM micrograph (b) of copper molybdate obtained by pathway II.

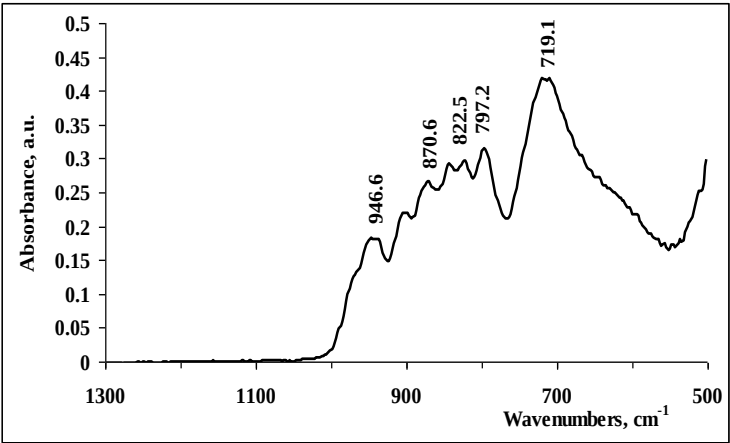


Fig. 3. IR spectra of copper molybdate obtained by pathway I.

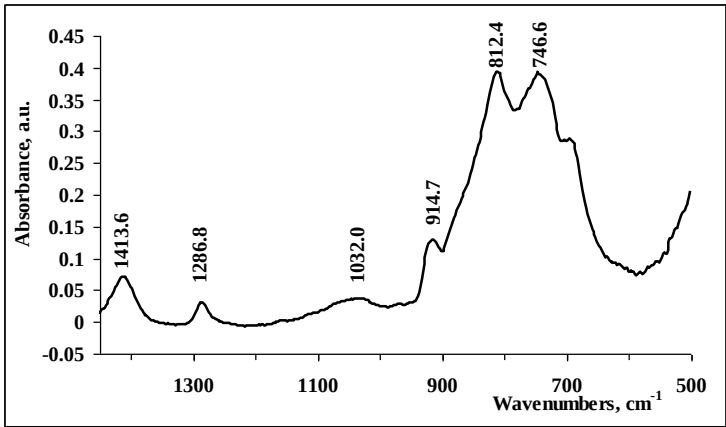


Fig. 4. IR spectra of copper molybdate obtained by pathway II.

Results and discussion

Firstly, behaviour of the both copper molybdates was studied at linear heating. As it can be seen from DTA/TG curves (Fig. 5), the CuMoO_4 (I) up to 700°C ($V_h=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $m_0=100\text{ mg}$) is stable and endothermic peak at that temperature (A point) corresponds to the change of copper molybdate modification ($\square$ - CuMoO_4 to CuMoO_4 -III) [25-27].

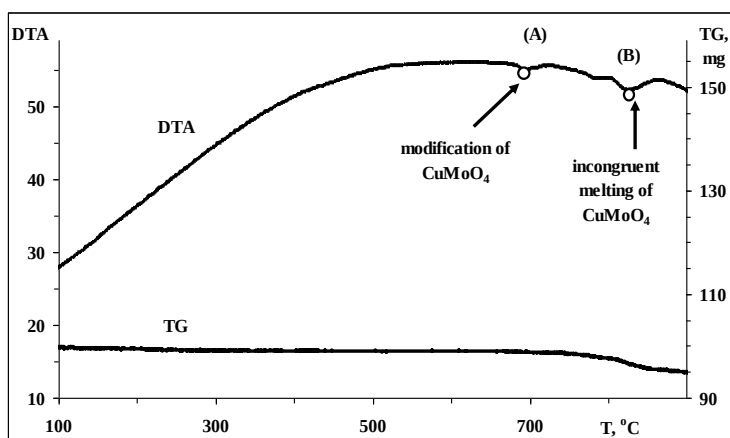


Fig. 5. DTA/TG curves of copper molybdate (I), $V=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $m_0=100\text{ mg}$.

According to the literary data [28,29] at 820°C copper molybdate incongruent melting takes place (B point) followed by sublimation of the obtained molybdenum trioxide (this is evidenced by the weight loss on TG curve).

The investigation of thermal behaviour of copper molybdate (II) obtained from co-precipitation shows (fig. 6), that there are two endothermic stages at 250 - 310°C and 800 - 850°C temperature intervals.

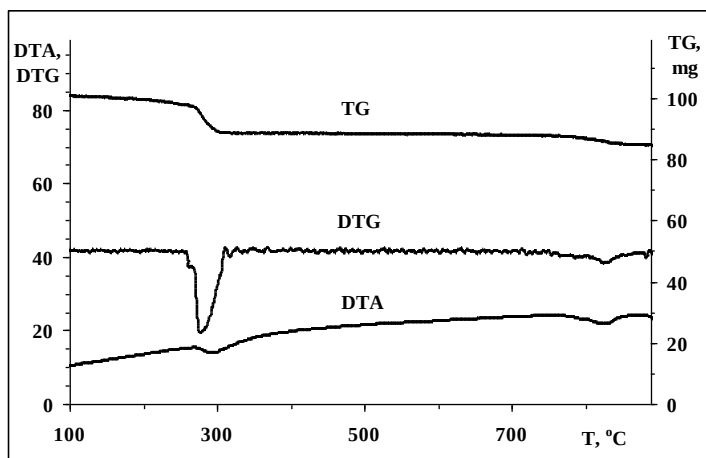


Fig. 6. DTA/DTG/TG curves of copper molybdate (II), $V=20^\circ\text{C}/\text{min}$, $m_0=100\text{ mg}$.

Thermal decomposition occurs followed by the mass change and XRD analysis of quenched samples indicate that the first stage ($\Delta m_{\text{exp}} = 12.5\%$) corresponds to the decomposition of copper hydroxymolybdate up to molybdate, whereas the second stage, which is also observed in the case of $\text{CuMoO}_4(\text{I})$, corresponds to the melting of copper molybdate(II) which is accompanied by salt's decomposition.

Carbothermal reduction of copper molybdates was investigated at linear heating conditions ($V_h = 20^\circ\text{C}/\text{min}$) in argon atmosphere (figs. 7 and 8). According to the results obtained, carbothermal reduction of copper molybdate is a multistage process. Particularly, as it can be seen from the DTA/TG curves of the $\text{CuMoO}_4(\text{I}) + 2\text{C}$ mixture notable changes aren't observed up to 470°C . In the $470\text{--}510^\circ\text{C}$ temperature interval copper oxide reduction takes place followed by molybdenum trioxide reduction ($540\text{--}610^\circ\text{C}$) up to MoO_2 , and above 800°C molybdenum dioxide partial reduction occurs.

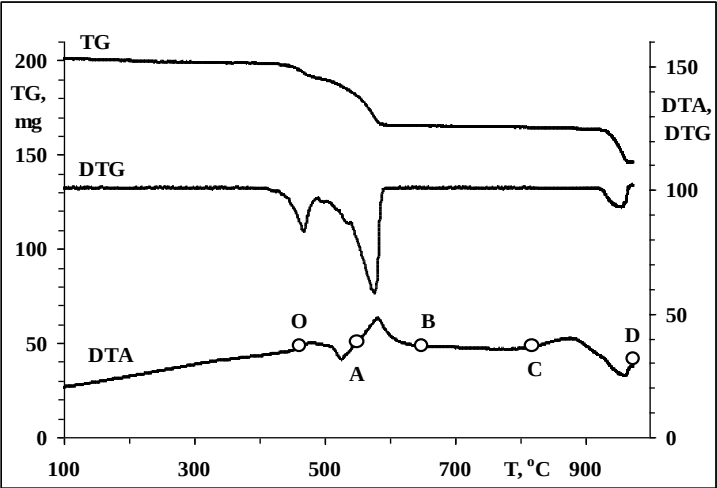


Fig 7. DTA/DTG/TG curves of the $\text{CuMoO}_4(\text{I}) + 2\text{C}$ mixture, $V = 20^\circ\text{C}/\text{min}$, $m_0 = 200\text{ mg}$.

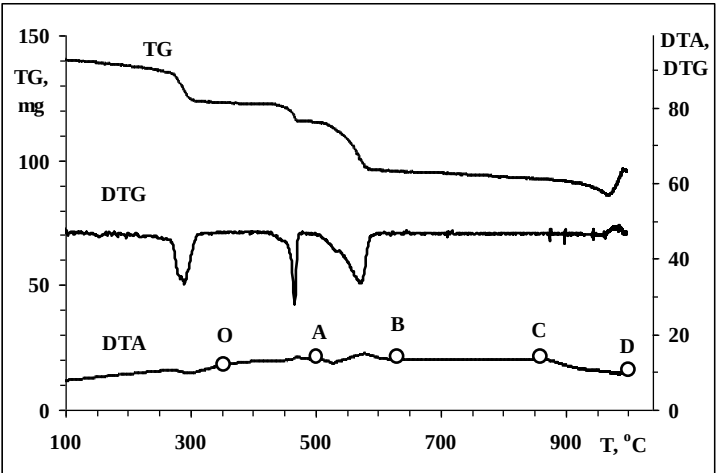


Fig 8. DTA/DTG/TG curves of the $\text{CuMoO}_4(\text{II}) + 2\text{C}$ mixture, $V = 20^\circ\text{C}/\text{min}$, $m_0 = 130\text{ mg}$.

As it can be seen from XRD analysis of the quenched samples obtained from characteristic temperatures (fig. 9), at 500°C the reduction product contains partially reduced copper molybdate with more complex structure ($\text{Cu}_5\text{Mo}_6\text{O}_{18}$), small amounts of copper suboxide and molybdenum dioxide are also present. At 625°C interaction leads to the complete reduction of copper and formation of MoO_2 . During the next stages (>800 °C) certain portion of molybdenum dioxide is reduced up to metallic molybdenum.

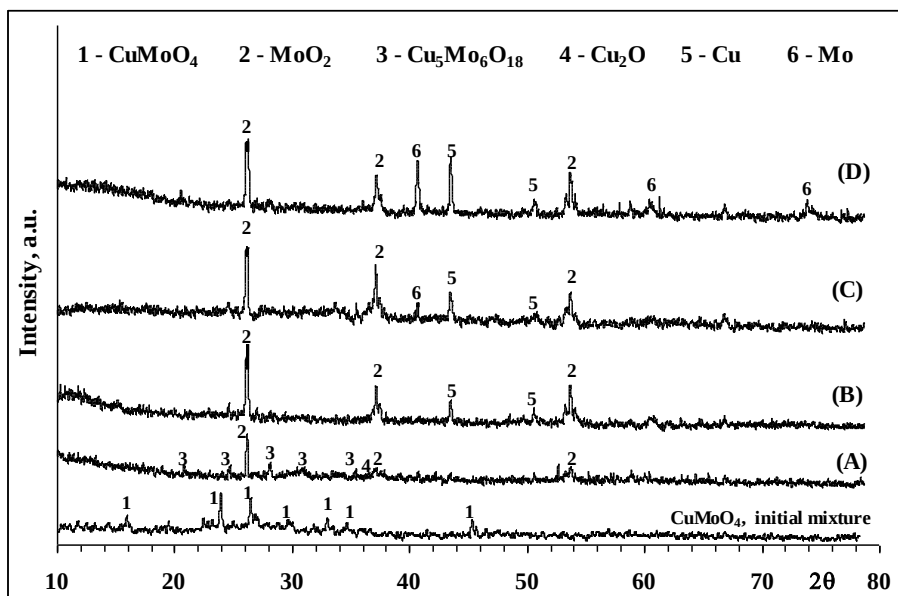
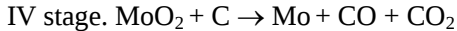
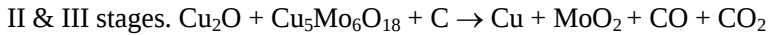
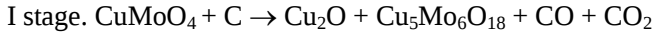


Fig. 9. XRD patterns of the intermediate products quenched from different characteristic temperatures: $\text{CuMoO}_4(\text{I}) + 2\text{C}$ reactive mixture. A – T=500, B – 625, C – 860, D – 970°C.

According to DTA/DTG/TG study of the $\text{CuMoO}_4(\text{II}) + 2\text{C}$ mixture (fig. 8), after the decomposition of copper hydroxymolybdate (260-320°C) simultaneous decomposition and carbothermal reduction of copper molybdate occur at 430-490°C. Furthermore, in the temperature range of 510-600°C first stage of carbothermal reduction of MoO_3 is observed. Then, at higher temperatures (>800°C) MoO_2 partially reduces to molybdenum. This is evidenced by the both weight loss values and XRD analysis results of the quenched samples. The main differences between the carbothermal reduction processes of these two salts obtained by calcination and co-precipitation methods are the decomposition stage for copper molybdate (II) and carbothermic reduction processes of CuMoO_4 (II) shifted to the low temperature range about 50°C. Comparatively higher reactivity of copper molybdate (II) may be conditioned by the more fine-grained structure in comparison with CuMoO_4 (I).

Based on the results obtained, possible mechanism of carbothermal reduction of copper molybdate at linear heating conditions was outlined. According to the data obtained, salt decomposition into oxides and first stage-reduction processes start simultaneously. The subsequent reduction stage is complete reduction of copper and

formation of MoO_2 . This latter partially reduces to metallic molybdenum in the final stage.



The interaction pathway in the $\text{CuMoO}_4\text{-C}$ system was explored by thermal analysis method combined with XRD analysis of quenched intermediate and final products. It was shown that copper molybdates obtained by calcination and and co-precipitation are characterized by different phase composition and particle size. It was revealed that reduction process of the both copper molybdates involves low-exothermic carbothermal reactions which start with salt decomposition into oxides and simultaneous reduction up to formation of $\text{Cu}_5\text{Mo}_6\text{O}_{18}$, Cu_2O , MoO_2 , Cu and Mo . At the reduction of copper molybdate (II) temperature shift about 50°C was observed in the direction of low temperature range.

Acknowledgement

The authors acknowledge the financial support of the State Committee of Science of the Republic of Armenia (Project #13_1D192). Authors also would like to thank Dr. T.S. Kurtikyan for performing IR spectral analyses and Dr. Kh.V. Manukyan for performing SEM analyses of copper molybdates.

ՊՂՆՁԻ ՄՈՒԻԲԴԱՏԻ ԿԱՐԲՈՌ-ԵՐՄ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ ՆԵՏԱՉՁՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԵՐԻՎԱՏՈԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ս. Վ. ԱՅԳԻՆՅԱՆ, Ն. Վ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Օ. Մ. ՆԻՍԶՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Աշխատանքում ներկայացված է պղնձի մոլիբդատի՝ ածխածնով վերականգնման մեխանիզմի ուսումնասիրության արդյունքները ոչ իզոթերմ պայմաններում դիֆերենցիալ ջերմային և ջերմային զանգվածաչափական անալիզի եղանակներով: Ստացված տվյալները համադրվել են $\text{CuMoO}_4\text{-C}$ համակարգում փոխազդեցության միջանկյալ նյութերի և արգասիքների ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների հետ: Պղնձի մոլիբդատի ստացման եղանակի ազդեցությունը վերականգնման գործընթացների վրա պարզաբանելու նպատակով հետազոտվել է օդում պղնձի ու մոլիբդենի օքսիդների համատեղ շիկացումից և պղնձի ու մոլիբդենի լուծելի աղերի համատեղ նստեցումից ստացված պղնձի մոլիբդատների ջերմային վարքը գծային տաքացման պայմաններում: Յույց է տրվել, որ տարբեր եղանակներով ստացված պղնձի մոլիբդատները տարբերվում են ինչպես մոդիֆիկացիայով, այնպես էլ մասնիկների չափսով ու բաշխվածությամբ: Այնուամենայնիվ, այդ երկու տեսակի պղնձի մոլիբդատների դեպքում էլ կարբոթերմ վերականգնման պրոցեսը ներառում է թույլ էկզոթերմ կարբոթերմ վերականգնման փուլեր և ուղեկցվում է նախ մասնակի վերականգնված ակտիվ ֆազի՝ $\text{Cu}_5\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ առաջացմամբ, ապա դիտվում է Cu_2O , MoO_2 , Cu և Mo ֆազերի հաջորդական առաջացում: Հիմնվելով DTA/TG կորերից ստացված տվյալների և տարբեր բնութագրական ջերմաստիճաններից ստեղծված նմուշների ռենտգենաֆազային անալիզի արդյունքների վրա, առաջարկվել է $\text{CuMoO}_4\text{-C}$ համակարգում փոխազդեցության հնարավոր մեխանիզմը:

ДТА/ТГ ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МОЛИБДАТА МЕДИ

С. В. АЙДИНЯН¹, А. В. КИРАКОСЯН¹, О. М. НИАЗЯН¹ и С. Л. ХАРАТЯН^{1,2}

¹ Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

² Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1

В работе представлены результаты изучения механизма карботермического восстановления молибдата меди в неизотермических условиях путем проведения одновременного дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического (TGA) анализов в сочетании с рентгенофазовым анализом промежуточных веществ и конечных продуктов. Для того чтобы выявить влияние способа получения молибдата меди на восстановительные процессы, было исследовано поведение солей, полученных: (а) путем прокаливании смеси оксидов металлов и (б) соосаждением из водорастворимых солей меди и молибдена в условиях линейного нагрева. Было установлено, что полученные молибдаты меди отличаются как типом модификации, так и распределением размера частиц. Тем не менее, процессы восстановления обоих молибдатов меди включают слабозотермические карботермические реакции и сопровождаются формированием частично восстановленной активной фазы — $\text{Cu}_5\text{Mo}_6\text{O}_{18}$, а также последовательным образованием Cu_2O , MoO_2 , Cu и Mo . На основе кривых ДТА/ТГ и результатов рентгенофазового анализа закаленных продуктов взаимодействия предложена последовательность возможных химических реакций, происходящих при нагревании системы $\text{CuMoO}_4\text{-C}$.

REFERENCES

- [1] Joseph R.D. Copper and Copper Alloys, ASM International, 2001, p. 621.
- [2] Dirks A.G., Broek J.J. // J. Vac. Sci. Technol. A, 1985, v.3, p. 2618.
- [3] Ziebert C., Stueber M., Leiste H., Ulrich S., Holleck H. // Nanoscale PVD Multilayer Coatings, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2011, p. 1.
- [4] Chen G.Q., Wu G.H., Zhu D.Z., Zhang Q., Jiang L.T. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 2005, v.15, p. 110.
- [5] Chen G., Wu G., Jiang L., Zhu D., Sun D. // Key Engineering Materials, 2007, v. 4, p. 2883.
- [6] Belay O.V., Kiselev S.P. // Physical Mesomechanics, 2011, v.14, №3-4, p. 145.
- [7] Ruan T., Wang Z., Jiang G., Tang R. // Fenmo Yejin Jishu, Powder Metallurgy Technology, 2011, v.29, №4, p. 250.
- [8] John L.J. and Randall M.G. // Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, v. 32A, p. 605.
- [9] Nizhenko V.I., Petrishchev V.Ya., Skorokhod V.V. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, v.47, №3-4, p. 163.
- [10] Hu B.Q., Bai P.K., Wang Y.Z. // Gongneng Cailiao/Journal of Functional Materials, 2012, v.43, №8, p. 1031.

- [11] *Fan J., Chen Y., Liu T., Tian J. // Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, v.38, №10, p. 1693.
- [12] *Li Z., Han S.L., Jiang Y.L., Zhao D.F., Meng F. // Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2011, v.16, №5, 2011, p. 774.
- [13] *Martinez V.P., Aguilar C., Marin J., Ordonez S., Castro F. // Materials Letters*, 2007, v.61, p. 929.
- [14] *Aguilar C., Guzman D., Rojas P.A., Ordonez S., Rios R. // Materials Chemistry and Physics*, 2011, v.128, p. 539.
- [15] *Hu B.Q., Bai P.K., Cheng J. // Journal of Functional Materials*, 2010, v.41, №5, p. 837.
- [16] *Aguilar C., Ordonez S., Marin J., Castro F., Martinez V. // Materials Science and Engineering A*, 2007, v.464, p. 288.
- [17] *Peng S., Jigui Ch., Lei W., Jingsong Z., Yifang W., Yanbo C. // J. Alloys & Comp.*, 2009, v.476, p. 226.
- [18] *Aokui S., Dezhi W., Zhuangzhi W., Xiuqi Z. // J. Alloys & Comp.*, 2010, v. 505, p. 588.
- [19] *Li Z., Zhai Y. // Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, v.39, №1, p. 6.
- [20] *Aydinyan S.V., Manukyan Kh.V., Kharatyan S.L. // XII Int. Symposium on SHS, TX, USA, 2013, Book of abstracts*, p. 100.
- [21] *Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. // Int. J. SHS*, 2012, v.21, №1, p. 59.
- [22] *Ming Z., Jinshu W., Wei L., Meiling Z. // Journal of Physics: Conference Series*, 2009, p. 188.
- [23] *Kang Z., Chen W., Ding B. // Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, v.34, №6, p. 990.
- [24] *Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Ustinov A.Yu. // Kinetics and Catalysis*, 2013, v.54, №1, p. 76.
- [25] *Wiesmann M., Ehrenberg H., Mieke G., Peun T., Weitzel H., Fuess H. // Journal of solid state chemistry*, 1997, v.132, p. 88.
- [26] *Ehrenberg H., Weitzel H., Paulus H., Wiesmann M., Wltschek G., Geselle M., Fuess H. // J. Phys. Chem. Sol.*, 1997, v.58, p.153.
- [27] *Tali R., Tabachenko V.V., Kovba L.M., Demyanets L.N. // Russ. J. I.Chem.*, 1991, v.36, p. 927.
- [28] *Nassau K., Shiever J.W. // Journal of the American Ceramic Society*, 1969, v.52, Issue 1, p. 36.
- [29] *Machej T., Ziolkowski J. // Journal of Solid State Chemistry*, 1980, v.31, Issue 2, p. 135.

**ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ХОЛОДНОПЛАМЕННЫХ
ВСПЫШЕК НА РЕАКЦИЮ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЦИКЛОГЕКСАНА**

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 12 XII 2014

Изучена реакция окисления циклогексана в области холодных пламён (ХП) при 558 К в пирексовом реакторе. Разработан новый метод, позволяющий использовать энергию света ХП вспышек на процесс холодногопламенного окисления циклогексана. Впервые получены экспериментальные данные по влиянию испускаемого холодным пламенем света на реакцию окисления циклогексана в области ХП. Установлено, что свет ХП вспышек воздействует на реакцию окисления, приводя к увеличению мультиплетности холодногопламенных вспышек и максимальной скорости реакции. Рассмотрен ряд реакций, ответственных за это явление.

Рис. 4, библиографических ссылок 13.

Циклогексан является представителем циклоалканов и широко используется как в качестве топлива (дизельного и ракетного), так и сырья в нефтехимической промышленности [1, 2]. 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 поверхности и размеров камеры сгорания [2]. В работе [3] изучена кинетика превращения циклогексана в режиме холодного пламени при 240, 255 и 270°C. Установлено, что процесс протекает с раскрытием цикла исходного углеводорода, и при всех изученных температурах кинетические кривые расхода исходного углеводорода и накопления продуктов превращения в режиме холодного пламени описываются S-образными кривыми, независимо от состава и давления исходной реагирующей смеси.

Исследования по установлению феноменологических характеристик холоднопламенного окисления циклогексана выявили несколько важных особенностей ХП этого углеводорода [4-7]. Было установлено, что температурная зависимость предела появления холодного пламени по давлению не описывается единой экспоненциальной функцией. В координатах Аррениуса она описывается двумя прямыми — в области низких и высоких температур. Выявлено также наличие отрицательного температурного коэффициента максимальной скорости реакции (ОТК).

Конкуренцией двух механизмов — низкотемпературного (холоднопламенного) и высокотемпературного, объясняются такие явления, как стадийность и бифуркация в пределах фронта горения углеводородов [8]. В работе [9] впервые установлены отличия и общность процессов окисления циклических углеводородов и углеводородов линейного строения. Установлено, что скорость окисления циклогексана, по сравнению со скоростью окисления пропана, более чувствительна к изменению таких параметров реакционного сосуда, как диаметр и его удельная поверхность (S/V). Показано, что смесь продуктов неполного окисления циклогексана очень реакционноспособна, и ее дальнейшее окисление в условиях избытка кислорода сопровождается детонацией и взрывом. Однако полностью отсутствуют данные по влиянию света, испускаемого ХП, на сам процесс окисления. Исходя из вышесказанного в данной работе поставлена задача изучить влияние света, испускаемого ХП, на сам процесс окисления циклогексана при различных составах реагирующей смеси.

Полученная информация позволит установить роль света, испускаемого ХП, на ход процессов окисления не только циклических углеводородов, но и углеводородов линейного строения в области холоднопламенного окисления.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились на статической вакуумной установке в пирексовом цилиндрическом реакторе ($d=5$ см, $l=14$ см) со смесью $C_6H_{12}:O_2 = 1:2$ при разных давлениях и температуре 558 К. Смесь циклогексана с кислородом заранее набиралась в стеклянный объем и во время опытов под нужным давлением быстро (одним импульсом) подавалась в заранее вакуумированный и нагретый реактор. Реактор обогревался электропечью. Точность поддержания температуры составляла 0.5 К. За реакцией следили как по саморазогреву (ΔT), так и по расходу углеводорода. Одновременно следили за изменением давления (ΔP) в ходе реакции. Кинетические закономерности изменения давления были изучены с помощью тонкого мембранного манометра. Согласно данным работы [9], кинетическая кривая саморазогрева симбатна изменению скорости реакции. Саморазогревы, возникающие в результате ХП

вспышек, регистрировались с помощью дифференциальной термопары. Спаи термопары заранее пассивировались [10]. Выходные напряжения с термопар подавались на клеммы потенциометра, и таким образом велась автоматическая запись изменения температуры в реакторе. Циклогексан анализировался хроматографически на колонке, заполненной хроматоном с нанесенной жидкой фазой OV-17 (длина колонки 2 м, диаметр 3 мм, газ-носитель – азот, скорость газа-носителя – 25 мл/с, температура 160°C), детектор – пламенно-ионизационный. В опытах использовался циклогексан марки "Sigma Aldrich" чистотой 99+%, кислород – 99%.

Схема реактора приведена на рис. 1. С целью получения воспроизводимых результатов реактор промывался 10% раствором плавиковой кислоты с последующей сушкой.

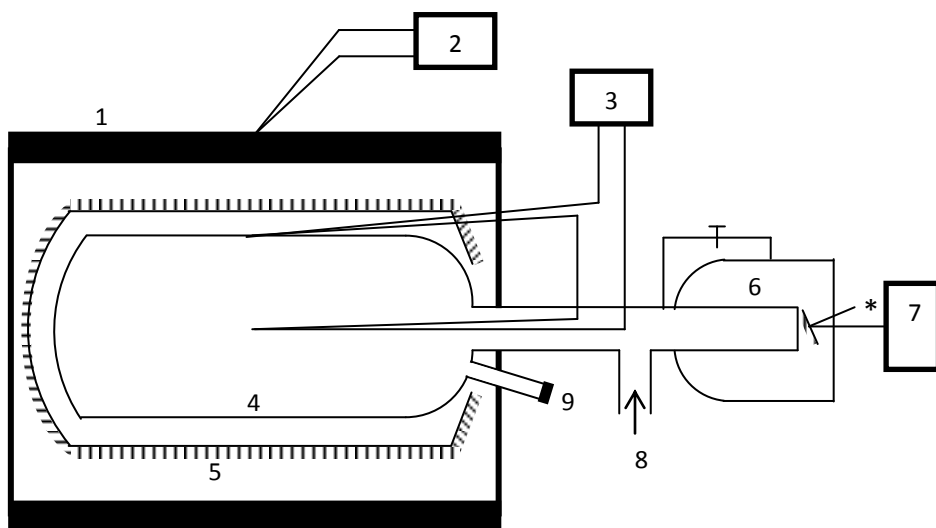


Рис. 1. Схема реактора: 1 – электропечь, 2 – регулятор температуры, 3 – автоматическая регистрация саморазогревов (ΔT) с помощью дифференциальной термопары, 4 – реактор, 5 – зеркальный рефлектор, 6 – мембранный манометр, 7 – экран записи изменения давления (ΔP), 8 – подача реагентов, 9 – штуцер для взятия пробы из реактора.

После этого в реакторе многократно проводился процесс окисления циклогексана в высокотемпературной области до получения воспроизводимых экспериментальных результатов.

Результаты и их обсуждение

Были проведены две серии опытов. В первой серии реактор был установлен в электропечи с предварительно зачерненной внутренней поверхностью. Это обеспечивало полное поглощение света, излучаемого реакционной смесью в ходе ХП процесса. В опытах второй серии между реактором и электропечью был установлен зеркальный отражатель, имеющий форму реактора (рис. 1). Это обеспечивало многократное от-

ражение и прохождение через реакционную смесь излучаемого реакцией света с частотой 10^9 с^{-1} .

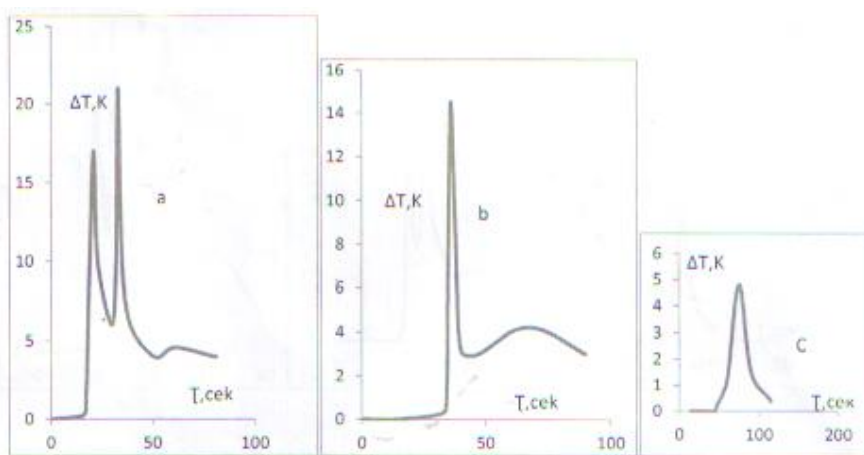


Рис. 2. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени τ при окислении циклогексана в реакторе без рефлектора: $P_{C_6H_{12}}: P_{O_2} = 1:2$; $T_p = 558 \text{ K}$. (a) – 60 Torr, (b) – 45 Torr, (c) – 30 Torr.

На рис. 2 приведены экспериментально полученные данные по зависимости саморазогревов от времени в реакции окисления циклогексана для опытов первой серии. Кривые a, b и c получены при давлениях реакционной смеси 60, 45 и 30 Torr, соответственно. Эти условия выбраны таким образом, чтобы число и выраженность ХП вспышек были разные. Так, при $P = 60 \text{ Torr}$ реакция окисления характеризуется двумя симметричными, резко выраженными ХП вспышками с разогревами 17 и 22 градусов, соответственно. Потом наблюдается медленная реакция. При $P = 45 \text{ Torr}$ наблюдается одна вспышка с разогревом 15 градусов, а при $P = 30 \text{ Torr}$ – лишь медленная реакция.

Интересные данные получают в опытах второй серии. На рис. 3 приведены экспериментально полученные данные по зависимости саморазогревов (ΔT) от времени в реакции окисления циклогексана для опытов второй серии.

Кривые a, b и c получены при давлениях реакционной смеси 60, 45 и 30 Torr, соответственно, т. е. все условия экспериментов первой и второй серий были одинаковы. Из сравнения экспериментальных данных опытов первой и второй серий можно заключить, что присутствие рефлектора действует на реакцию лишь тогда, когда имеются ХП вспышки.

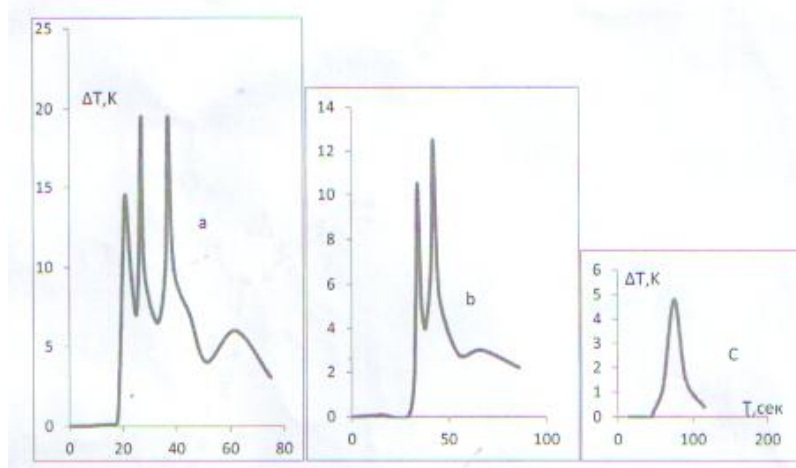


Рис. 3. Зависимость саморазогревов (ΔT) от времени τ при окислении циклогексана в реакторе с рефлектором: $P_{C_6H_{12}}: P_{O_2} = 1:2$; $T_p = 558$ K. (a) – 60 Torr, (b) – 45 Torr, (c) – 30 Torr.

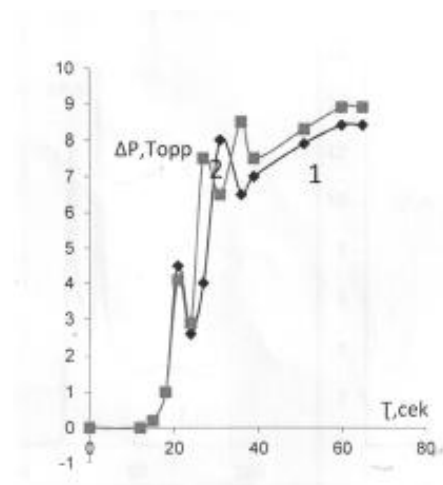


Рис. 4. Зависимости изменения давления от времени в процессе окисления циклогексана: 1 – в реакторе без рефлектора, 2 – в присутствии рефлектора. Данные получены при исходных давлениях реакционной смеси 60 Torr со смесью $C_6H_{12} : O_2 = 1:2$

Из сравнения экспериментальных данных опытов первой и второй серий (рис. 1 и 2) видно, что в присутствии рефлектора меняются не только число и максимальные значения саморазогревов и время между ними, но и структура разогревов процесса. При этом меняются также значения расхода горючего. Присутствие рефлектора увеличивает расход горючего примерно на 5%.

На кр. 1 рис. 4, представлен экспериментально полученный результат по зависимости изменения давления от времени в реакторе без рефлектора, т.е. в так называемом темном реакторе.

Видно, что процесс окисления циклогексана сопровождается двумя холоднопламенными вспышками с периодом индукции 15 с. Другая картина наблюдается, когда при тех же условиях эксперимента реакция проводится в присутствии рефлектора (кр. 2 рис. 4.) Видно, что число

ХП вспышек увеличивается от двух до трех, а период индукции остается неизменным — 15 с. Увеличиваются также значения как максимальной скорости, так и изменения давления.

Результаты настоящих исследований (т. е. 1 — увеличение частоты ХП вспышек; 2 — увеличение расхода горючего и значений изменения давления; 3 — уменьшение промежутка времени между ХП вспышками в реакциях, проводимых в присутствии рефлектора), наряду с данными работ [10,11] позволяют предложить ряд реакций, ответственных за наблюдаемые изменения. В частности, в [11] показано, что за свечение в ХП углеводородов ответственны возбужденные молекулы формальдегида, а в [12] имеются данные о природе этих возбужденных молекул.

1. $\text{CH}_2\text{O}(^1\text{A}_2) \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O}(^1\text{A}_1) + h\nu$
2. $\text{CH}_2\text{O}(^1\text{A}_2) + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CHO} + \text{OH}$
3. $\text{CH}_2\text{O}(^1\text{A}_2) + \text{HO}_2 = 2\text{HO} + \text{CHO}$.

Излучательное время жизни возбужденной молекулы формальдегида составляет $5 \cdot 10^{-6}$ с [11]. Поэтому концентрация возбужденного формальдегида в реакторе без рефлектора очень низкая и определяется уравнением (1):

$$[\text{CH}_2\text{O}(^1\text{A}_2)] = (W_0)/k, \quad (1)$$

а в реакторе с рефлектором концентрация возбужденного формальдегида увеличивается за счёт обратной реакции (1) и может определяться уравнением (2):

$$[\text{CH}_2\text{O}(^1\text{A}_2)] = (W_0 + W_{h\nu})/k, \quad (2)$$

где $[\text{CH}_2\text{O}(^1\text{A}_2)]$ — концентрация возбужденного формальдегида; W_0 — скорость образования возбужденного формальдегида за счет реакции; $W_{h\nu}$ — скорость образования возбужденного формальдегида за счет обратной реакции (1); k — константа излучательного тушения.

В этих условиях увеличиваются скорости реакций 2 и 3. Избыточная энергия на возбужденной молекуле формальдегида $[\text{CH}_2\text{O}(^1\text{A}_2)]$ составляет 80 ккал/моль [11,13]. Термодинамическими оценками показано, что эти реакции за счет энергии возбужденного формальдегида экзотермичны на 27 ккал/моль. Поэтому протекание реакций 2 и 3 в присутствии рефлектора вполне реально. Это приводит к увеличению суммарной скорости разветвления, что и является причиной вышеприведенных необычных экспериментальных результатов.

Таким образом, в реакторе с рефлектором увеличивается суммарная скорость разветвления, что и является причиной изменения мультиплетности процесса ХП окисления циклогексана.

**ՍԱՌԸ ԲՈՅԱՅԻՆ ԼՈՒՅՍԱՐԶԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՅԻՎԱԼՈՆԵՔՍԱՆԻ ՍԱՌԸ ԲՈՅԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ**

Պ. Ս. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ղիթլոհեքսանի օքսիդացման ռեակցիան սառը բոցերի տիրույթում 558 K ջերմաստիճանում և տարբեր ճնշումների պայմաններում: Մշակվել է նոր մեթոդ, որը թույլ է տալիս հետազոտել համակարգից առաքվող լույսային էներգիայի ազդեցությունը պրոցեսի վրա: Ցույց է տրվել, որ առաքվող լույսային էներգիան ազդում է ռեակցիայի առավելագույն արագություն և սառը բոցերի բազմապատիկության վրա: Այդ ընդացքում բոլորովին չի փոխվում ռեակցիայի ինդուկցիոն տիրույթը: Քննարկվել է էլեմենտար ռեակցիաների շարք, որը կարող է պատասխանատու լինել ղիտված երևույթի համար:

**INFLUENCE OF COOL-FLAME LIGHTS ON THE REACTION
OF COOL-FLAME CYCLOHEXANE OXIDATION**

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 cyclohexane in the region of cool flames (CF) at 558 K has been studied. A new method enabling to use the self-energy of the emitted light in the cool flame oxidation was worked out. For the first time experimental data of the effect of the emitted by cool flame light on the reaction of cyclohexane oxidation in the cold flames region were obtained. It was established that the self-emitted light could play a certain role in oxidation reaction, leading to an increase in the multiplicity of cold flame flares and the maximum rate of the reaction. A number of reactions responsible for this interesting phenomenon are considered.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Owen K., Golley T. Automotive Fuels Reference Book. Warendale. PA, 1995, 530 p.
- [2] Northup Grumman. Diesel Fuel Oils. X Report NGMS-232 PPS. January, 2004, 253 p.
- [3] Мантясян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2008, т.61, №4, с. 843.
- [4] Мантясян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №4, с. 843.
- [5] Мантясян А.А., Шагинян Ш.Э. // Горение и плазмохимия, 2007, т.5, №3, с. 164.
- [6] Мантясян А.А., Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2007, т.60, №5, с. 906.
- [7] Шагинян Ш.Э. // Хим. ж. Армении, 2008, т. 61, №2, с. 251.
- [8] Ксандопуло И.Г. // Химическая физика, 2011, т. 30, №8, с. 83.
- [9] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2009 т. 62, №3-4, с. 309.
- [10] Гукасян П.С. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4, с. 477.
- [11] Кондратьев В.Н. Кинетика химических газофазных реакций. М., АН СССР, 1958, 567 с.
- [12] Кальверт Дж. Питс. Фотохимия. М., Мир, 1968, 671 с.
- [13] Постников Л.М., Шляпинтох В.Я. // Кинетика и катализ, 1963, т. 150, №2, с. 340.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.3.032.4:661.632.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ДУНИТОВОГО СЕРПЕНТИНА ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ

**А. А. БЕГЛЯРЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, А. Р. ИСААКЯН,
А. А. ГАБРИЕЛЯН и А. М. ТЕРЗЯН**

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргютяна 2-ой пер., д. 10
Факс: (374-10) 231275 E-mail: hayk_b@mail.ru

Поступило 16 III 2015

Исследовано поведение серпентинита Шоржинского месторождения Армении, образованного из дунита, при термоллизе в интервале температур 396-1128°C.

Для получения более полной информации о термически индуцированных процессах и фазовых превращениях (в частности, образование форстерита (Mg_2SiO_4)), протекающих в исследуемом образце, нами был использован новый подход к кислотной обработке термообработанных образцов, который позволил, наряду с соединениями магния и железа, выделить из структуры серпентина $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ и перевести в раствор кремниевые кислоты, обусловленные орто- $(\text{SiO}_4)^{4-}$, ди- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ и т.п. силикатными анионами. С помощью химического анализа было обнаружено количество этих кислот, а также соединений магния в растворе. Исследуемый серпентинит был подвергнут ДТА, а образцы серпентинита, термообработанного при разных температурах, а также непрореагировавших остатков, полученных после выщелачивания образцов, были изучены с помощью рентгенофазового анализа.

Полученные данные дают представление об особенностях формирования силикатного слоя данного образца и воздействии кислотной обработки на выходы соединений, извлекаемых из дегидратированной породы. Все это представляет большой интерес и ценность для разработки рентабельной технологии, основанной на термокислотной обработке ультраосновных серпентинизированных пород.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 27.

Большая распространенность в земной коре серпентинизированных ультраосновных пород, в частности серпентинитов, делает их весьма

перспективным источником для извлечения ряда полезных веществ, включая соединения магния и диоксиды кремния [1-6]. В этом аспекте особый интерес представляют исследования, направленные на изучение термически индуцированных превращений, протекающих в различных модификациях серпентинов: хризотилах [7-13], лизардитах [14-23], антигоритах [24, 25]. Полученные результаты позволяют не только выявить структурные особенности силикатных слоев, а также проникнуть в механизм протекания гидротермальных процессов на стадии формирования серпентинов в "серпентинизирующем" растворе, что поможет создать предпосылки для разработки рентабельной технологии обработки серпентинитов [24-26] .

Как известно, серпентины относятся к группе филосиликатов, т. е. слоистых силикатов, с обобщенной химической формулой $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ [27]. Наиболее распространенными являются три модификации серпентиновых минералов: хризотилы, лизардиты и антигориты.

Основные положения, установленные в результате многочисленного изучения поведения серпентиновой группы минералов при термическом воздействии следующие. При нагревании они в области температур 600-800°C обычно подвергаются фазовым изменениям, включая процесс дегидроксидации, который в некоторых случаях наблюдается уже при температуре 400°C [24-26]. По этой причине на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) для всех серпентинов в указанном температурном интервале очень часто наблюдается довольно интенсивный эндотермический эффект, сопровождающийся потерей массы, которая, как отмечается во многих работах, обусловлена аморфизацией, дегидроксидацией минерала и удалением гидроксильных вод [7-26]. За этим эффектом в области температур 810-820°C следует ярко выраженный экзотермический эффект, вызванный образованием форстерита и частично клиноэнстатита из аморфной массы минерала. Дальнейшее нагревание до 1000°C способствует рекристаллизации образованного форстерита и образованию кристаллов клиноэнстатита. Наблюдаемый в некоторых случаях низкой интенсивности экзотермический пик в области температур 1160-1260°C связан с процессом рекристаллизации протоэнстатита [28].

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению термически индуцированных процессов различных модификаций серпентинов, механизмы дегидроксидации, дегидратации, а также высокотемпературных процессов кристаллизации остаются не до конца изученными.

Благодаря использованию нового комплексного подхода к физико-химическим методам исследований серпентинизированных пород удалось доказать, что в зависимости от разновидности ультраосновных ма-

теринских пород (дуниты, перидотиты, пироксениты), вовлеченных в процесс серпентинизации, и от условий формирования, серпентины приобретают не только различную кристаллическую структуру, но и разные структурные особенности внутри одной полиморфной модификации [24-26].

Необходимо отметить, что в основе физико-химических исследований лежит недавно разработанный подход к кислотной обработке термообработанных серпентинитов [1, 2]. Этим методом обнаружено, что при нагревании серпентинового минерала процесс дегидроксиляции сопровождается разрывом ненасыщенных Si-O(Si) связей в гексагональных силикатных слоях, приводя к расчленению двухмерного силикатного слоя на силикатные анионы различной сложности, включая орто- $(\text{SiO}_4)^{4-}$, ди- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ и т.д. силикатные анионы, и отделению первичных ортосиликатных анионов от метасиликатных $[(\text{SiO}_3)^2]_n$, изначально вовлеченных в процесс серпентинизации из оливинов $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ и пироксенов $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$, соответственно [24-26]. При этом поведение того или иного серпентинового минерала при термическом воздействии зависит от расположения, соотношения и распределения этих анионов в силикатных слоях [26].

Для более полного подтверждения вышесказанного необходимо провести аналогичное исследование поведения при термолизе ряда серпентинизированных пород, взятых из различных месторождений. В данной работе в качестве предмета исследований выбран образец серпентинита Шоржинского месторождения Армении.

Такого рода исследовательские работы помогут найти структурные факторы, управляющие поведением серпентинов при различных термодинамических и химических воздействиях, что в конечном итоге не только пополнит геологические и минералогические знания об этих минералах, но и позволит заранее прогнозировать и рассчитать оптимальные параметры для получения наибольших выходов как соединений магния и железа, так и диоксидов кремния.

Экспериментальная часть

Изучался образец Ш-1* серпентинита из железомagneзиального дунита месторождения Шоржа (Армения). Поскольку образец был магнетизирован минералом артинит $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, то для очистки он сперва предварительно был измельчен и просеян через сито 250 отв. см^{-2} , затем при комнатной температуре был обработан 10% раствором соляной кислоты HCl и после высушивания выдерживался 1 ч при

* Авторский номер

температурах 396, 441, 496, 553, 594, 647, 702, 748, 801, 852, 893, 952, 1000 и 1128°C. Затем он обрабатывался разбавленным раствором соляной кислоты в течение 10 мин согласно подходу, описанному в работе [1]. Химический состав очищенного образца серпентинита приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемого образца серпентинита, полученного после кислотной обработки 10% раствором HCl

Содержание, %					
SiO ₂	R ₂ O ₃	MgO	непрореагировавший остаток	п. п. п.	Σ
43.24	10.50	32.00	2.80	11.88	100.42

РФА проводился методом порошков на дифрактометре "ДРОН-3" (Россия) с использованием CuKα-излучения и никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов $2\theta = 8^\circ\text{--}80^\circ$ при комнатной температуре на воздухе. Скорость движения счетчика $2^\circ\text{град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Все фиксируемые рефлексы были расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS-ICDD 1999 года,

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

Для выяснения процессов при аморфизации минерала, протекающих во время нагревания, кроме ДТА, каждый образец после термической обработки при вышеуказанных температурах подвергался РФА. Затем после кислотной обработки проводился количественный химический анализ полученного раствора (табл. 2), а также РФА не прореагировавшего с кислотой остатков.

Обсуждение результатов

Результаты ДТА исследуемого образца представлены на рис. 1. Согласно РФА, в исследуемом образце Ш-1 содержатся две разновидности серпентинов, из которых преобладающей является антигоритовая (Card № 07-0417 (рис. 2). На кривой ДТА минимум эндотермического эффекта, вызванного его фазовым переходом, составляет 770°C (рис. 1). В образце содержится также некоторое количество клинохризотила (Card №31-0808) (рис. 2), фазовое разложение которого на кривой ДТА проявляется эндотермическим явлением в виде плеча с минимумом около температуры 690°C (рис. 1).

Результаты химического анализа образца Ш-1, термически обработанного при разных температурах (табл. 2), показали, что, несмотря на плавное уменьшение содержания воды в кристаллической решетке сер-

пентина, относительно одинаковые, но невысокие значения выходов SiO_2 , рассчитанные для перешедших в раствор кремниевых кислот, а также примерно одинаковые выходы соединений магния прослеживаются вплоть до 553°C включительно. Эти данные свидетельствуют о том, что, хотя процесс перехода минерала в аморфную фазу и начался, однако заметные фазовые изменения до этой температуры еще не протекают.

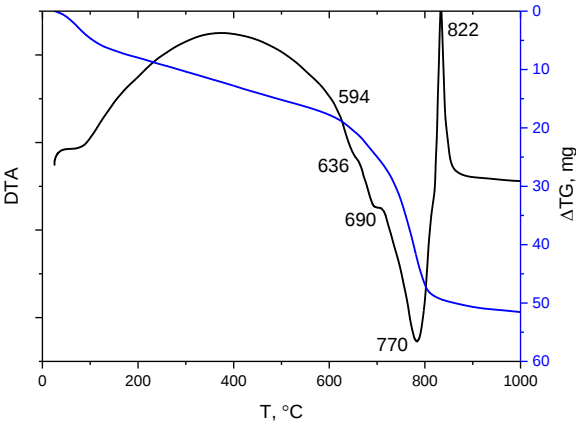


Рис. 1. Кривая ДТА образца серпентинита Ш-1.

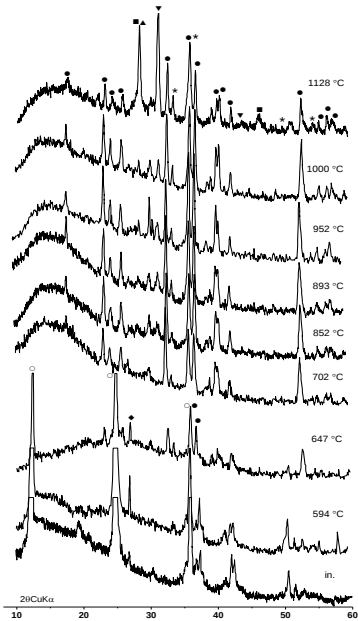


Рис. 2. Диффрактограммы образцов серпентинита Ш-1: in. – исходного и термообработанных при указанных температурах в течение 1 ч. ○ – серпентин, ● – форстерит, ▲ – клиноэнстатит, ▼ – ортоэнстатит, ■ – протоэнстатит, ★ – гематит, ◆ – акцессор.

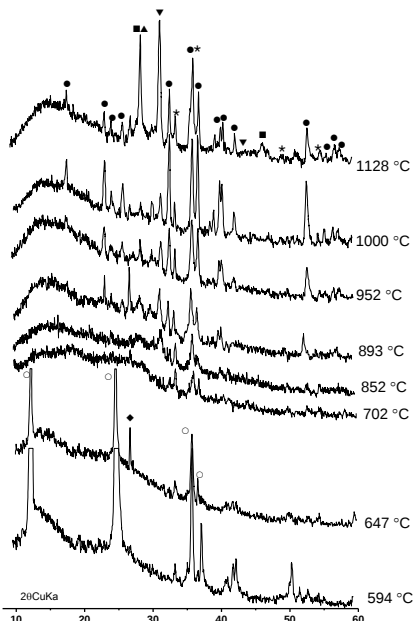


Рис. 3. Диффрактограммы остатков, полученных после кислотной обработки термообработанных при указанных температурах в течение 1 ч образцов серпентинита Ш-1. ○ – серпентин, ● – форстерит, ▲ – клиноэнстатит, ▼ – ортоэнстатит, ■ – протоэнстатит, ★ – гематит, ◆ – акцессор.

Таблица 2

**Результаты химического анализа основных компонентов,
извлекаемых из образцов очищенного серпентинита Ш-1,
выдержанных при указанных температурах в течение 1 ч**

Содержание, %							
T, °C	остаток, %	SiO ₂	R ₂ O ₃	MgO	п.п.п., %	11.88 – п.п.п., %	сумма, %
396	81.02	0.73	3.12	4.12	11.42	0.46	100.41
441	80.80	0.84	1.87	5.00	11.39	0.49	99.90
496	80.56	0.88	1.72	5.50	10.95	0.93	99.61
553	78.83	0.91	2.92	6.00	10.82	1.06	99.48
594	75.72	2.65	2.28	9.75	9.36	2.52	99.76
647	54.86	9.41	3.02	26.25	5.36	6.52	98.90
702	49.49	12.82	3.37	32.50	2.70	9.18	100.88
748	57.81	12.99	1.50	26.25	1.06	10.82	99.61
801	53.42	16.08	1.35	27.50	0.97	10.91	99.32
852	56.18	14.50	1.35	26.25	0.85	11.03	99.13
893	65.65	12.50	1.30	20.00	0.41	11.47	99.86
952	72.62	9.91	0.78	16.25	—	—	99.56
1000	93.52	1.44	0.21	4.50	—	—	99.67

Заметное увеличение концентраций в растворе кремниевых кислот и соединений магния (2.65 и 9.75%, соответственно), а также резкое увеличение количества выделенной воды (2.52%) наблюдаются для образца, термообработанного при 594°C. Все это указывает на начало процесса дегидроксидации, приводящего к разрыву Si-O(Si) связей [24-26] вплоть до образования силикатных анионов, переходящих в раствор. Иначе говоря, температуру 600°C можно примерно принять за начало разрушения силикатного слоя данного образца серпентина (это в первую очередь относится к клинохризотилу). Более того, как показали результаты рентгенофазового анализа, с этой же температуры начинается оформление нанокристаллов форстерита (Card №85-1362) (рис. 2). Это указывает на то, что на определенных участках силикатных слоев исследуемого образца воспроизводится такое количество расположенных рядом ортосиликатных анионов, которые уже при этой температуре легко инициируют локальное образование кристаллического форстерита без дополнительных энергетических затрат, необходимых для заметных миграций SiO₄⁴⁻ и Mg²⁺ ионов. По всей вероятности, выдерживание данного образца при этой температуре в течение 1 ч также повлияло на образование форстерита.

Начиная с температуры 600°C переходу кристаллической структуры серпентина в аморфную фазу, сопровождаемому параллельным возникновением кристаллов форстерита, можно дать следующее объяснение. Силикатные слои клинохризотила и антигорита, содержащихся в кристаллической решетке исследуемого образца, были сформированы, главным образом, за счет поликонденсации ортокремниевых кислот, в свою очередь, предварительно образованных в серпентинизирующем растворе из гидратированных ортосиликатных анионов. Именно это является причиной того, что дегидроксиляция серпентиновых пакетов и расчленение силикатных слоев в конкретном фрагменте силикатного слоя воспроизводит большое количество ортосиликатных анионов, которые сразу же локально инициируют возникновение нанокристаллов форстерита. Согласно нашему представлению, формирование силикатных слоев по такому механизму могло иметь место в том случае, когда в процессе серпентинизации принимали бы участие такие первичные минералы, как оливин (разновидности оливиновых или дунитовых пород), или же наряду с оливином в том или ином количестве хорошо оформленный пироксен (разновидности дунитовых или перидотитовых пород), который, если бы и вовлекался в процесс серпентинизации, то только после полного расхода оливина.

Несмотря на то, что в образце, термообработанном при 647°C, еще обнаруживается непрореагировавший антигорит, тем не менее, параллельно прослеживается образование заметного количества форстерита (рис. 2). С другой стороны, при кислотной обработке этого образца количество SiO_2 , переходящего в раствор, составляет 9.41, а MgO — 26.25% (табл. 2). В то же самое время в остатке, не прореагировавшем с кислотой, не обнаруживается форстерит (рис. 3). Все это указывает на то, что при указанной температуре в форстерите возникают хаотично направленные дефектные нанокристаллы, которые легко разрушаются при кратковременном воздействии разбавленных кислот.

Следя за выходами SiO_2 , переходящих в раствор (табл. 2), и интенсивностями рефлексов отражения форстерита на дифрактограммах соответствующих образцов, которые неизменно растут (рис. 2), можно утверждать, что до температуры 800°C имеет место процесс разрыва Si-O(Si) связей, который сопровождается параллельным формированием плохо оформленных кристаллов низкотемпературного форстерита.

Для образца, термообработанного при 702°C, на рентгенограмме отсутствуют рефлексy отражения, свойственные антигориту, и обнаруживаются рефлексy, вызванные форстеритом (рис. 2), а в растворе после кислотной обработки фиксируется наибольший выход соединений магния (табл. 2). Эти данные свидетельствуют о том, что именно при этой температуре деструкция и дегидроксиляция серпентина достигают наибольшей степени.

Заметное уменьшение количества MgO , переходящего в раствор, при неизменном выходе SiO_2 , наблюдаемом для образца, выдержанного при $748^\circ C$ (табл. 2), скорее всего, обусловлено уплотнением полностью не разрушенных серпентиновых пакетов, вызванным удалением воды после процесса дегидроксидации.

Необходимо отметить, что несмотря на то, что на кривой ДТА минимум эндотермического эффекта, обусловленного разрушением антигорита, составляет $770^\circ C$, на рентгенограмме образца, термообработанного при $702^\circ C$, рефлексы антигорита не обнаруживаются (рис. 2 и 3). Такое несоответствие можно объяснить влиянием временного фактора на фазовые превращения.

Для образцов, обработанных в температурном диапазоне $801-852^\circ C$, прослеживается заметное увеличение выходов SiO_2 при сравнительно неизменных количествах MgO , переходящих в раствор (табл. 2.). Это обстоятельство можно связать с процессом расчленения силикатного слоя минерала, протекающего с отделением ортосиликатных анионов от готовых метасиликатных анионов, вовлекаемых в процесс образования клиноэнстатита. Как видно из рентгенограммы непрореагировавшего остатка, полученного после кислотной обработки образца, выдержанного при $852^\circ C$, сформированный клиноэнстатит не растворяется разбавленными кислотами.

Дальнейшее повышение температуры термообработки до $893^\circ C$ и выше приводит к последовательному уменьшению выходов SiO_2 и MgO , что можно, с одной стороны, объяснить образованием укрупненных хорошо оформленных кристаллов форстерита с упорядоченной направленностью, не подверженных кратковременному воздействию разбавленных кислот, а с другой – уплотнением расчленённых полностью не разрушенных силикатных слоев серпентина.

На рентгенограмме образца, термообработанного при $1128^\circ C$, появляются рефлексы отражения, характерные для протоэнстатита, которые уже инертны к разбавленным кислотам.

Тот факт, что из образцов, термообработанных в температурном интервале от 647 до $893^\circ C$, в раствор переходят одинаковые количества кремниевых кислот и соединений магния (табл. 2), а на рентгенограммах наблюдаются сравнительно одинаковой интенсивности рефлексы отражения, свойственные форстериту, говорит о том, что уже при $647^\circ C$ серпентинизированная порода уже полностью разрушилась, несмотря на то, что при этой температуре часть воды (8.11%), образованная из гидроксидов, не успела еще удалиться. Более того, за разрушением минерала непременно следовал процесс образования основной массы кристаллического форстерита. Все эти явления на кривой ДТА проявляются в температурном интервале $600-770^\circ C$ в виде яркого эндотермического эффекта с узким контуром и минимумом $712^\circ C$, который

является наложением эндотермических процессов, вызванных дегидроксидацией, удалением воды и разрывом Si-O(Si) связей, рядом экзотермических процессов, связанных с образованием воды и большей частью кристаллов форстерита (рис. 1).

Как видно из результатов рентгенофазового анализа непрореагировавших остатков, отобранных после кислотной обработки термообработанных образцов, кристаллы форстерита, образованные при 647°C и в вышеуказанном температурном интервале, до такой степени неупорядоченные, что очень быстро и полностью реагируют с разбавленной кислотой. Лишь на дифрактограмме остатка, полученного для образца, выдержанного при 748°C, фиксируются наиболее интенсивные рефлексы, вызванные образованием устойчивых к кислотному воздействию кристаллов форстерита. Такая картина прослеживается вплоть до 852°C, несмотря на то, что в температурном интервале 800-850°C имеет место повторное образование кристаллического форстерита, которое на кривой ДТА проявляется в виде экзотермического эффекта с максимумом 822°C.

Как уже было сказано выше, это тот случай, когда небольшая часть воспроизведенных ортосиликатных SiO_4^{4-} анионов осталась в аморфной массе минерала и только за счет миграции они были вовлечены в процесс формирования кристаллов форстерита в указанном температурном интервале. Можно предположить, что при таких температурах возникают хорошо оформленные и правильно направленные кристаллы форстерита, которые не подвергаются кратковременному воздействию разбавленных кислот. Именно по этой причине на дифрактограммах остатков, выделенных из образцов, выдержанных при 852 и 893°C, наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов отражения форстерита, несмотря на то, что выходы кремниевых кислот и соединений магния из образцов, обработанных при этих температурах, остались те же.

Судя по экзотермическому эффекту и не очень интенсивным рефлексам отражения форстерита, наблюдаемым на рентгенограмме остатка, полученного для термообработанного при 852°C образца, можно утверждать, что доля SiO_4^{4-} анионов, принимающих участие в формировании форстерита путем миграции, достаточно мала. Заметный рост интенсивностей рефлексов отражения форстерита наблюдается для остатков, выделенных после кислотной обработки образцов, термообработанных при температурах выше 892°C. Иначе говоря, началом процесса перекристаллизации форстерита, сопровождаемым упорядочением и укрупнением его кристаллов, можно принять температуру 950°C. В образце, выдержанном при 1000°C, имеются уже кислотоустойчивые кристаллы форстерита, что подтверждается результатами химического анализа (табл. 2).

Таким образом, на основе проведенных исследований термолитиза образца Ш-1 из месторождения Шоржа (Армения) удалось установить, что, в зависимости от особенностей организации силикатного слоя серпентина может иметь место образование двух разных по степени оформленности кристаллов форстеритов: низкотемпературного и высокотемпературного в области температур 600-700 и 800-820°C, соответственно. При этом низкотемпературный форстерит при нагреве вплоть до 893°C не подвергается рекристаллизации и легко поддается кратковременному кислотному воздействию, в то время как высокотемпературный форстерит отличается кислотоустойчивостью.

Результаты экспериментов показали, что при термолитизе данного образца разрушение силикатного слоя, которое начинается при 594°C, приводит к одновременному освобождению такого количества ортосиликатных анионов, которое сразу же без дополнительных энергетических затрат способствует локальному образованию низкотемпературного форстерита. В этом случае на кривой ДТА эндотермический эффект имеет более зауженную форму, что является результатом наложения эндотермических процессов дегидроксидации, дегидратации, разрыва Si-O(Si) связей и экзотермических процессов образования воды и кристаллов низкотемпературного форстерита. При этом экзотермический эффект в интервале температур 800-820°C, вызванный образованием высокотемпературного форстерита за счет миграции SiO_4^{4-} анионов, отличается низкой интенсивностью.

Такое поведение характерно для тех серпентинов, силикатный слой которых в основном формировался в процессе поликонденсации ортокремниевой кислоты, образованной за счет гидратации ортосиликатных анионов, перешедших в серпентинизирующий раствор при растворении, главным образом, оливинов.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить особенности организации силикатных слоев данного образца серпентина и на основании полученных данных не только описать механизм образования его силикатных слоев, но и представить гидротермальные процессы, предшествующие серпентинизации.

Работа выполнена в рамках гранта 13YR-1D0005 Госкомитета по науке МОН РА.

ԴՈՒՆԻՏԱՅԻՆ ՍԵՐՊԵՆՏԻՆԻ ՎԱՐՔԱԳԻԾԸ ԶԵՐՄԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ն. Ա. ԲԵԳԼԱՐՅԱՆ, Ն. Ն. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, Ա. Ռ. ԻՍԱԿԱԿՅԱՆ,
Ա. Ա. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ և Ա. Մ. ԹԵՐԶՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է Հայաստանի Շորժա հանքավայրից վերցրած դունիտային սերպենտինի փորձանմուշի վարքագիծը, ջերմաքայքայելով դրան $396-1128^{\circ}\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում:

Ստանալու համար հետազոտվող փորձանմուշում ջերմոթյամբ հարուցված պրոցեսների և ֆազային փոխարկումների առավել լիարժեք պատկերը օգտագործվել է ջերմամշակված նմուշների թթվային մշակման մեր կողմից առաջարկված նոր մոտեցումը, որի արդյունքում մագնեզիումի և երկաթի միացությունների հետ համատեղ հաջողվում է սերպենտինից $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, առանձնացնել նաև օրթո- $(\text{SiO}_4)^{4-}$, դի- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ և այլ սիլիկատային անիոններով պայմանավորված սիլիկաթթուներ և տեղափոխել լուծույթ: Քիմիական անալիզի օգնությամբ որոշվել են սիլիկաթթուների քանակները, ինչպես նաև մագնեզիումի քանակը լուծույթում: Ուսումնասիրվող սերպենտինիտը ենթարկվել է դիֆերենցիալ ջերմային անալիզի, իսկ տարբեր ջերմաստիճաններում մշակված սերպենտինիտի նմուշները, ինչպես նաև տարավազման արդյունքում չփոխազդած նմուշները՝ ունեցնաֆազային անալիզի:

Ստացված տվյալները պատկերացում են տալիս տվյալ նմուշի սիլիկատային շերտի ձևավորման, ինչպես նաև դեհիդրատացված հանքանյութից թթվային մշակումով կորզված միացության ելքերի մասին: Այս ամենը ներկայացնում է մեծ հետաքրքրություն և արժեք սերպենտինացված ուլտրահիմնային ապարների ջերմաթթվային մշակման շահութաբեր տեխնոլոգիայի ձևավորման համար:

THE INVESTIGATION OF THE BEHAVIOR OF SERPENTINE FROM DUNITE UPON THERMOLYSIS

H. A. BEGLARYAN, N. H. ZULUMYAN, A. R. ISAHAKYAN,
A. A. GABRIELIAN and A. M. TERZYAN

Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA
10, lane 2, Argutyan Street, Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374-10) 231275, E-mail: hayk_b@mail.ru

The behavior of serpentinite formed from dunite and located in one of the deposits of Shordza in Armenia has been studied during thermolysis within the temperature range of $396-1128^{\circ}\text{C}$.

A new approach to the acid processing of heated serpentinites has been used in order to collect more complete information about the temperature induced processes and phase transformations, particularly the forsterite formation (Mg_2SiO_4) that occur in the test specimens. This method is capable of releasing ortho- $(\text{SiO}_4)^{4-}$, di- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ and other silicate anions from the structure of serpentinite $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ and moving them into solution in the form of soluble silicic acids along with the compounds of magnesium and iron. The amount of these acids and magnesium compounds has been discovered in the solution by means of chemical analysis. The serpentinite sample has undergone DTA. The specimens of the serpentinite heated at different temperatures and the unreacted residua remained after the leaching samples have been studied by X-ray phase analysis.

The collected data have provided insight into the specificity of the silicate layer formation peculiar to the serpentine specimen and the influence of the acid processing on the yields of the compounds extracted from the dehydrated rock. All these are of great interest and value for the development of a cost effective technology based on the thermoacid processing of ultra basic serpentinous rocks.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Оганесян З.Г. // ЖПХ, 2007, т. 80, №6, с. 1045.
- [2] Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Овсепян Т.А., Казанчян А.М., Терзян А.М. Пат. №2407704, РФ, 2010.
- [3] Velinskii V.V., Gusev G.M. // J. Min. Sci., 2002, v. 38, №4, p.402.
- [4] Teir S., Revitzer H., Eloneva S., Fogelholm C-J., Zevenhoven R. // Int. J. Miner. Process, 2007, v. 83, p. 36.
- [5] Гладикова Л. А., Тетерин В. В., Фрейдлина Р. Г. // ЖПХ, 2008, т. 81, №5, с. 852.
- [6] Fedoročková A., Hreus M., Raschman P., Sučík G. // Miner. Eng., 2012, v. 32, p. 1.
- [7] Ball M.C., Taylor H.F.W. // Mineral. Mag., 1963, v. 33, p. 467.
- [8] Brindley G.W., Hayami R. // Clays Clay Miner., 1964, v. 12, p. 35.
- [9] Weber J.N., Greer R.T. // Am. Mineral., 1965, v. 50, №3-4, p. 450.
- [10] Naumann A.W., Dresher W.H. // Am. Mineral., 1966, v. 51, p. 1200.
- [11] Brindley G.W., Narahari Achar B.N., Sharp J.H. // Am. Mineral., 1967, v. 52, p. 1697.
- [12] Cattaneo A., Gualtieri A.F., Artioli G. // Phys. Chem. Miner., 2003, v. 30, p. 177.
- [13] Zaremba T., Krzqkala A., Piotrowski J., Garcoirz D. // J. Therm. Anal. Calorim., 2010, v. 101, p. 479.
- [14] Trittschack R., Grobéty B. // Eur J Mineral., 2012, v. 24, №1, p. 47.
- [15] Gualtieri A.F., Giacobbe C., Viti C. // Am. Mineral., 2012, v. 97, p. 666.
- [16] Brindley G.W., Zussman J. // Am. Mineral., 1957, v. 42, p. 461.
- [17] Campbell F.E., Roeder P. // Am. Mineral., 1968, v. 53, p. 257.
- [18] MacKenzie K.J.D., Meinhold R.H. // Am. Mineral., 1994, v. 79, №1-2, p. 43.
- [19] Perrillat J.P., Daniel I., Koga K., Reynard B., Cardon H., Crichton W.A. // Earth Planet Sci. Lett., 2005, v. 236, №3-4, p. 899.
- [20] Hrsak D., Malina J., Hadzipasic A.B. // Mater. Technol., 2005, v. 39, №6, p. 225.
- [21] Gürtekin G., Albayrak M. // Miner. Res. Exp. Bull., 2006, v. 133, p. 41.
- [22] Hrsak D., Sucik G., Lazik L. // Metal., 2008, v.47, №1, p. 29.
- [23] Viti C. // Am. Mineral., 2010, v. 95, p. 631.
- [24] Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Исаакян А.Р., Бегларян А.А., Терзян А.М. // Геохимия, 2011, №9, с. 993 [Geochem. Int., 2011; v. 49, №9, p. 937].
- [25] Зулумян Н.О., Папахчян Л.Р., Терзян А.М., Исаакян А.Р., Бегларян А.А. // ТОХТ, 2013, т. 47, №2, с. 235 [Theor. Found. Chem. Eng., 2013, v. 47, №2, p. 185].
- [26] Zulumyan N.H., Mirgorodski A.P., Isahakyan A.R., Beglaryan H.A. // J. Therm. Anal. Calorim., 2014. v. 115, №2, p. 1003.
- [27] Дир В.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Пороодообразующие минералы. М., Мир, 1966, т. 4, 482 с.
- [28] Ивакова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л., Недра, 1974, 399 с.

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) И ПЛАТИНЫ (IV)
АЛЛИЛ- И ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАМИ**

Г. Г. ДАРБИНЯН, М. С. АЛЕКСАНИЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

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

Поступило 10 V 2014

Методами потенциометрического и амперометрического титрования изучено взаимодействие золота (III) и платины (IV) с аллил- и фенилтиомочевинами. Определены оптимальные условия протекания химических и электрохимических процессов. Установлены пределы концентраций указанных металлов, подчиняющихся основному закону амперометрии при титровании по катодному и анодному токам. Фенилтиомочевина применена для определения золота (III) в стандартных растворах. Относительная ошибка определения не превышает 0.23%.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия золота (III) и платины (IV) с производными тиомочевины — аллил- и фенилтиомочевинами, методами потенциометрии и амперометрического титрования и разработка метода их определения в стандартных растворах.

Определение микроколичеств платины требует предварительного концентрирования. Используя сульфидный расплав в качестве коллектора, платину осаждают в виде сульфида, затем растворяют в смеси HCl и HNO₃ с последующим атомно-абсорбционным определением [1]. Изучен процесс извлечения Pt (IV) и Pd (II) из солянокислых растворов жидкими мембранами дифенилтиомочевина-1,2-дихлорэтан в условиях гальваностатического электролиза. Pt (IV) транспортируется через жидкую мембрану с катионом комплекса палладия [2].

Определение платины и палладия в налете на медном аноде проводится методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с применением концентрирования путем пробирной

плавки со свинцом. Относительное стандартное отклонение <0.03 . Доверительный интервал определения составляет 94.0-98.0% для платины и 99.0-108.8% для палладия [3]. Для определения платины в катализаторе на основе оксида алюминия предложена сложная система определения – выделение платины и родия из растворов после автоклавного вскрытия катализатора кремнеземом, химически модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной с последующим определением платины люминесцентным методом [4]. Разработана высокоточная методика определения палладия, платины и родия в автомобильных катализаторах с применением масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с мультиколлектором [5].

Описан атомно-спектральный метод определения золота, серебра и палладия, основанный на образовании устойчивых аммиакатов при pH 9-11 [6].

Предложено ионометрическое определение золота и палладия в электролитах гальванических ванн. Метод отличается простотой, экспрессностью и избирательностью. Для определения был изготовлен пластифицированный ион-селективный электрод на основе поливинилхлорида с пластификатором диоктилфталатом. Предел обнаружения $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл для золота и $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл для палладия [7].

Из вышеприведенного обзора литературы видно, что при определении малых концентраций платины и золота применяются сложные, так называемые «гибридные» методы анализа. Обладая высокой чувствительностью, они представляют собой сложные и дорогостоящие системы, что затрудняет их широкое применение. Между тем, для определения высоких концентраций указанных металлов вполне оправдано применение «классических» методов анализа – спектрофотометрических и электрохимических.

В аналитической химии золота и платины существенное место занимают серосодержащие реагенты, как например, меркаптобензотиазол, тиосульфат, тионалид, рубеоноводородная кислота, тиосалициловая кислота, унитиол [8], тиомочевина [9].

Экспериментальная часть

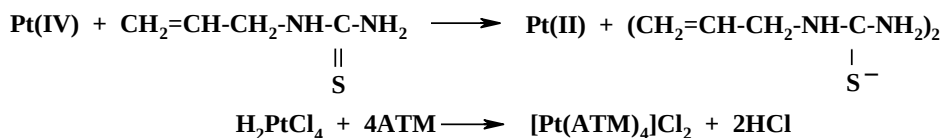
Раствор платины (IV) ($H_2[PtCl_6]$) готовили растворением платины («х.ч.») в смеси соляной и азотной кислот при нагревании. Отсутствие оксидов азота проверяли по реакции с дифениламином, раствор золота (III) – растворением навески $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ в 0.1 моль/л растворе хлорида натрия. Рабочий раствор аллилтиомочевины (АТМ) готовили растворением точно рассчитанной навески перекристаллизованного препарата в дистиллированной воде, фенолтиомочевины (ФТМ) – в этиловом спирте. Потенциометрическое титрование золота(III) и платины (IV)

осуществляли с применением платинового индикаторного электрода в паре с хлорсеребряным электродом сравнения на потенциометре рН-метр-милливольтметр рН-121. Амперометрическое титрование проводили на собранной установке с применением платинового микроэлектрода. Электрод сравнения — ртутно-йодидный. Все титрования проводили при комнатной температуре.

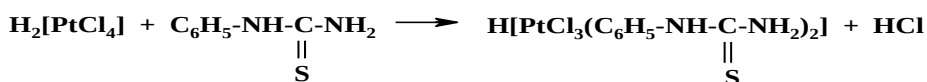
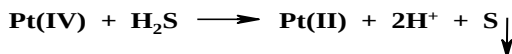
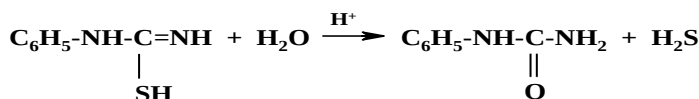
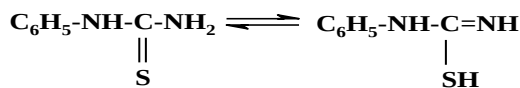
Для выбора подходящего потенциала, обуславливающего диффузионный ток, были сняты вольт-амперные характеристики участвующих в реакциях компонентов: золота (III), платины (IV), АТМ, ФТМ на сернокислых и азотнокислых фонах. Следует отметить, что реагенты дают волну анодного окисления при потенциале +1.0-1.4 В. Таким образом, при потенциале +0.2-0.4 В амперометрическое титрование возможно по току восстановления Au (III) и Pt(IV), а при потенциале +1.0-1.4 В — по току окисления реагентов. Кривые титрования будут иметь _ и _/-образный вид, соответственно.

Амперометрическое титрование Pt(IV) АТМ и ФТМ. Титрование проводили в катодной и анодной областях. Величина диффузионного тока устанавливается быстро, перегиб на кривых титрования четкий, молярные соотношения реагирующих компонентов следующие: Pt(IV):АТМ = 1:6, а Pt(IV):ФТМ = 1:2. Эти соотношения не изменяются в широком интервале кислотности: от 0.1 до 6.0 моль/л по серной и азотной кислотам. Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в $9.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (АТМ) и $6.0 \cdot 10^{-5}$ - $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ФТМ) растворах Pt (IV).

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: при использовании АТМ реакция завершается при молярном соотношении Pt(IV):АТМ = 1:6. Аналогичные данные получены и в работе [9], где в качестве титранта была применена тиомочевина. Реакция взаимодействия Pt (IV) и АТМ, по-видимому, идет следующим образом: Pt (IV) восстанавливается до двухвалентного состояния, на что затрачивается 2 моля реагента, затем протекает реакция комплексообразования с участием 4 молей АТМ.

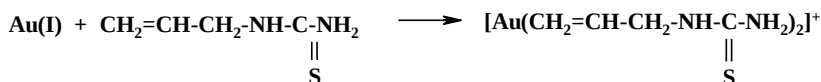
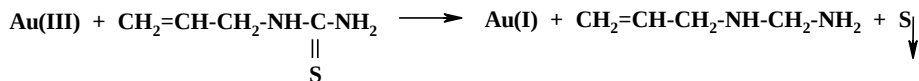


В случае ФТМ затрачивается 2 моля реагента, что, на наш взгляд, можно представить следующей схемой:



При титровании платины указанными реагентами от первых порций титранта образуется осадок оранжево-желтого цвета, который полностью растворяется вблизи конечной точки титрования, придавая раствору желтый цвет.

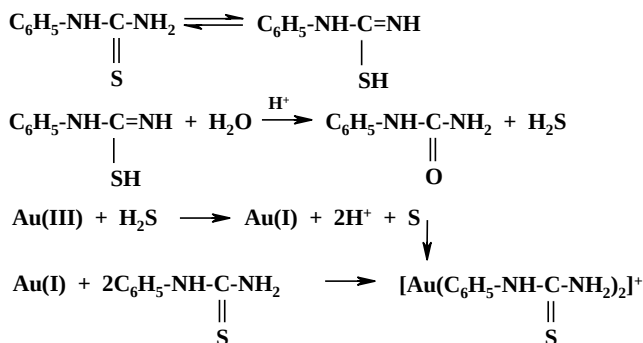
Потенциометрическое и амперометрическое титрование Au (III) АТМ и ФТМ. Изучение взаимодействия Au (III) с АТМ и ФТМ потенциометрическим методом проводили в широком интервале кислотности от 0.1 до 6.0 моль/л по серной и азотной кислотам. Скачок потенциала соответствует мольному отношению Au (III) : АТМ (ФТМ) = 1 : 3. Резкое изменение потенциала платинового индикаторного электрода свидетельствует об окислительно-восстановительном характере взаимодействия, которое в дальнейшем завершается комплексообразованием.



Система Au(III)-АТМ (ФТМ) была изучена также методом амперометрического титрования при потенциале индикаторного электрода +0.2 и +1.2 В.

Мольное соотношение 1:3 соблюдается: в катодной области в растворах Au(III) с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (АТМ) и $1.6 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ФТМ), в анодной области — соответственно $2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (АТМ) и $1.6 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ФТМ).

Оба метода однозначно отмечают завершение химических реакций между Au (III) и АТМ (ФТМ) при мольных соотношениях 1:3. Аналогичное соотношение наблюдается и при амперометрическом титровании золота (III) тиомочевинной с применением золотого индикаторного электрода в работе [10], где отмечается восстановление Au (III) до Au (I) при соотношении Au(III):R = 1:1. Исходя из этого взаимодействие Au (III) с АТМ и ФТМ можно представить в виде следующих последовательных реакций:



На основе экспериментальных данных разработаны новые методики потенциометрического и амперометрического титрования золота (III) и платины (IV) указанными реагентами. Ниже приведены данные определения золота (III) в стандартном растворе с применением в качестве титранта ФТМ. С этой целью аликвотный объем (2.0 мл) стандартного раствора ($9.14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) в оптимальных условиях кислотности ($2.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) титровался рабочим раствором ФТМ. Кривая потенциометрического титрования представлена на рисунке, а математическая статистическая обработка результатов титрований отражена в таблице.

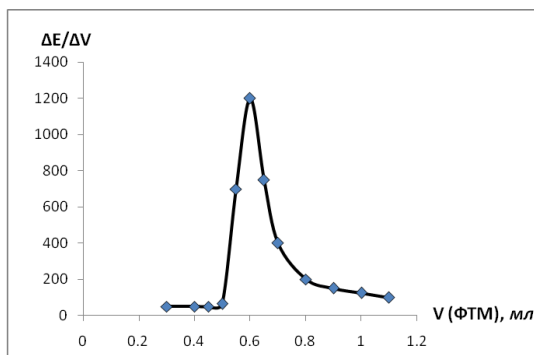


Рис. Потенциометрическое титрование 2.0 мл стандартного раствора золота (III) фенилтиомочевинной: $[\text{Au (III)}] = 9.14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{ФТМ}] = 1.10 \cdot 10^{-1} \text{ M}$

Таблица

Математическая статистическая обработка экспериментальных данных
($P = 0,95$; $n = 5$; $t_a = 2,78$)

Введено Au(III), мг	Найдено Au(III), мг	$\bar{x}$ Au(III), мг	Стандарт- ное отклонение $S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$	Относи- тельное стандарт- ное отклоне- ние $S_r = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$	Доверитель- ный интервал $\bar{x} \pm \frac{t_a \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\Delta = \frac{t_a S_r}{x} \cdot 100$
3.60	3.55 3.60 3.60 3.66 3.66	3.61	0.047	1.30	3.61 ± 0.058	1.61

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о достаточной точности и воспроизводимости предложенного потенциометрического метода определения золота (III) новым реагентом — фенилтиомочевинной. Относительная погрешность определения 0.23%.

**ԱԼԻԼ- ԵՎ ՖԵՆԻԼԹԻՈՄՈՒՐԻՉԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻՋՈՅՈՎ ՈՍԿԻ (III)-Ի
ԵՎ ՊԼԱՏԻՆ (IV)-Ի ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ԵՎ ՊՈՏԵՆՑԱԶԱԿԱՆ
ՈՐՈՇՈՒՄԸ**

Ն. Ն. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Մ. Ս. ԱԼԵԿՍԱՆՅԱՆ և Ն. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Պոտենցաչափական և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով ուսումնասիրվել է ալլիլ- և ֆենիլթիոմիդանյութերի հետ ոսկ(III)-ի և պլատին(IV)-ի փոխազդեցությունը:

Որոշվել են քիմիական և էլեկտրաքիմիական գործընթացների օպտիմալ պայմանները: Կատոդային և անոդային մարզերում տիտրման համար հաստատվել են նշված մետաղների այն կոնցենտրացիաները, որոնք ենթարկվում են ամպերաչափության հիմնական օրենքին: Ֆենիլթիոմիդանյութը կիրառվել է ստանդարտ լուծույթներում ոսկի (III)-ի որոշելու համար պոտենցաչափական տիտրման եղանակով: Որոշման սխալը չի գերազանցում 0.23%:

**POTENTIOMETRIC AND AMPEROMETRIC DETERMINATION
OF GOLD (III) AND PLATINUM (IV) BY MEANS
OF ALLYL- AND PHENYLTHIOUREAS**

H. H. DARBINYAN, M. S. ALEKSANYAN and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University

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

E-mail: gold@ysu.am

The interaction of gold (III) and platinum (IV) with allyl- and phenylthioureas has been studied by means of potentiometric and amperometric titration methods. The optimal conditions for passing chemical and electrochemical processes have been determined.

Voltamperic characteristics of the components taking part in the reactions – Au (III), Pt (IV), ATU and PhTU have been studied against sulfuric and nitric acid backgrounds to choose appropriate value of the potential providing significant diffusion current. It is necessary to mark that the reagents give anodic oxidation waves at +1.0-1.4 V potentials. Thus it is possible to carry out amperometric titration within +0.2-0.4 V range by reducing current of Au(III) and Pt(IV), while at +1.0-1.4 V by oxidation current of the reagents.

Amperometric titration of Pt (IV) by ATU and PhTU has been carried both in cathodic and anodic fields. The diffusion current values were established rapidly, molar ratios between the interacting components are as follows: Pt(IV):ATU=1:6, and Pt(IV):PhTU=1:2. Such ratios do not change within a wide range of acidity by sulfuric and nitric acids. The conformity with amperometry main law is adhered for $9.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.2 \cdot 10^{-3}$ mol/l (ATU) and $6.0 \cdot 10^{-5}$ - $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l (PhTU) solutions of Pt(IV).

The study of the interaction of Au (III) with ATU and PhTU by means of potentiometric titration method showed that potential jump of the platinum indicator

electrode corresponded to the molar ratio $\text{Au(III):ATU(PhTU)} = 1:3$. Such a sharp change of the indicator electrode potential prove oxidation-reduction character of the interaction, which proceeds to completion by complex formation.

The system $\text{Au(III)-ATU (PhTU)}$ has been also studied by amperometric titration method at indicator electrode potential $+0.2 \text{ V}$ and $+1.2 \text{ V}$.

Molar ratio 1:3 complied: for cathodic field in Au (III) solutions with $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (ATU) and $1.6 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (PhTU) concentration and in anodic field $2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (ATU) and $1.6 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (PhTU) correspondingly.

The two methods unambiguously indicate the completion of chemical reactions of Au (III) with ATU (PhTU) at molar ratio 1:3.

New experimental techniques of potentiometric and amperometric titration of gold (III) and platinum (IV) by the above mentioned reagents have been elaborated on the basis of experimental data described. Phenyltiourea has been applied for determination of gold (III) in standard solutions. Relative deviation values do not exceed 0.23%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Скиба В.И., Новикова Ю.Н. // Зав. лаб., 2004, т. 70, №8, с. 9.
- [2] Садырбаева Т.Ж. // Вестник КазГУ, 2003, №3, с. 309, РЖХ 04.08-19 Г.113.
- [3] Yang Hong-Sheng, Wong Ting-Long // Chin. J. Spect. Lab., 2004, v. 21, №1, p. 83, РЖХ 05.23-19 Г.168.
- [4] Лосев В.Х., Буйко Е.В., Белоусов О.В., Трофимчук А.К. // Зав. лаб., 2005, т. 71, №2, с.16.
- [5] Simson Lorna A. // J. Anal. Atomspektrom., 2004, v. 19, №9, p. 1244, РЖХ 05.20-19 Г167.
- [6] Рязанова Л.Н., Филатова Т.Г. / Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 2003, с. 223.
- [7] Резник Л.Б., Амирханова Ф.А. / Химия и химическая технология, Материалы научно-практической конференции, посвященной 40-летию БашГУ, Уфа, 2002, с. 19, РЖХ 03.08-19 Г143.
- [8] Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с. 160, 230, 234.
- [9] Гавва Н.Ф., Захаров В.А., Сонгина О.А. // ЖАХ, 1976, т. 31, №7, с. 1334.
- [10] Пащенко А.И., Сонгина О.А. // Зав. лаб., 1965, т. 31, №12, с. 1312.

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.853. 822.7

РЕЦИКЛИЗАЦИИ СОЛЕЙ ПИРИМИДИНИЯ В РЕАКЦИЯХ С ГИДРАЗИДАМИ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛИЛКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Г. Г. ДАНАГУЛЯН^{1,2}, А. К. ТУМАНЯН^{1,2}, А. Г. ДАНАГУЛЯН^{1,2} И О. С. АТТАРЯН²

¹Российско-Армянский (Славянский) университет
Армения, 0051, Ереван, ул. О. Эмина, 123

²Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: gdanag@email.com

Поступило 11 IV 2015

Реакцией эфиров замещенных N-пиразолилкарбонновых кислот с гидразингидратом синтезированы соответствующие гидразиды. Изучено взаимодействие полученных гидразидов с йодидом 1,4,6-триметилпиримидинил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния. Показано, что реакция сопровождается перегруппировкой, приводящей к производным пиразоло[1,5-a]пиримидина. Во всех случаях был выделен 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-a]пиримидин. В ряде примеров, наряду с указанными продуктами, были выделены также соответствующие пиразолилкарбонновые кислоты или 2-пиразолил-3-этоксикарбонил-5,7-диметилпиразоло[1,5-a]пиримидины, включающие фрагмент исходного пиразола.

Библ. ссылок 16.

Схемы синтеза пиразоло[1,5-a]пиримидинов относительно немногочисленны. В основном они ограничиваются созданием нового кольца на основе уже имеющегося в молекуле, и поэтому, чаще всего, их синтез основан на взаимодействии α -аминопиразолов с β -дикарбонильными соединениями, приводящем к пиразоло[1,5-a]пиримидиновым системам [1]. Другой путь состоит в замыкании азолового кольца на основе пиримидинового [2]. Нестандартный метод получения производных этой

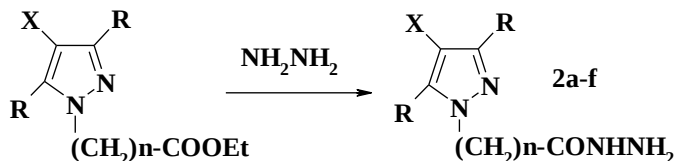
системы связан с одностадийным синтезом из ацетилацетона и гидразида циануксусной кислоты, позволяющим получать 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиримидин с высоким выходом [3].

Актуальность синтеза пиразоло[1,5-а]пиримидинов обусловлена их высокой биологической активностью. Так, соединения этой системы, содержащие в пиразольном кольце арилсульфонильный фрагмент, являются антагонистами 5-HT₆ рецепторов, связанных с G белками (GPCR) [4-7]. Посредством G белка Gs 5-HT₆ рецептор положительно связан с аденилатциклазой — ферментом, катализирующим синтез циклического аденозинмонофосфата (цАМФ) из АТФ. Кроме того, установлено, что 5-HT₆Р влияет на ряд нейромедиаторных путей, включая холинергические, норадренергические, глутаматергические и допаминергические системы. Поэтому этот тип рецепторов рассматривают как особенно привлекательную мишень для разработки новых лекарственных средств при лечении различных заболеваний ЦНС, в частности, шизофрении, болезни Альцгеймера. Еще одним свойством антагонистов 5-HT₆Р является их способность подавлять аппетит, что может привести к созданию на их основе принципиально новых средств для снижения избыточного веса и ожирения. Известно также, что они обладают и способностью ингибировать ГАМКа-рецепторы и пригодны для лечения и профилактики тревожности, эпилепсии и расстройств сна [8], а препарат залеплон (Zaleplon), созданный на базе пиразоло[1,5-а]пиримидина, применяется в качестве седативного средства и снотворного [9]. Исходя из отмеченного разработка необычных путей синтеза новых производных пиразоло[1,5-а]пиримидина, содержащих в пиразольном ядре трудно вводимые иными путями группы, является перспективным инструментом создания новых лекарственных препаратов.

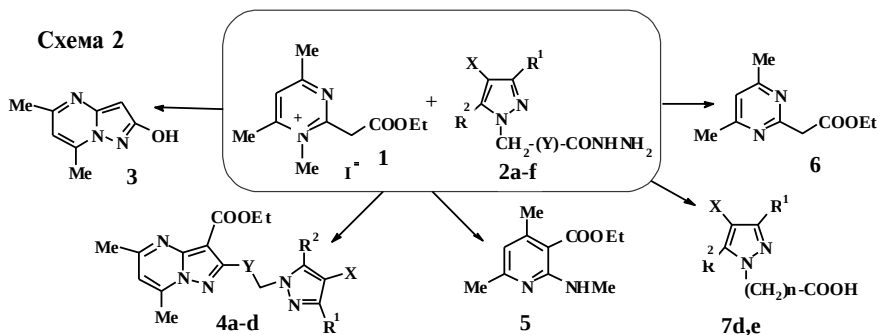
Ранее мы сообщали о синтезе пиразоло[1,5-а]пиримидинов путем рециклизации кватернизованных солей пиримидиния [10, 11]. В продолжение этих исследований нами в настоящей работе были изучены реакции гидразидов N-пиразолилкарбоновых кислот с модельной солью — йодидом 1,4,6-триметил-2-(этоксикарбонил)метилпиримидиния (**1**). В данной работе мы продолжили исследование этого превращения за счет действия гидразидов N-пиразолилкарбоновых кислот на модельную соль **1**. Реализация превращения по описанной ранее схеме должна была привести к синтезу труднодоступных иными путями пиразолилзамещенных в пятичленном кольце пиразоло[1,5-а]пиримидинов.

Нами изучено действие на соль **1** ряда замещенных в гетероциклическом кольце гидразидов N-пиразолилпропановых кислот **2a-f**. Синтез последних осуществлен реакцией соответствующих сложных эфиров с двухкратным количеством гидразингидрата.

Схема 1

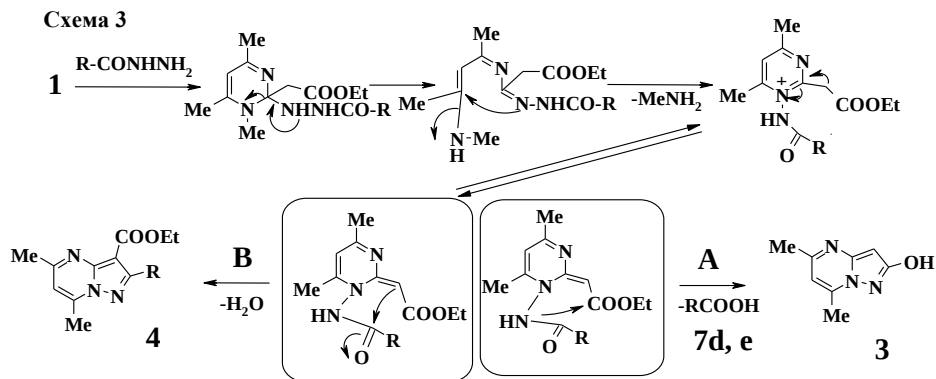


Рециклизация йодида **1** под действием гидразидов **2a-f** была осуществлена в запаянной стеклянной ампуле при температуре 90-100°C. В результате проведенных реакций была получена смесь двух пиразоло[1,5-а]пиримидинов — 2-гидрокси-5,7-диметилпроизводного **3** и пиразоло[1,5-а]пиримидина **4** (схема 2), содержащего в пятичленном кольце фрагмент исходного гидразида. В большинстве опытов в незначительном количестве нами были выделены также продукты енаминовой (Коста-Сагитулина) перегруппировки **5** (схема образования описана в ранних наших публикациях [12-14]) и N-деметилирования **6** исходной соли. Впервые в случае подобных превращений в некоторых случаях нами наблюдалось образование карбоновой кислоты **7**, соответствующей исходному гидrazиду.



- a) $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $X = \text{H}$, $Y = \text{CH}_2$. d) $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $X = \text{H}$, $Y = \text{отсутствует}$; $n = 1$.
 b) $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$, $X = \text{H}$, $Y = \text{CH}_2$. e) $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $X = \text{I}$, $Y = \text{CH}_2$; $n = 2$.
 c) $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{H}$, $X = \text{H}$, $Y = \text{CH}(\text{Me})$. f) $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $X = \text{CHO}$, $Y = \text{CH}_2$.

Образование N-пиразолилкарбоновой кислоты, а не соответствующего этилового эфира, который, как ожидалось, должен был выделяться при образовании пиразолопиримидина **3** (схема 3), связано, по-видимому, с гидролизом, протекающим под действием воды, выделяющейся в процессе гетероциклизации по пути **B**.



Спектры ЯМР всех полученных пиразоло[1,5-а]пиримидинов содержат сигналы групп, входящих как в пиразольные, так и в пиримидиновые циклы, и соответствуют ожидаемым. Примечательно, однако, что в спектрах ЯМР ^1H соединения **4d** сигналы метиленового мостика, соединяющего циклы, проявляются в аномально слабом поле (5.57 м.д.), тогда как сигналы протонов остальных пиразолилпроизводных наблюдаются в области 4.4-4.8 м.д.

Работа выполнена в рамках Российско-Армянского гранта 13RF-087 Комитета науки Министерства образования и науки РА и РФФИ в сотрудничестве с научной группой академика РАН О.Н. Чупахина.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР регистрировались в Центре исследования строения молекулы НАН Республики Армения (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 DMSO-d_6 , стандарт — ТМС. ТСХ проводили на пластинках "Silufol UV-254", проявляли парами йода и реактивом Эрлиха.

Препаративное деление осуществляли хроматографированием на колонке с силикагелем марки L 40/100.

Гидразид 3-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропановой кислоты (2a). Смесь 8.4 г (0.05 моля) метилового эфира 3-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропановой кислоты и 4 мл 60% раствора гидразингидрата кипятят в течение 5 ч. По окончании реакции смесь охлаждают, отфильтровывают выпавшие белые кристаллы гидразида и промывают горячим гексаном. Получают 8.0 г (95%) гидразида 3-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропановой кислоты (**2a**), т. пл. 108-109°C (EtOH). R_f 0.25 (ацетон-бензол, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц ($\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4$): 2.17 (3H, с, CH_3); 2.55 (2H, т, $J = 6.9$, COCH_2); 3.92 (2H, уш. с, NH_2); 4.23 (2H, т, $J = 6.9$, NCH_2), 5.85 (1H, д, $J = 2.1$, H-4), 7.33 (1H, д, $J = 2.1$, H-5), 8.83 (1H, ш, NH). Найдено, %:

C 50.17; H 7.35; N 33.15. $C_7H_{12}N_4O$. Вычислено, %: C 49.99; H 7.19; N 33.31.

Гидразид 3-(5'-метил-1*H*-пиразол-1'-ил)пропановой кислоты (2b). Смесь 8.4 г (0.05 моля) метилового эфира 3-(5-метил-1*H*-пиразол-1-ил)пропановой кислоты и 4 мл 60% раствора гидразингидрата кипятят в течение 8 ч. Далее при пониженном давлении отгоняют воду и непрореагировавший гидразингидрат. Маслообразный остаток обрабатывают гексаном, растирая стеклянной палочкой. Образовавшиеся белые кристаллы отфильтровывают, дважды промывают горячим гексаном и отделяют. Получают 6.0 г (71%) гидразида 3-(5-метил-1*H*-пиразол-1-ил)пропановой кислоты (**2b**), т. пл. 51-53°C (EtOH), R_f 0.23 (ацетон-бензол, 1:1). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., $\Gamma_{\text{ц}}$ ($CDCl_3$): 2.25 (3H, с, 5-CH₃); 2.76 (2H, т, $J = 6.7$, CH₂-CO); 4.30 (2H, т, $J = 6.7$, N-CH₂); 5.24-5.65 (3H, уш. с, NHNH₂); 5.97 (1H, д, $J = 3.1$, H-4); 7.37 (1H, д, $J = 3.1$, H-3). Найдено, %: C 50.21; H 7.29; N 33.55. $C_7H_{12}N_4O$. Вычислено, %: C 49.99; H 7.19; N 33.31.

Гидразид 3-(3'-метил-1*H*-пиразол-1'-ил)-2-метилпропановой кислоты (2c). Смесь 5.5 г (0.03 моля) метилового эфира 3-(3-метил-1*H*-пиразол-1-ил)-2-метилпропановой кислоты, 5.5 г (0.1 моля) гидразингидрата нагревают в течение 8 ч. Образующийся осадок через несколько минут отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством эфира и сушат. Получают 3.5 г (64%) гидразида 3-(3-метил-1*H*-пиразол-1-ил)-2-метилпропановой кислоты (**2c**). Белые кристаллы, т. пл. 78-80°C (EtOH). R_f 0.3 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д., $\Gamma_{\text{ц}}$ ($DMCO-d_6/CCl_4$): 1.01 (3H, д, $J = 6.9$, CH-CH₃), 2.17 (3H, с, 3-CH₃), 2.74-2.87 (1H, м, CHCH₃); 3.89 (1H, д, д, $J_1 = 13.3$, $J_2 = 7.0$, CH₂), 3.90 (2H, ш, NH₂), 4.18 (1H, д, д, $J_1 = 13.3$, $J_2 = 7.6$, CH₂), 5.85 (1H, д, $J = 2.1$, H-4); 7.28 (1H, д, $J = 2.1$, H-5), 8.93 (1H, ш, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. ($DMCO-d_6/CCl_4$): 13.08 (CH₃); 15.02 (CH₃); 38.85 (CH); 53.58 (CH₂); 103.68 (CH); 130.03 (CH); 146.65 (C-CH₃); 172.49 (CO). Найдено, %: C 52.95; H 7.89; N 30.55. $C_8H_{14}N_4O$. Вычислено, %: C 52.73; H 7.74; N 30.75.

Гидразид (3,5-диметилпиразол-1-ил)этановой кислоты (2d). Смесь 3.6 г (0.02 моля) этилового эфира (3, 5-диметилпиразол-1-ил)этановой кислоты и 2 г (0.04 моля) 60% раствора гидразингидрата кипятят в течение 1 ч. По окончании реакцию смесь охлаждают, отфильтровывают выпавшие белые кристаллы гидразида и промывают горячим гексаном. Получают 2.8 г (83%) гидразида (3,5-диметилпиразол-1-ил)этановой кислоты (**2d**). Белые блестящие кристаллы, т. пл. 200-203 °C, R_f 0.3 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР 1H , δ , м. д. ($DMCO-d_6/CCl_4$): 2.11 (3H, с, CH₃); 2.23 (3H, с, CH₃); 4.04 (2H, ш. NH₂); 4.50 (2H, с, NCH₂); 5.70 (1H, с, H-4'), 9.00 (1H, ш., NH). Найдено, %: C 49.71; H 7.35; N 33.54. $C_7H_{12}N_4O$. Вычислено, %: C 49.99; H 7.19; N 33.31.

Гидразид 3-(4-йодо-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты (2e). Смесь 6.2 г (0.02 моля) метилового эфира 3-(4-йодо-3,5-диметилпиразол-

1-ил)пропановой кислоты и 3 г (0.06 моля) 60% раствора гидразингидрата, перемешивая, нагревают в течение 5 мин при 90-100°C до полного растворения. После охлаждения смеси образующийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре эфиром и сушат. Получают 5 г (81%) гидразида 3-(4-йодо-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты (**2e**). Белые кристаллы, т. пл. 137-140°C, R_f 0.2 (бензол-ацетон, 2:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $\Gamma_{\text{ц}}$ (DMSO/ CCl_4): 2.11 (3H, с, CH_3); 2.29 (3H, с, CH_3); 2.55 (2H, т, $J = 7.0$, COCH_2); 3.98 (2H, ш, NH_2); 4.21 (2H, т, $J = 7.0$, NCH_2), 8.95 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 31.38; H 4.15; N 18.05. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{IN}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 31.19; H 4.25; N 18.18.

Гидразид 3-(4-формил-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты (2f). Смесь 4.2 г (0.02 моля) метилового эфира 3-(4-формил-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты и 3 г (0.06 моля) 60% раствора гидразингидрата кипятят в течение 1 ч, затем охлаждают, отфильтровывают выпавшие белые кристаллы гидразида и промывают эфиром. Получают 3.7 г (88%) гидразида 3-(4-формил-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты (**2f**). Белые кристаллы, т. пл. 128-130°C, R_f 0.5 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $\Gamma_{\text{ц}}$ (DMSO/ CCl_4): 2.33 (3H, с, CH_3); 2.49 (3H, с, CH_3); 2.57 (2H, т, $J = 6.9$, COCH_2); 4.04 (2H, ш, NH_2); 4.18 (2H, т, $J = 6.9$, NCH_2), 8.44 (1H, с, $\text{HC}=\text{O}$), 9.01 (1H, уш. с, NH). Найдено, %: C 51.56; H 6.85; N 26.47. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 51.42; H 6.71; N 26.65.

5,7-Диметил-2-[2-(3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)этил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидин (4a). В 10 мл абсолютного этанола кипятят в течение 18 ч смесь, состоящую из 1.7 г (5 ммоль) йодида **1** и 1.6 г (10 ммоль) гидразида 3-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)пропановой кислоты (**2a**). По окончании удаляют спирт, а остаток делят препаративно на силикагеле (подвижная фаза — бензол-ацетон, 4:1). Получают 0.51 г (31%) белых (из горячего гексана) кристаллов 5,7-диметил-2-[2-(3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)этил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**4a**), т. пл. 125-127°C (гексан). R_f 0.5 (бензол-ацетон, 1:1). Кроме пиразолопиримидина **4a**, выделено также 0.13 г (14%) пиримидина **6**, 90 мг (9%) продукта енаминовой перегруппировки **5** и 0.21 г (26%) 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**3**), которые по хроматографической подвижности и спектральным данным идентичны заведомым образцам. Спектр ЯМР ^1H соединения **4a**, δ , м. д., $\Gamma_{\text{ц}}$ (CDCl_3): 1.45 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.41 (3H, с, 3'- CH_3); 2.65 (3H, с, 7- CH_3); 2.71 (3H, с, 5- CH_3); 3.74 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.40-4.53 (2.5H, м, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 4.75-4.79 (1.5H, м, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.05 (1H, д, $J = 3.1$, 4'-H); 6.71 (1H, с, 6-H); 7.37 (1H, д, $J = 3.1$, 5'-H). Найдено, %: C 62.51; H 6.61; N 21.53. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: C 62.37; H 6.47; N 21.39.

5,7-Диметил-2-[2-(5'-метил-1H-пиразол-1'-ил)этил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидин (4b). Аналогично описанному выше в 10 мл абсолютного этанола кипятят в течение 25 ч смесь, состоящую из 1.7 г

(5 ммоль) йодида **1** и 1.6 г (10 ммоль) гидразида 3-(5-метил-1H-пиразол-1-ил)пропановой кислоты (**2b**). По окончании удаляют спирт, а остаток делят препаративно на силикагеле (подвижная фаза — бензол-ацетон, 6:1). Получают 0.54 г (33%) белых кристаллов (из гексана) 5,7-диметил-2-[2-(5'-метил-1H-пиразол-1'-ил)этил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**4b**), т. пл. 103-105°C (гексан), R_f 0.57 (бензол-ацетон, 1:1). Выделено также 0.17 г (21%) 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**3**), 90 мг (5%) продукта енаминовой перегруппировки **5** и 0.1 г (10%) этилового эфира 5,7-диметилпиримидинил-2-уксусной кислоты (**6**), которые по хроматографической подвижности и спектральным данным идентичны заведомым образцам [12-14]. Спектр ЯМР ^1H соединения **4b**, δ , м. д., $\Gamma_{\text{ц}}$ (CDCl_3): 1.45 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.21 (3H, с, 5'- CH_3); 2.66 (3H, с, 7- CH_3); 2.73 (3H, с, 5- CH_3); 3.75 (2H, м, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 4.40-4.50 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 4.40-4.50 (0.4H, м, N- CH_2); 4.71-4.77 (1.6H, м, N- CH_2); 6.07 (1H, д, $J = 3.1$, 4'-H); 6.70 (1H, с, 6-H); 7.57 (1H, д, $J = 3.1$, 3'-H). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 328 (20), 327 ($[\text{M}^+]$, 100), 299 (44), 256 (10), 255 (48), 231 (15), 174 (17), 159 (30), 131 (25). Найдено, %: C 62.55; H 6.57; N 21.21. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: C 62.37; H 6.47; N 21.39.

Взаимодействие йодида 1 с гидразидом 3-(3-метил-1H-пиразол-1-ил)-2-метилпропановой кислоты (2с) и получение 5,7-диметил-2-[1-метил-2-(3-метилпиразол-1-ил)этил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидина (4с). Раствор 1 г (3 ммоль) йодида **1** в 10 мл абсолютного этанола смешивают с раствором 1 г (6 ммоль) гидразида **2с** в 10 мл абсолютного спирта. После 40 ч кипячения реакционной смеси спирт отгоняют, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. После удаления гексана остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (бензол-ацетон, 1:1). Получают 0.35 г (34%) 5,7-диметил-2-[1-метил-2-(3-метилпиразол-1-ил)этил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**4b**), т. пл. 78-80°C (гексан). R_f 0.6 (бензол-ацетон, 2:1), 70 мг (14%) гидроксипиразоло[1,5-а]пиримидина **3** и 90 мг (16%) продукта деметилирования **6**. Спектр ЯМР ^1H соединения **4b**, δ , м. д., $\Gamma_{\text{ц}}$ ($\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4$): 1.26 (3H, д, $J = 6.2$, CHCH_3); 1.41 (3H, т, $J = 7.1$, OCH_2CH_3); 2.18 (3H, с, 5'- CH_3); 2.61 (3H, с, CH_3); 2.74 (3H, д, $J = 0.9$, CH_3); 4.09-4.25 (2H, м, CH_2); 4.34 (2H, к, $J = 7.1$, OCH_2); 4.43-4.53 (1H, м, CH); 5.84 (1H, д, $J = 2.1$, H-4'); 6.88 (1H, к, $J = 0.9$, H-6); 7.30 (1H, д, $J = 2.1$, 3'-H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4$), δ , м. д.: 13.09 (CH_2CH_3); 14.08 (CH_2CH_3); 16.30 (5- CH_3); 16.96 (5- CH_3); 24.19 (7- CH_3); 33.86 (OCH_2); 55.24 (CH_2); 58.71 (CH_2); 98.43 (3-C); 103.79 (3'-C); 109.62 (3'-C); 129.55 (3'-C); 145.04 (6-C); 146.48 (3'-C); 147.87 (5'-C); 160.67 (7-C); 161.00 (2-C); 162.09 (CO). Найдено, %: C 63.57; H 6.91; N 20.61. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2$. Вычислено, %: C 63.32; H 6.79; N 20.51.

5,7-Диметил-2-(3',5'-диметилпиразол-1'-ил)метил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидин (4d). Смесь 1.3 г (4 ммоль) йодида **1** и 1.3 г (8 ммоль) гидразида (3,5-диметилпиразол-1-ил)этановой кислоты (**2d**) в 25 мл абсо-

лютного этанола кипятят в течение 36 ч. После кипячения реакционной смеси образующийся осадок отфильтровывают, из маточного раствора отгоняют спирт, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. После удаления гексана остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (L 40/100, бензол-ацетон, 3:1). Получают 0.5 г (39%) 5,7-диметил-2-(3',5'-диметилпиразол-1'-ил)метил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**4d**), т. пл. 153-6°C, R_f 0.4 (бензол-ацетон, 2:1), а также 0.1 г (15%) 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**3**), 90 мг (12%) этилового эфира 5,7-диметилпиримидинил-2-уксусной кислоты (**6**), 80 мг (10%) продукта енаминовой перегруппировки (**5**) и 0.13 г (22%) (3, 5-диметилпиразол-1-ил)этановой кислоты (**7d**), соответствующей по характеристикам заведомо синтезированному образцу [15]. Спектр ЯМР ^1H , соединения **4d**, δ , м. д., Гц (ДМСО- d_6 /CCl $_4$): 1.42 (3H, т, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 2.09 (3H, с, 5'-CH $_3$); 2.30 (3H, с, 3'-CH $_3$); 2.61 (3H, с, 7-CH $_3$); 2.66 (3H, с, 5-CH $_3$); 4.36 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2CH_3); 5.57 (2H, с, CH $_2$); 5.70 (1H, с, 4'-H); 6.88 (1H, с, 6-H). Найдено, %: С 62.59; Н 6.71; N 21.60. C $_{17}$ H $_{21}$ N $_5$ O $_2$. Вычислено, %: С 62.37; Н 6.47; N 21.39. Спектр ЯМР ^1H соединения **7d**, δ , м. д. (ДМСО- d_6 /CCl $_4$): 2.11 (3H, с, 5-CH $_3$); 2.23 (3H, с, 3-CH $_3$); 5.64 (2H, с, CH $_2$); 5.72 (1H, с, 4-H); 10.22 (1H, с, COOH).

Взаимодействие йодида 1 с гидразидом 3-(4-йодо-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты (2e). Раствор 0.84 г (2.5 ммоль) йодида **1** в 10 мл абсолютного этанола смешивают с 1.54 г (5 ммоль) гидразида **2e**, растворенного в 10 мл абсолютного этанола. После 36 ч нагревания реакционной смеси при температуре 90-100°C в запаянной ампуле образующийся осадок отфильтровывают и после высушивания получают 0.15 г (20%) 3-(4-йодо-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты (**7e**), соответствующей образцу, полученному встречным путем по методике [16].

Из маточного раствора удаляют спирт, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. После удаления гексана остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (бензол-ацетон, 3:1). Получают 0.17 г (43%) 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**3**), 90 мг (19%) этилового эфира 5,7-диметилпиримидинил-2-уксусной кислоты (**6**), 80 мг (15%) продукта енаминовой перегруппировки **5**. Соединения **3**, **5** и **6** по хроматографической подвижности, температуре плавления (соответственно 240-242, 39-40 и 65-66°C) и спектрам ЯМР ^1H идентичны образцам, полученным ранее [10, 13, 14].

Следует отметить, что хроматографически было зафиксировано также вещество, схожее по положению на хроматограмме с соединением **4e** (5,7-диметил-2-[2-(4'-йодо-3',5'-диметилпиразол-1'-ил)этил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидином). Однако его не удалось выделить в чистом виде.

В качестве примечания отметим, что продукт енаминовой перегруппировки **5** при хроматографировании на силуфоле и обработке хрома-

тограммы реактивом Эрлиха проявляется белым пятном, продукт деме-тилирования **6** — розовым пятном, пиразоло[1,5-а]пиримидины **4** — фиолетовым пятном, а 2-гидроксипиразолопиримидин **3** — красным пятном. Спектр ЯМР ^1H 3-(4-йодо-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты (соединение **7e**), δ , м. д., Γz ($\text{DMCO-d}_6/\text{CCl}_4$): 2.10 (3H, с, 5- CH_3); 2.29 (3H, с, 3- CH_3); 2.65 (2H, т, $J = 6.9$, COCH_2); 4.23 (2H, т, $J = 6.9$, NCH_2); 9.94 (1H, с, COOH).

Взаимодействие йодида 1 с гидразидом 3-(4-формил-3,5-диметилпиразол-1-ил)пропановой кислоты (2f). Раствор 1.68 г (5 ммоль) йодида **1** в 10 мл абсолютного этанола смешивают с 2.1 г (0.01 моля) гидразида **2f**, растворенного в 10 мл абсолютного этанола. После 36 ч нагревания реакционной смеси при температуре 90-100°C в запаянной ампуле отгоняют спирт, оставшуюся маслянистую массу обрабатывают горячим гексаном. После удаления гексана остаток хроматографируют на колонке с силикагелем (бензол-ацетон, 3:1). Получают 0.3 г (37%) 2-гидрокси-5,7-диметилпиразоло[1,5-а]пиримидина (**3**), 0.15 г (16%) этилового эфира 5,7-диметилпиримидинил-2-уксусной кислоты (**6**), 0.08 г (8%) продукта енаминовой перегруппировки **5**. Хроматографически было зафиксировано также вещество, схожее по положению на хроматограмме с соединением **4f** — 5,7-диметил-2-[2-(4'-формил-3',5'-диметилпиразол-1'-ил)этил]-3-этоксикарбонилпиразоло[1,5-а]пиримидином, которое не удалось выделить.

ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻՌԻՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՌԵՅԻԿԼՈՒՄՆԵՐԸ N-ՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ՊԻՐԱԶՈԼԻԿԱՐԲՈՆԱԹՈՒՆԵՐԻ ՆԴԻԱԶԻԳՆԵՐԻ ՆԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ն. ԴԱՆԱԳՈՒՅԱՆ, Ա. Կ. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ,
Ա. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒՅԱՆ և Ն. Ս. ԱԹԱՎՐՅԱՆ

Տեղակաված N-պիրազոլիկարբոնաթթուների էսթերների և հիդրազին հիդրատի փոխազդեցության արդյունքում իրականացվել է համապատասխան հիդրազիդների սինթեզ: Հետազոտվել է ստացված հիդրազիդների փոխազդեցությունը 1,4,6-տրիմեթիլ-2-(էթօքսիկարբոնիլ)մեթիլպիրիմիդինի հետ: Ցույց է տրվել, որ ռեակցիայի արդյունքում տեղի է ունենում վերախմբավորում՝ պիրազոլ[1,5-ա]պիրիմիդինի ածանցյալների ստացմամբ: Բոլոր փորձերում անջատվել է 2-հիդրօքսի-5,7-դիմեթիլպիրազոլ[1,5-ա]պիրիմիդին: Որոշ օրինակներում, բացի նշված արգասիքից, առաջանում են նաև ելային հիդրազիդների համապատասխան պիրազոլիկարբոնաթթուներ կամ պիրազոլի հատված պարունակող 2-պիրազոլիլ-3-էթօքսիկարբոնիլ-5,7-դիմեթիլպիրազոլ[1,5-ա]պիրիմիդիններ:

RECYCLIZATIONS OF PYRIMIDINIUM SALTS IN THE REACTIONS WITH HYDRAZIDES OF N-SUBSTITUTED PYRAZOLYLCARBOXYLIC ACIDS

G. G. DANAGULYAN^{1,2}, A. K. TUMANYAN^{1,2}
A. G. DANAGULYAN^{1,2} and H. S. ATTARYAN²

¹Russian-Armenian (Slavonic) University
123, H. Emin Str., Yerevan, 0051, Armenia

²The Scientific Technological Centre
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail:gdanag@email.com

By the reaction of substituted N-pyrazolylcarboxylic esters with hydrazine hydrate synthesis of the corresponding hydrazides was carried out. The interaction of the obtained hydrazides with 1,4,6-trimethylpyrimidinyl-2-(ethoxycarbonyl)methyl pyrimidinium iodide was studied. The interaction resulted in the rearrangement which afforded pyrazolo[1,5-a]pyrimidine derivatives. In all experiments 2-hydroxy-5,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidine was isolated. In a number of examples besides the afore-mentioned products, the corresponding pyrazolylcarboxylic acids or 2-pyrazolyl-3-ethoxycarbonyl-5,7-dimethylpyrazolo[1,5-a]pyrimidines, including a fragment of the initial pyrazol, were formed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Danagulyan G.G., Boyakhchyan A.P., Danagulyan A.G., Panosyan H.A. // Chem. Heterocycl. Compd., 2011, v. 47, p. 321. [Химия гетероцикл. соединений, 2011, с. 393.]
- [2] Allen C.F.H., Beilfuss H.R., Burness D.M., Reynolds G.A., Tinker J., van Allan J.A. // J. Org. Chem., 1959, v. 24, p. 787.
- [3] Ried W., Köcher E.-U. // Liebig's Ann. Chem., 1961, 647, S. 116.
- [4] Ivachtchenko A.V., Golovina E.S., Kadieva M.G., Koryakova A.G., Mitkin O.D., Tkachenko S.E., Kysil V.M., Okun I. // Eur. J. Med. Chem., 2011, v. 46(4), p. 1189.
- [5] Ivachtchenko A.V., Golovina E.S., Kadieva M.G., Kysil V.M., Mitkin O.D., Tkachenko S.E., Okun I. // Bioorg Med. Chem., 2011, v. 19(4), p. 1482.
- [6] Ivashchenko A.A., Ivashchenko A.V., Savchuk N.F. / Int. Pat. Appl. WO 2009093208 (2009).
- [7] Ivashchenko A.A., Ivashchenko A.V., Savchuk N.F. / Int. Pat. Appl. WO 2009093206 (2009).
- [8] Англада Л., Гульетта А., Паломер А. / Европ. пат. EP 06118454.5 (2006); Патент России 2458063 (2006).
- [9] Pat. US 5 714 607 (American Cyanamid; 3.2.1998; USA-prior. 1.12.1995)
- [10] Danagulyan G.G., Tadevosyan D.A., Tamazyan R.A., Panosyan G.A. // Chem. Heterocycl. Compd., 2006, v. 42, p. 233. [Химия гетероцикл. соединений, 2006, с. 262.]
- [11] Данагулян Г.Г., Туманян А.К., Аттарян О.С., Данагулян А.Г., Чупахин О.Н. // Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, №1, с. 85.
- [12] Danagulyan G.G. // Chem. Heterocycl. Compd., 2005, v. 41, p. 1205. [Химия гетероцикл. соединений, 2005, с. 1445.]

- [13] *Danagulyan G.G., Sahakyan L.G., Katritzky A.R., Denisenko S.N.* // *Heterocycl.*, 2000, v. 53, p. 419.
- [14] *Danagulyan G.G., Sahakyan L.G., Panosyan G.A.* // *Chem. Heterocycl. Compd.*, 2001, v. 37, p. 323. [Химия гетероцикл. соединений 2001, с. 351.]
- [15] *Rstakyan V.I., Hakobyan A.E., Zakaryan G.B., Hayotsyan S.S., Attaryan H.S., Asratyan G V.* // *Russian J. General Chemistry*, 2014, v. 84(8), p. 1641. [ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 8, с. 1397].
- [16] *Badalyan K.S., Asratyan A.G., Attaryan O.S.* // *Russian J. General Chemistry*, 2012, v. 82(5), p. 946. [ЖОХ, 2012, т. 82, вып. 5, с. 876].

**РЕАКЦИИ САЛИЦИЛАЛЬДИМИНОВ С АМИДОЭФИРАМИ
МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

А. Г. АСРАТЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии

НАН Республики Армения

Институт органической химии

Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

E-mail: ani_hasratyan@mail.ru

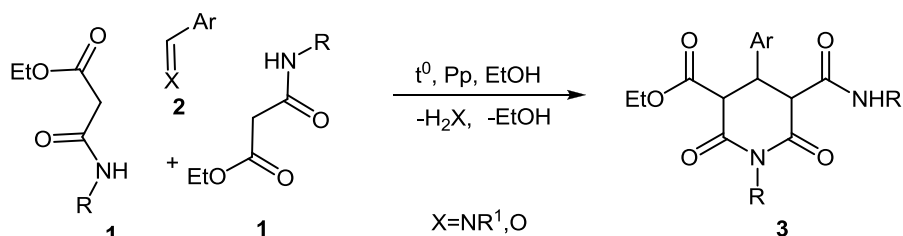
Поступило 5 III 2015

Установлено, что взаимодействие амидоэфиров малоновой кислоты с салицилальдими-
нами протекает при комнатной температуре с образованием замещенных кумаринов с высоки-
ми выходами. В присутствии пиперидина или триэтиламина с указанными амидоэфирами ана-
логичным образом реагируют салициловый и ацетилсалициловый альдегиды, а метиловый
эфир салицилового альдегида с амидоэфирами образует этил-3-(2-метокси)фенил-2-(арил-
карбамоил)акрилаты.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

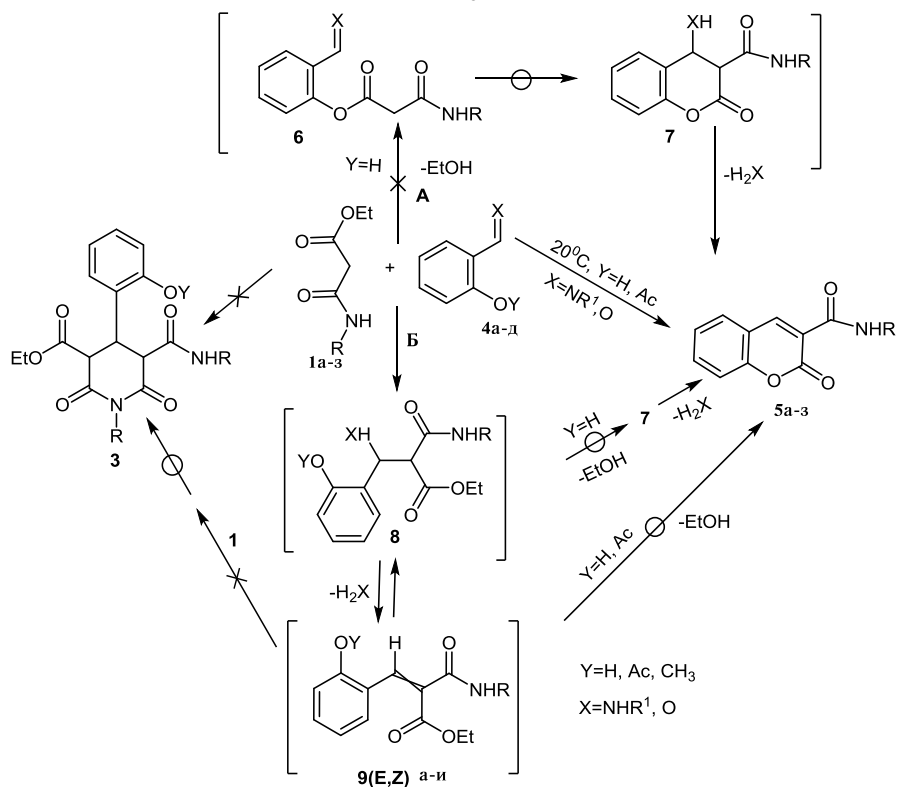
Из литературных источников известно, что в большинстве случаев органические соединения, содержащие амидную или имидную группу, обладают разнообразной биологической активностью [1,2]. Исходя из сказанного, на наш взгляд, разработка новых методов синтеза назван-
ных соединений представляет определенный практический интерес. Не-
давно нами была осуществлена реакция амидоэфиров малоновой кисло-
ты **1** (АЭМК) с аральдимидами **2** или соответствующими альдегидами в
присутствии пиперидина (Рр), приводящая к образованию глутаримидов
3 [3] по схеме 1:

Схема 1



В продолжение этих исследований в настоящей работе была изучена реакция соединения **1** с салицилальдимидами, салициловым альдегидом и его производными, образующими, согласно литературным данным [4], с β -дикарбонильными соединениями производные кумарина. Опыты показали, что салицилальдимиды **4** ($\text{X}=\text{NR}^1$, $\text{Y}=\text{H}$) реагируют с амидоэфиром малоновой кислоты уже при комнатной температуре и в отсутствие катализатора, приводя к образованию 3-карбоксамидокумаринов **5** с выходами 79- 83% (таблица, №1-3). Аналогично протекает также реакция в присутствии пиперидина (№ 4-6) или триэтиламина (№ 7). В условиях основного катализа реакция АЭМК (**1**) с салициловым альдегидом **4** ($\text{X}=\text{O}$, $\text{Y}=\text{H}$) также приводит к образованию производных кумаринов **5** с выходами 78-96% (№8-14, схема 2).

Схема 2



**Зависимость выходов кумаринов 5 от природы заместителей реагентов
(R, X, Y) и силы применяемого основания**

№ опы-та	№ соед. 1	R	№ соед. 4	X	Y	Ос-но-ва-ние	№ соед. 5	Вы-хода, %
1	а	2-CH ₃ Ph	а	NCH ₂ CH ₂ OH	H	—	а	83
2	б	2.4-(CH ₃) ₂ Ph	б	NCH ₂ Ph	H	—	б	79
3	в	4-NO ₂ Ph	б	NCH ₂ Ph	H	—	в	83
4	а	2-CH ₃ Ph	а	NCH ₂ CH ₂ OH	H	Pp	а	76
5	б	2.4-(CH ₃) ₂ Ph	а	NCH ₂ CH ₂ OH	H	Pp	б	91
6	в	4-NO ₂ Ph	б	NCH ₂ Ph	H	—	в	96
7	г	4-CH ₃ Ph	а	NCH ₂ CH ₂ OH	H	ТЭА	г	79
8	а	2-CH ₃ Ph	в	O	H	Pp	а	94
9	б	2.4-(CH ₃) ₂ Ph	в	O	H	Pp	б	97
10	г	4-CH ₃ Ph	в	O	H	Pp	г	91
11	д	C ₆ H ₁₁	в	O	H	Pp	д	78
12	е	CH ₂ Ph	в	O	H	Pp	е	84
13	ж	3-CH ₃ Ph	в	O	H	Pp	ж	82
14	з	4-CH ₃ OPh	в	O	H	Pp	з	95
15	е	CH ₂ Ph	а	NCH ₂ CH ₂ OH	H	Pp	е	36
16	е	CH ₂ Ph	а	NCH ₂ CH ₂ OH	H	—	е	31
17	д	C ₆ H ₁₁	а	NCH ₂ CH ₂ OH	H	Pp	д	28
18	б	2.4-(CH ₃) ₂ Ph	г	O	CH ₃ CO	Pp	б	96
19	а	2-CH ₃ Ph	г	O	CH ₃ CO	ТЭА	а	77

Образование последних как из альдегида, так и из имина теоретически возможно двумя альтернативными путями — перэтерификация — циклизация — отщепление (путь А) или же присоединение — циклизация (или отщепление) — отщепление (или циклизация) (путь Б). Результаты, полученные при проведении серии опытов, показали, что реализуется только путь Б. Так, в отличие от ариламидоэфиров малоновой кислоты (№ 1-6), бензиламидоэфир **1e** с основаниями Шиффа **4a** в присутствии или в отсутствие пиперидина реагирует очень медленно, образуя кумарин **5e** с выходами 36 и 31%, соответственно (№15-16). В аналогичных условиях циклогексиламидоэфир **1д** реагирует только в присутствии пиперидина (28%, №17). Эти данные свидетельствуют о том, что относительно электронодонорные группы (бензил, циклогексил), как и можно было ожидать, уменьшают кислотность атома водорода метиленовой группы реагента **1** (и поэтому понадобилось применение более сильного основания), но они не могли уменьшить электрофильность этоксикарбонильной группы того же реагента и, следовательно, не смогли предотвратить перэтерификацию, однако, как показывает опыт, она не происходит. Интересно, что при увеличении реакционной способности электрофильного реагента посредством замены основания Шиффа (**4a**) на альдегид (**4в**) кумарины **5д,е** образуются так же быстро

(№ 11,12). В пользу получения кумаринов **5** через образование промежуточного аддукта **8** говорят и результаты, полученные при взаимодействии ацетилсалицилового альдегида (**4г**, X=0, Y=Ac) с АЭМК (**1**). Указанное взаимодействие протекает с высокими выходами как в присутствии пиперидина в этаноле (№ 18), так и в абс. бензоле в присутствии триэтиламина (№ 19) при комнатной температуре. Это однозначно говорит о том, что, во-первых, в данном случае сначала быстро протекают нуклеофильное присоединение и отщепление воды с образованием смеси Z, E-изомеров **9** (или одного из изомеров). Во-вторых, так же быстро протекает гидролиз сложного эфира с последующей переестерификацией. В данном случае причиной быстрого протекания внутримолекулярной переестерификации, видимо, является осаждение кумаринов из реакционной среды. В противоположность к сказанному, присоединение второй молекулы АЭМК (**1**) к промежуточным соединениям **9** по Михаэлю, что должно было привести к образованию замещенных глутаримидов **3**, происходит, по-видимому, либо очень медленно, либо вообще не протекает. Имея в виду это обстоятельство и обратимость стадии отщепления H₂X (E изомер может превратиться в Z), становится понятным, что образование кумаринов по пути **8**→**9**→**5** (в случае его реализации) также может происходить с высокими выходами. С целью предотвращения процесса переестерификации (образование кумаринов) и направления его в сторону образования замещенных глутаримидов в реакцию с АЭМК (**1а**) ввели метиловый эфир салицилового альдегида (**4д**, X=0, Y=CH₃). Проведенный опыт показал, что в этом случае при нагревании реакция протекает с удалением воды, и вместо ожидаемого соединения **3** образуется соответствующее α,β-непредельное соединение в виде смеси геометрических изомеров **9и** (Y=CH₃), причем, по данным ЯМР ¹H спектроскопии, количество одного изомера ничтожно мало. Следует подчеркнуть, что аналогичное взаимодействие с участием *п*-метоксибензальдегида приводит к образованию соответствующего глутаримида **3** [1]. Этот результат наводит на мысль, что предотвращение образования глутаримидов в случае *о*-метоксибензальдегида, по-видимому, является следствием *орто*-эффекта [5]. Иначе говоря, при наличии заместителя в *орто*-положении аральдегида или аральдимида уменьшается электрофильность двойной связи в промежуточных соединениях **9**, вследствие чего не происходит присоединение по Михаэлю, которое привело бы к образованию глутаримидов **3**, и поэтому при наличии гидроксильной или ацетоксильной группы (**4а-г**) протекает образование кумаринов **5**.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на приборе "Specord 75 IR" в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получены на приборе "Varian Mercury

300VX" с рабочей частотой 300.077 и 75 МГц, соответственно, в растворе ДМСО-*d*₆/CCl₄ (1:3), внутренний стандарт — ТМС. Температуры плавления определены на столике "Boetius".

Общая методика взаимодействия ариламидоэфиров малоновой кислоты 1а-з с салицилальдимидами 4а,б, салицилальдегидом (4в) и ацетилсалицилальдегидом (4г). Этанольный раствор амидоэфиров малоновой кислоты 1 и соединений 4 а-г в эквимольном соотношении без катализатора или в его присутствии (пиперидина или триэтиламина) оставляли при комнатной температуре. Через несколько часов выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали абс. эфиром и получали чистые кумарины 5.

2-Метилфениламид кумарин-3-карбоновой кислоты (5а). а (№1, таблица). Из 0.33 г (1.5 ммоль) 1а и 0.25 г (1.5 ммоль) 4а получили 0.35 г (85%) 5а с т.пл. 234-235°C [6].

б(№4). Из 0.33 г (1.5 ммоль) 1а и 0.25 г (1.5 ммоль) 4а в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.32 г (76%) 5а с т.пл. 234°C.

в(№8). Из 0.66 г (3 ммоль) 1а и 0.36 г (3 ммоль) 4в в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.78 г (94%) 5а с т.пл. 234-235°C.

г(№19). Из 0.44 г (2 ммоль) 1а и 0.329 г (2 ммоль) 4г в присутствии 3-4 капель ТЭА в абс. бензоле получили 0.43 г (77%) 5а с т.пл. 234°C.

2,4-Диметилфениламид кумарин-3-карбоновой кислоты (5б). а(№2). Из 0.35 г (1.5 ммоль) 1б и 0.32 г (1.5 ммоль) 4б получили 0.35 г (79%) 5б с т.пл. 250°C. Найдено, %: С 73.41; Н 5.41; N 4.52. C₁₈H₁₅NO₃. Вычислено, %: С 73.71; Н 5.15; N 4.78. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3260-3220 (NH), 1695 (COO), 1650 (CON), 1600(C=C). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., Гц): 2.30 с (3H, 4'-CH₃Ar); 2.34 с (3H, 2'-CH₃Ar); 6.98 дд (1H, J=8.3, 2.2, 5'-CH); 7.02 ушс (1H, 3'-CH); 7.42-7.52 м (2H, 6-CH, 6'-CH); 7.72-7.80 м (1H, 7-CH), 8.00 дд (1H, J=8.2, 1.5, 5-CH); 8.03 д (1H, J=8.2, 8-CH); 9.07 с (1H, 4-CH); 10.58 ушс (1H, NH). Спектр ЯМР ¹³C (, м.д.): 17.38, 20.33 (2 CH₃); 115.84 (3-C); 118.35, 118.41, 121.11, 124.91, 126.43, 127.40, 130.14, 130.46, 133.05, 133.43, 133.91 (11 C^{Ar}); 148.39 (CH=); 153.76 (C^{Ar}-O); 158.25 (C(O)N); 161.00 (C(O)O).

б(№5). Из 0.35 г (1.5 ммоль) 1б и 0.25 г (1.5 ммоль) 4а в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.41 г (91.3%) 5б с т.пл. 250°C.

в(№9). Из 0.58 г (2.5 ммоль) 1б и 0.3 г (2.5 ммоль) 4в в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.71 г (97%) 5б с т.пл. 250°C.

г(№18). Из 0.47 г (2 ммоль) 1б и 0.328 г (2 ммоль) 4г в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.56 г (95.5%) 5б с т.пл. 249°C.

2-Нитрофениламид кумарин-3-карбоновой кислоты (5в). а(№3). Из 0.38 г (1.5 ммоль) 1в и 0.32 г (1.5 ммоль) 4б получили 0.39 г (83%) 5в с т.пл. 330°C. Найдено, %: С 62.40; Н 61.64; N 9.50. C₁₆H₁₀N₂O₅. Вычислено, %: С 61.94; Н 3.25; N 9.03. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3180-3140 (NH), 1670 (COO), 1640 (CON), 1580 (C=C). Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., Гц): 7.49 тд (1H, J=7.6, 0.9, 6-CH); 7.56 дд (1H, J=8.1, 0.9, 8-CH); 7.77-7.84 м (1H, 7-CH), 7.97-8.04 м (3H, 5-CH + 2'-CH + 6'-CH); 8.26-8.32 м (2H, 3'-CH + 5'-CH); 8.92 с (1H, 4-CH); 11.07 ушс (1H, NH).

б (№6). Из 0.5 г (2 ммоль) **1в** и 0.25 г (2 ммоль) **4в** в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.6 г (96%) **5в** с т.пл. 330°C.

4-Метилфениламид кумарин-3-карбоновой кислоты (5г). а (№7). Из 0.33 г (1.5 ммоль) **1г** и 0.25 г (1.5 ммоль) **4а** в присутствии 3-4 капель ТЭА получили 0.33 г (79%) **5г** с т.пл. 235°C [6].

б (№10). Из 0.33 г (1.5 ммоль) **1г** и 0.18 г (2 ммоль) **4в** в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.38 г (91%) **5г** с т.пл. 235°C.

Циклогексиламид кумарин-3-карбоновой кислоты (5д). а(№17). Из 0.32 г (1.5 ммоль) **1д** и 0.25 г (1.5 ммоль) **4а** в присутствии 3-4 капель пиперидина через 6 дней получили 0.11 г (28%) **5д** с т.пл. 182°C. Найдено, %: С 71.11; Н 6.08; N 4.84. $C_{16}H_{17}NO_3$. Вычислено, %: С 70.83; Н 6.32; N 5.16. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3310 (NH), 1700 (COO), 1650 (CON), 1600 (C=C). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.23-1.53 м (5H) и 1.59-1.69 м (1H) и 1.72-1.82 м (2H) и 1.90-1.99 м (2H, C_6H_{11}); 3.79-3.92 (1H, $CHNH$); 7.39 тд (1H, $J=7.4$, 1.1, 6-CH); 7.38-7.43 м (1H, 8-CH); 7.68 дд (1H, $J=8.6$, 7.3, 1.6, 7-CH), 7.90 дд (1H, $J=7.7$, 1.6, 5-CH); 8.58 д (1H, $J=7.8$, NH); 8.91 с (1H, 4-CH).

б(№11). Из 0.42 г (2 ммоль) **1д** и 0.24 г (2 ммоль) **4в** в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.42 г (78%) **5д** с т.пл. 181°C.

Бензиламид кумарин-3-карбоновой кислоты (5е). а(№15). Из 0.33 г (1.5 ммоль) **1е** и 0.25 г (1.5 ммоль) **4б** в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.15 г (36%) **5е** с т.пл. 153°C. Найдено, %: С 73.41; Н 4.92; N 4.72. $C_{17}H_{13}NO_3$. Вычислено, %: С 73.11; Н 4.69; N 5.02. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (NH), 1700 (COO), 1650 (CON), 1610 (C=C). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 4.58 д (2H, $J=6.0$, CH_2NH), 7.18-7.44 м (7H); 7.72-7.65 м (1H, 7-CH), 7.90 дд (1H, $J=7.2$, 1.2, 5-CH); 8.94 с (1H, 4-CH); 9.06 т (1H, $J=6.0$, NH).

б(№12). Из 0.55 г (2.5 ммоль) **1е** и 0.3 г (2 ммоль) **4** в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.58 г (84%) **5е** с т.пл. 154°C.

3-Метилфениламид кумарин-3-карбоновой кислоты (5ж, №13). Из 0.44 г (2 ммоль) **1ж** и 0.24 г (1.5 ммоль) **4** в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.45 г (82%) **5г** с т.пл. 206-208°C [6].

4-Метоксифениламид кумарин-3-карбоновой кислоты (5з, №14). Из 0.35 г (1.5 ммоль) **1з** и 0.18 г (1.5 ммоль) **4** в присутствии 3-4 капель пиперидина получили 0.42 г (95%) **5з** с т.пл. 230°C [7].

Этил-2-(2-метил)фенилкарбамоил-3-(2-метокси)фенилакрилат (9и). Смесь 0.88 г (4 ммоль) **1а** и 0.54 г (4 ммоль) 2-метоксибензальдегида **4д** в 30 мл абс.бензола нагревали в присутствии 3-4 капель пиперидина с насадкой Дина-Старка до полного выделения воды. После удаления бензола получили 1.19 г (84%) **9и** с т.пл. 121°C. Найдено, %: С 70.96; Н 8.30; N 4.06. $C_{20}H_{21}NO_4$. Вычислено, %: С 70.78; Н 6.24; N 4.13. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3200 -3150 (NH), 1685 (COO), 1620 (CON), 1560 (C=C). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.38 т (3H, $J=7.1$, CH_3CH_2); 2.14 с (3H, CH_3Ar); 3.93 с (3H, CH_3O); 4.30 к (2H, $J=7.1$, CH_3CH_2); 6.89-7.16 м (5H), 7.32-7.41 м (2H); 7.69 дд (1H, $J=7.8$, 1.5); 7.96 с (1H, $CH=$); 9.52 ушс (1H, NH)

ՍԱԼԻՑԻԼԱԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՄԱԼՈՆԱԹՈՎԻ ԱՄԻԴՈԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԸ

Ա. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ մալոնալթիմին արիլամիդոէսթերների և սալիցիլալդեհիդների փոխազդեցությունը ընթանում է սենյակային ջերմաստիճանում, առաջացնելով բարձր ելքերով տեղակալված կոմարիններ: Պիպերիդինի կամ տրիէթիլամինի ներկայությամբ նշված ամիդոէսթերները նման ձևով են ռեակցում սալիցիլ- և ացետիլսալիցիլալդեհիդների հետ, իսկ սալիցիլալդեհիդի մեթիլեթերի դեպքում առաջանում են էթիլ-3-(2-մեթօքսի-ֆենիլ)-2-(արիլկարբամոյլ)ակրիլատներ:

ON THE INTERACTION OF SALICYLALDIMINES WITH AMIDOESTERS OF MALONIC ACID

A. A. HASRATYAN

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., 0014, Yerevan, Armenia
E-mail: ani_hasratyan@mail.ru Tel.: + 37477779050

It has been established that interaction of amidoesters of malonic acid with salicylaldimines proceeds at room temperature, with the formation of substituted cumarines in very high yields. In the presence of piperidine or triethylamine the indicated amidoesters similarly react with salicyl- and acetylsalicyl aldehydes, but methyl ether of salicyl aldehyde forms ethyl-3-(2-methoxy)-phenyl-2-(arylcarbamoyl) acrylates.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Johnson F., Starkovski N.A., Poton A.C., Carlson A.A. // J.Am.Chem.Soc., 1966, v. 88, p. 149.
- [2] Vina D., Matos M.J., Santana L., Mriarte E. // Med.Chem.Comm., 2012, v. 3, p. 213.
- [3] Տարգսյան Մ.Շ, Ասրատյան Ա.Դ., Այուջյան Տ.Տ., Խաչատրյան Ա.Խ., Բադասյան Ա.Յ., Կոնյոկովա Շ.Դ. // Хим. ж. Армении, 2014, т. 67, №4, с. 431.
- [4] Gorobets N.Yu., Yousefi B.H., Beloj F., Kappe C.O. // Tetrahedron, 2004, v.60, p.8633.
- [5] Марч Дж. Органическая химия, 1987, т. 1, с. 330.
- [6] Fonseca A., Matos M., Duarte Y., Borges F., Santana L., Uriarte E., Gutiérrez M., Astudillo L. / Proceedings of the 17th Int. Electron. Conf. Synth. Org. Chem., 1-30 November 2013; Sciforum Electronic Conference Series, 2013, v. 17, b007. DOI: b007; doi:10.3390/ecsoc-17-b007
- [7] Kasser A., Weil St. // Chem.Zentralbl., 1939, v. 110, p. 1491.

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ
ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ**

**С. О. ВАРТАНЯН, А. Б. САРГСЯН, А. С. АВАКЯН, А. А. АГЕКЯН,
Г. М. СТЕПАНЯН и Р. В. ПАРОНИКЯН**

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

Поступило 1 XII 2014

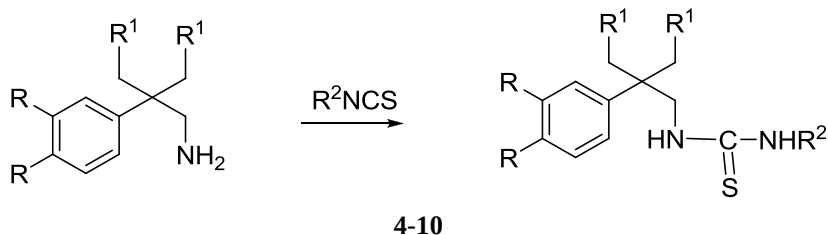
Взаимодействием замещенных изотиоцианатов с 1,1-диаллил-1-фенилэтил-, 1,1-диаллил-1-(3,4-диметоксифенил)этиламинами и фенилциклопентилметиламином синтезированы новые дизамещенные производные тиомочевина, содержащие арилалкильные фрагменты. Сходно построенные соединения с гетерилалкильными радикалами получены на основе 1,4-бензодиоксан-2-метил-, 1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)этил-, N-метил-1,4-бензодиоксан-2-илметил-, 1-изохроманилметил- и N-бензил-1-изохроманилметиламинов. Осуществлены также реакции 6,7-диметокси-1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина с замещенными изотиоцианатами, приведшие к соответствующим тиокарбамидным производным. Изучены антибактериальные свойства всех синтезированных соединений.

Библ. ссылок 15.

Один из широко используемых подходов к созданию новых лекарственных средств включает в себя синтез соединений, сочетающих в своей структуре известные фармакофорные фрагменты. В частности, известно, что тиомочевина с разнообразными заместителями у атомов азота обладают антивирусными, противоопухолевыми, гипогликемическими, антитуберкулезными и др. свойствами [1,2].

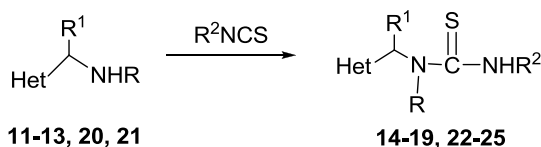
Исходя из этого был осуществлен целенаправленный синтез большого ряда новых дизамещенных производных тиомочевина, включающих арилалкильные, 1,4-бензодиоксановые, изохромановые и тетрагидроизохинолиновые фрагменты, которые являются составной частью структур многочисленных физиологически активных соединений [3-8].

В настоящей работе нами взаимодействием N-фенил- и N-ароилзамещенных изотиоцианатов с фенилциклопентилметиламином (**1**) [9], 1,1-диаллил-1-фенилэтил- и 1,1-диаллил-1-(3,4-диметоксифенил)этиламинами (**2,3**) [10] в абс.этаноле получены с высокими выходами соответствующие дизамещенные тиомочевины **4-10**, содержащие ариалкильные заместители.



R=H, R¹+R¹=(CH₂)₂(**1**): R²=C₆H₅ (**4**), R²=CH₂C₆H₅ (**5**), R²=C(O)C₆H₄CH₃ (**6**); R=H, R¹=CH=CH₂ (**2**): R²=C₆H₅ (**7**), R²=C(O)C₆H₅ (**8**); R=OCH₃, R¹=CH=CH₂ (**3**): R²=C₆H₅(**9**), R²=C(O)C₆H₅ (**10**).

Для сравнения биологических свойств нами синтезированы соединения **14-19** и **22-25**, в которых ариалкильные радикалы заменены на гетерилалкильные. Фенил-, бензил- и бензоилизотиоцианаты введены во взаимодействие с 1,4-бензодиоксан-2-алкил- и 1-изохроманилметиламинами (**11-13** и **20, 21**). В случае фенил- и бензилизотиоцианатов реакции проводились при нагревании в абс. спирте, тогда как с бензоилизотиоцианатом целевые продукты получались с более высокими выходами при использовании абс. толуола в качестве растворителя.

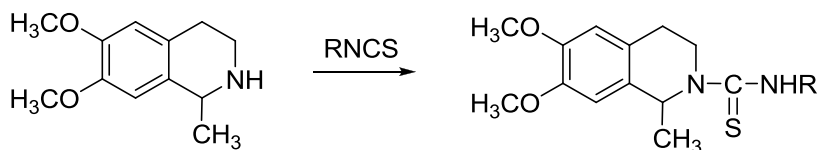


Het = R=R¹=H (**11**): R²=C₆H₅(**14**), R²=CH₂C₆H₅ (**15**), R²=C(O)C₆H₅ (**16**);
R=CH₃, R¹=H (**12**): R²=C₆H₅ (**17**), R²=CH₂C₆H₅ (**18**);
R=H, R¹=CH₃ (**13**): R²=C₆H₅ (**19**).

Het = R=R¹=H (**20**): R²=C₆H₅ (**22**), R²=C(O)C₆H₅ (**23**);
R=CH₂C₆H₅, R¹=H (**21**): R²=C₆H₅ (**24**), R²=C(O)C₆H₅ (**25**).

В поисках биологически активных веществ нами синтезированы также соединения **27-29**, в которых один из атомов азота тиомочевино-

вого фрагмента является гетероатомом тетрагидроизохинолинового кольца, что обеспечивает определенную жесткость конфигурации молекулы. Указанные соединения получены на основе 6,7-диметокси-1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина (**26**) действием замещенных изотиоцианатов. Реакции в спирте протекают экзотермически с моментальным образованием целевых продуктов с высокими выходами (80-85%).



27-29

R = C₆H₅ (**27**); R = CH₂C₆H₅ (**28**); R = C(O)C₆H₅ (**29**).

Строение и чистота всех синтезированных соединений подтверждены данными ИК-, ЯМР ¹Н спектров и хроматографически.

Антибактериальную активность соединений **4-10**, **14-19**, **22-25** и **27-29** изучали по методике [11] в отношении грамположительных стафилококков (*Staphylococcus aureus* 209,1) и грамотрицательных палочек (*Sh.Flexneri* 6858, *E.Coli* O-55) при бактериальной нагрузке 2·10⁷ микробных тел на 1 мл среды. Растворы веществ готовили в ДМСО в разведении 1:20.

Исследования показали, что лишь некоторые производные кислородсодержащих гетероциклов (**15**, **16**, **19** и **25**) проявляют слабую активность в отношении грамположительных стафилококков, подавляя их рост в зоне диаметром 10-14 мм. В качестве положительного контроля использован фуразолидон [12], для которого d = 24-25 см.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре "Nicolet Avatar 330 FT-IR" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ¹Н – на "Varian Mercury-300" в ДМСО-d₆, рабочая частота 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС. Температуры плавления определены на микронагревательном столике "Боэциус". ТСХ проведена на пластинах "Silufol UV-254" в системе бензол – ацетон, 3:1, проявитель – пары йода

Фенилциклопентилметиламин (1), **1,1-диаллил-1-фенилэтиламин (2)**, **1,1-диаллил-1-(3,4-диметоксифенил)этиламин (3)**, **1,4-бензодиоксан-2-илметиламин (11)**, **1-(1,4-бензодиоксан-2-ил)этиламин (12)**, **N-метил-1,4-бензодиоксан-2-илметиламин (13)**, **1-изохроманилметиламин (20)** и **N-бензилизохроман-1-**

илметиламин (21) получены по прописям [9], [10], [13], [14], [15], соответственно.

1,3-Дизамещенные производные тиомочевины (4-10, 14-19, 22-25 и 27-29). (Общая методика). Смесь 0.05 моля аминного компонента и 0.05 моля соответствующего изотиоцианата нагревают в спирте или в толуоле (16, 18, 22-25) в течение 0.25-2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают спиртом и перекристаллизовывают из абс. спирта.

1-Фенил-3-((1-фенилциклопентил)метил)тиомочевина (4). Выход 72%, т. пл. 147-149°C, R_f 0.41. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.69-2.09 (м, 8H, C_5H_8); 3.77 (д, 2H, $J=5.5$, NCH_2); 6.54 (уш. т, 1H, $J=5.5$, NHCH_2); 7.02 (т.т, 1H, $J=7.3$, 1.2, H-аром.); 7.14-7.34 (м, 9H, H-аром.); 9.42 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 73.89; H 7.49; N 8.69. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 73.51; H 7.14; N 9.02.

1-Бензил-3-((1-фенилциклопентил)метил)тиомочевина (5). Выход 74%, т. пл. 119-121°C, R_f 0.48. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.66-2.05 (м, 8H, C_5H_8); 3.73 (уш. д, 2H, $J=5.4$, NCH_2); 4.60 (уш. д, 2H, $J=5.2$, NCH_2Ph); 6.52 (ш, 1H, NH); 7.11-7.33 (м, 10H, H-аром.); 7.68 (ш.т, 1H, $J=5.2$, NH). Найдено, %: C 74.37; H 7.75; N 8.84. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 74.03; H 7.46; N 8.63.

4-Метил-N-((1-фенилциклопентил)метилкарбамотиоил)бензамид (6). Выход 70%, т.пл.157-158°C, R_f 0.44. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.70-2.13 (м, 8H, C_5H_8); 2.41 (с, 3H, CH_3); 3.82 (д, 2H, $J=5.1$, NCH_2); 7.16-7.24 (м, 3H, H-аром.); 7.29-7.38 (м, 4H, H-аром.); 7.80-7.84 (м, 2H, C_6H_4); 10.68 (уш. с, 1H, NH); 10.79 (уш.т, 1H, $J=5.1$, NH). Найдено, %: C 74.37; H 7.75; N 8.84. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 74.03; H 7.46; N 8.63.

1-(2-Аллил-2-фенилпент-4-енил)-3-фенилтиомочевина (7). Выход 61%, т. пл. 98-100°C, R_f 0.45. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.49 (д, 4H, $J=7.2$, CH_2); 3.89 (д, 2H, $J=5.1$, NCH_2); 4.98-5.08 (м, 4H, $=\text{CH}_2$); 5.62 (ддт, 2H, $J=17.1$, 10.0, 7.2, $=\text{CH}$); 6.69 (уш. т, 1H, $J=5.1$, NHCH_2); 7.01 (т.т, 1H, $J=7.3$, 1.2, H-аром.); 7.16-7.26 (м, 3H, H-аром.); 7.31-7.40 (м, 6H, H-аром.); 9.44 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 74.65; H 7.08; N 8.12. $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 74.96; H 7.19; N 8.33.

N-(2-Аллил-2-фенилпент-4-енилкарбамотиоил)бензамид (8). Выход 67%, т. пл. 69-70°C, R_f 0.48. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.56 (уш. д, 4H, $J=7.2$, CH_2); 3.97 (д, 2H, $J=5.0$, NCH_2); 5.01-5.14 (м, 4H, $=\text{CH}_2$); 5.61 (ддт, 2H, $J=17.0$, 10.0, 7.2, $=\text{CH}$); 7.19-7.25 (м, 1H, H-аром.); 7.32-7.46 (м, 6H, H-аром.); 7.51-7.58 (м, 1H, H-аром.); 7.91-7.96 (м, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$); 10.95 (уш.т, 1H, $J=5.0$, NHCH_2); 10.96 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: C 72.24; H 7.15; N 7.89. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 72.49; H 6.64; N 7.69.

1-(2-Аллил-2-(диметоксифенил)пент-4-енил)-3-фенилтиомочевина(9). Выход 70%, т. пл. 117-119°C, R_f 0.53. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.45 (уш. д, 4H, $J=7.2$, CH_2); 3.80 (с, 3H, OCH_3); 3.82 (с, 3H, OCH_3); 3.86 (д, 2H, $J=5.2$, NCH_2); 4.99-5.08 (м, 4H, $=\text{CH}_2$); 5.66 (ддт, 2H, $J=17.1$, 10.0, 7.2,

=CH); 6.64 (уш. т, 1H, J=5.2, $\underline{\text{NHCH}_2}$); 6.80 -6.89(м, 3H, C_6H_3); 7.01 (т.т, 1H, J=7.3, 1.2, C_6H_5); 7.17-7.23 (м, 2H, C_6H_5); 7.30-7.35 (м, 2H, C_6H_5); 9.44 (уш.с, 1H, NH). Найдено, %: С 70.02; Н 6.89; N 7.35. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 69.66; Н 7.12; N 7.06.

N-(2-Аллил-2-(3,4-диметоксифенил)пент-4-енилкарbamотионил)бензамид (10). Выход 73%, т. пл. 105-107°C, R_f 0.52. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.53 (уш. д, 4H, J=7.2, CH_2); 3.80 (с, 3H, OCH_3); 3.84 (с, 3H, OCH_3); 3.91 (д, 2H, J=5.0, NCH_2); 5.03-5.15 (м, 4H, $=\text{CH}_2$); 5.64 (ддт, 2H, J=17.1, 10.0, 7.2, $=\text{CH}$); 6.83 (д, 1H, J=8.5, C_6H_3); 6.88 (дд, 1H, J=8.5, 2.1, C_6H_3); 6.92 (д, 1H, J=2.1, C_6H_3); 7.39-7.46 (м, 2H, C_6H_5); 7.54 (тт, 1H, J=7.4, 1.2, C_6H_5); 7.92-7.96 (м, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$); 10.91 (уш.с, 1H, NH); 10.92 (уш. т, 1H, J=5.0, $\underline{\text{NHCH}_2}$). Найдено, %: С 67.44; Н 7.01; N 6.84. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 67.90; Н 6.65; N 6.60.

1-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)метил-3-фенилтиомочевина (14). Выход 67%, т. пл. 144-145°C, R_f 0.46. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3.82-3.95 (м, 2H, NCH_2); 4.00 (дд, 1H, J=11.5, 7.4, OCH_2); 4.36 (дд, 1H, J=11.5, 2.4, OCH_2); 4.46 (дтд, 1H, J=7.4, 5.8, 2.4, OCH); 6.73-6.87 (м, 4H, C_6H_4); 7.07 (т.т, 1H, J=7.4, 2.2, C_6H_5); 7.25-7.31(м, 2H, C_6H_5); 7.46-7.51 (м, 2H, C_6H_5); 7.79 (уш.т, 1H, J=5.7, $\underline{\text{NHCH}_2}$); 9.46 (с, 1H, NH). Найдено, %: С 63.57; Н 5.43; N 9.02. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 63.98; Н 5.37; N 9.33.

1-Бензил-3-(1,4-бензодиоксан-2-ил)метилтиомочевина (15). Выход 69%, т. пл. 110-112°C, R_f 0.49. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3.77-3.90 (м, 2H, $\underline{\text{NCH}_2\text{CH}}$); 3.95 (дд, 1H, J=11.4, 7.3, OCH_2); 4.32 (дд, 1H, J=11.4, 2.2, OCH_2); 4.37 (м, 1H, OCH); 4.68 (д, 2H, J=5.5, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 6.71-6.84 (м, 4H, C_6H_4); 7.18-7.35 (м, 5H, C_6H_5); 7.57 (уш.т, 1H, J=5.7, NH); 7.75 (уш. т, 1H, J=5.5, $\underline{\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5}$). Найдено, %: С 65.11; Н 5.92; N 8.67. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 64.94; Н 5.77; N 8.91.

N-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)метилкарbamотионил)бензамид (16). Выход 67%, т. пл. 120-121°C, R_f 0.57. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3340, 3209 (NH), 1667(CO), 1596 (Ar). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3.96 (ддд, 1H, J=14.0, 6.8, 5.4, NCH_2); 4.04 (дд, 1H, J=11.5, 7.3, OCH_2); 4.08 (ддд, 1H, J=14.0, 5.8, 4.9, NCH_2); 4.38 (дд, 1H, J=11.5, 2.4, OCH_2); 4.54 (дддд, J=7.3, 6.8, 4.9, 2.4, OCH); 6.74-6.91(м, 4H, C_6H_4); 7.42-7.49 (м, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$); 7.54-7.60 (м, 1H, $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$); 7.98-8.03 (м, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$); 11.14 (уш.с, 1H, NH); 11.26 (уш. дд, 1H, J=5.8, 5.4, $\underline{\text{NHCH}_2}$). Найдено, %: С 62.49; Н 5.21; N 8.28. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 62.18; Н 4.91; N 8.53.

1-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)метил-1-метил-3-фенилтиомочевина (17). Выход 59%, т. пл. 123-124°C, R_f 0.41. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3.37(с, 3H, CH_3); 3.88 (дд, 1H, J=14.5, 7.4, NCH_2); 4.04 (дд, 1H, J=11.5, 6.5, OCH_2); 4.37 (дд, 1H, J=11.5, 2.4, OCH_2); 4.43 (дд, 1H, J=14.5, 4.0, NCH_2); 4.64-4.71 (м, 1H, OCH); 6.74-6.87 (м, 4H, C_6H_4); 7.11 (т.т, 1H, J=7.0, 1.6, H-4 C_6H_5); 7.25-7.36(м, 4H, H-2,2', 3,3' C_6H_5); 8.97 (с, 1H, NH). Найдено, %: С 64.54; Н 5.25; N 8.65. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 64.94; Н 5.77; N 8.91.

3-Бензил-1-((1,4-бензодиоксан-2-ил)метил)-1-метилтиомочевина (18). Выход 54%, т. пл. 101-102°C, R_f 0.49. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 3.25 (с, 3H, NCH_3); 3.85 (дд, 1H, $J=14.5$, 7.1, NCH_2); 4.00 (дд, 1H, $J=11.5$, 6.6, OCH_2); 4.34 (дд, 1H, $J=11.5$, 2.4, OCH_2); 4.36 (дд, 1H, $J=14.5$, 4.2, NCH_2); 4.59 (дддд, 1H, $J=7.1$, 6.6, 4.2, 2.4, OCH); 4.82 (д, 2H, $J=5.6$, NCH_2 Ph); 6.73-6.82 (м, 4H, C_6H_4); 7.15-7.34 (м, 5H, C_6H_5); 7.86 (уш. т, 1H, $J=5.6$, NH). Найдено, %: C 65.58; H 5.92; N 8.41. $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 65.83; H 6.14; N 8.53.

1-(1-(1,4-Бензодиоксан-2-ил)этил)-3-фенилтиомочевина (19). Выход 53%, т. пл. 125-127°C, R_f 0.38. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 1.41 (д, 3H, $J=6.8$, CH_3); 3.94 (дд, 1H, $J=11.4$, 9.2, OCH_2); 4.22 (дт, 1H, $J=9.2$, 2.2, OCH); 4.41 (дд, 1H, $J=11.4$, 2.2, OCH_2); 4.90-5.00 (м, 1H, NCH); 6.74-6.89 (м, 4H, C_6H_4); 7.00-7.07 (м, 1H, C_6H_5); 7.20-7.28 (м, 2H, C_6H_5); 7.46-7.52 (м, 2H, C_6H_5); 7.55 (д, 1H, $J=8.8$, NHCH); 9.39 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: C 64.67; H 5.34; N 8.59. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 64.94; H 5.77; N 8.91.

1-(Изохроман-1-илметил)-3-фенилтиомочевина (22). Выход 61%, т. пл. 113-114°C, R_f 0.53. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3366, 3174 (NH), 1596 (Ar), 1548 (C=S). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.74 (ддд, 1H, $J=16.2$, 4.3, 4.0, CH_2); 2.94 (ддд, 1H, $J=16.2$, 8.7, 5.1, CH_2); 3.56 (ддд, 1H, $J=14.0$, 8.7, 4.3, NCH_2); 3.79 (ддд, 1H, $J=11.3$, 8.7, 4.0, OCH_2); 4.14 (ддд, 1H, $J=11.3$, 4.8, 4.8, OCH_2); 4.35 (ддд, 1H, $J=14.0$, 6.5, 2.8, NCH_2); 4.95 (дд, 1H, $J=8.6$, 2.5, OCH); 7.01-7.33 (м, 7H, H-аром.); 7.43-7.48 (м, 2H, C_6H_5); 7.53 (уш. дд, 1H, $J=6.2$, 4.4, NHCH_2); 9.48 (с, 1H, NH). Найдено, %: C 68.12; H 5.89; N 9.54. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 68.42; H 6.08; N 9.39.

N-(Изохроман-1-илметилкарбамотионил)бензамид (23). Выход 65%, т.пл. 102-103°C, R_f 0.46. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3309, 3158 (NH), 1662 (CO). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.74 (ддд, 1H, $J=16.2$, 4.5, 3.0, CH_2); 3.02 (ддд, 1H, $J=16.2$, 9.1, 5.1, CH_2); 3.74-3.85 (м, 2H, NCH_2 , OCH_2); 4.20 (ддд, 1H, $J=11.2$, 5.1, 4.0, OCH_2); 4.34 (ддд, 1H, $J=14.0$, 6.0, 3.0, NCH_2); 5.03 (дд, 1H, $J=8.0$, 2.3, OCH); 7.09-7.29 (м, 4H, H-аром.); 7.41-7.49 (м, 2H, H-аром.); 7.53-7.59 (м, 1H, C_6H_5); 7.93-8.03 (м, 2H, C_6H_5); 10.96 (с, 1H, NH); 11.20 (уш. т, 1H, $J=4.9$, NHCH_2). Найдено, %: C 66.56; H 5.78; N 8.92. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 66.23; H 5.56; N 8.58.

1-Бензил-1-(изохроман-1-илметил)-3-фенилтиомочевина (24). Выход 59%, т.пл. 111-112°C, R_f 0.49. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 2.73 (ддд, 1H, $J=16.2$, 4.4, 3.2, CH_2); 2.99 (ддд, 1H, $J=16.2$, 9.1, 5.1, CH_2); 3.59 (дд, 1H, $J=14.5$, 9.1, NHCH_2CH); 3.80 (ддд, 1H, $J=11.2$, 9.3, 3.8, OCH_2); 4.22 (ддд, 1H, $J=11.1$, 5.1, 3.8, OCH_2); 4.63 (уш. д, 1H, $J=14.5$, NHCH_2CH); 4.94 (д, 1H, $J=16.5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 5.25 (уш. дд, 1H, $J=9.1$, 2.0, OCH); 5.43 (д, 1H, $J=16.5$, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.05-7.37 (м, 13H, H-аром.); 9.25 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: C 74.54; H 6.49; N 7.68. $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{OS}$. Вычислено, %: C 74.19; H 6.23; N 7.21.

N-(Бензил(изохроман-1-илметил)карбамотионил)бензамид (25). Выход 69%, т.пл. 152-153°C, R_f 0.51. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц, стереоизомеры

(1:1): 2.69-2.92 (м, 2H, CH₂); 3.50-3.70 (м, 1H); 3.78-3.92 (м, 1.5H); 4.03-4.13 (м, 1H); 4.74 (д, 0.5H, J=15.3, CH₂C₆H₅); 4.85(уш. д, 0.5H, J=13.8); 5.13-5.27(м, 1.5H, OCH, CH₂); 5.44 (уш. д, 0.5H, J=8.9, OCH); 5.73 (д, 0.5H, J=15.3, CH₂C₆H₅); 6.65(уш. д, 0.5H, J=7.6, H-аром.); 6.90-7.58 (м, 11.5H, H-аром.); 7.91-7.96 (м, 1H, COC₆H₅); 8.01-8.07(м, 1H, COC₆H₅); 10.58(с, 0.5H) и 10.68 (с, 0.5H, NH). Найдено, %: С 72.47; Н 5.62; N 6.38. C₂₅H₂₄N₂O₂S. Вычислено, %: С 72.09; Н 5.81; N 6.73.

6,7-Диметокси-1-метил-N-фенил-3,4-дигидроизохинолин-2(1H)-карботио-амид (27). Выход 81%, т. пл. 180-181°C, R_f 0.38. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.55 (д, 3H, J=6.7, CH₃); 2.74 (ΔΔΔ, 1H, J=16.0, 4.1, 3.2, CH₂); 3.00 (ΔΔΔ, 1H, J=16.0, 10.9, 5.2, CH₂); 3.42-3.52 (м, 1H, NCH₂); 3.78(с, 3H, OCH₃); 3.79(с, 3H, OCH₃); 4.64 (м, 1H, NCH₂); 6.00 (к, 1H, J=6.7, CH); 6.63 (с, 1H, C₆H₂); 6.64 (с, 1H, C₆H₂); 7.09 (т.т, 1H, J=6.9, 1.7, C₆H₅); 7.23-7.34 (м, 4H, C₆H₅); 9.01(с, 1H, NH). Найдено, %: С 67.01; Н 6.62; N 8.41. C₁₉H₂₂N₂O₂S. Вычислено, %: С 66.64; Н 6.48; N 8.18.

N-Бензил-6,7-диметокси-1-метил-3,4-дигидроизохинолин-2(1H)-карботиоамид (28). Выход 85%, т. пл.177-179°C, R_f 0.42. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.49 (д, 3H, J=6.6, CH₃); 2.70 (ΔΔΔ, 1H, J=16.0, 4.1, 3.5, CH₂); 2.89 (ΔΔΔ, 1H, J=16.0, 10.7, 5.2, CH₂); 3.39 (ΔΔΔ, 1H, J=13.3, 10.7, 4.1, NCH₂); 3.76(с, 3H, OCH₃); 3.78(с, 3H, OCH₃); 4.56 (ΔΔΔ, 1H, J=13.3, 5.2, 3.5, NCH₂); 4.80 (ΔΔ, 1H, J=15.2, 5.6, NCH₂); 4.93 (ΔΔ, 1H, J=15.2, 5.6, NCH₂); 5.89 (уш. к, 1H, J=6.6, CH); 6.60 (с, 1H, C₆H₂); 6.62 (с, 1H, C₆H₂); 7.14-7.33 (м, 5H, C₆H₅); 7.91(уш. т, 1H, J=5.6, NH). Найдено, %: С 67.69; Н 6.43; N 8.11. C₂₀H₂₄N₂O₂S. Вычислено, %: С 67.38; Н 6.79; N 7.86.

N-(6,7-Диметокси-1-метил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин-2-карбонотионил)бензамид (29). Выход 83%, т. пл.150-151°C, R_f 0.48. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д., Гц: 1.49(д, 3H, J=6.6, CH₃); 2.66 (ΔΔΔ, 1H, J=16.0, 4.0, 2.4, CH₂); 3.17 (ΔΔΔ, 1H, J=16.0, 12.0, 5.3, CH₂); 3.49 (ΔΔΔ, 1H, J=13.5, 12.0, 4.0, NCH₂); 3.77(с, 3H, OCH₃); 3.80 (с, 3H, OCH₃); 4.14 (ΔΔΔ, 1H, J=13.5, 5.3, 2.4, NCH₂); 6.16 (к, 1H, J=6.6, CH); 6.60 (с, 1H, C₆H₂); 6.71 (с, 1H, C₆H₂); 7.42-7.57 (м, 3H, C₆H₅); 7.98-8.04 (м, 2H, C₆H₅); 10.43 (уш. с, 1H, NH). Найдено, %: С 64.53; Н 6.28; N 7.87. C₂₀H₂₂N₂O₃S. Вычислено, %: С 64.84; Н 5.99; N 7.56.

ԹԻՈՄԻՋԱՆՅՈՒԹԻ ՆՈՐ ԵՐԿՏԵՂԱԿԱՎԱԾ ԱԾԱՆՅՅԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՆԱԿԱՔԱԿՏԵՐԻԱԿ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Օ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ա. Բ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ, Ա. Ա. ԱՂԵԿՅԱՆ,
Ն. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ և Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ

Ճենիցիկլոպենտիմեթիլամինի, 1,1-դիալիլֆենիլէթիլամինի, ինչպես նաև 1,1-դիալիլ-(3,4-դիմեթօքսիֆենիլ)էթիլամինի և տեղակալված իզոթիոցիանատների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են արիլալկիլ խումբ պարունակող երկտեղակալված թիոմիզանյութեր: Նմանատիպ միացություններ, որոնք պարունակում են հետերիլալկիլային խմբեր, սինթեզվել են 1,4-բենզոդիօքսան-2-իլմեթիլ-, 1-(1,4-բենզոդիօքսան-2-իլ)-էթիլ-, N-մե-

թիլ-1,4-բենզոդիօքսան-2-իլմեթիլամինների, 1-իզոքրոմանիլմեթիլ- և N-բենզիլ-1-իզոքրոմանիլմեթիլամինների հիման վրա: 6,7-Դիմեթօքսի-1-մեթիլ-1,2,3,4-տետրահիդրօ-իզոքրինոլինի և տեղակալված իզոթիոցիանատների փոխազդեցության արդյունքում ստացվել են տետրահիդրօիզոքրինոլինի թիոկարբամիդային ածանցյալներ: Ուսումնասիրվել են սինթեզված միացությունների հակաբակտերիալ հատկությունները:

SYNTHESIS AND STUDY OF ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF NEW DISUBSTITUTED DERIVATIVES OF THIOUREA

**S. O. VARDANYAN, A. B. SARGSYAN, A. S. AVAGYAN, A. A. AGHEKYAN,
H. M. STEPANYAN and R. V. PARONIKYAN**

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

By interaction of phenylcyclopentylmethyl-, 1,1-diallylphenylethyl- and 1,1-diallyl-(3,4-dimethoxyphenyl)ethylamines with substituted isothiocyanates the arylalkyl-substituted derivatives of thiourea have been synthesized. The analogously built compounds with the heterylalkyl fragments on the basis of 1,4-benzodioxan-2-ylmethyl-, 1-(1,4-benzodioxan-2-yl)ethyl-, N-methyl-1,4-benzodioxan-2-ylmethyl-, 1-isochromanylmethyl- and N-benzyl-1-isochromanylmethylamines have been obtained. As a result of the reaction of 6,7-dimethoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline with isothiocyanates the corresponding thiocarbamide derivatives were prepared. The antibacterial properties of synthesized compounds have been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кулаков И.В., Никитина О.С., Фисюк А.С., Гончаров Д.С., Шульган З.Т., Гуляев А.Е. // ХГС, 2014, т. 50, №5, с. 729.
- [2] Semwal A., Nigam A., Singh D.C.P. // International Journal of Drug Design and Discovery, 2011, v. 2, №4, p. 654.
- [3] Bai S., Li Sh., Xu J., Peng X., Sai K., Chu W., Tu Z., Zeng Ch., Mach R.H. // J. Med.Chem., 2014, v. 57, №10, p. 4239.
- [4] Cumulative List №10, WHO, Geneva, 2002.
- [5] Авакян А.С., Вартамян С.О., Маркарян Э.А. // Хим.-фарм. ж., 1988, №8, с. 925.
- [6] Маркарян Э.А., Самодурова А.Г. // Успехи химии, 1989, т.58, вып. 5, с. 812.
- [7] Ly P.C., Wang K.R., Mao W.J., Xiong J., Li H.Q., Yang Y., Shi L., Zhu H.L. // J. Med.Chem., 2009, v. 4, №9, p. 1421.
- [8] Дьяченко В.И., Семенов В.В. // Известия АН, Сер. хим., 2010, №4, с. 851.
- [9] Мнджоян А.Л., Татевосян Г.Т. // ДАН Арм.ССР. ХН, 1958, т.17, №2, с. 93.
- [10] Агекия А.А., Мкрян Г.Г., Аракелян А.Г., Погосян М.А., Сафарян А.С., Маркарян Э.А. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №2, с. 264.
- [11] Першин Г.Н. Методы экспериментальной химиотерапии, М., Медицина, 1971, с. 507.
- [12] Машковский М.Д., Лекарственные средства, М., Новая волна, 2010, с. 851.
- [13] Landi-Vittori R., Mariny-Bettolo G. // Croat. Chem. Acta, 1957, v. 29, s. 363 [CA 1959, 53:16137d].
- [14] Misiti D., de Marchi F., Rosnati V. // J. Med. Chem., 1962, v. 5, №6, p. 1285.
- [15] Bohme H., Lindenberg K., Priesner H. // Arch. Pharm., 1968, B. 301, №5, S. 326.

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ
2-ХИНОЛИН-1,3-ДИАЗААДАМАНТАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ПИПЕРИДИНОВУЮ ИЛИ МОРФОЛИНОВУЮ ГРУППУ
ВО ВТОРОМ ПОЛОЖЕНИИ ХИНОЛИНОВОГО ЯДРА**

**К. А. ГЕВОРКЯН, А. Д. АРУТЮНЯН, Г. Л. АРУТЮНЯН, Р. В. ПАРОНИКЯН,
Г. М. СТЕПАНЯН, Г. А. ПАНОСЯН и С. П. ГАСПАРЯН**

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: g_sahak@yahoo.com

Поступило 18 II 2015

Конденсацией 1,5-диалкил-9-оксо- и 1,5-диметил-9-гидроксид-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов с 2-пиперидил- или 2-морфолилхинолин-3-альдегидами синтезирован ряд новых 2-хинолин-1,3-диазаадамантанов. Согласно исследованиям антибактериальной активности, среди полученных соединений лишь некоторые соединения с пиперидиновым заместителем во втором положении хинолинового кольца обладают умеренной антибактериальной активностью.

Библ. ссылок 8.

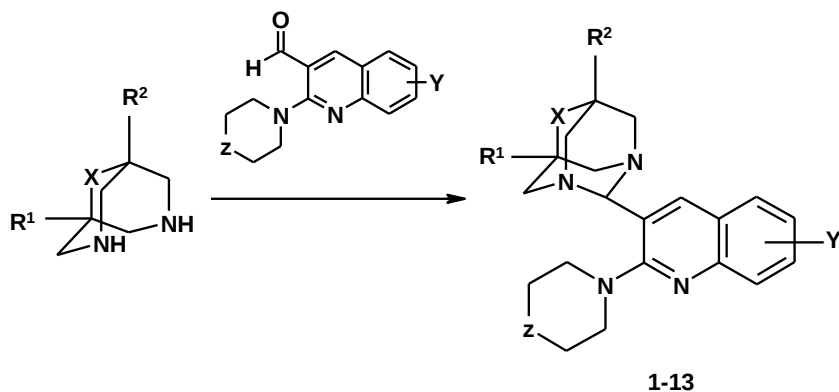
В настоящее время синтез новых противовоспалительных, анальгетических, противомикробных соединений, которые могут найти применение в медицинской практике в качестве лекарственных средств, является актуальной задачей.

В продолжение исследований в области новых биологически активных, в частности, антибактериальных производных 5,7-диалкил-2-хинолин-1,3-диазаадамантанов, нами синтезирован ряд новых соединений. Как уже сообщалось ранее, 5,7-диметил-1,3-диазаадамантаны, содержащие во втором положении 8'-гидроксихинолиновую группу, проявляют высокую антибактериальную активность [1]. Они угнетают рост как грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов в зоне диаметром 25-38 мм. В дальнейшем было показано, что сходно построен-

ные 1,3-диазаадамантановые соединения, содержащие метоксигруппу в различных положениях хинолинового ядра, обладают еще более низкой биологической активностью, а зона их действия составляет всего 15-16 мм [2].

В поисках более активных соединений в качестве хинолиновых производных были выбраны 2-морфолил- и 2-пиперидилхинолил-3-альдегиды, в которых атомы галогена во втором положении хинолинового кольца заменены потенциально биоактивными группами [3].

2-Хинолил-1,3-диазаадамантаны синтезированы взаимодействием 1,5-диалкил-9-оксо- [4] и 1,5-диметил-9-гидрокси/3.3.1/нонанов [5] с 2-морфолил- или 2-пиперидилхинолин-3-альдегидами [6].



$R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{CH}_2$ (**1**); $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_4\text{H}_9$, $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{CH}_2$ (**2**); $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{C}_3\text{H}_7$, $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{CH}_2$ (**3**); $R^1 = R^2 = \text{C}_3\text{H}_7$, $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{CH}_2$ (**4**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $X = \text{CO}$, $Y = 7'\text{-OCH}_3$, $Z = \text{CH}_2$ (**5**); $R^1 = R^2 = \text{C}_3\text{H}_7$, $X = \text{CO}$, $Y = 7'\text{-OCH}_3$, $Z = \text{CH}_2$ (**6**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $X = \text{CHOH}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{CH}_2$ (**7**); $R^1 = R^2 = \text{C}_4\text{H}_9$, $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{CH}_2$ (**8**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{O}$ (**9**); $R^1 = R^2 = \text{C}_3\text{H}_7$, $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{O}$ (**10**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $X = \text{CO}$, $Y = 7'\text{-OCH}_3$, $Z = \text{O}$ (**11**); $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $X = \text{CO}$, $Y = 6'\text{-OCH}_3$, $Z = \text{O}$ (**12**); $R^1 = R^2 = \text{C}_4\text{H}_9$, $X = \text{CO}$, $Y = \text{H}$, $Z = \text{O}$ (**13**).

Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H спектров.

Антибактериальную активность соединений **1-13** изучали по методике [7], при бактериальной нагрузке 20 млн микробных тел на 1 мл среды. В экспериментах использовали грамположительные стафилококки (*Staphylococcus aureus* 209p, 1) и грамотрицательные палочки (*Sh. Flexneri* 6858, *E.coli* 0-55). Испытуемые соединения растворяли в ДМСО в соотношении 1:20 и испытывали в объеме 0.1 мл. Учет результатов проводили по диаметру (d , мм) зоны отсутствия роста микробов на месте нанесе-

ния раствора соединений после суточного выращивания тест-культур в термостате при 37°C.

Исследования показали, что испытуемые вещества обладают слабой антибактериальной активностью, подавляя рост микробов в зоне диаметром 10-15 мм. Среди них можно выделить соединения **1** и **2**, которые эффективны в отношении грамотрицательных, соединение **7** — в отношении грамположительных, а соединение **9** — в отношении всех использованных микроорганизмов. Следует отметить, что все испытуемые соединения по активности существенно уступают использованному в качестве положительного контроля лекарственному препарату фуразолидону, для которого $d = 24-25$ мм [8].

Таким образом, установлено, что среди синтезированных соединений только соединения с пиперидиновым заместителем во втором положении хинолинового ядра обладают умеренной антибактериальной активностью.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты в вазелиновом масле на спектрофотометре "Nicolet Avatar 330 FT-IR", спектры ЯМР ^1H — на приборе "Varian Mercury-300" (300 МГц) в DMSO-d_6 / CCl_4 1/3, внутренний стандарт — ТМС. Ход реакции и чистоту веществ контролировали с помощью ТСХ на пластинках "Silufol UV-254" в системе пропанол — вода, 7:3; проявитель — нингидрин.

Общая методика получения 5,7-диалкил-2-хинолил-1,3-диазаадамантанов (1-13). К спиртовому раствору 5 ммоль соответствующего 1,5-диалкил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана прибавляют 5 ммоль соответствующего хинолин-3-альдегида. Реакционную смесь кипятят до окончания реакции 5-10 ч. Контроль проводят по ТСХ. Смесь охлаждают, осадок фильтруют, промывают EtOH, водой, сушат и перекристаллизовывают из ДМФА, EtOH, смеси ДМФА:EtOH — 1:1, гексана.

5,7-Диметил-6-оксо-2-[3'(2'-пиперидо)хинолил]-1,3-диазаадамантан (1). Выход 82%, R_f 0.65, т.пл. 215-216°C (из ДМФА). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1593 (аром.); 1690 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.62 с (3H) и 0.91 с (3H, $2\times\text{CH}_3$); 1.55-1.66 м (6H, $(\text{CH}_2)_3$ пиперид.); 2.76 д (2H, $J = 1.32$, NCH_2); 3.03 д.д. (2H, $J = 13.2$, $J = 2.6$, NCH_2); 3.18-3.25 м (6H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ пиперид. и NCH_2); 3.56 уш.д. (2H, $J = 12.6$, NCH_2); 5.37 уш.с (1H, NCHN); 7.23 д.д. (1H, $J = 8.0$, $J = 6.9$, $J = 1.0$), 7.50 д.д. (1H, $J = 8.4$, $J = 6.9$, $J = 1.4$) и 7.61-7.68 м (2H, C_6H_4); 8.38 с (1H, =CH 4'). Найдено, %: C 74.00; H 7.81; N 14.21. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, % C 73.84; H 7.69; N 14.35.

5-Метил-7-бутил-6-оксо-2-[3'(2'-пиперидо)хинолил]-1,3-диазаадамантан (2). Выход 92%, т.пл. 155-156°C (из ДМФА:EtOH-1:1), R_f 0.87. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1592 (аром.); 1695 (C=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.61 с (1.5H)

и 0.90 с (1.5H, CH₃); 0.81 т (1.5H, $J = 7.0$) и 0.97 т (1.5H, $J = 7.0$, CH₃ бутил); 1.00-1.20 м (3H) и 1.29-1.41 м (3H, (CH₂)₃ бутил); 1.54-1.68 м (6H, (CH₂)₃ пиперид.); 2.74 уш.д (1H, $J = 13.2$) и 2.80 уш.д (1H, $J = 13.2$, NCH₂); 3.01 уш.д. (2H, $J = 13.2$, NCH₂); 3.16-3.28 м (6H, N(CH₂)₂ пиперид. и NCH₂); 3.50-3.60 м (2H, NCH₂); 5.34 уш.с (0.5H) и 5.36 уш.с (0.5H, NCHN); 7.20-7.27 м (1H), 7.46-7.54 м (1H) и 7.60-7.70 м (2H, C₆H₄); 8.38 уш.с (1H, =CH 4'). Найдено, %: С 75.25; Н 8.53; N 13.01. C₂₇H₃₆N₄O. Вычислено, %: С 75.01; Н 8.33; N 12.96.

5-Метил-7-пропил-6-оксо-2-[3'(2'-пиперидо)хинолил]-1,3-диазаадамантан (3). Выход 93%, т.пл. 170-171°C (из ДМФА:EtOH-1:1), R_f 0.72. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1592 (аром.); 1695 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 0.61 с (1.5H) и 0.91 с (1.5H, CH₃); 0.77 т (1.5H, $J = 6.9$) и 0.98 т (1.5H, $J = 6.9$, CH₃ пропил); 0.97-1.16 м (2H, CH₂ пропил); 1.30-1.41 м (2H, CH₂ пропил); 1.54-1.68 м (6H, (CH₂)₃ пиперид.); 2.70-2.83 м (2H, NCH₂); 3.02 уш.д (2H, $J = 13.2$, NCH₂); 3.16-3.28 м (6H, N(CH₂)₂ пиперид. и NCH₂); 3.50-3.61 м (2H, NCH₂); 5.36 уш.с (1H, NCHN); 7.20-7.28 м (1H), 7.47-7.54 м (1H) и 7.60-7.70 м (2H, C₆H₄); 8.38 уш.с (1H, =CH 4'). Найдено, %: С 74.80; Н 8.3; N 13.6. C₂₆H₃₄N₄O. Вычислено, %: С 74.64; Н 8.13; N 13.39.

5,7-Дипропил-6-оксо-2-[3'(2'-пиперидо)хинолил]-1,3-диазаадамантан (4). Выход 68.2%, т.пл. 158-160°C (из ДМФА), R_f 0.81. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1616 (аром.); 1695 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 0.77 т (3H, $J = 6.9$, CH₃); 0.98 т (3H, $J = 6.9$, CH₃); 0.95-1.15 м (4H, CH₂ пропил); 1.29-1.41 м (4H, CH₂ пропил); 1.55-1.68 м (6H, (CH₂)₃ пиперид.); 2.77 уш.д (2H, $J = 13.2$, NCH₂); 3.01 д.д. (2H, $J = 13.2$, $J = 2.5$, NCH₂); 3.17-3.27 м (6H, N(CH₂)₂ пиперид. и NCH₂); 3.55 уш.д (1H, $J = 12.5$, NCH₂); 5.34 уш.с (1H, NCHN); 7.24 дд (1H, $J = 8.5$, $J = 6.3$, $J = 1.2$), 7.50 дд (1H, $J = 8.5$, $J = 6.3$, $J = 1.2$) и 7.60-7.69 м (2H, C₆H₄); 8.37 с (1H, =CH 4'). Найдено, %: С 75.60; Н 8.40; N 12.65. C₂₈H₃₈N₄O. Вычислено, %: С 75.33; Н 8.52; N 12.55.

5,7-Диметил-6-оксо-2-[3'(2'-пиперидо-7'-метокси)хинолил]-1,3-диазаадамантан (5). Выход 86%, т.пл. 190-191°C (из ДМФА:EtOH-1:1), R_f 0.8. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1600 (аром.); 1700 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 0.62 с (3H, CH₃); 0.91 с (3H, CH₃); 1.55-1.65 с (6H, (CH₂)₃ пиперид.); 2.74 д (2H, $J = 13.2$, NCH₂); 3.03 дд (2H, $J = 13.2$, $J = 2.3$, NCH₂); 3.16-3.26 м (6H, N(CH₂)₂ пиперид. и NCH₂); 3.55 уш.д (2H, $J = 12.6$, NCH₂); 3.91 с (3H, OCH₃); 5.32 уш.с (1H, NCHN); 6.87 дд (1H, $J = 8.7$, $J = 2.5$), 7.03 д (1H, $J = 2.5$) и 7.51 д (1H, $J = 8.7$, аром.); 8.28 с (1H, =CH 4'). Найдено, %: С 71.60; Н 7.82; N 13.58. C₂₅H₃₂N₄O₂. Вычислено, %: С 71.42; Н 7.61; N 13.33.

5,7-Дипропил-6-оксо-2-[3'(2'-пиридо-7'-метокси)хинолил]-1,3-диазаадамантан (6). Выход 73%, т.пл. 179-180°C (из ДМФА), R_f 0.75. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1588 (аром.); 1687 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д., Гц: 0.77 т (3H, $J = 7.0$, CH₃ пропил); 0.97 т (3H, $J = 7.0$, CH₃ пропил); 0.98-1.15 м (4H, (CH₂)₂

пропил); 1.28-1.41 (4H, (CH₂)₂ пропил); 1.54-1.67 м (6H, (CH₂)₃ пиперид.); 2.74 уш.д (2H, *J* = 13.1, NCH₂); 3.00 дд (2H, *J* = 13.2, *J* = 2.3, NCH₂); 3.14-3.26 м (6H, N(CH₂)₂ пиперид. и NCH₂); 3.52 дд (2H, *J* = 12.8, *J* = 2.4, NCH₂); 3.91 с (3H, OCH₃); 5.29 уш.с (1H, NCHN); 6.86 дд (1H, *J* = 8.7, *J* = 2.5), 7.03 д (1H, *J* = 2.5) и 7.50 д (1H, *J* = 8.7, аром.); 8.26 с (1H, =CH 4'). Найдено, %: С 73.27; Н 8.60; N 11.90. C₂₉H₄₀N₄O₂. Вычислено, %: С 73.10; Н 8.40; N 11.76.

6-Гидрокси-5,7-диметил-2-[3'(2'-пипиридо)хинолил]-1,3-диазаадамантан (7). Выход 73%, т.пл. 192-193°C (из гексана), *R_f* 0.8. ИК-спектр, *ν*, см⁻¹: 1592, 1616 (аром.); 3229 (ОН). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м.д., *Гц*: 0.44 с (3H, CH₃); 0.73 с (3H, CH₃); 1.54-1.69 м (6H, (CH₂)₃ пиперид.); 2.32 уш.д (1H, *J* = 13.2, NCH₂); 2.45 уш.д (1H, *J* = 13.4, NCH₂); 2.67 уш.д (1H, *J* = 13.4, NCH₂); 2.77 уш.д (1H, *J* = 12.8, NCH₂); 2.89 уш.д (1H, *J* = 13.2, NCH₂); 2.97 дд (1H, *J* = 13.7, *J* = 2.6, NCH₂); 3.08-3.26 м (7H, N(CH₂)₂ пиперид., NCH₂ и СНОН); 3.42 дд (1H, *J* = 12.8, *J* = 2.6, NCH₂); 4.44 уш.д (1H, *J* = 4.7, ОН); 5.03 уш.с (1H, NCHN); 7.23 ддд (1H, *J* = 8.0, *J* = 6.9, *J* = 1.0), 7.50 ддд (1H, *J* = 8.4, *J* = 6.9, *J* = 1.4) и 7.61-7.68 м (2H, C₆H₄); 8.38 с (1H, =CH 4'). Найдено, %: С 74.30; Н 8.41; N 14.52. C₂₄H₃₂N₄O. Вычислено, %: С 73.03; Н 8.22; N 14.39.

5,7-Дибутил-6-оксо-2-[3'(2'-пипиридо)хинолил]-1,3-диазаадамантан (8). Выход 76%, т.пл. 125-126°C (из EtOH), *R_f* 0.81. ИК-спектр, *ν*, см⁻¹: 1592 (аром.); 1696 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м.д., *Гц*: 0.81 т (3H, *J* = 7.0) и 0.97 т (3H, *J* = 7.0, CH₃ бутил); 1.00-1.22 м (6H) и 1.26-1.42 м (6H, CH₂ бутил); 1.55-1.67 м (6H, (CH₂)₃ пиперид.); 2.78 уш.д (2H, *J* = 13.2, NCH₂); 2.99 дд (2H, *J* = 13.2, *J* = 2.4, NCH₂); 3.17-3.26 м (6H, N(CH₂)₂ пиперид. и NCH₂); 3.54 уш.д (2H, *J* = 12.6, NCH₂); 5.34 уш.с (1H, NCHN); 7.23 ддд (1H, *J* = 8.0, *J* = 6.9, *J* = 1.0), 7.50 ддд (1H, *J* = 8.3, *J* = 6.9, *J* = 1.4) и 7.60-7.68 м (2H, C₆H₄); 8.36 с (1H, =CH 4'). Найдено, %: С 75.72; Н 8.65; N 12.01. C₃₀H₄₂N₄O. Вычислено, %: С 75.74; Н 8.86; N 11.81.

5,7-Диметил-6-оксо-2-[3'(2'-морфолил)хинолил]-1,3-диазаадамантан (9). Выход 70%, т.пл. 250-251°C (из ДМФА), *R_f* 0.83. ИК-спектр, *ν*, см⁻¹: 1600 (аром.); 1695 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м.д., *Гц*: 0.62 с (3H, CH₃); 0.91 с (3H, CH₃); 2.79 уш.д (2H, *J* = 13.2, NCH₂); 3.04 дд (2H, *J* = 13.2, *J* = 3.2, NCH₂); 3.20 уш.д (2H, *J* = 13.2, NCH₂); 3.25-3.29 м (4H, N(CH₂)₂ морфолин.); 3.56 уш.дд (2H, *J* = 13.2, *J* = 3.2, NCH₂); 3.65-3.69 м (4H, O(CH₂)₂ морфолин.); 5.38 с (1H, NCHN); 7.27 ддд (1H, *J* = 8.0, *J* = 6.7, *J* = 1.3), 7.53 ддд (1H, *J* = 8.6, *J* = 6.7, *J* = 1.6) и 7.65-7.71 м (2H, C₆H₄); 8.42 с (1H, =CH 4'). Найдено, %: С 70.23; Н 7.35; N 14.50. C₂₃H₂₈N₄O₂. Вычислено, %: С 70.40; Н 7.14; N 14.28.

5,7-Дипропил-6-оксо-2-[3'(2'-морфолил)хинолил]-1,3-диазаадамантан (10). Выход 80%, т.пл. 171-172°C (из ДМФА:EtOH-1:1), *R_f* 0.87. ИК-спектр, *ν*, см⁻¹: 1588 (аром.); 1687 (C=O). Спектр ЯМР ¹H, *δ*, м.д., *Гц*: 0.77 т (3H, *J* = 7.0) и 0.97 т (3H, *J* = 7.0, CH₃ пропил); 1.0-1.15 м (4H) и 1.28-1.41 м

(4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2.80 уш.д (2H, $J = 13.2$, NCH_2); 3.01 дд (2H, $J = 13.2$, $J = 2.4$, NCH_2); 3.20 уш.д (2H, $J = 12.8$, NCH_2); 3.24-3.29 м (4H, м, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ морфолин.); 3.55 дд (2H, $J = 12.8$, $J = 2.2$, NCH_2); 3.64-3.69 м (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ морфолин.); 5.36 уш.с (1H, NCHN); 7.27 ддд (1H, $J = 8.0$, $J = 6.7$, $J = 1.3$), 7.53 ддд (1H, $J = 8.6$, $J = 6.7$, $J = 1.6$) и 7.63-7.72 м (2H, C_6H_4); 8.40 с (1H, $=\text{CH } 4'$). Найдено, %: С 72.53; Н 8.20; N 12.35. $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72.32; Н 8.03; N 12.5.

5,7-Диметил-6-оксо-2-[3'(2'-морфолил-6'-метокси)хинолил]-1,3-диазаадамантан (11). Выход 71%, т.пл. 200-201°C (из ДМФА:EtOH-1:1), R_f 0.82. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1592 (аром.); 1695 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.64 с (3H, CH_3); 0.91 с (3H, CH_3); 2.80 уш.д (2H, $J = 13.1$, NCH_2); 3.08 дд (2H, $J = 13.1$, $J = 2.5$, NCH_2); 3.17-3.24 м (6H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ морфолин. и NCH_2); 3.56 уш.д (2H, $J = 12.9$, NCH_2); 3.63-3.69 м (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ морфолин.); 3.87 с (3H, OCH_3 6'); 5.36 уш.с (1H, NCHN); 7.06 д (1H, $J = 2.7$), 7.18 дд (1H, $J = 9.1$, $J = 2.7$) и 7.61 д (1H, $J = 9.1$, C_6H_3); 8.38 с (1H, $=\text{CH } 4'$). Найдено, %: С 68.51; Н 7.31; N 13.44. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.24; Н 7.10; N 13.29.

5,7-Диметил-6-оксо-2-[3'(2'-морфолил-7'-метокси)хинолил]-1,3-диазаадамантан (12). Выход 80%, т.пл. 199-200°C (из EtOH), R_f 0.77. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1588 (аром.); 1687 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.63 с (3H, CH_3); 0.91 с (3H, CH_3); 2.78 уш.д (2H, $J = 13.2$, NCH_2); 3.04 дд (2H, $J = 13.2$, $J = 2.7$, NCH_2); 3.20 уш.д (2H, $J = 12.7$, NCH_2); 3.21-3.28 м (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ морфолин.); 3.55 уш.д (2H, $J = 12.7$, NCH_2); 3.64-3.69 м (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ морфолин.); 3.92 с (3H, OCH_3 7'); 5.34 уш.с (1H, NCHN); 6.91 дд (1H, $J = 8.8$, $J = 2.5$), 7.06 уш.с (1H) и 7.54 д (1H, $J = 8.8$, C_6H_3); 8.32 с (1H, $=\text{CH } 4'$). Найдено, %: С 68.50; Н 7.31; N 13.44. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$. Вычислено, %: С 68.24; Н 7.10; N 13.29.

5,7-Дибутил-6-оксо-2-[3'(2'-морфолил)хинолил]-1,3-диазаадамантан (13). Выход 73%, т.пл. 145-146°C (из EtOH), R_f 0.83. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1592 (аром.); 1695 ($\text{C}=\text{O}$). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., Гц: 0.81 т (3H, $J = 7.0$, CH_3); 0.97 т (3H, $J = 7.0$, CH_3); 1.00-1.21 м (6H, CH_2 бутил); 1.27-1.41 м (6H, CH_2 бутил); 2.81 уш.д (2H, $J = 13.2$, NCH_2); 3.00 дд (2H, $J = 13.2$, $J = 2.6$, NCH_2); 3.21 уш.д (2H, $J = 12.9$, NCH_2); 3.25-3.30 м (4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ морфолин.); 3.55 уш.д (2H, $J = 12.9$, NCH_2); 3.65-3.70 м (4H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ морфолин.); 5.36 уш.с (1H, NCHN); 7.27 ддд (1H, $J = 8.3$, $J = 6.8$, $J = 1.0$), 7.53 ддд (1H, $J = 8.3$, $J = 6.8$, $J = 1.2$) и 7.65-7.71 м (2H, C_6H_4); 8.41 с (1H, $=\text{CH } 4'$). Найдено, %: С 72.60; Н 8.25; N 12.71. $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: С 72.32; Н 8.03; N 12.5.

**ԽԵՆՈՒՆԱՅԻՆ ՕՂԱԿԻ ԵՐԿՐՈՐԴ ԴԻՐՔՈՒՄ ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՅԻՆ
ԿԱՄ ՄՈՐՓՈԼԻՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
2-ԽԵՆՈՒՆ-1,3-ԴԻԱԶԱԴԱՄԱՆՏԱՆՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ
ԵՎ ՆԱԿԱՄԱՐԷԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

**Ք. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Ա. Դ. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Գ. Լ. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Ռ. Վ. ՊԱՐՈՆԻԿՅԱՆ, Ն. Մ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ն. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Ս. Պ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ**

1,5-Դիալկիլ-9-օքսո- և 1,5-դիմեթիլ-9-հիդրօքսի-3,7-դիազաբիցլիո/3.3.1/նոնանների ու խինոլինային օղակի 2-րդ դիրքում պիպերիդինային կամ մորֆոլինային օղակ պարունակող խինոլին-3-ալդեհիդների կոնդենսմամբ սինթեզվել են մի շարք նոր 2-խինոլին-1,3-դիազաադամանտաններ: Ստացված միացությունների հակամանրէային ակտիվությունն ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ միայն խինոլինային օղակի երկրորդ դիրքում պիպերիդինային տեղակալիչով միացություններն են ցուցաբերում թույլ հակամանրէային ակտիվություն:

**SYNTHESIS AND STUDY OF ANTIBACTERIAL ACTIVITY
OF 2-QUINOLINE-1,3-DIAZAADAMANTANES CONTAINING PIPERIDINE
OR MORPHOLINO GROUP IN THE SECOND POSITION
OF QUINOLINE NUCLEUS**

**K. A. GEVORKYAN, A. D. HARUTYUNYAN, G. L. HARUTYUNYAN,
R. V. PARONIKYAN, H. M. STEPANYAN, H. A. PANOSYAN and S. P. GASPARYAN**

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

By condensation of 1,5-dialkyl-9-oxo- and 1,5-dimethyl-9-hydroxy-3,7-diazabicyclo/3.3.1/nonanes with 2-piperidyl- or 2-morpholylquinoline-3-aldehydes a series of new 2-quinoline-1,3-diazaadamantanes were synthesized. Study of antibacterial activity of synthesized compounds showed that only compounds with piperidine substituent at the second position of the quinoline ring exhibited a moderate antibacterial activity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. 2477А Республики Армения, 2011, Арутюнян Г.Л., Геворкян К.А., Арутюнян А.Д., Гаспарян С.П., Пароникян Р.В., Степанян Г.М.
- [2] Арутюнян Г.Л., Геворкян К.А., Арутюнян А.Д., Пароникян Р.В., Степанян Г.М., Паносян Г.А. // Хим. ж. Армении, 2014, №4, т.67, с. 449.
- [3] Рубцов М.В., Байчиков А.Г. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М., Медицина, 1971, с.195, 261.
- [4] Арутюнян Г.Л., Геворкян К.А., Манукян М.А. // ХГС, 2007, №10, т.43, с. 1548.
- [5] Минасян Г.Г., Арутюнян А.Д., Адамян Г.Г., Агаджанян Ц.Е. // ХГС, 1994, №3, т. 30, с. 401.
- [6] Devi I., Baruah B., Bhuyan P.J. // SYNLETT, 2006, №16, p. 2593.
- [7] Першин Г.Н. Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медицина, 1971, с. 507.
- [8] Машковский Д.М. Лекарственные средства. М., Новая волна, 2010, с. 851.

УДК 547.461.3 + 547.415.3 + 547.824 + 547.593.214

О ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АРАЛЬДИМИНОВ И АРИЛАМИДОВ АЦЕТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

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

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

Поступило 14 X 2014

Показано, что взаимодействие аральдиминов и ариламинов ацетоуксусной кислоты протекает при комнатной температуре в этаноле, и в зависимости от электронных свойств заместителей, находящихся в реагентах, образуются либо N,6,8-триарил-3-гидрокси-1,3-диметил-5-оксо-2-окса-6-азабицикло[2.2.2]октан-7-карбоксамиды (гетероциклизация), либо N¹,N³,2-триарил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксамиды (карбоциклизация), либо их смесь.

Установлено, что хемоселективность внутримолекулярной циклизации (гетеро- и/или карбоциклизации) в основном зависит от электронного характера заместителя, находящегося у атома азота имида. При возрастании основности имида образование карбоцикла может стать единственным направлением взаимодействия и наоборот.

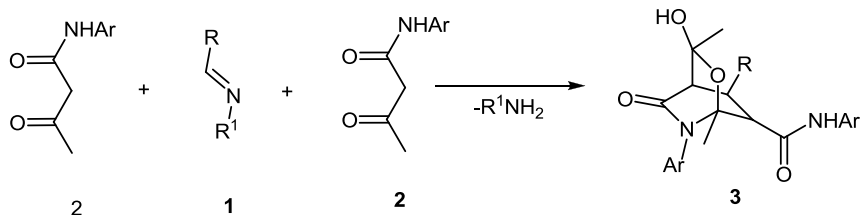
Описан вероятный химизм взаимодействия и приведены антимикробные и противосудорожные свойства некоторых синтезированных соединений.

Табл. 1, библиографических ссылок 11.

Взаимодействие оснований Шиффа или их соответствующих альдегидов с каталитически активированными C-H нуклеофилами (ацетилацетон, эфиры ацетоуксусной кислоты и т.п.) является одним из важных методов синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений, в частности, производных β-лактама [1], дигидропиридина (реакция Ганча и его модифицированные варианты) [2], пиридина (реакция Гуарески) [3] и т.д.. Нами также был внесен скромный вклад в эту область. В

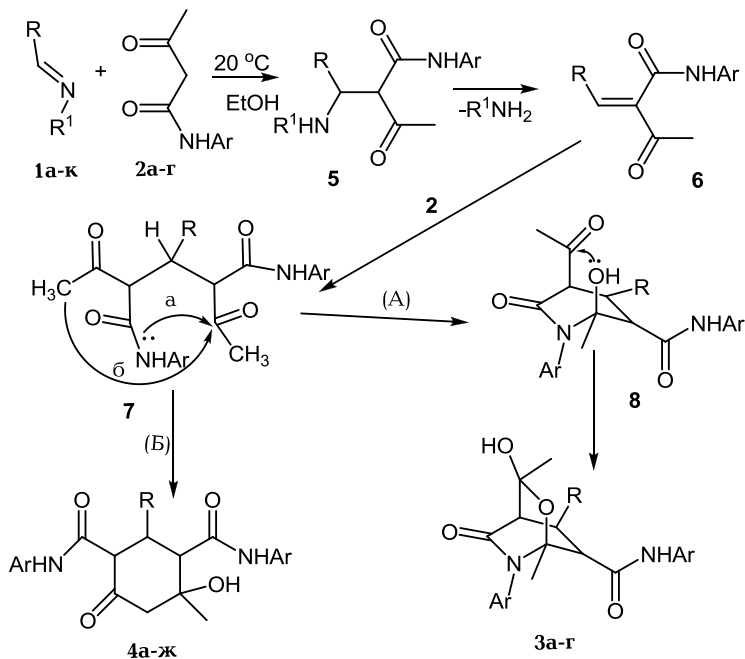
частности, было показано, что при замене в реакции Ганча аммиака на первичные алкиламины вместо гетероциклизации происходит карбоциклизация с образованием производных аминокетогексенола [4]. Недавно также было установлено, что при применении ариламинов ацетотуксусной кислоты (**2**) в качестве С-Н нуклеофилов образуется гетероциклическая новая система — замещенные 2-окса-6-азабицикло [2,2,2]-октаны **3** [5] (схема 1).

Схема 1



Настоящая работа посвящена изучению влияния различных факторов, в том числе и применению катализаторов на протекание этой реакции с целью выяснения ее закономерностей и синтетических возможностей. Проведенные опыты показали, что взаимодействие иминов **1** и амидов **2** протекает в этаноле при комнатной температуре, и в зависимости от природы заместителей в реагентах (R, R¹, Ar), основности катализатора (если он используется) и температуры проведения реакции наряду с соединением **3** образуются также N¹,N³,2-триарил-4-гидрокси-4-метил-6-оксоциклогексан-1,3-дикарбоксамиды (**4**) (схема 2).

Схема 2



Согласно приведенной схеме, соединения **3** и **4** являются продуктами внутримолекулярной циклизации промежуточного аддукта **7**. Соединение **3** образуется в результате двойной гетероциклизации (путь А), причем полукетолизация (**8 3**) протекает вследствие трансаннулярного взаимодействия [6], а соединение **4** получается вследствие карбоциклизации (путь Б). Как видно из структуры промежуточного соединения **7** (2,4-диацетил- N^1, N^3 ,3-триарилпентандиамида), заместитель (R) в положении 3, находясь довольно далеко от реакционных центров (C=O, C-N, N-H), в принципе не может оказать определенное электронное влияние на хемоселективность внутримолекулярной циклизации. К сожалению, имеющихся пока экспериментальных данных (таблица, №1-6) недостаточно для утверждения сказанного. В отличие от этого наблюдается существенное влияние характера заместителя R^1 на направление циклизации (№7-9 или 10, 11, 1, 12-15), т. е. при возрастании основности имина **1** (или соответствующего амина R^1NH_2) образование карбоцикла **4** может стать единственным направлением взаимодействия и наоборот. Это, по-видимому, связано с тем, что в присутствии сравнительно сильного основания C-N кислота (**2**, $pK_a = 10,5$ [7]) превращается в сильный C-нуклеофил, а нуклеофильность амидной группы, обусловленная неподеленной парой атома азота, при этом не меняется. Что касается кислотности амидной NH группы, то она настолько слабая ($pK_a = 25$ [8]), что увеличить ее нуклеофильность за счет отрыва протона в указанных условиях практически невозможно. О высказанном предположении свидетельствует и тот факт, что при применении катализаторов (ТЭА, пиперидин), основность которых больше, чем первичных аминов (R^1NH_2), гетероциклизация сопровождается карбоциклизацией (№17-19). Следует отметить, что аналогичным образом влияет на направление реакции повышение температуры проведения реакции (№20-22), а также микроволновое облучение (№23), причем в обоих случаях наблюдается увеличение образования вязкой массы, которая, по-видимому, является продуктом межмолекулярной конденсации. Таким образом, хемоселективность внутримолекулярной циклизации при взаимодействии аральдиминов и ариламидов ацетоуксусной кислоты в основном зависит от температуры проведения реакции и основности имина или катализатора, если он применяется. Исходя из сказанного взаимодействие можно направить либо в сторону карбоциклизации, либо гетероциклизации.

**Зависимость направления внутримолекулярной циклизации аддукта 7
от природы заместителей, находящихся в реагентах 1 (R, R¹), 2 (Ar),
и условий (кат. и t °C) проведения взаимодействия**

№ опыта	R	R ¹	№ соед. 1	Ar	№ соед. 2	t, °C, EtOH	Катализатор	Соед.		Выход, %	
								3	4	3	4
1	Ph	(CH ₂) ₂ OH	а	2-MePh	а	20	—	а	—	32	—
2	4-ClPh	(CH ₂) ₂ OH	б	2-MePh	а	—	—	—	а	—	27
3	4-NO ₂ Ph	(CH ₂) ₂ OH	в	2-MePh	а	—	—	—	б	—	32
4	4-Me ₂ NPh	(CH ₂) ₂ OH	г	2-MePh	а	—	—	б	—	33	—
5	2-Фурил	(CH ₂) ₂ OH	д	2-MePh	а	—	—	—	в	—	54
6	2-Фурил	(CH ₂) ₂ OH	д	2,4-Me ₂ Ph	б	—	—	в	—	58	—
7	Ph	(CH ₂) ₂ OH	а	2,4-Me ₂ Ph	б	—	—	г	—	52	—
8	Ph	(CH ₂) ₃ OH	е	2,4-Me ₂ Ph	б	—	—	г	—	52	—
9	Ph	(CH ₂) ₄ OH	ж	2,4-Me ₂ Ph	б	—	—	г	г	36*	23*
10	Ph	Ph	з	2-MePh	а	—	—	а	—	65	—
11	Ph	PhCH ₂	и	2-MePh	а	—	—	а	—	50	—
12	Ph	(CH ₂) ₃ OH	е	2-MePh	а	—	—	—	д	—	71
13	Ph	циклогексил	к	2-MePh	а	—	—	—	д	—	61
14	Ph	(CH ₂) ₄ OH	ж	2-MePh	а	—	—	—	д	—	44
15	Ph	t-Bu	л	2-MePh	а	—	—	—	д	—	71
16	Ph	циклогексил	к	4-MePh	в	—	—	—	е	—	61
17	Ph	(CH ₂) ₂ OH	а	2,4-Me ₂ Ph	б	—	ТЭА	г	г	30*	15*
18	Ph	(CH ₂) ₂ OH	а	2,4-Me ₂ Ph	б	—	Рр	г	г	22*	22*
19	Ph	(CH ₂) ₃ OH	е	3-MePh	г	—	Рр	—	ж	—	37
20	Ph	(CH ₂) ₂ OH	а	2,4-Me ₂ Ph	б	кип	—	—	г	—	10
21	Ph	(CH ₂) ₂ OH	а	2,4-Me ₂ Ph	б	кип	ТЭА	—	г	—	23
22	Ph	(CH ₂) ₂ OH	а	2,4-Me ₂ Ph	б	кип	Рр	—	г	—	54
23	Ph	(CH ₂) ₃ OH	е	2,4-Me ₂ Ph	б	ксил.	MW	—	г	—	24

*Выходы определены согласно данным ПМР спектров.

Исследована антибактериальная активность синтезированных соединений **4(б,в, г,ж)** и **3(а,г)** методом диффузии в агаре при бактериальной нагрузке 20 млн микробных тел на 1 мл среды на грамположительных стафилококках и грамотрицательных палочках [9]. Исследования показали, что соединение **4ж** проявляет выраженную активность в отношении грамположительных микробов, подавляя их рост в зоне диаметром 18-19 мм, соединение **4б** — значительно низкую активность (d = 11-12 мм), а соединения **4в, 4г, 3а и 3г** активности не проявляют. Соединения **3а** и **3г** на противосудорожную активность по тесту коразоловых

клонических судорог при внутривенном введении этих соединений в дозе 200 мг/кг неактивны [10].

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на приборе "Specord 75 IR" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^1H и ^{13}C — на приборе "Varian Mercury 300VX" с рабочей частотой 300.077 и 75 МГц, соответственно, в растворе $\text{DMSO-}d_6/\text{CCl}_4$ (1:3), внутренний стандарт — ТМС. Температуры плавления определены на столике "Boetius".

Взаимодействие аральдиминов (1) с ариламидами ацетоксусной кислоты (2) (общее описание). Абсолютный этанольный раствор аральдимина (1) (1 моль) и ариламида 2 (2 моля) оставляли при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали абс. эфиром и перекристаллизовывали из абс. этанола. Выходы полученных соединений 3,4 приведены в таблице. После удаления растворителей из фильтрата остается вязкая масса, из которой выделить какое-либо соединение, в том числе и первичный амин (R^1NH_2), не удается.

3-Гидрокси-1,3-диметил-N,6-ди(2-метилфенил)-5-оксо-2-окса-8-фенил-6-азабицикло[2,2,2]октан-7-карбоксамид (3а, №1). Из 0.5 г (3.3 ммоль) 1а и 1.6 г (6.6 ммоль) 2а получили 0.5 г 3а с т. пл. 154°C [5].

4-Гидрокси-4-метил-6-оксо-2-(4-хлор)фенил-N¹,N³-ди(2-метилфенил)циклогексан-3-дикарбоксамид (4а, №2). Из 0.3 г (1.63 ммоль) 1б и 0.62 г (3.2 ммоль) 2а получили 0.22 г 4а с т. пл. 240°C [11].

4-Гидрокси-4-метил-6-оксо-2-(4-нитро)фенил-N¹,N³-ди(2-метилфенил)циклогексан-1,3-дикарбоксамид (4б, №3). Из 0.58 г (3 ммоль) 1в и 1.15 г (6 ммоль) 2а получили 0.5 г 4б с т. пл. 249°C. Найдено, %: С 67.07; Н 6.10; N 7.95. $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6$. Вычислено, %: С 67.57; Н 5.63; N 8.15. ИК- спектр, ν , см^{-1} : 3340 (ОН), 3240 (NH), 1690 (CO), 1630 и 1610 (CON). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.43 с (3H, 4- CH_3); 1.86 с (3H, о- CH_3); 1.90 с (3H, о- CH_3); 2.55 д (1H, $J=14.0$) и 2.84 д (1H, $J=14.0$, 5- $\text{CH}_2^{\text{a,б}}$); 3.39 д (1H, $J=12.1$); 4.08 д (1H, $J=12.1$, 1-CH); 4.23 т (1H, $J=12.1$, 3-CH); 5.30 ш (1H, ОН); 6.93-7.11 м (8H, 2Ar); 7.63-7.69 м (2H) и 8.11-8.17 м (2H, п- NO_2 Ph); 9.00 с (1H, NH); 9.26 с (1H, NH).

3-Гидрокси-1,3-диметил-N,6-ди(2-метилфенил)-5-оксо-8-(4-диметиламино)фенил-2-окса-6-азабицикло[2,2,2]октан-7-карбоксамид (3б, №4). Из 0.64 г (3.3 ммоль) 1г и 1.26 г (6.6 ммоль) 2а получили 0.45 г 3б с т. пл. 146°C. Найдено, %: С 69.65; Н 6.80; N 7.78. $\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 72.51; Н 6.82; N 8.18. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3260, 3250 (ОН), 3190 (NH). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.28 с (3H, 6- CH_3); 1.52 с (3H, CH_3 -ацетала); 2.26 с (3H, CH_3Ar); 2.30 с (3H, CH_3Ar); 2.94 с (6H, 2 CH_3 -N); 2.95 с (1H, $J=2.8$, 5-CH); 3.61 д (1H, $J=4.7$, 3-CH); 4.09 дд (1H, $J=4.7$; 2.8; 4-CH); 6.69-6.72 м (2H) и 7.00-7.30 м (11H, 3Ar+ ОН); 9.81 с (1H, NH);

4-Гидрокси-4-метил-6-оксо-2- α -фурил- N^1, N^3 -ди(2-метилфенил)циклогексан-1,3-дикарбоксамид (4в, №5). Из 0.46 г (3.3 ммоль) **1д** и 1.26 г (6.6 ммоль) **2а** получили 0.82 г **4в** с т. пл. 235°C. Найдено, %: С 70.68; Н 6.35; N 5.65. $C_{27}H_{28}N_2O_5$. Вычислено, %: С 70.43; Н 6.09; N 6.09. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3300 (ОН), 3230 (NH), 1715 (CO), 1660 и 1630 (CON). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.41 с (3H, 4-CH₃); 2.05 с (3H, о-CH₃); 2.10 с (3H, о-CH₃); 2.53 д (1H, $J=14.0$) и 2.68 д (1H, $J=14.0$, 5-CH₂^{а,б}); 3.27 д (1H, $J=12.1$); 3.97 д (1H, $J=12.1$, 1-CH); 4.23 т (1H, $J=12.1$, 3-CH); 5.24 ш (1H, ОН); 6.16 дд (1H, $J=3.1$; 0.7, Fu); 6.29 дд (1H, $J=3.1$; 1.9, α^1 -Fu); 6.96-7.12 (6H) и 7.21-7.29 (2H, 2Ar); 7.46 дд (1H, $J=1.9$; 0.7, Fu); 8.98 с (1H, NH); 9.23 с (1H, NH).

3-Гидрокси-1,3-диметил-N,6-ди(2,4-диметилфенил)-5-окса-8- α -фурил-2-окса-6-азабицикло[2,2,2]октан-7-карбоксамид (3в, №6). Из 0.56 г (4 ммоль) **1д** и 1.65 г (8 ммоль) **2б** получили 1.1 г **3в** с т. пл. 158-159°C [5].

3-Гидрокси-1,3-диметил-N,6-ди(2,4-диметилфенил)-5-оксо-8-фенил-2-окса-6-азабицикло[2,2,2]октан-7-карбоксамид (3г, №7). а) Из 0.5 г (3.3 ммоль) **1а** и 1.4 г (6.6 ммоль) **2б** получили 0.85 г **3г** с т. пл. 160°C [5].

б) (№8). Из 0.55 г (3.3 ммоль) имида **1е** и 1.4 г (6.6 ммоль) **2б** получили 0.52 г **3г** с т. пл. 161°C.

Взаимодействие 4-(бензилиден)аминобутан-1-ола (1ж) с 3-оксо-N(2,4-диметилфенил)бутанамидом (2б, №9). Из 0.8 г (4.5 ммоль) **1ж** и 1.85 г (9 ммоль) **2б** получили 1.3 г кристаллов. Согласно данным спектра ЯМР 1H , в них присутствовали сигналы индивидуальных веществ **3г** (№7) и **4г** (№20).

Взаимодействие имида 1з с амидом 2а (№10). Из 0.3 г (1.65 ммоль) **1з** и 0.63 г (3.3 ммоль) **2а** получили 0.5 г **3а** с т. пл. 154°C.

Взаимодействие имида 1и с амидом 2а (№11). Из 0.64 г (3.3 ммоль) **1и** и 1.26 г (6.6 ммоль) **2а** получили 0.77 г **3а** с т. пл. 156°C.

4-Гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенил- N^1, N^3 -ди-(2-метилфенил)циклогексан-1,3-дикарбоксамид (4д). а) (№12) Из 0.54 г (3.3 ммоль) **1е** и 1.26 г (6.6 ммоль) **2а** получили 0.93 г **4д** с т. пл. 250°C [11].

б) (№ 13). Из 0.62 г (3.3 ммоль) **1к** и 1.26 г (6.6 ммоль) **2а** получили 0.95 г **4д** с т. пл. 251°C.

в) (№ 14). Из 0.6 г (3.3 ммоль) **1ж** и 1.26 г (6.6 ммоль) **2а** получили 0.7 г **4д** с т. пл. 251°C.

г) (№ 15). Из 0.53 г (3.3 ммоль) **1л** и 1.26 г (6.6 ммоль) **2а** получили 1.15 г **4д** с т. пл. 251°C.

4-Гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенил- N^1, N^3 -ди-(4-метилфенил)циклогексан-1,3-дикарбоксамид (4е, № 16). Из 0.62 г (3.3 ммоль) **1к** и 1.26 г (6.6 ммоль) **2в** получили 0.55 г **4е** с т. пл. 226°C. Найдено, %: С 73.91; Н 6.08; N 5.63. $C_{29}H_{30}N_2O_4$. Вычислено, %: С 74.04; Н 6.38; N 5.96. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3400 (ОН), 3250 (NH), 1715 (CO), 1670 и 1640 (CON). Спектр ЯМР 1H (δ , м.д., Гц): 1.34 с (3H, 4-CH₃); 2.24 с (3H, CH₃Ar); 2.25 с (3H, CH₃Ar); 2.50 д (1H, $J=14.0$) и 2.68 д (1H, $J=14.1$, 5-CH₂^{а,б}); 3.12 д (1H, $J=12.2$); 3.87 д

(1H, $J=12.2$, 1-CH); 4.11 т (1H, $J=12.2$, 3-CH); 5.06 с (1H, OH); 6.91-7.36 м (13H, 3Ar); 9.31 с (2H, NH).

Взаимодействие ими́на 1а с амидом 2б в присутствии ТЭА (№17). Из 0.5 г (3.3 ммоль) **1а** и 1.4 г (6.6 ммоль) **2б** в присутствии 0.34 г (3.3 ммоль) ТЭА получили 0.5 г кристаллов. Согласно данным спектра ЯМР ^1H , в них присутствовали сигналы индивидуальных веществ **3г** и **4г**.

Взаимодействие ими́на 1а с амидом 2б в присутствии пиперидина (№18). Из 0.5 г (3.3 ммоль) **1а** и 1.4 г (6.6 ммоль) **2б** в присутствии 0.28 г (3.3 ммоль) пиперидина получили 0.6 г кристаллов. Согласно данным спектра ЯМР ^1H , в них присутствовали сигналы индивидуальных веществ **3г** и **4г**.

Взаимодействие ими́на 1е с амидом 2г в присутствии пиперидина (№19). Из 0.55 г (3.3 ммоль) **1е** и 1.26 г (6.6 ммоль) **2г** в присутствии 0.28 г (3.3 ммоль) пиперидина получили 0.57 г **4ж** с т. пл. 215°C. Найдено, %: С 74.80; Н 6.08; N 5.67. $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 74.04; Н 6.38; N 5.96. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3390 (ОН), 3230 (NH), 1700 (CO), 1640 и 1620 (CON). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.35 с (3H, 4-CH₃); 2.26 с (6H, CH₃Ar); 2.51 д (1H, $J=14.12$) и 2.70 д (1H, $J=14.2$, 5-CH₂^{а,б}); 3.15 д (1H, $J=12.0$); 3.89 д (1H, $J=12.0$, 1-CH); 4.10 т (1H, $J=12.0$, 3-CH); 5.06 с (1H, OH); 6.97-7.37 м (13H, 3Ar); 9.32 с (2H, NH).

Взаимодействие ими́на 1а с амидом 2б при нагревании. а) (№20) Из 0.25 г (1.65 ммоль) **1а** и 0.68 г (3.3 ммоль) **2б** при кипячении в течение 4 ч получили 0.08 г **4г** с т. пл. 235°C. Найдено, %: С 74.47; Н 6.70; N 5.86. $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: С 74.69; Н 6.38; N 5.96. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3400 (ОН), 3260 (NH), 1710 (CO), 1645, 1615 (CON). Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.40 с (3H, 4-CH₃); 1.76 с (3H, CH₃Ar); 1.80 с (3H, CH₃Ar); 2.23 с (6H, CH₃Ar); 2.52 д (1H, $J=14.0$) и 2.70 д (1H, $J=14.2$, 5-CH₂^{а,б}); 3.23 д (1H, $J=12.0$); 3.92 д (1H, $J=12.0$, 1-CH); 4.04 т (1H, $J=12.0$, 2-CH); 5.14 с (1H, OH); 6.75-6.93 м (7H) и 7.12-7.41 м (4H, 3Ar); 8.74 с (1H, NH); 9.00 с (1H, NH).

б) (№21). Из 0.25 г (1.65 ммоль) **1а** и 0.68 г (3.3 ммоль) **2б** при кипячении в течение 4 ч в присутствии 0.17 г (1.65 ммоль) ТЭА получили 0.19 г **4г** с т. пл. 236°C.

в) (№22). Из 0.5 г (3.3 ммоль) **1а** и 1.4 г (6.6 ммоль) **2б** при кипячении в течение 4 ч в присутствии 0.28 г (3.3 ммоль) пиперидина получили 0.88 г **4г** с т. пл. 236°C.

г) (№23). **Взаимодействие ими́на 1е с амидом 2б в ксилоле при микроволновом облучении (90 W).** Раствор 0.27 г (1.65 ммоль) **1е** и 0.7 г (3.3 ммоль) **2б** в 5 мл ксилола поместили в микроволновый шкаф на 5 мин при 90 W, после охлаждения выделившиеся кристаллы отфильтровали и получили 0.2 г **4г** с т. пл. 236°C.

**ԱՐԱԼԴԻՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԱՅԵՏՈՔԱՅԱԽԱԹՎԻ ԱՐԻԼԱՄԻԴՆԵՐԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՔԵՄՈՍԵԼԵԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ**

**Ս. Ս. ՀԱՅՈՏՅԱՆ, Ա. Ն. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Ս. Գ. ԿՈՆԿՈՎԱ, Ա. Խ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Ա. Է. ԲԱԴԱՍՅԱՆ և Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

Ցույց է տրվել, որ արալդիմինների և ացետոքացախաթվի արիլամիդների փոխազդեցությունը էթանոլում ընթանում է սենյակային ջերմաստիճանում ինքնակատալիզմամբ և կախված էլային մոլեկուլներում առկա տեղակալիչների էլեկտրոնային բնույթից գոյանում են կամ 3-արիլ-N,6-դիարիլ-3-հիդրօքսի-1,3-դիմեթիլ-5-օքսո-2-օքսա-6-ազաբիցիկլո[2,2,2]օկտան-7-կարբօքսամիդներ (հետերոցիկլում), կամ 4-հիդրօքսի-4-մեթիլ-6-օքսո-2-արիլ-N1,N3-դիարիլցիկլոհեքսան-1,3-դիկարբօքսամիդներ (կարբօցիկլում), կամ էլ դրանց խառնուրդը:

Պարզվել է, որ փոխազդեցության քեմոսելեկտիվությունը կախված է հատկապես իմինի ազոտային թևում գտնվող տեղակալիչի էլեկտրոնային բնույթից: Եթե այն մեծացնում է իմինի հիմնայնությունը, ապա գերակշռող է դառնում կարբօցիկլումը և հակառակը: Նկարագրված է փոխազդեցության հավանական քիմիզմը և բերված են սինթեզված միացությունների որոշ կենսաբանական հատկությունները:

**ON CHEMOSELECTIVITY OF INTRAMOLECULAR CYCLIZATION
AT INTERACTION OF ARALDIMINES AND ARYLAMIDES
OF ACETOACETIC ACID**

**S. S. HAYOTSYAN, A. A. HASRATYAN, S. G. KONKOVA, A. Kh. KHACHATRYAN,
A. E. BADASYAN and M. S. SARGSYAN**

The Scientific and Technological Centre of Organic and Pharmaceutical
ChemistryNAS RA

Institute of Organic Chemistry

26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

Email: mushegh.sargsyan@yahoo.com

It has been shown that the interaction of araldimines and arylamides of acetoacetic acid takes place at room temperature in ethanol and depending on electronic properties of substituents located in reagents, either 3-aryl-N,6-diaryl-3-hydroxy-1,3-dimethyl-5-oxo-2-oxa-6-azabicyclo[2.2.2]octan-7-carboxamides(heterocyclization), or 4-hydroxy-4-methyl-6-oxo-2-aryl-N',N³-diarylcyclohexane-1,3-dicarboxamides (carbocyclization), or their mixture are formed.

It has been established that the chemoselectivity of intramolecular cyclization (hetero and/or carbocyclization) mostly depends on electronic nature of the substitute at nitrogen atom of imine. With the increase of imine basicity, formation of carbocycle can become the only route of interaction and vice versa. The likely chemistry of interaction was described and antimicrobial and anticonvulsant properties of some of the synthesized compounds are given.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Isaacs N.S. // Chem.Soc.Rev., 1976, v. 5, p. 181.
- [2] Hantzsch A. // Ann, 1888, Bd. 249, S.1.
- [3] Guareschi I. // Chem.Zbl., 1905, Bd. 11, S.684.

- [4] *Конькова С.Г., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Киноян Ф.С., Саргсян М.С.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 401.
- [5] *Саргсян М.С., Айоцян С.С., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Паносян Г.А., Конькова С.Г.* // ХГС, 2011, № 11, с. 1749.
- [6] *Lopez Aparicio F.J., Mendoza P.G., Benitez F.Z., Gonzalez F.S.* // An.Quim. Publ. Real. Soc. Esp. Quim, 81 C, 5,1985.
- [7] *Naout, magdi M., Barsoum N.* // Indion J.of Chemistry, 1986, v. 25, №4, p. 398.
- [8] *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика, 1976, с.76.
- [9] *Першин Г.Н.* Методы экспериментальной химиотерапии. М., Медицина, 1971, с. 507.
- [10] *Vogel H.G., Vogel W.H.* (eds.) in: Drug Discovery and Evaluation. Pharmacological Assays. Springer, Berlin and New-York (1997), p. 246.
- [11] *Gein V.L., Levandovskaya E.V., Nosova N.V., Antonova N.V., Voronina E.V., Vakhrin M.I., Krivenko A.P.* // Pharm. Chem.J., 2007, v. 41, №12, p. 643.

СИНТЕЗ БИС-ГЕТЕРОАРИЛЬНЫХ СИСТЕМ ПИРИМИДИНА И ПИРАЗОЛА, А ТАКЖЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) НА ИХ ОСНОВЕ

Г. Г. ДАНАГУЛЯН^{1,2}, А. К. ТУМАНЯН¹, Ф. С. КИНОЯН¹ И А. Г. ДАНАГУЛЯН¹

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

Институт органической химии

Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26

² Российско-Армянский (Славянский) университет

Армения, 0051, Ереван, ул. О. Эмина, 123

E-mail: gdanag@email.com

Поступило 8 V 2015

Взаимодействием в этаноле 4,6-диметил-2-хлорпиримидина с аминами, содержащими пиразольное кольцо, и гидразидами замещенных пиразолилкарбоновых кислот осуществлен синтез несимметричных бис-гетероарильных систем, содержащих фрагменты пиримидина и пиразола. В результате конденсации получены 2-[2-(пиразол-1-ил)этил]-, 2-(3,5-диметилпиразол-4-ил)- и 2-[2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)этил]амино-4,6-диметилпиримидины, а также (4,6-диметилпиримидин-2-ил)гидразиды замещенных N-пиразолилпропионовых кислот. Реакцией некоторых из синтезированных соединений с хлоридом меди (II) в метаноле получены соответствующие металлокомплексы. Изучена антибактериальная и антиоксидантная активность синтезированных соединений.

Библ. ссылок 15.

Интерес к комплексным соединениям, полученным на основе гетероциклических систем, разнонаправлен. Они представляют интерес в качестве селективных молекулярных сенсоров для колориметрического или люминесцентного обнаружения катионов металлов строго определенного типа [1-3]. Подобные соединения исследуются и находят применение в качестве аналогов биокатализаторов, моделирующих действие ферментов в живом организме [4]. Способность катионов металлов к специфическому комплексообразованию с порфиринами, краун-эфирами, циклофанами, гетероциклофанами, каликсаренами и другими макроциклическими структурами изучается не только в плане синтеза био-

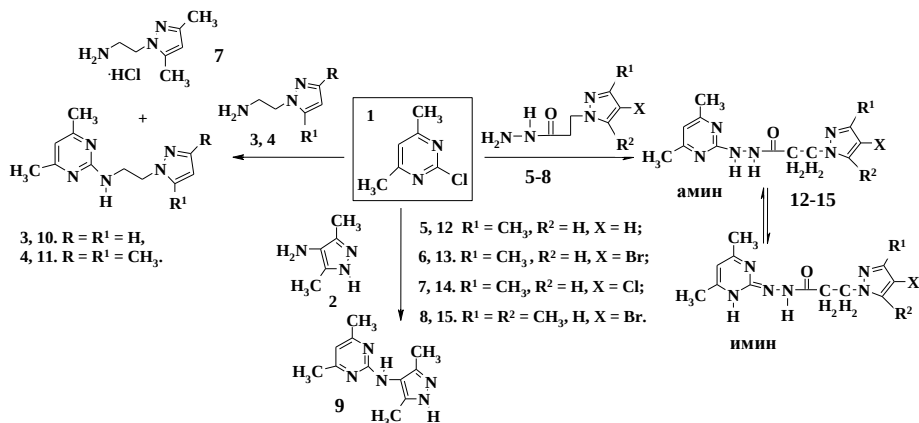
логически активных соединений, но также веществ, моделирующих действие биогенных систем [5-8]. Они являются сверхчувствительными и специфическими (т. е. действующими селективно) сенсорами, позволяющими определять минимальные концентрации токсичных ионов металлов без сложного и дорогостоящего оборудования [9-13]. Более сложными, но также востребованными являются молекулярные (наноразмерные) переключатели, управляемые молекулярные устройства и машины, обеспечивающие селективное и фотоуправляемое взаимодействие выбранных соединений с катионами металлов [14, 15].

Азотсодержащие гетероциклы являются одними из наиболее востребованных в ряду комплексообразующих систем из-за наличия в молекуле атомов азота, способных предоставлять неподеленные электронные пары для образования связи с катионами металлов. При этом важно констатировать, что, как правило, в основе требований к системам, используемым в качестве хемосенсоров катионов металлов, лежит наличие в их молекулах хотя бы двух фрагментов, способных образовать связи с катионами металлов.

С целью последующего изучения возможности применения в качестве хемосенсоров катионов металлов, а также выявления их биологической активности нами был осуществлен синтез бис-гетероарилсодержащих систем на основе пиримидина. В представленной работе описан синтез различных пиразолилпроизводных пиримидина и изучена комплексообразующая способность некоторых из полученных соединений.

Синтез несимметричных бис-гетероарильных систем осуществлен взаимодействием в этаноле 4,6-диметил-2-хлорпиримидина (**1**) либо с аминами **2-4**, содержащими пиразольное кольцо, либо с гидразидами замещенных пиразолилкарбоновых кислот **5-8** в соотношении 1:1. В результате конденсации с аминами получены 2-(N-пиразолилэтил)амино- (**9**), 2-(3,5-диметилпиразол-4-ил)амино- (**10**) и 2-[2-(3,5-диметилпиразол-1)илэтил]амино-4,6-диметилпиримидины (**11**), сочетающие в молекуле пиримидиновое и пиразольные циклы. В тех же условиях из пиримидина **1** и гидразидов **5-8** синтезированы (4,6-диметилпиримидин-2-ил)гидразиды замещенных N-пиразолилпропионовых кислот **12-15**.

Строение всех синтезированных соединений доказано спектральными методами. В спектрах ЯМР ^1H продуктов конденсации присутствуют сигналы протонов обоих гетероциклов, а также соединяющего их мостика. Также информативными для подтверждения структур всех синтезированных соединений оказались и спектры ЯМР ^{13}C .



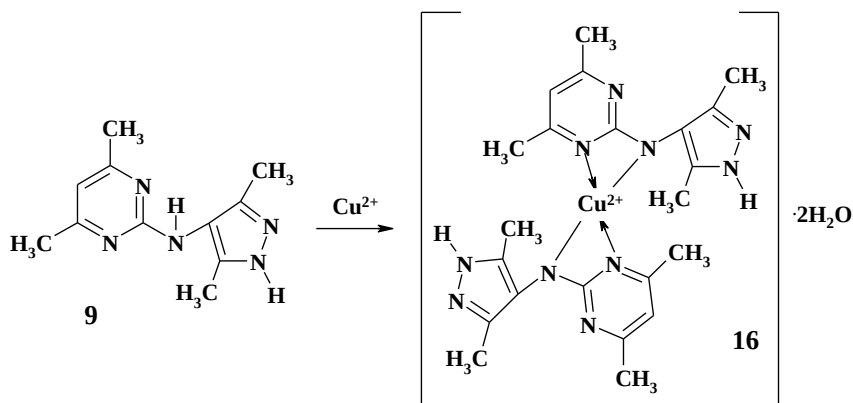
Наличие в спектрах ЯМР ^1H гидразидов минорных сигналов всех групп свидетельствует о прототропной таутомерии в пиридиновом кольце за счет миграции α -протона гидразиновой группы к атому азота азинового кольца и существовании обеих таутомерных форм. Спектры ЯМР ^1H соединений **12-15** свидетельствуют об их примерном количественном соотношении 85:15%.

Реакцией соединений **9, 11 и 13** с хлоридом меди (II) в метаноле были получены комплексы. Образование комплексов сопровождается потемнением окраски раствора до черного и выпадением осадка. К сожалению, для доказательства строения комплексных соединений спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , как правило, оказываются неинформативными из-за наблюдающегося смазывания сигналов, вызванного поведением металлокомплексов в магнитном поле, что имело место и в нашем случае. В ИК-спектрах всех выделенных нами комплексов наблюдаются смещения полос поглощения отдельных групп, по сравнению с сигналами в спектрах исходных лигандов. Так, в ИК-спектре металлокомплекса **16** зарегистрирован сигнал поглощения лишь одной аминной группы (3320 см^{-1}), в то время как в спектре исходного амина **9** имеются две полосы поглощения (3340 и 3560 см^{-1}), относимые к NH-группам аминного мостика и N-1 пиразольного кольца. Исходя из вышесказанного следует предположить, что связь с катионом металла в комплексе **16** осуществляется за счет замещения атома водорода, т. е. через атом азота аминного мостика. В спектре наблюдаются также смещения полос поглощений C=N, C=C групп пиридинового и пиразольного колец по сравнению с поглощением тех же групп в спектре исходного лиганда. УФ-спектры исходных бис-гетероарильных соединений и продуктов их взаимодействия с ионами металлов не претерпевают значительных изменений.

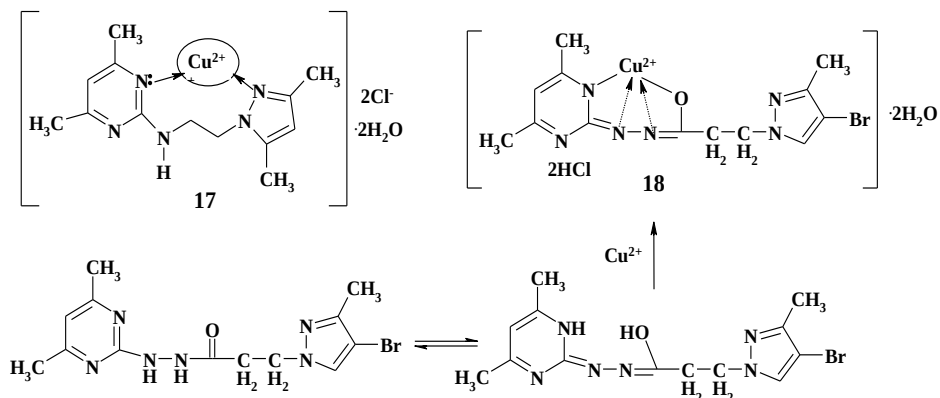
Несомненно, об образовании комплексов свидетельствуют также изменение физико-химических параметров полученных соединений (т. пл., внешнего вида, R_f , растворимости), а также, конечно, данные эле-

ментного анализа полученных соединений, свидетельствующие о наличии в продуктах реакций металлов и, следовательно, с высокой степенью достоверности об образовании комплексов представленного ниже состава. Конечно, окончательные выводы о структуре полученных комплексов можно однозначно сделать лишь на основании РСА. К сожалению, нам пока не удалось осуществить этих исследований из-за невозможности получения кристаллов продуктов комплексообразования.

Данные элементного анализа комплекса **16**, полученного из амина **9**, свидетельствуют о его хелатном строении, включающем два лиганда, связанных с одним катионом металла. Данные элементного анализа соответствуют комплексу соединения **16** с двумя молекулами воды.



Комплексы **17** и **18** также находятся в виде дигидратов, с той лишь разницей, что они содержат также хлорид-ионы. Формулы соединений **17** и **18** приведены ниже:



Были проведены исследования антибактериальной и антиоксидантной активности синтезированных соединений. Показано, что соединения **10**, **15** и **18** обладают слабой антибактериальной активностью, подавляя рост микроорганизмов в зоне диаметром 10-12 мм, тогда как гидро-

зид **13** и комплекс **16** проявили выраженную антибактериальную активность, подавляя рост использованных штаммов в зоне диаметром 17-20 мм. Гидразиды **12** и **15** проявляют высокую антиоксидантную активность, а гидразид **14** и комплексы **16** и **17** были отмечены средним уровнем антиоксидантного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета науки Министерства образования и науки Республики Армения в рамках темы 13-1D334, а также по совместной программе «РАУ-Ведущие российские ВУЗ-ы».

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены в Центре исследования строения молекулы НАН Республики Армения (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 использована смесь $\text{DMCO-d}_6/\text{CCl}_4$, стандарт — ТМС. ИК-спектры регистрировались на приборе "Specord UR-75" в вазелиновом масле, а УФ-спектры — на приборе "Specord UV VIS". ТСХ проводили на пластинках "Silufol UV-254", проявляли парами йода и реактивом Эрлиха.

2-(3,5-Диметил-1H-пиразол-4-ил)амино-4,6-диметилпиримидин (9). Смесь 0.5 г (0.0035 моля) 4,6-диметил-2-хлорпиримидина (**1**) в 5 мл этанола и 0.4 г (0.0035 моля) раствора 4-амино-1H-3,5-диметилпиразола (**2**) в 3 мл этанола кипятят в течение 10-12 ч. Образующийся осадок отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве воды и подщелачивают разбавленным раствором КОН до pH 7-8. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством эфира и сушат. Получают 0.47 г (62%) 2-(3,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)амино-4,6-диметилпиримидина (**9**). Белые кристаллы, т. пл. 198-200°C, R_f 0.5 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. соединения **9**: 2.04 (6H, с, CH_3); 2.20 (6H, с, CH_3); 6.27 (1H, с, $=\text{CH}$); 7.56 (1H, уш. с, NH); 11.72 (1H, ш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. соединения **9**: 10.3; 23.2; 108.9; 116.2, 161.5, 166.2. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1550-1570, 1620 ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$), 3340, 3560 (NH). УФ-спектр (EtOH) λ_{max} , нм: 205, 240, 300. Найдено, %: С 60.51; Н 6.65; N 31.95. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_5$. Вычислено, %: С 60.81; Н 6.96; N 32.23.

2-[2-(Пиразол-1-ил)этил]амино-4,6-диметилпиримидин(10). Смесь 0.5 г (0.0035 моля) пиримидина **1** в 5 мл этанола и 0.39 г (0.0035 моля) N-(2-аминоэтил)пиразола (**3**) в 5 мл этанола кипятят 8 ч. Образующийся осадок отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве воды и подщелачивают разбавленным раствором КОН до pH 7-8. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством эфира и сушат. Получают 0.37 г (49%) 2-[2-(пиразол-1-ил)этил]амино-4,6-диметилпиримидина (**10**). Белые кристаллы, т.пл. 95-98°C, R_f 0.5 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., Гц соединения **10**: 2.22 (6H, с, CH_3); 3.71

(2H, к, $J = 6.3$, CH₂); 4.29 (2H, т, $J = 6.3$, CH₂); 6.13 (1H, д, д, $J_1 = 2.2$, $J_2 = 1.8$, =CH); 6.25 (1H, с, =CH); 6.50 (1H, уш. т, $J = 6.3$, NH), 7.34 (1H, д, д, $J_1 = 1.8$, $J_2 = 0.8$, =CH); 7.48 (1H, д, д, $J_1 = 2.2$, $J_2 = 0.8$, =CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. соединения **10**: 23.24; 40.98; 50.31; 104.30; 108.55; 128.97; 138.10; 161.66; 166.09. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1560, 1600 (C=N, C=C), 3250 (NH). УФ-спектр (EtOH) λ_{max}, нм: 238, 300. Найдено, %: С 60.40; Н 6.60; N 31.95. С₁₁H₁₅N₅. Вычислено, %: С 60.81; Н 6.96; N 32.23.

2-[2-(3,5-Диметилпиразол-1-ил)этил]амино-4,6-диметилпиримидин (11). Смесь 0.57 г (0.004 моля) пиримидина **1** и 0.56 г (0.004 моля) 1-(2-аминоэтил)-3,5-диметилпиразола (**4**) в 8 мл этанола кипятят 5 ч. Выпавший осадок 0.1 г (14%) гидрохлорида 1-(2-аминоэтил)-3,5-диметилпиразола (соединения **7**) отфильтровывают и сушат. Белые кристаллы, т.пл. 221-223°C, R_f 0.1 (ацетон). Фильтрат продолжают кипятить еще 3 ч. По окончании охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве воды, подщелачивают разбавленным раствором КОН до pH 7-8, осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством эфира и сушат. Получают 0.47 г (48%) соединения **11**. Белые кристаллы, т.пл. 108-110°C, R_f 0.3 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц соединения **11**: 2.11 (3H, с, CH₃); 2.20 (3H, с, CH₃); 2.23 (6H, с, CH₃); 3.59 (3H, т. д, $J_1 = 6.7$, $J_2 = 5.9$, CH₂); 4.06 (2H, т, $J = 6.7$, CH₂); 5.65 (1H, с, =CH); 6.25 (1H, с, =CH); 6.46 (1H, т, $J = 5.9$, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д. соединения **11**: 10.2; 13.0; 23.2; 39.8; 40.1; 40.7; 46.7; 103.9; 108.5; 137.8; 145.6; 161.7; 166.1. ИК-спектр, ν, см⁻¹: 1500, 1540, 1560 (C=N, C=C), 3250 (NH). УФ-спектр (EtOH) λ_{max}, нм: 205, 238, 300. Найдено, %: С 63.80; Н 8.09; N 28.70. С₁₃H₁₉N₅. Вычислено, %: С 63.65; Н 7.81; N 28.55.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. гидрохлорида **7**: 2.11 (3H, с, CH₃); 2.26 (3H, с, CH₃); 3.13-3.22 (2H, м, CH₂); 4.19-4.29 (2H, м, CH₂); 5.70 (1H, с, 4-H); 7.62 (ш, NH₂).

Общая методика синтеза (4,6-диметилпиримидин-2-ил)гидразидов замещенных N-пиразолилпропионовых кислот (12-15). Смесь растворов 0.5 г (0.0035 моля) хлорпиримидина **1** в 5 мл этанола и 0.0035 моля соответствующего гидразида пиразолилпропионовой кислоты кипятят 12 ч. Образующийся осадок отфильтровывают, растворяют в минимальном количестве воды и подщелачивают разбавленным раствором КОН до pH 7-8. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством эфира и сушат.

а) **(4,6-Диметилпиримидин-2-ил)гидразид 3-(3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (12).** Из гидразида 3-(3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (**8**) получают 0.55 г (57%) соединения **12**. Белые кристаллы, т.пл. 165-168°C, R_f 0.1 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д., Гц соединения **12**: 2.14 (2.55H, с, CH₃); 2.18 (0.45H, с, CH₃); 2.27 (5.1H, с, CH₃); 2.28 (0.9H, с, CH₃); 2.69 (1.7H, т, $J = 6.8$, CH₂); 2.72 (0.3H, т,

$J = 7.0$, CH_2); 4.21 (1.7H, т, $J = 7.0$, CH_2N); 4.29 (0.3H, т, $J = 6.8$, CH_2N); 5.83 (0.85H, д, $J = 2.1$, $=\text{CH}$); 5.87 (0.15H, д, $J = 2.1$, $=\text{CH}$); 6.43 (0.85H, с, $=\text{CH}$); 6.46 (0.15H, с, $=\text{CH}$); 7.37 (0.85H, д, $J = 2.1$, NCH); 7.43 (0.15H, д, $J = 2.1$, NCH); 8.20 (0.85H, уш. с, NHCO), 8.68 (0.15H, уш. с, NHCO), 8.82 (0.85H, уш. с, NH), 9.68 (0.15H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. соединения **12**: 13.1; 23.2 (2C); 34.0; 46.8; 103.9; 110.9; 129.7; 146.4; 162.7; 166.4 (2C); 168.8. Найдено, %: С 56.61; Н 6.35; N 30.43. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 56.92; Н 6.61; N 30.63.

б) **(4,6-Диметилпиримидин-2-ил)гидразид 3-(4'-бром-3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (13)**. Из 0.9 г гидразида 3-(4'-бром-3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (**9**) получают 0.6 г (50%) соединения **13**. Белые кристаллы, т.пл. 182-184°C, R_f 0.1 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $G\zeta$ соединения **13**: 2.10 (0.45H, с, CH_3); 2.15 (2.55H, с, CH_3); 2.28 (0.9H, с, CH_3); 2.29 (5.1H, с, CH_3); 2.70 (1.7H, т, $J = 6.7$, CH_2); 2.77 (0.3H, т, $J = 6.7$, CH_2); 4.23 (0.3H, т, $J = 6.7$, NCH_2); 4.30 (1.7H, т, $J = 6.7$, NCH_2); 6.45 (0.85H, с, $=\text{CH}$); 6.47 (0.15H, с, $=\text{CH}$); 7.58 (0.15H, с, NCH); 7.64 (0.85H, с, NCH); 8.33 (0.85H, ш. с, NH); 8.53 (0.15H, ш. с, NH); 9.74 (0.85H, уш. с, NH); 9.91 (0.15H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. соединения **13**: 11.3; 23.2 (2C); 33.7; 47.6; 91.8; 110.9; 129.7; 145.2; 162.3; 166.5(2C); 168.7. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1530, 1560, 1600 ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$); 1670 ($\text{C}=\text{O}$); 3200, 3580 (NH). УФ-спектр (EtOH) λ_{max} , нм: 205, 230, 284. Найдено, %: С 43.95; Н 4.75; N23.45. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrN}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 44.21; Н 4.85; N23.79.

в) **(4,6-Диметилпиримидин-2-ил)гидразид 3-(3'-метил-4'-хлор-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (14)**. Из 0.7 г гидразида 3-(3'-метил-4'-хлор-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (**10**) получают 0.6 г (56%) соединения **14**. Белые кристаллы, т.пл. 160-163°C, R_f 0.3 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $G\zeta$ соединения **14**: 2.10 (2.55H, с, CH_3); 2.14 (0.45H, с, CH_3); 2.29 (5.1H, с, CH_3); 2.32 (0.9H, с, CH_3); 2.72 (1.7H, т, $J = 6.7$, COCH_2); 2.73 (0.3H, т, $J = 6.7$, COCH_2); 4.21 (1.7H, т, $J = 6.7$, NCH_2); 4.29 (0.3H, т, $J = 6.7$, NCH_2); 6.48 (0.85H, с, $=\text{CH}$); 6.51 (0.15H, с, $=\text{CH}$); 7.56 (0.85H, с, $=\text{CH}$); 7.64 (0.15H, с, $=\text{CH}$); 8.66 (0.85H, ш. NH), 8.66 (0.15H, ш. NH), 9.88 (0.85H, уш. с, NH); 9.88 (0.15H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. соединения **14**: 10.4; 22.9 (2C); 33.7; 47.5; 111.0; 127.5; 143.6; 161.4; 166.5 (2C); 166.8; 168.7. Найдено, %: С 50.30; Н 5.75; N 26.95. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClN}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 50.57; Н 5.55; N 27.22.

г) **(4,6-Диметилпиримидин-2-ил)гидразид 3-(4'-бром-3', 5'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (15)**. Из 0.9 г гидразида 3-(4'-бром-3', 5'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (**11**) получают 0.72 г (56%) соединения **15**. Белые кристаллы, т.пл. 187-189°C, R_f 0.3 (бензол-ацетон, 1:1). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., $G\zeta$ соединения **15**: 2.07 (2.55H, с, CH_3); 2.12 (0.45H, с, CH_3); 2.23 (2.55H, с, CH_3); 2.24 (0.45H, с, CH_3); 2.27 (5.1H, с, CH_3); 2.28 (0.9H, с, CH_3); 2.71 (1.7H, т, $J = 6.8$, COCH_2); 2.71 (0.3H, т, $J =$

6.8, COCH_2); 4.15 (1.7H, т, $J = 6.8$, NCH_2); 4.22 (0.3H, т, $J = 6.8$, NCH_2); 6.45 (0.85H, с, $=\text{CH}$); 6.46 (0.15H, с, $=\text{CH}$); 8.31 (0.85H, ш., NH); 8.31 (0.15H, ш., NH); 9.73 (0.85H, уш. с, NH); 9.90 (0.15H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.соединения **15**: 9.6; 11.8; 23.1 (2C); 33.5; 44.7; 92.4; 110.9; 136.4; 144.3; 166.4; 166.8, 168.6. Найдено, %: С 45.51; Н 5.12; N 22.55. $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrN}_6\text{O}$. Вычислено, %: С 45.79; Н 5.21; N 22.88.

Комплекс 2-(3,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)амино-4,6-диметилпиримидина(9) с ионом Cu^{2+} (16). К раствору 0.1 г (0.5 ммоль) (3,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)амин (9) в 5 мл метанола при перемешивании прибавляют раствор 0.2 г (1 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метанола. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и сушат. Получают 0.15 г (56%) Cu-комплекса (3,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)-(4,6-диметилпиримидин-2-ил)амин (16), зеленый порошок, т. пл. 161-163°C, R_f 0.1 (бензол-ацетон, 1:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1550-1570, 1620 ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$), 3340, 3560 (NH). УФ-спектр (EtOH) λ_{max} , нм: 205, 240, 300. Найдено, %: С 49.40; Н 6.00; N 25.95; Cu 11.65. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CuN}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 49.66; Н 6.06; N 26.33, Cu 11.94.

Комплекс 2-[2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)этил]амино-4,6-диметилпиримидина (11) с ионом Cu^{2+} (17). К раствору 0.2 г (0.8 ммоль) 2-[2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)этил]амино-4,6-диметилпиримидина (11) в 5 мл метанола при перемешивании и 50°C прибавляют раствор 0.1 г (0.8 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метанола. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и сушат. Получают 0.1 г (62.5%) Cu-комплекса 2-[2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)этил]амино-4,6-диметилпиримидина (17), кремовый порошок, т.пл. 200-203°C, R_f 0.2 (бензол-ацетон, 1:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1550, 1580, 1620, 1640, ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$), 3340 (NH). УФ-спектр (EtOH) λ_{max} , нм: 205, 238, 300. Найдено, %: С 37.31; Н 5.80; N 17.50; Cu 15.00. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{CuN}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 37.55; Н 5.58; N 17.05, Cu 15.28.

Комплекс (4,6-диметилпиримидин-2-ил)гидразида 3-(4'-бром-3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (13) с ионом Cu^{2+} (18). К раствору 0.2 г (0.6 ммоль) (4,6-диметилпиримидин-2-ил)гидразида 3-(4'-бром-3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (13) в 5 мл метанола при перемешивании прибавляют раствор 0.1 г (0.6 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл метанола. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и сушат. Получают 0.18 г (60%) медного комплекса (4,6-диметилпиримидин-2-ил)гидразида 3-(4'-бром-3'-метил-1H-пиразол-1'-ил)пропионовой кислоты (18), темно-синий порошок, т. пл. 240-242°C, R_f 0.1 (бензол-ацетон, 1:1). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1500, 1580, 1620 ($\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$). УФ-спектр (EtOH) λ_{max} , нм: 205, 240, 300. Найдено, %: С 29.54; Н 3.80; N 15.90; Cu 11.87. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BrCl}_2\text{CuN}_6\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 29.81; Н 4.04; N 16.05, Cu 12.13.

**ՊԻՐԻՄԻԴԻՆԻ ԵՎ ՊԻՐԱԶՈՒԻ ԲԻՍ-ՆԵՏԵՐՈԱՐԻՆ ԿԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ,
ԻՆԶՊԵՍ ՆԱԵՎ ՎԵՐՋԻՆՆԵՐԻՍ ՆԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՂԻՆԶ (II)
ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ**

**Գ. Ն. ԴԱՆԱԳՈՒՅԱՆ, Ա. Կ. ԹՈՒՄԱՆՅԱՆ,
Ֆ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ և Ա. Գ. ԴԱՆԱԳՈՒՅԱՆ**

4,6-Դիմեթիլ-2-քլորպիրիմիդինի և պիրազոլային օղակ պարունակող ամինների կամ տեղակալված պիրազոլիկարբոնաթթուների հիդրազիդների փոխազդեցությամբ էթանոլում իրականացվել է պիրիմիդինի և պիրազոլի հատվածների պարունակող ոչ սիմետրիկ բիս-հետերոարիլ համակարգերի սինթեզը: Կոնդենսման արդյունքում ստացվել են 2-[2-(պիրազոլ-1-իլ)էթիլ]-, 2-(3,5-դիմեթիլպիրազոլ-4-իլ)- և 2-[2-(3,5-դիմեթիլպիրազոլ-1-իլ)էթիլ]ամինո-4,6-դիմեթիլպիրիմիդիններ, ինչպես նաև տեղակալված N-պիրազոլիպրոպիոնաթթուների (4,6-դիմեթիլպիրիմիդին-2-իլ)-հիդրազիդներ:

Սինթեզված որոշ միացությունների փոխազդեցությունը մեթանոլում պղնձի (II) քլորիդի հետ բերել է մետաղականալեքսաների ստացմանը: Հետազոտվել են սինթեզված միացությունների հակամանրէային և հակաօքսիդանտային ակտիվությունը:

**SYNTHESIS OF BIS-HETEROARYL SYSTEMS
OF PYRIMIDINE AND PYRAZOLE AS WELL AS OF COPPER (II)
COMPLEXES BASED THEREON**

**G. G. DANAGULYAN^{1,2}, A. K. TUMANYAN¹,
F. S. KINOYAN¹ and A. G. DANAGULYAN¹**

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

26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia

²Russian-Armenian (Slavonic) University

123, H. Emin Str., Yerevan, 0051, Armenia

The interaction in ethanol of 4,6-dimethyl-2-chloropyrimidine with amines containing a pyrazole ring or with hydrazides of substituted pyrazolylcarboxylic acids resulted in synthesis of asymmetric bis-heteroaryl systems containing fragments of pyrimidine and pyrazole. Condensation afforded 2-[2-(pyrazol-1-ylethyl)amino-4,6-dimethylpyrimidine, 2-(3,5-dimethyl-pyrazol-4-yl)amino-4,6-dimethylpyrimidine, 2-[2-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)ethyl]amino-4,6-dimethyl-pyrimidine, as well as (4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)hydrazides of substituted N-pyrazolylpropionic acids. The reaction of some of the synthesized compounds with copper chloride (II) in methanol led to metal complexes. Antibacterial and antioxidant activities of synthesized compounds have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Takagi M., Nakamura H., Ueno K. // Anal. Lett., 1977, v. 10, p. 1115.
- [2] Dix J.P., Vogtle F. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1978, v. 17, p. 857.
- [3] Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. // J. Org. Chem., 2003, v. 68, p. 6115.

- [4] Belokon Yu.N., Gugkaeva Z.T., Hakobyan K.V., Maleev V.I., Moskalenko M. A., Khrustalev V.N., Saghyan A.S., Tsaloev A.T., Babievsky K.K. // *Amino Acids*, 2012, v. 43, p. 299.
- [5] Semenov V.E., Krylova E.S., Galyametdinova I.V., Chernova A.V., Khalamov S.V., Latypov S.K., Reznik V.S. // *Tetrahedron*, 2011, v. 38, p. 7370.
- [6] Pao Yi-Chi, Wang Ssu-Ching, Cheng Shu-Hua // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2011, v. 6, p. 5275.
- [7] Marcotte N., Plaza P., Lavabre D., Fery-Forgues S., Martin M. // *J. Phys. Chem. A.*, 2003, v. 107 (14), p. 2394.
- [8] Kosterin S., Lipkowski J., Kalchenko V. // *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, p. 7459.
- [9] Ushakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P. // *Nanotechnologies in Russia*, 2008, v. 3, p. 42. [Рос. нанотехнологии, 2008, т. 3, с. 42].
- [10] Hayashita T., Takagi M. // In *Comprehensive Supramolecular Chemistry/ v. 1. Molecular Recognition: Receptors for Cationic Guests*. Pergamon Press, Oxford, p. 635 (1996).
- [11] Gunnlaugsson., Nieuwenhuyzen M., Richard L., Thoss V. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2002, №1, p. 141.
- [12] Prodi L., Bolletta F., Montalti M., Zaccheroni N. // *Coord. Chem. Rev.*, 2000, v. 205 (1), p. 59.
- [13] Hua J., Wang Y.-G. // *Chem. Lett.*, 2005, v. 34 (1), p. 98.
- [14] Alfimov M.V. // *Russian Chemical Bulletin*, 2004, v. 53, №7, p. 1357. [Изв. АН. Сер. хим. 2004, с. 1303].
- [15] Balzani V. // *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, v. 2, p. 459.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 539.3.541

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ РЕАКТОРА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. О. ТОНОЯН, Д. С. ДАВТЯН, А. Г. КЕТЯН и С. П. ДАВТЯН

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

Поступило 5 III 2015

В статье рассмотрены литературные и собственные данные по фронтальной полимеризации, протекающей в реакторах различной геометрии в непрерывных условиях. Показано, что полимеризация жидких мономеров в трубчатых реакторах происходит с образованием струи исходной смеси через расплав полимера. Это приводит к нестационарности процесса и отражается на конечных свойствах образовавшегося полимера. Во избежание данной проблемы были описаны теоретические и экспериментальные варианты реализации синтеза в цилиндрических и сферических реакторах. Подробно рассмотрены возможности и условия фронтального процесса, обеспечивающего получение продукта с требуемыми свойствами.

Рис. 9, табл. 1, библи. ссылок 45.

Одним из основных преимуществ фронтальной полимеризации является ее технологическая реализация в режиме распространения фронта тепловой волны в реакторах непрерывного действия. Данный метод с полным правом занимает нишу современных высоких технологий синтеза полимеров и полимерных композитов, особенно нанокompозитов. Для примера сравним современные традиционные технологии с фронтальным методом синтеза полимеров и полимерных композитов. Как известно, полимеризационный процесс является экзотермичной реакцией и протекает с выделением тепла. Если процесс проводится в периодическом реакторе, где полимеризация протекает по всему объему реакционной массы, техника безопасности требует не только отвода

выделяющегося тепла во избежание теплового взрыва реактора, но и уменьшения концентрации реагентов. Первая проблема решается установлением охлаждающих устройств вокруг реактора, вторая — за счет добавок растворителей в реагирующую смесь. В первом случае на каждый периодический цикл работы реактора затрачивается определенная электроэнергия (охлаждения рубашки корпуса реактора), а после окончания процесса из реактора выводится растворитель, который или выбрасывается наружу (это наиболее легкий и дешевый вариант освобождения от растворителя), или в технологию синтеза вводится дополнительный цикл отбора растворителя и его очистки для следующей загрузки в периодический реактор. Причем в конце процесса полученный полимер приходится расплавлять для вывода из реактора, реактор отмывается для следующей загрузки. Это необходимые циклы на одну загрузку периодического реактора по синтезу полимеров и полимерных композитов. При этом отметим, что протекание длительного процесса в объеме реактора чревато дополнительными нежелательными элементарными реакциями параллельно с реакцией полимеризации (взаимодействие со стенками реактора, окислительные реакции под воздействием воздуха и др.). Особенно нежелательны процессы расслоения добавок при синтезе полимерных композитов и агломерация в случае синтеза нанокompозитов ввиду нарушения наноразмерности добавляемых наночастиц (разрушение стабилизирующих оболочек вокруг наночастиц и агломерация активных наночастиц со слипанием их друг с другом). Все перечисленные проблемы нивелируются в процессе фронтальной полимеризации.

За счет того, что при фронтальной полимеризации процесс проходит в результате использования выделившегося тепла, стабильность распространения волны полимеризации возможна только при полном учете макрокинетических особенностей с сохранением всего выделившегося тепла и соблюдении требуемых макрокинетических условий. Из сказанного очевидно, что в данном методе залогом устойчивости и стабильности процесса, соответственно и получения продукта с заданными свойствами, является не отвод собственного тепла реакции, как при традиционном синтезе в объеме реактора, а полное его сохранение. Это диктуется спецификой фронтального метода — автоволновым распространением тепловой волны по длине реактора. Процесс протекает не во всем объеме, а в отдельно взятом узком слое реакционной массы и передается в следующие слои по закону теплопроводности. Исходя из вышесказанного понятны достоинства фронтальной полимеризации с точки зрения высокой производительности, малых энергозатрат и экологической безопасности реакторов фронтального действия. Здесь еще добавим очень важную возможность фронтальной технологии — реализацию процесса в реакторах непрерывного действия в потоке непрерывно

подаваемой реакционной смеси и отвода полученного продукта со скоростью, равной скорости подачи исходной массы непрерывно. С учетом этого факта очевидна несравненно высокая производительность данной технологии по сравнению со всеми имеющимися в настоящее время традиционными методами синтеза полимеров и полимерных компози-

тов. Как уже было отмечено, этот метод особенно привлекателен для синтеза нанокомпозитов. Фронтальная полимеризация практически нивелирует несколько проблем нанотехнологий по синтезу полимерных нанокомпозитов. Как известно, одна из серьезных проблем нанотехнологий – деагломерация слипшихся (агломерированных) наночастиц. Этот процесс проводится различными методами. В случае наиболее востребованного гель-золь метода, когда наночастицы «пассивируются» стабилизацией частиц разными обволакивающими полимерами или созданием двойного электрического слоя с образованием мицелл, где ядром является наночастица, имеют место два мешающих фактора. В первом случае, если мицелла не достаточно прочная, в процессе полимеризации в объеме реагирующей массы происходит ее разрушение и дальнейшее слипание (агломерация) высвободившихся активных наночастиц друг с другом, что приводит к нарушению наноразмерности частиц с потерей их индивидуальных свойств в полученном полимерном композите. Если же мицелла достаточно стабильна, то очевидно, что она в результате этой стабилизации вынуждена лишиться той активности, ради которой ее включают в полимерный нанокомпозит. Проблемы достаточно серьезные и решение их однозначно доказано в условиях фронтальной полимеризации, а технологическое решение высокой производительности и экологической выгоды дано именно в фронтальных реакторах непрерывного действия. Очевидно, что послойное распространение фронта полимеризации реагирующей массы с деагломерированными и равномерно распределенными слабо стабилизированными мицеллярными структурами при их расщеплении не позволит высвободившимся наночастицам агломерировать из-за очень короткого времени жизни этих частиц, ввиду быстрого процесса полимеризации в узком слое исходной реагирующей массы, фиксирующего то распределение наночастиц, которое образовалось при подходе тепловой волны. Таким образом, при фронтальном процессе происходит не только сохранение равномерного распределения наночастиц, но и их наноразмерности.

Таким образом, полимеризация в условиях распространения фронта тепловых волн имеет не только научно-методическое значение, но и представляет практическую ценность как более энергетически и экологически выгодный и более простой способ химического формования изделий различной геометрии [1-5]. Фронтальная полимеризация в периодических условиях с успехом использована для получения полимерных

композитов [6-17] и нанокомпозитов [18-27] с различными свойствами. Фронтальная полимеризация приобретает особую значимость при ее реализации в непрерывных условиях. Казалось, подобный процесс легко осуществим в трубчатых реакторах, когда ламинарный поток исходных реагирующих веществ направлен перпендикулярно фронту реакции. Однако из-за налипания сильновязкой прореагировавшей массы к стенкам реактора и образования градиента скоростей течения по радиусу трубы в приосевой части образуется сильно вытянутая струя мономерной жидкости [28,29], которая, дойдя до конца реактора, покидает его, не прореагировав.

Необходимо отметить, что в трубчатых реакторах фронтальной полимеризации с ламинарными потоками есть и другие существенные недостатки: неодинаковые времена пребывания продукта по сечению трубы, формирования полимера в неоднородных температурных полях и, следовательно, получение полимера с неудовлетворительными молекулярно-массовыми характеристиками и соответственно плохими свойствами образовавшегося полимера.

Полимеризация в трубчатых реакторах исследована в работах [30-36]. В стационарной постановке теоретически изучены также особенности радикальной полимеризации, где по сечению в радиальном направлении проведено осреднение температуры, глубины превращения и концентрации инициатора без учета [33] и с учетом [34] осевой теплопередачи.

Трубчатые реакторы с ламинарными потоками

Вопросы, связанные с закономерностями протекания экзотермических реакций в потоке, исследовались неоднократно [1-23]. В работах [1,2] рассматривались особенности протекания экзотермической реакции в адиабатическом режиме в реакторе полубесконечной длины. Показано, что температура в конце реакционной зоны близка к адиабатическому разогреву, но сама зона химического превращения может быть как узкой, так и очень широкой. При протекании реакции в адиабатическом реакторе вытеснения (конечной длины) [3-8] возможно установление как одного, так и трех стационарных состояний. В случае трех стационарных состояний, низко- и высокотемпературные режимы устойчивы, а «среднее» неустойчиво. Значения параметров, при которых происходит переход из низкотемпературного — квазиизотермического режима в высокотемпературный — квазиадиабатический, соответствуют критическим условиям самовоспламенения [12].

Важнейшей макрокинетической характеристикой для трубчатых реакторов вытеснения является повышение вязкости полимеризующейся среды на несколько порядков, что может влиять на ход процесса.

При этом влияние вязкости среды может быть двояким: существенное изменение профилей скоростей течения, качественные и количественные изменения интегральных характеристик процесса и, прежде всего, напорно-расходных характеристик, т.е. зависимость перепада давления (Δp) (на входе и на выходе из реактора) от расхода (q). Вид и форма этой зависимости определяются изменением распределения средней вязкости по сечению и длине реактора с ростом расхода. Сама напорно-расходная характеристика определяет ряд закономерностей реактора. Для полимеризационного трубчатого реактора зависимость $\Delta p(q)$ особенно сложна. Во-первых, вязкость реагирующей смеси резко возрастает в ходе реакции, изменяясь при этом с температурой. Во-вторых, как было указано выше, с изменением расхода нелинейно изменяются продольные профили температур и концентрации и, следовательно, глубины превращения.

По аналогии с работами [1-7], полимеризация в трубчатых реакторах может идти в низко- и высокотемпературном режимах. При отсутствии иных источников тепла, кроме химического, и при пренебрежимо малой роли теплопроводности рост расхода реагентов приводит к пропорциональному смещению продольных профилей температуры и концентрации к концу, вплоть до выхода из реактора [9]. При этом существует однозначная зависимость между величиной расхода исходных веществ и профилем продольной температуры.

Указанные закономерности определяют вид зависимости $\Delta p(q)$. Сильный рост вязкости является причиной принципиально немонотонного характера этой зависимости. При очень малых значениях расхода весь реактор заполнен вязкими продуктами полимеризации. Увеличение расхода ведет к выносу продуктов и заполнению освободившейся части реактора менее вязкими реагентами. Средняя по реактору вязкость

быстро уменьшается, перепад давления $\Delta p \sim q \int_0^{\alpha} \mu(x) dx$ (μ — вязкость,

x — осевая координата) уменьшается. В результате на зависимости $\Delta p(q)$ в области малых расходов наблюдается отчетливо выраженный максимум [27] (рис.1), тем более значительный, чем сильнее возрастет вязкость в ходе полимеризации. Расходы, соответствующие максимуму перепада давления, обеспечивают почти полную глубину превращения (~ 0.95) на выходе из реактора.

К нелинейному изменению продольных температурных профилей может вести и механический источник тепла — выделение тепла за счет внутреннего вязкого трения (диссипативное тепловыделение). Механический источник тепла возрастает пропорционально квадрату расхода и вязкости среды. Очевидно, что именно в полимеризующихся системах вклад диссипации энергии может стать особенно заметным. В

работе [27] показано, что механическое тепловыделение играет роль «спускового механизма» для перевода процесса из низкотемпературного режима в высокотемпературный, если условия протекания процесса близки к критическим условиям такого перехода.

Следует отметить, что немонотонная зависимость $\Delta p(q)$ имеет место и при неизотермическом течении не реагирующей инертной жидкости, вязкость которой достаточно сильно зависит от температуры.

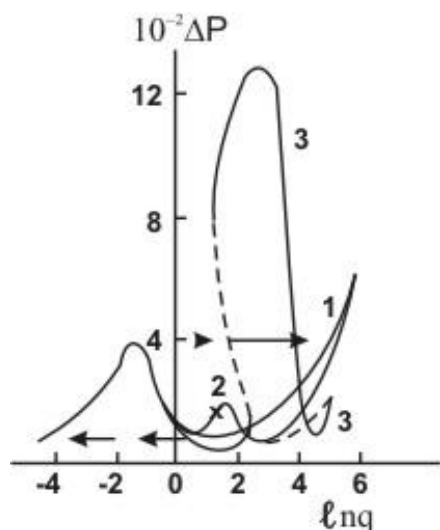


Рис. 1. Напорно-расходные характеристики трубчатого полимеризационного реактора: 1—низкотемпературный режим (стрелками показаны гистерезисные переходы при изменении перепада давления), 2—переход от низкотемпературного к высокотемпературному режиму диссипативным тепловыделением (звездочкой указано место перехода), 3—высокая осевая теплопроводность (пунктирные линии соответствуют неустойчивому среднему тепловому режиму).

Уменьшение перепада давления с ростом расхода может происходить за счет вытеснения более холодной, успевшей остыть при течении, жидкости более горячей и, соответственно, менее вязкой [32], или за счет роста диссипативных разогревов [33,34]. Однако необходимо отметить, что оба эти эффекта имеют место при чрезвычайно высоких значениях расхода, соответствующих турбулентным потокам.

Переход теплового режима полимеризации из низкотемпературного в высокотемпературный режим полимеризации за счет механического источника тепла может происходить при сравнительно малых расходах. Зависимость $\Delta p(q)$ качественно меняется, появляются новые экстремумы (рис. 1, кр. 2), поскольку происходит полная перестройка профилей температур и концентрации. Резко возрастают как разогревы, так и глубина превращения, и конкретный вид зависимости $\Delta p(q)$ определяется конкурирующим действием температуры и концентрации полимера на вязкость среды. При этом возможно преобладание как первого (полимеризации в растворе), так второго (полимеризации в массе) факторов.

Ситуация еще больше усложняется в случае определяющей роли осевой теплопроводности. Кроме максимума в низкотемпературном режиме (малые расходы), в напорно-расходной характеристике появляется намного больший пик в высокотемпературном режиме (рис. 1, кр. 3), определяемый движением фронта полимеризации по реактору. Кроме

этого, существуют ветви кривой $\Delta p(q)$, соответствующие стационарным неустойчивым состояниям реактора.

При экспериментальной реализации процесса расход или перепад давления могут поддерживаться постоянными. И в том, и в другом случаях возможно несколько различных стационарных режимов работы реактора, отвечающих одному значению фиксированного Δp или (q) . При изменении какого-либо из них (например, перепада давления на рис. 2) возможны скачкообразные переходы с одной ветви решения на другую. Интересно, что при этом места переходов не совпадают, т.е. имеет место гистерезис, причем при $\Delta p = \text{const}$ гистерезис имеет не тепловую [27] (как в процессах горения), а чисто гидродинамическую [29,30,33,34] природу. Температурный гистерезис экспериментально обнаружен в работе [30] (рис. 2), что связано с продольным переносом.

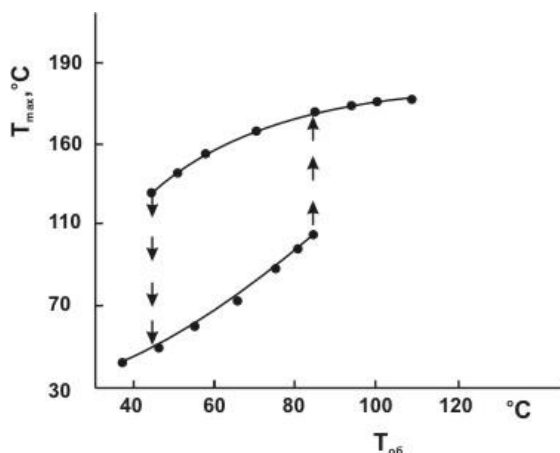


Рис. 2. Изменение максимальной температуры (T_m) в реакторе в зависимости от температуры оболочки ($T_{\text{об}}$) реактора. Скорость подачи реагентов – $0,28 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, концентрация инициатора – 4% от массы мономера.

Исследование радиальных профилей скорости течения возможно в двухмерной постановке [29,33]. В этих работах задавался начальный параболический профиль скорости течения. На основе анализа результатов численного счета показано, что пристеночные слои реагирующей среды находятся в реакторе чрезвычайно длительное время. Полимеризация в этих слоях доходит до высоких глубин превращения, т.е. образуются очень вязкие продукты превращения и течение у стенки замедляется. Вследствие постоянства расхода ускоряется течение в осевой зоне реактора. Время пребывания исходных веществ (вблизи оси реактора) сокращается, следовательно, уменьшаются глубина превращения и вязкость среды, что, в свою очередь, ведет к еще большему ускорению течения в осевой зоне и т.д.

В результате формируются две резко разграниченные зоны течения: пристеночный слой вязких, медленно перемещающихся продуктов полимеризации и струя маловязких реагентов, сосредоточенных в осевой зоне реактора, пробивающихся через толщу продуктов (рис. 3).

Соотношение этих двух зон зависит от расхода, т.е. от скорости подачи реагентов. Для получения однородных продуктов полимеризации необходимо уменьшить расход так, чтобы струя непрореагировавшей жидкости не выходила за пределы реактора. Однако дальнейший возврат к исходному расходу еще больше осложняет ситуацию и в итоге происходит «вытягивание» профилей скорости течения (рис. 3, б) (скорость течения на оси превосходит среднюю в десятки раз). В результате в несколько раз уменьшается расход, и струя непрореагировавших исходных веществ выбрасывается из реактора (рис. 3, в).

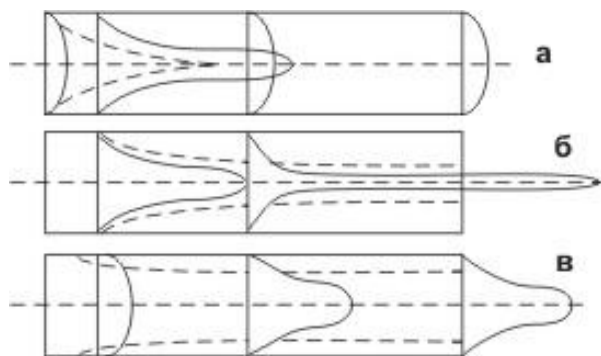


Рис. 3. Профили осевых скоростей течения в трубчатом полимеризационном реакторе при различных значениях расхода: а – 1; б – скорость подачи в 10 раз выше, чем в случае а, и в – 50 раз; пунктиром показана граница слоя вязких продуктов.

Анализ высокотемпературного режима полимеризации в трубчатом реакторе с учетом распределения по сечению скорости течения, температуры и концентрации реагентов указывает на неустойчивость этого режима [29-34]. В определенном диапазоне изменения расхода в реакторе формируется полимеризационный фронт. При этом существует стадия стабилизации зоны фронта, когда скорость подачи реагентов равна скорости распространения фронта полимеризации. В эксперименте [32] длительность стадии стабилизации фронта достигала десятков минут. За это время перед фронтом происходит накопление вязких продуктов, что ведет к ускорению течения в осевой зоне. Скорость подачи реагентов становится выше скорости реакции, фронт деформируется, его центральная часть смещается к выходу из реактора. Течение в осевой зоне ускоряется, увеличивается скорость подачи «холодных» реагентов к менее «горячему» фронту полимеризации. Зона фронта постепенно остывает и выносится из реактора.

Формирование в трубчатых реакторах струйных течений непрореагировавшего мономера создает существенные трудности для организации выпуска термопластов в промышленных условиях. Именно по этим причинам в работах [35-45] исследованы процессы радикальной полимеризации виниловых мономеров в непрерывных реакторах с радиально-симметричными потоками, т.е. в реакторах цилиндрической и сферической геометрии.

Исследование влияния деформации профиля скорости течения на ММР характеристики для процесса «живущей» полимеризации показало [33], что наличие двух зон течения может привести к образованию бимодального ММР на выходе из реактора.

Для процессов фронтальной полимеризации несомненное преимущество перед трубчатыми должны иметь реакторы с радиально-симметричными ламинарными потоками исходных веществ и продуктов превращения, в частности, проточные реакторы, имеющие цилиндрическую и сферическую симметрии.

Для цилиндрических реакторов с радиально-симметричными потоками [35-45] активная зона расположена между двумя коаксиальными цилиндрами, в другом — между концентрическими сферами. Смесь мономера и инициатора подается в цилиндрический реактор фронтального действия через перфорированную трубку, окружающую вертикальную ось симметрии, а продукты полимеризации отбираются через проникаемую наружную цилиндрическую поверхность. В сферическом реакторе соответственно через перфорированную сферическую полость, окружающую центр реактора, и через проникаемую наружную сферу. Очевидно, что радиальная симметрия устраняет неравномерность времен пребывания в объеме реактора отдельных компонентов реагирующей исходной смеси, что должно привести к однородным свойствам образовавшегося полимера.

Несмотря на указанные факты, в литературе относительно мало работ [35-45] посвященных исследованию фронтальной полимеризации с радиально симметричными потоками. В работах [35-37] для простых реакций в стационарной постановке в цилиндрических и сферических реакторах изучены структура волн, влияние величины расхода на радиус фронта и его устойчивость. Теоретически [38] и экспериментально [39-43] исследованы также процессы фронтальной радикальной полимеризации метилметакрилата в сферическом и цилиндрическом реакторах, соответственно. Рассмотрим результаты указанных работ [35-45].

Фронтальная радикальная полимеризация метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе

Следуя работам [35-46], рассмотрим стационарные поля температур, глубины превращения и концентрации инициатора при радикальной полимеризации в проточном цилиндрическом реакторе. Здесь предполагается, что на выходе из реактора осуществляется теплообмен по закону Ньютона с коэффициентом теплоотдачи h . В сделанных предположениях система, состоящая из уравнения теплопроводности и кинетических уравнений для мономера и инициатора (предполагается квазистационарность по макрорадикалам), записывается в виде:

$$\begin{aligned}
c\rho v_r \frac{dT}{dr} &= \lambda \left(\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} \right) + Qk_0 M^m I^n \exp[-E/(RT)]; \\
v_r \frac{dM}{dr} &= -k_0 M^m I^n \exp[-E/(RT)] \\
v_r \frac{dI}{dr} &= -k_{i0} I^s \exp[-E_i/(RT)]
\end{aligned} \tag{1}$$

Начальные и граничные условия для системы (1) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
r = r_i: \quad T &= T_o, \quad M = M_o, \quad I = I_o \\
r = r_o: \quad \lambda dT/dr &= h(T - T_o)
\end{aligned} \tag{2}$$

Поскольку предполагается радиальное течение, то очевидно, что только радиальная составляющая скорости потока отлична от нуля, которая зависит лишь от координаты r . Текущая скорость потока и скорость на выходе из реактора выражаются через расход выражениями

$$v_r = q/4\pi^2, \quad v = q/4\pi^2.$$

Введем безразмерные переменные и параметры:

$$\begin{aligned}
\theta &= \frac{E}{RT_o^2} (T - T_o), \quad v = \frac{v_r}{V}, \quad \eta = \frac{M_o - M}{M_o}, \quad i = \frac{I}{I_o}, \quad \xi = \frac{r}{r_o}, \quad \xi_0 = \frac{r_i}{r_o} \\
\delta &= \frac{Qk_o E r_o^2 M_o^m I_o^n}{\lambda R T_o^2} \exp[-E/(RT_o)] \\
\beta &= \frac{RT_o}{E}, \quad \gamma = \frac{c\rho R T_o^2}{M_o Q E}, \quad Pe = \frac{V r_o c\rho}{\lambda}, \quad \omega = \frac{E_i}{E}, \\
Bi &= \frac{\alpha r_o}{\lambda}, \quad \theta_2 = \frac{E}{RT_o^2} (T_2 - T_o), \quad \theta_{BX} = \frac{E}{RT_o^2} (T_{BX} - T_o) \\
\gamma_i &= \frac{k_{i0} I_o^{s-n-1} c\rho R T_o^2}{Qk_o E M_o^m} \exp[(E - E_i)/(RT_o)].
\end{aligned} \tag{3}$$

Параметр δ характеризует отношение интенсивности тепловыделения в зоне реакции к интенсивности радиальной теплопередачи; β , γ — известные из теории воспламенения и горения малые параметры.

Система уравнений (1) и граничные условия (2) в безразмерной форме запишутся в виде:

$$\begin{aligned}
\frac{Pe}{\xi^2} \frac{d\theta}{d\xi} &= \frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{d\theta}{d\xi} + \delta(1-\eta)^m i^n \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right); \\
\frac{Pe}{\xi^2} \frac{d\eta}{d\xi} &= \delta\gamma(1-\eta)^m i^n \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right); \\
\frac{Pe}{\xi^2} \frac{di}{d\xi} &= -\gamma_i \delta i^s \exp\left(\frac{\omega\theta}{1+\beta\theta}\right);
\end{aligned}
\tag{4}$$

$$\begin{aligned}
\xi &= \xi_0, \theta = \theta_{BX}, \eta = 0, i = 1; \\
\xi &= 1, \frac{d\theta}{d\xi} = -Bi(\theta - \theta_2).
\end{aligned}
\tag{5}$$

С учетом второго уравнения системы (4) уравнение теплопроводности в безразмерном виде может быть интегрировано. Для этого перепишем указанное уравнение в виде:

$$\frac{Pe}{\xi^2} \frac{d\theta}{d\xi} = \frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \frac{d\theta}{d\xi} \right) + \frac{Pe}{\gamma} \frac{1}{\xi^2} \frac{d\eta}{d\xi}.$$

Умножая обе части последнего уравнения на $\xi^2 d\xi$, с учетом граничных условий на входе в реактор, можно его интегрировать. В результате получим:

$$Pe(\theta - \theta_{BX}) = \xi^2 \frac{d\theta}{d\xi} - \xi_0^2 S + \frac{Pe}{\gamma} \eta.$$

Здесь через S обозначено неизвестное значение производной от температуры на входе в реактор. Величину S необходимо определить так, чтобы выполнялось граничное условие (5) на выходе из реактора:

$$Pe = \left[\theta(1) - \theta_{BX} - \frac{\eta(1)}{\gamma} \right] + Bi[\theta(1) - \theta_2] + S \xi_0^2 = 0.
\tag{6}$$

Тогда систему дифференциальных уравнений (4) можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned}
\frac{d\theta}{d\xi} &= \frac{1}{\xi^2} \left[Pe \left(\theta - \theta_{BX} - \frac{\eta}{\gamma} \right) + \xi_0^2 S \right]; \\
\frac{d\eta}{d\xi} &= \frac{\delta\gamma}{Pe} \xi^2 (1-\eta)^m i^n \exp\left(\frac{\theta}{1+\beta\theta}\right); \\
\frac{di}{d\xi} &= -\frac{\delta\gamma_i}{Pe} \xi^2 i^s \exp\left(\frac{\omega\theta}{1+\beta\theta}\right).
\end{aligned}
\tag{7}$$

Система дифференциальных уравнений (7) решалась численно. Если левую часть уравнения (6) обозначить через $f(S)$, то выражение (6) примет вид $f(S) = 0$, т.е. задача приводится к нахождению корней этого уравнения. Значение функции $f(S)$ определяется путем интегрирования системы (7) при соответствующем S .

Численный счет проводился для следующих значений параметров $\gamma = 0.03$, $\xi = 0.05$, $\beta = 0.03$, $\gamma_i = 0.005$, $\omega = 1.4$, $m = 1$, $n = 0.5$, $S = 1$, $Bi = 0$, $\Theta_n = -5$, которые характерны для радикальной полимеризации виниловых мономеров [45]. При численном счете варьировались значения параметров Pe и δ .

Система дифференциальных уравнений типа (7) может иметь три стационарных решения, что равносильно тому, что уравнение $f(S) = 0$ имеет три корня. Крайним корням [36] соответствуют устойчивые низкотемпературный и высокотемпературный режимы протекания реакции, при этом средний режим неустойчив. Поскольку при численном счете полагали $Bi = 0$, то максимальная температура должна наблюдаться на выходе из реактора. На рис. 4 для значения $\delta = 0.05$ приведена зависимость предельной безразмерной температуры Θ_{np} от Pe для высокотемпературного (кр. 1) и промежуточного неустойчивого режимов (кр.2).

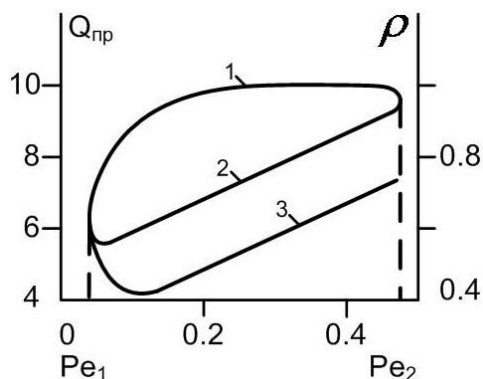


Рис. 4. Зависимость предельной температуры (кр.1,2) и координаты полимеризационного фронта (кр. 3) от безразмерного параметра Pe для высокотемпературного устойчивого (кр.1) и промежуточного неустойчивого (кр.2) режимов.

Кривая для низкотемпературного режима на рис. 4 не приведена, поскольку в этом режиме температура в реакторе практически не отличается от входной из-за ничтожно малых значений скорости реакции и глубины превращения.

На рис. 5 приведены профили температур при различных значениях числа Пекле Pe .

По оси абсцисс отложена безразмерная координата фронта $\rho = (\xi - \xi_0)/(1 - \xi_0)$ — т.е. расстояние от поверхности внутренней сферы, отнесенное к разности между радиусами внешней и внутренней сферы.

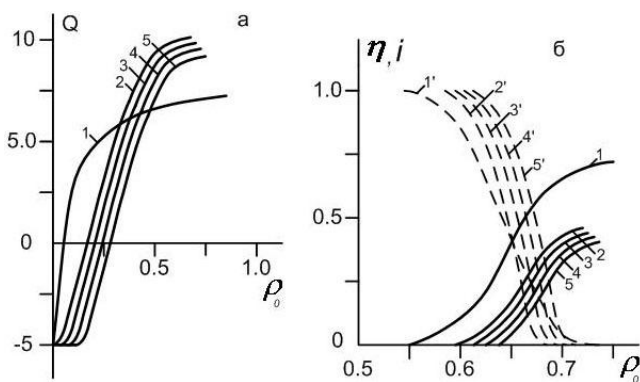


Рис. 5. Профили температур (а), глубины превращения (б – сплошные линии) и концентрации инициатора (б – пунктирные линии) при $\delta = 0.05$: 1, 1' – $Re = 0.04$, 2, 2' – 0.3, 3, 3' – 0.35, 4, 4' – 0.4, 5, 5' – 0.45.

На рис. 5б сплошными линиями изображены соответствующие профили глубины превращения, а пунктирными – профили концентрации инициатора. На обоих рисунках четко видны два типа кривых. Поскольку на наружной поверхности выполняются адиабатические условия, то часть теплоты реакции идет на прогрев холодного мономера, другая – на повышение температуры продуктов реакции полимеризации. При малых подачах реагирующей смеси теплоты выделяется мало, разогревы относительно невысокие, инициатор расходуется медленно, его хватает до выхода из реактора. Полимеризация при умеренных температурах протекает значительное время, и конечная глубина превращения сравнительно высока. На профиле температур имеется точка перегиба, близко расположенная ко входу в реактор. С увеличением расхода разогрев растет, инициатор расходуется быстрее, время протекания реакции и конечная глубина превращения уменьшаются. Увеличение предельной температуры фронтальных режимов с ростом Re продолжается до тех пор, пока значение температуры не достигнет величины, при которой инициатор в пределах реактора расходуется полностью. С "выгоранием" инициатора в пределах реактора дальнейший рост температуры и уменьшение глубины превращения в зоне реакции прекращаются. Профили температур приобретают ярко выраженную S-образную форму (рис. 5, кр. 2-5).

При дальнейшем увеличении расхода фронт реакции полимеризации отодвигается к выходу из реактора, причем профили температур, глубины превращения и концентрации инициатора перемещаются к выходу из реактора параллельно самим себе (рис. 5а, кр. 2-5 и 5б, кр. 2,2'-5,5').

Характерной особенностью зависимости координаты фронта от расхода является наличие линейного участка, соответствующего горизонтальной ветви кривой 1 рис. 5. Как уже было отмечено, именно при значениях числа Re , соответствующих указанной горизонтальной ветви, происходит параллельный перенос профилей температуры (рис. 5а, кри-

вые 2-5), глубины превращения и концентрации инициатора рис. 5б (кривые 2,2'-5,5'). При достижении некоторого критического значения числа Пекле Pe_2 фронт полимеризации выносится из реактора, а при $Pe > Pe_2$ возможен только низкотемпературный режим полимеризации, т. е. полимеризация практически не идет.

Таким образом, процесс фронтальной полимеризации в проточном сферическом реакторе может протекать при значениях числа Пекле, лежащих между критическими значениями Pe_1 и Pe_2 , т. е. при принятых в расчетах значениях параметров $Pe_1 = 0.03$, $Pe_2 = 0.48$.

В заключение отметим, что для установившихся стационарных фронтальных режимов радикальной полимеризации учет геле-эффекта приводит к ряду интересных позитивных явлений (увеличение глубины превращения, регулирование молекулярно-массовых характеристик и пр.). Эти вопросы имеют важное практическое значение, поэтому с привлечением экспериментальных и теоретических результатов будут рассмотрены в отдельной главе.

Экспериментальное исследование фронтальной радикальной полимеризации метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе

Принципиальная схема установки для изучения процесса получения полиметилметакрилата методом фронтальной полимеризации подробно описана в работах [39-43].

Схематическое изображение цилиндрического реактора фронтального действия объемом 4.6 л приведено на рис. 6.

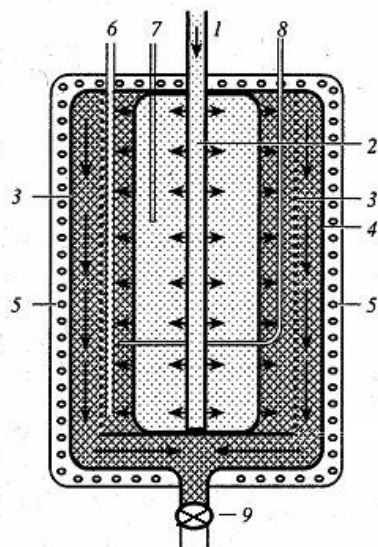


Рис. 6. Схема цилиндрического реактора фронтальной полимеризации: 1 – патрубок для ввода в реактор смеси мономера с инициатором, 2 – перфорированная поверхность трубчатой формы, 3 – расплав полимера с незаполимеризованным мономером, 4 – поверхность фронта полимеризации, 5 – электронагреватели, 6, 7, 8 – капиллярные металлические трубки для передвижных термопар, 9 – вентиль для регулирования перепада давления.

Через патрубок 1 (рис. 6) в реактор под давлением подается смесь мономера с инициатором, которая, проходя через перфорированную поверхность 2, приобретает радиальное направление и доходит до зоны полимеризационной волны 3.

Расплав полимера, проходя через проницаемую цилиндрическую поверхность 4 по пути, указанном на рис. 6 стрелками, выходя из объема реактора, поступает в специальную емкость. Незаполимеризованный мономер из специальной емкости через конденсатор-холодильник поступает в другую емкость, находящуюся под вакуумом, и возвращается в исходную емкость.

Фронтальную полимеризацию метилметакрилата в цилиндрическом реакторе проводили [41,42-45] под действием смеси ДЦПК и ПТБ в присутствии 10-13% полиметилметакрилата, имеющего среднечисленную молекулярную массу $7 \cdot 10^4$, заранее растворенного в собственном мономере. Влияние скорости подачи на величину предельного разогрева (ΔT), глубину превращения, среднечисленную молекулярную массу и полидисперсность, приведено в таблице.

Таблица

Влияние скорости подачи исходной реагирующей смеси, добавок полимера и концентрации инициаторов на предельный разогрев, глубину превращения и молекулярно-массовые характеристики

Скорость подачи, л·ч ⁻¹	[ДЦПК] + [ПТБ], моль·л ⁻¹	Количество добавленного полимера, %	ΔT , °C	Глубина превращения	$P_n \cdot 10^{-4}$	P_w/P_n
3.5	0.0073 + 0.0043	10	95	0.92	5.4	2.4
6.0	" "	" "	91	0.9	5.5	2.3
6.0	" "	0	46	0.68	4.2	2.8
8.0	" "	10	95	0.92	5.4	2.3
12	" "	13	96	0.93	4.9	2.3
20	" "	10	95	0.92	5.4	2.3
6	0.005 + 0.005	10	94	0.91	7.9	2.2

Из данных, представленных в таблице, следует [41-43], что иницирование полимеризации смесью ДЦПК с ПТБ приводит к существенному увеличению глубины превращения, а при добавках 10-13% полиметилметакрилата в исходную реакционную среду конверсия возрастает до 92-93%.

Увеличение глубины превращения, в свою очередь, благоприятно сказывается на молекулярно-массовых характеристиках образовавшегося полимера. Так, полученный полиметилметакрилат имеет ширину молекулярно-массового распределения, равную 2.2-2.4, при этом, как и следовало ожидать, в области высоких конверсии полидисперсность слабо зависит от скорости подачи.

Геометрическая форма фронта и нестационарные режимы

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик является устойчивость цилиндрического реактора в зависимости от разнохарактерных возмущений, возникающих в процессе его эксплуатации.

Факторы, приводящие к потере устойчивости полимеризационных тепловых волн, могут быть как чисто внешние, типа случайных флуктуаций напорно-расходных характеристик, температуры потока и стенок реактора, так и внутренние, проявляющиеся образованием в реакторе застойных зон и гравитационного конвективного массопереноса [41,42].

Необходимо отметить, что наличие в реакторе застойных зон и возможность их увеличения в условиях длительной эксплуатации реактора может привести к деформации геометрической формы фронта и вырождению стационарных тепловых волн. А конвективный массоперенос расплава полимера, обладающего более высокой, по сравнению с мономером, плотностью, из зоны реакции в мономерную среду может стать причиной распада фронтальных режимов. Укажем также, что потеря устойчивости стационарных тепловых волн может иметь место при малых скоростях подачи реакционной смеси в реактор.

Таким образом, перечисленные выше факторы и сопутствующие процессу фронтальной полимеризации явления могут негативно сказываться на работе реактора, поэтому необходимо их полное экспериментальное исследование.

В стационарном фронтальном режиме полимеризации, температурный профиль которого указан на рис. 7а, в трех различных точках тепловой волны (указанных стрелками) измеряли распределение температуры по высоте реактора.

По данным авторов [41,44], расположение вертикальной термопары в соответствующих точках проводилось следующим образом. Заранее горизонтально-передвижной термопарой измеряли [41,44,45] температурный профиль стационарного фронта (рис. 7а). Затем увеличением или уменьшением скорости подачи реагентов перемещали зону реакции таким образом, чтобы местонахождение вертикальной термопары соответствовало выбранной в зоне реакции температуре. Далее медленным передвижением термопары в вертикальном направлении измеряли температуру по высоте реактора. Полученные таким образом данные по распределению температуры по высоте реактора (L), соответствующие максимальной температуре в зоне реакции (кр. 1) в области точки перегиба (кр.2) и перед зоной реакции (кр. 3), представлены на рис. 7б.

Здесь в качестве начала отсчета по оси абсцисс принято месторасположение поверхности нижней перегородки цилиндрического реактора.

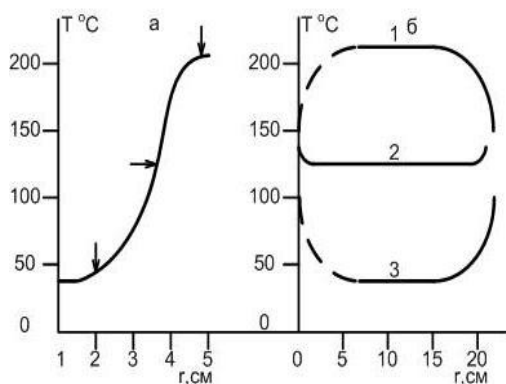


Рис. 7. Профиль температуры (а), полученный полимеризацией метилметакрилата под действием смеси [ДЦПК] + [ПТБ] = 0.005 + 0.005 (моль·л⁻¹) и добавок 10% полиметилметакрилата. Распределение температуры (б) по высоте реактора для максимального разогрева (кр. 1) в точке перегиба (кр.2) и перед зоной реакции (кр.3).

Из рис. 5б следует, что для каждой точки, указанной стрелками на рис. 7а, температура остается постоянной и лишь у верхней (нижней) стенки реактора (рис. 7б) наблюдается ее некоторое искривление. Исходя из характера распределения температур (кр. 1-3, рис. 7б) можно предположить, что в исследуемом реакторе геометрическая форма фронта является цилиндрической (рис. 8) с некоторыми искривлениями в верхней и нижней частях.

Уменьшение максимальной температуры в зоне реакции (рис. 7, кр. 1) у стенок, по всей вероятности, связано с теплоотдачей через поверхность реактора в окружающую среду.

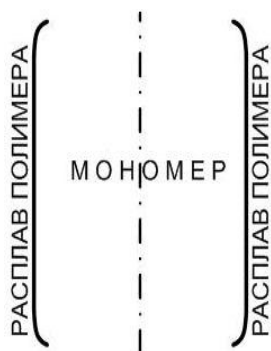


Рис. 8. Геометрическая форма фронта в цилиндрическом реакторе при добавке 10% полиметилметакрилата, [ДЦПК] + [ПТБ]=0.005 + 0.005 (моль·л⁻¹) и скорости потока 6 л·ч⁻¹.

Важным фактором, влияющим на геометрическую форму фронта, является возникновение застойных зон в объеме реактора. Очевидно, что подобное явление может привести к увеличению радиальной скорости потока в центральной части реактора вплоть до образования пробоев (через расплав полимера) незаполимеризованного мономера.

С целью выяснения образования застойных зон и возможностей их увеличения в процессе эксплуатации реактора в условиях постоянной скорости подачи исходных реагентов проводили фронтальную полимеризацию метилметакрилата под действием смеси инициаторов ДЦПК,

ПТБ и с добавками 10% полиметилметакрилата [41-45] в течение 40 ч. При этом периодически измеряли температуру по высоте реактора в указанных (рис. 6а) трех точках.

Идентичность показания термопар в разные времена работы реактора (5, 12, 25 и 40 ч) и их совпадение с кривыми 1, 2, 3, рис. 8б свидетельствуют в пользу того, что если в реакторе существуют застойные зоны, то, по крайней мере, их рост во времени не наблюдается. Более того, увеличение скорости потока, как это видно из рис. 9, приводит к уменьшению температуры непосредственно у стенок реактора до входного значения.

Подобное поведение температур в противоположных точках реактора свидетельствует о том, что наличие радиально-симметричных потоков препятствует образованию застойных зон.

Анализ данных, представленных на рис. 7-9, проведенных авторами работ [42,44,45], показывает, что в условиях эксперимента гравитационный конвективный массоперенос расплава полимера из зоны реакции в мономерную среду либо отсутствует, либо не влияет на фронтальные режимы полимеризации.

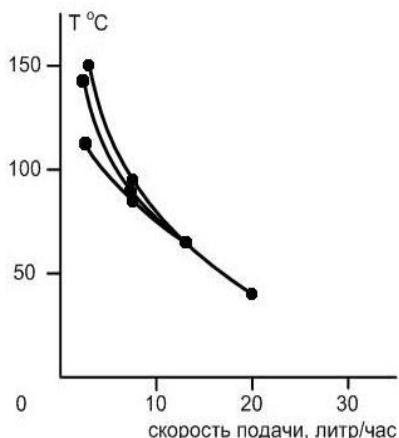


Рис. 9. Влияние скорости подачи на температуру в точках, указанных стрелками на рис. 7а.

Действительно, конвективный массоперенос более плотного, по сравнению с мономером, расплава полимера под воздействием гравитации может осуществляться лишь вертикальным опусканием полимерного расплава в виде капель. Поэтому, если исходить из геометрической формы фронта (рис. 8), то станет очевидным, что конвективный массоперенос может иметь место лишь по верхней искривленной внутрь части фронта, где непосредственно под расплавом полимера (зона полимеризации) находится исходная реагирующая среда. Однако попытки авторов [42,44,45] зафиксировать хотя бы незначительное изменение температуры именно в этой части реактора оказались тщетными. Следовательно, можно предположить, что если и имеет место гравитационный конвективный массоперенос, то радиальное течение исходной реа-

гирующей смеси нивелирует его. В пользу подобного предположения свидетельствуют результаты работы [10], где авторы визуально наблюдали как циркуляционные потоки, вызванные кипением мономера непосредственно под зоной реакции, препятствуют конвективному массопереносу.

Результаты аналогичных экспериментов, проводимых авторами работ [42,44,45], при полимеризации метилметакрилата под действием лишь ДЦПК и без специальных добавок полимера в исходную реакционную смесь, качественно полностью согласуются с данными рис. 5-7. Поэтому авторы [42,44,45] пришли к выводу, что конвективный массоперенос под воздействием гравитационных сил не действует на фронтальные режимы полимеризации в цилиндрическом реакторе с радиально-симметричными потоками.

Для исследования устойчивых фронтальных режимов авторы [42,44,45], в условиях малых скоростях подачи исходной реакционной смеси в реактор, проводили следующие эксперименты. При относительно малых скоростях расхода, соответствующих $5.0-1.0 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$, исследовали зависимость радиуса фронта от времени.

Оказалось, что в установившемся стационарном режиме фронтальной полимеризации при расходе $5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ координата фронта не зависит от времени (рис. 10а). Постепенное уменьшение скорости подачи (шаг $0.5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$) приводит к тому, что начиная со скорости подачи $2-2,5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$ наблюдается растягивание (в радиальном направлении) температурных профилей и уменьшение их предельной температуры. При величине скорости подачи, равной $1.5-2.0 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$, в системе возникает колебательный режим, имеющий затухающий характер (рис. 10б).

Дальнейшее уменьшение скорости подачи приводит к изменению характера колебания, они приобретают периодический характер с постоянной амплитудой (рис. 10в). В последнем случае имеет место одномомерная потеря устойчивости, когда зона реакции колеблется около некоторого значения, сохраняя цилиндрическую форму фронта.

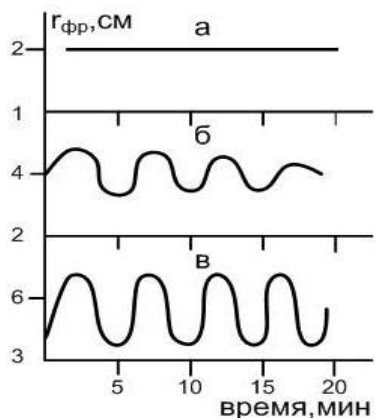


Рис. 10. Зависимость радиуса фронта от времени, $[\text{ДЦПК}] = 0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, скорость подачи, $\text{л} \cdot \text{ч}^{-1}$: 5.0 – а, 1.5 – б, 1.0 – в.

В работе [42,44] теоретически была показана возможность одномерной и двумерной потери устойчивости с возникновением разнообразных колебательных и спиновых режимов.

Затухающие и колебательные режимы, представленные на рис. 10, подтверждают результаты теоретических исследований, рассмотренных в работах [42,44]. Однако следует отметить, что попытки авторов [42,44,45] обнаружить неустойчивые фронтальные режимы с возрастающей амплитудой колебания или же спиновые оказались безуспешными.

По данным авторов [42,44,45], в стационарном режиме фронтальной полимеризации возмущения типа кратковременного изменения напорно-расходных характеристик приводят также к возникновению колебательных режимов (рис. 10), но в отличие от колебательных режимов, представленных на рис. 8, в данном случае (рис. 10а) система в 2-3 раза быстрее релаксирует к исходному стационарному состоянию. Здесь интересно, что как амплитуда, так и частота колебания зависят от вязкости расплава полимера за зоной реакции, определяемой глубиной превращения.

Так, при использовании в качестве иницирующей системы смеси ДЦПК с ПТБ, как это видно из рис. 10 б, при той же величине возмущения амплитуда колебания уменьшается, а частота увеличивается. Введение в исходную реакционную смесь 10% полиметилметакрилата приводит к еще большему изменению указанных характеристик (рис. 10в).

Таким образом, на основании исследований по реакторам фронтальной полимеризации (ФП) в непрерывных условиях показаны их преимущества, установлены проблемы и даны соответствующие решения для их технологической реализации в промышленности.

Преимущества реакторов фронтального действия по сравнению с традиционными.

Высокая производительность — ФП реактор объемом 5 литров производит полимер в количестве 40 л в час.

Энергосберегаемость. При ФП реакторы работают за счет собственного тепла и нет необходимости в охлаждении их стенок. Тогда, как известно, при традиционных методах необходимо охлаждать реактор, чтобы удалить тепло, выделяющееся за счет экзотермичности процесса, во избежание теплового взрыва.

Экологическая безопасность. При ФП нет необходимости в разбавлении полимеризующейся смеси растворителями, тогда как в традиционных реакторах обычно в полимеризующуюся систему добавляют растворитель, чтобы снизить скорость, соответственно и тепловыделение. Утилизация использованного растворителя производится выбросом в окружающую среду.

Возможность при ФП формировать изделия прямо с выхода из реактора.

Незаменимость фронтального процесса для синтеза нанокомпози- тов — волна фронта препятствует агломерации наночастиц в процессе полимеризации.

При ФП за счет быстрого процесса в автоволновом режиме полиме- ризующаяся масса находится в контакте с корпусом реактора кратко- временно, тогда как в традиционных реакторах за счет длительного нахождения полимеризующейся смеси в объеме реактора есть большая вероятность разных нежелательных процессов на стенках реактора до завершения полимеризации.

Проблемы фронтальной полимеризации следующие.

Неполная конверсия за счет «выгорания» инициатора. Предлагается использование смеси разных инициаторов с разными энергиями акти- вации, обеспечивающей выход до 95%.

Для предотвращения конвективного массопереноса в исходную смесь вводятся добавки полимера, приводящие к повышению вязкости системы и, соответственно, препятствующие гравитационному массопе- реносу.

С целью предотвращения нелинейных явлений и образования струи мономера через расплав полимера предлагается цилиндрическая геомет- рия реактора с подачей исходной смеси в радиально-симметричном направлении по радиусу реактора.

ՓՐՈՆՏԱՅԻՆ ԴՈՒԽՄԵՐԱՅՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՏԱՐԲԵՐ ԵՐԿՐԱԶԱՓՈՒԹՅԱՆ ՈՒՄԿՏՈՐՆԵՐՈՒՄ

Ա. Մ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Դ. Ս. ԴԱՎԻԹՅԱՆ, Ա. Գ. ԿԵՏՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԻԹՅԱՆ

Հոդվածում դիտարկվում են գրական տվյալներ, որոնք առնչվում են ֆրոնտային պո- լիմերացման տեսական և փորձարարական հետազոտություններին մոնոմերի և անընդհատ տրման և պոլիմերի անընդհատ ստացման պայմաններում: Քննարկվում են պրոցեսի իրադրության տարբերակներ տարաբնույթ երկրաչափական ռեակտորներում՝ խողովակային, գլանաձև և գնդաձև: Ցույց է տրվել, որ խողովակային ռեակտորներում, հեղուկ մոնոմերների պոլիմերման ժամանակ առաջանում է շիթային հոսք, որը ազդում է պրոցեսի կայունության և հետևաբար ստացվող պոլիմերի հատկությունների վրա: Նշված երևույթից խուսափելու համար դիտարկվել են շառավղային սիմետրիա ունեցող գլանաձև և գնդաձև երկրաչափության ռեակտորներ: Դիտարկվել է պրոցեսի ընթացքը ստացիոնար պայմաններում, որոնք ապահովում են ստացվող պոլիմերների տրված հատ- կությունները:

INFLUENCE OF REACTOR GEOMETRY ON THE MECHANISM OF FRONTAL POLYMERIZATION

A. O. TONONYAN, D. S. DAVTYAN, A. G. KETYAN and S. P. DAVTYAN

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

In the article the literature and personal data on frontal polymerization in reactors of various geometries, in continuous mode have been considered. It has been shown that frontal polymerization of liquid monomers in tubular reactors occurs with formation of a

stream of the initial mixture, which passes through the polymer melt. It causes nonstability of frontal polymerization process, which influences the properties of the obtained product. In order to avoid the mentioned problem, the theoretical and experimental data on synthesis in cylindrical and spherical reactors realization are described. Possibilities and conditions of frontal process in the stationary states providing required properties of the obtained polymers have been considered.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Давтян С.П., Бегушев В.П., Вольперт В.А., Малкин А.Я. // ДАН, 1973, т.208, с.891
- [2] Nagy I.P., Sike L., Pojman J.A. // J. Am. Chem. Soc., 1995, v. 117, p. 3611
- [3] Chekanov Y., Arrington D., Brust G., Pojman J.A. // J. Appl. Polym. Sci., 1997, v.66, p. 1209
- [4] Давтян С.П., Топоян, А.О. Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации, Palmarium academic publishing, 2014, 660 с.
- [5] Chen S., Tian Y., Chen L., Hu T. // Chem. Mater., 2006, v.18, p. 2159.
- [6] Sargsyan A., Tonoyan A., Davtyan S., Schick C. European Polymer Journal, 2007, №8, p.3113.
- [7] Pojman J.A., Elcan W., Chan A.M., Mathias L. // J. Polym. Sci., Part A, Polym Chem., 1997, v. 35, p. 227.
- [8] Tradici A., Pecchini R., Morbideli M. // J. Polym. Sci.. Part A, Polym Chem., 1998, v. 36, p. 1117.
- [9] Tradici A., Pecchini R., Sliepcevich A., Morbideli M. // J. Appl. Polym. Sci., 1998, v. 70, p. 2695.
- [10] Mazere J., Stewart F., Meehan T., Pojman J.A. // Chaos, 1999, v.9, p. 315.
- [11] Szalay J., Nagy I., Deag K., Bazsa G., Zsuga M. // Macromol. Rapid. Comm., 1999. v. 20, p. 315.
- [12] Kiryukhin D.P., Barelko V.V., Barkalov I.M. // High Energy Chemistry, 1999, v. 33, p. 133.
- [13] Fortenberry D.I., Pojman J.A. //J. Polym. Sci., Part A, Polym Chem., 2000, v. 38, p. 1129.
- [14] Chekanov Y.A., Pojman J.A. //J. Appl. Polym. Sci., 2000, v. 78, p. 2398.
- [15] Washingto R.P., Steinbok O. // J. Am. Chem. Soc., 2001, v. 123, p. 7933.
- [16] Fiori S., Mariani A., Ricco S. // e-Polymers, 2002, №29, p. 1.
- [17] Fiori S., Malucelli G., Mariani A., Ricco S., Casazza E. // e-Polymers, 2002, №57, p. 1.
- [18] Dzhardimalieva G.I., Golubeva N.D., Pomogailo A.D. // Solid State Phenomena, Part B, 2003, v. 94, p. 323.
- [19] Chen S., Sui J., Pojman J.A. // J. Polym. Sci., Part A, Polym. chem., 2005, v. 43, p. 1670.
- [20] Chen S., Feng C., Sui J. // Acta Polymerica Sinica, 2005, v.1, p. 1.
- [21] Sowka E., Leonowich M., Ka'zmierzak J., 'Slawwka-Wanieewska A., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I. // Physica B, 2006, v. 384, p. 282.
- [22] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Tamaryan A.O., Schick C. // Composite Interfaces, 2006, v.13, №4-6, p. 535.
- [23] Tonoyan A.O., Davtyan S.P. High-temperature Super-conducting Polymer Ceramic Nanocomposites: Synthesis and Properties, Nova Science Publishers, New-York, 2007, IS. 62, p. 37.
- [24] Тоноян А.О., Кетян А.Г., Шик К., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 2009, т.62, №1-2, с. 201.

- [25] Давтян С.П., Берлин А.А., Шик К., Тоноян А.О., Раговина С.З. // Российские нанотехнологии, 2009, т. 4, №7-8, с. 489.
- [26] Тоноян А.О., Кетян А.Г., Закарян А.О., Сукиасян А.А., Сукиасян Ж.К., Давтян С.П. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №2, с. 193.
- [27] Бостанджиян С.А., Боярченко В.И., Жирков П.В., Зиненко Ж.А. // Ж. прикладной механики и технической физики, 1979, №1, с. 130.
- [28] Бутаков А.А., Максимов Э.И. // ДАН РФ, 1973, т. 209, №3, с. 643.
- [29] Ваганов Д.А. // Ж. прикладной механики и технической физики, 1977, №1, с. 114.
- [30] Максимов Э.И., Смирнов Л.П. Критические явления и распространение фронта полимеризации. / В сб. «Горение и взрыв», Материалы 4-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., Наука, 1977, с. 164.
- [31] Максимов Э.И. Закономерности процессов в реакторе вытеснения с учетом продольного переноса и боковых теплотерь. Препринт ОИХФ РАН, Черноголовка. 1977.
- [32] Бутаков А.А., Зенин А.М. // Физика горения и взрыва, 1978, №5, с. 191
- [33] Жирков П.В., Боярченко В.И., Бостанджиян С.А. Квазистационарный подход к задаче о тепловом взрыве при течении реагирующих сред / В сб. «Горение и взрыв», М., Наука, 1977, с. 282.
- [34] Жирков П.В., Бостанджиян С.А., Боярченко В.И. // Теоретические основы химической технологии, 1980, т. 14, №5, с. 702.
- [35] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. Фронтальные режимы протекания экзотермической реакции в цилиндрических и сферических реакторах. Препринт ОИХФ РАН, Черноголовка, 1988.
- [36] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва, 1989, №6, с. 77.
- [37] Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт Вл.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н. // Физика горения и взрыва, 1989, №1, с. 27.
- [38] Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В., Давтян С.П. // Теоретические основы химической технологии, 1989, т. 23, с. 340.
- [39] Tonoyan A.O., Davtyan S.P., Muller S.C. // Journal of Macromolecular Reaction Engineering, 2014, v. 8, issue 5, p. 442.
- [40] Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А., Давтян С.П. // Арм. хим. ж., 1996, т.49, №4, с. 39.
- [41] Davtyan S.P., Tonoyan A.O., Varderesyan A.Z., Muller S.C. // European Polymer Journal, 2014, v. 42, p. 182.
- [42] Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф. // Высокомолек. соединения, 1999, т.41, №2, с. 138.
- [43] Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф. // Высокомолек. соединения, 1999, т.41, №2, с. 147.
- [44] Давтян Д.С., Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Савченко В.И. // Высокомолек. соединения, 1999, т.41, №2, с. 153.
- [45] Давтян С.П., Бостанджиян С.А., Шуликовская М.В. // Теоретические основы химической технологии, 1989, т. 23, с. 340.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ
АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДОБАВОК MoO_2
НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ**

Р. Т. МАЛХАСЯН, Ю. К. КАБАЛЯН, С. Л. ГРИГОРЯН и Н. Р. МАЛХАСЯН

Научно-производственное предприятие
ЗАО "Наноаморф технология"
Армения, 0076, Ереван, ул. Тевосяна, 3/1
E-mail: rmalkhas@netsys.am

Поступило 20 I 2014

Представлены результаты использования наноаморфных оксидов MoO_2 с размером зерна 2-4.5 нм для создания полимерных адгезивных нанокомпозитов на основе хлоропренового каучука. Исследования проводились в сравнении с полимерными нанокомпозитами, полученными с помощью аналогичных по составу и размеру, но нанокристаллических добавок MoO_2 , вводимых в ту же полимерную матрицу каучука. Показано, что добавки наноаморфных оксидов MoO_2 до 5-7% приводили к значительному повышению прочности адгезивного состава по сравнению с исходным адгезивным составом (в 6-7 раз), а по сравнению с аналогичными нанокристаллическими добавками MoO_2 в некоторых случаях прочность адгезии повышалась в 9 раз. Обнаружено также резкое уменьшение вязкости при введении наноразмерных добавок в адгезивную суспензию в толуоле на величину более чем в два раза. На основании полученных результатов сделан вывод, что при добавке наноаморфных наполнителей, учитывая их более высокую активность, по-видимому, возникает более сильное взаимодействие с полимерным составом, чем обычно рассматриваемое слабое адсорбционное взаимодействие с матрицей.

Рис. 3, табл. 2, библи. ссылок 12.

Полимерные композиты известны и изучаются с самого начала создания полимерных материалов и рассматриваются как полимерные матрицы с диспергированными в них различными материалами в основном неорганического состава. Показано, в частности, что необходимое для этого количество добавок может достигать до 40-50% от количества полимерной матрицы.

Наноккомпозиты усиленно изучаются в последние 20 лет в связи с созданием наноразмерных материалов [1,2]. До последних лет примерно 50% работ относилось к исследованию наноккомпозитов с добавками различных алюмосиликатов типа слоистого монтмориллонита а также углеродных нанотрубок и других наноматериалов. Получены важные результаты, существенно отличающие наноккомпозиты от обычных композитов микронного размера, которые в основном связываются со следующими тремя свойствами нанонаполнителей. Первое — это их физико-механические различия, например, на порядок более высокие прочности наполнителя в случае использования нанотрубок углерода или детонационных наноалмазных наполнителей по сравнению с графитом и сажей. Второе свойство (особенно выраженное при кристаллических нанонаполнителях) — наноразмерные наполнители создают малые, плохо изученные активные механические, оптические и электрические дефекты в матрице. И самое важное третье свойство — наноразмерные наполнители из-за большой удельной поверхности создают возможность резкого сокращения процентного содержания добавки до величины порядка 0.1% взамен 50%, как, например, при обычных не наноразмерных наполнителях [3]. Сделана также некоторая попытка проведения термодинамических (энергетических) оценок процессов создания наноккомпозитов различного целевого назначения [4].

В связи с созданием аморфных наноразмерных металлов и их производных соединений, например, в виде различных окислов этих металлов [5-8], представляет интерес применение этих аморфных наполнителей в целях создания наноккомпозитов нового поколения на их основе.

Данная работа посвящена изучению влияния аморфности наночастиц при введении их в полимерную матрицу в сравнении с аналогичными наноразмерными, но кристаллическими добавками на свойства полученных наноккомпозитов.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовались широко распространенные адгезивные составы холодного склеивания на основе хлоропренового каучука "Наирит" ДП — клей 88-СА, состоящего из 12 масс. частей "Наирит"-а марки ДП, 80 масс. частей растворителя толуола и 8 масс. частей сосновой канифоли (вместо бутилформальдегидной смолы), а также адгезивный состав горячего склеивания (при 160°C под давлением в течение 1 ч) на основе клея марки БФ-2, состоящего из 20 масс. частей фенилформальдегидной смолы и 80 масс. частей растворителя этилового спирта (без обычно применяемого дополнительного ингридиента поливинилбутираля).

В указанные две полимерные матрицы вводились различные концентрации модификаторов (от 0.5 до 10 вес.%) наноаморфного порошка – двуокиси молибдена MoO_2 , с размером зерна 2-4.5 нм, который получали путем специального окисления аморфного металлического молибдена того же размера. Для сравнения в те же полимерные матрицы ультразвуковым диспергированием и эффективным перемешиванием растворителя вводились также и наноразмерные кристаллические порошки MoO_2 с тем же размером зерна 2-4.5 нм. Для повышения точности и корректности сравнения сам нанокристаллический порошок MoO_2 получали путем кристаллизации наноаморфного MoO_2 , что позволяло четко сохранять состав, размер и морфологию сравниваемых частиц наполнителя в условиях отсутствия роста кристаллов.

Размер зерна и фазовый состав используемых наноразмерных наполнителей определялся с помощью просвечивающего микроскопа марки "Тесла BS-500". Химический состав аморфных наполнителей определялся после их кристаллизации с помощью рентгенодифракционного анализатора "Дрон-3". В некоторых случаях для контроля использовался также и не наноразмерный MoO_2 порошок с размером зерна 10-20 мкм. Качество полученного наноаморфного композита проверялось на прочность при касательном (сдвиг) и перпендикулярном (отрыв) к поверхности напряжении склеенных образцов.

В качестве резины для испытаний клея 88-СА использован саженая наполненный состав на основе смеси хлоропренового и нитрильного каучуков. Образцы с клеем БФ-2 подвергались тепловой обработке при температуре +160°C под давлением 40 атм в течение 1 ч.

Вязкость испытуемых нанокомпозитов определялась по скорости вытекания из калиброванного объема ВЗ-4. Испытания физико-механических параметров исследованных образцов проводились с помощью разрывной машины ТР-250 при скорости движения нижнего зажима в 100 мм/мин.

Результаты исследований и их обсуждение

Наноразмерный аморфный диоксид молибдена (MoO_2) получали окислением наноразмерного аморфного металла, синтезируемого нами по квантово-химической технологии [8] в сугубо неравновесных условиях, без участия тепловой энергии взаимодействующих частиц, восстановлением обычных оксидов, например, колебательно-возбужденными молекулами водорода. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки порошка наноразмерного молибдена. Аморфность металлов и их производных окислов устанавливалась с помощью дифракционного гало, представленного на рис. 2 (для того же образца молибде-

на), получаемого с помощью просвечивающего электронного микроскопа "BS-500".

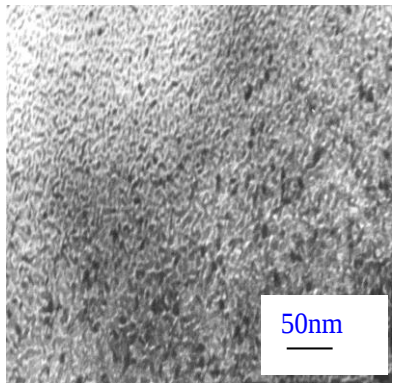


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок наноаморфного MoO_2 .

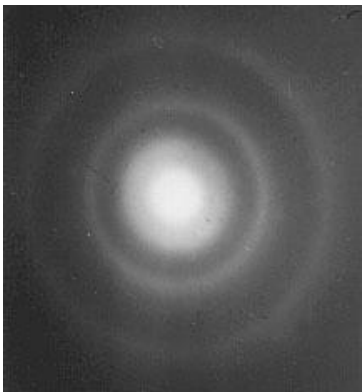


Рис. 2. Дифракция электронов от наноаморфного MoO_2 .

Неорганический наноаморфный наполнитель вводился в композит как через растворитель (толуол или спирт), так и путем прямого смешения с полимерной матрицей (хлоропреновый каучук "Наирит") на смешительных вальцах. На рис. 3 представлена зависимость вязкости композита (в относительных единицах) от концентрации наполнителя для наноаморфного диоксида и нанокристаллического диоксида молибдена с тем же размером зерна 2-4,5 нм. Как видно из рис. 3, вязкость клея 88-СА в зависимости от концентрации наполнителя монотонно нелинейно убывает в случае наноаморфных наполнителей более чем в 2 раза. Однако при концентрациях аморфного наполнителя более 4% наблюдается насыщение, и дальнейшее увеличение концентрации до 10% оказывается не эффективным. Введение аналогичной по размеру кристаллической добавки в размере до 5% приводит к 30% снижению вязкости адгезивного композита.

Данный результат противоречит основным классическим положениям получения композиционных материалов на основе полимера и дисперсного наполнителя, согласно которым, рассматриваются лишь две основные задачи.

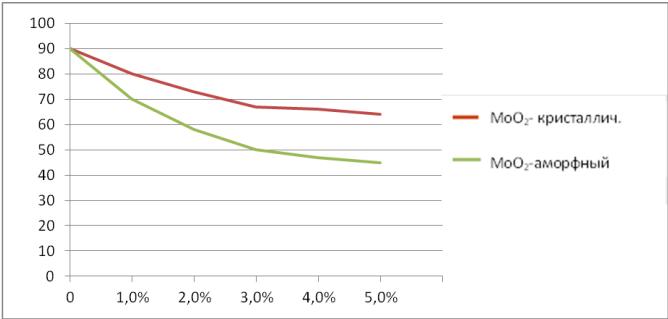


Рис. 3. Зависимость вязкости нанокompозита в условных единицах (с^{-1}) от концентрации добавки.

Первая – необходимо равномерно распределить и хорошо диспергировать наполнитель в полимерной матрице. Вторая – необходимо обеспечить условия образования прочной адгезионной связи между полимером и наполнителем, которые возможны только в условиях хорошего смачивания поверхности наполнителя полимером в вязкотекучем, либо растворенном состоянии без возможного химического взаимодействия между ними. В этой модели любая неорганическая добавка в конечном счете приводит к неизбежному повышению вязкости, что и наблюдалось в подавляющем большинстве случаев, особенно при алюмосиликатных наполнителях [9]. Лишь в последнее время появились некоторые работы с неорганическими наноразмерными наполнителями, в которых небольшие добавки (до 0.1% масс. долей) детонационного алмаза и фуллерена C60 в силоксан [10] приводят к понижению вязкости нанокompозита на 7-15%. Согласно техническим условиям применения, клей 88-СА на основе хлоропренового каучука используется при комнатных температурах для склеивания различных резин на основе каучука с такими материалами, как металл, резина, текстолит и т.д.. Клей БФ-2, согласно ГОСТ 12172-7-74, употребляется для склеивания металлов, текстолита, оргстекла, кожи и т. д. как между собой, так и в различных сочетаниях.

Именно этим и определялись выбранные для испытаний пары материалов. Средние значения полученных результатов приведены в табл. 1 для клея 88-СА. Испытания проводились при касательном напряжении на образцах (испытания сдвигом склеенных поверхностей).

Таблица 1

**Зависимость предельной прочности адгезии
от концентрации и типа наполнителя для клея 88-СА**

Процент добавки в полимерную матрицу диоксида MoO ₂ , вес. %	Склеиваемые пары	Предельная прочность, МПа	Характеристика области разрыва
0(исходный клей)	резина-резина	0.16	отрыв по клею когезионный разрыв
1%аморфный		0.17	
7% аморфный		0.35	
7% нанокристаллический		0.13	
0(исходный клей)	резина-сталь	0.04	при отрыве клей остается на резине везде
1%аморфный		0.05	
7% аморфный		0.08	
7% нанокристаллический		0.05	
7% кристаллический с размером зерна 20 микрон		0.05	

Из приведенной таблицы также видно, что данный адгезионный состав во всех случаях взаимодействует с металлом примерно в 4 раза слабее.

В табл. 2 представлены аналогичные данные по предельному напряжению на сдвиг для клея БФ-2. Как видно из таблиц, введение наноаморфных добавок увеличивает предельную прочность полимерных нанокомпозитов от 2 до 7 раз (например, для оргстекла). Введение аналогичного количества нанокристаллических добавок, как правило, даже снижает прочность исследованных нанокомпозитов.

Нами были исследованы также и другие адгезивные составы, и указанная закономерность наблюдалась и для них. Аналогичные результаты были получены и при испытании на перпендикулярный поверхности отрыва склеенных образцов и на отслаивание.

Такое существенное различие в поведении наноаморфного и нанокристаллического MoO_2 (более 9 раз, в случае текстолита), безусловно, связано с основным отличием аморфных одноименных материалов от их нанокристаллических аналогов – разнице их химических потенциалов μ . Известно, что при переходе аморфных материалов в кристаллическое состояние выделяется значительная энергия, измеренная также и нами [11], что в конечном счете определяет их повышенную химическую активность.

Таблица 2

**Зависимость предельной прочности адгезии от концентрации
и типа наполнителя для клея БФ-2**

Процент добавки диоксида MoO_2 , вес. %	Склеиваемые пары	Предельная прочность, <i>МПа</i>	Примечания по области разрыва
0(исходный клей) 7% аморфный 7% нанокрист.	сталь-сталь	0.51	по металлу
		1.20	по клею
		0.50	по клею
0(исходный клей) 7% аморфный 7% нанокрист.	оргстекло- оргстекло	0.24	по клею
		1.68	по клею
		0.23	по клею
0(исходный клей) 7% аморфный 7% нанокрист.	текстолит- текстолит	0.38	по клею
		2.1	по клею
		0.23	по клею

По-видимому, в данном случае имеет место не только адсорбционное взаимодействие неорганического наполнителя с полимерной матрицей, но также и химическое взаимодействие, возможно, приводящее к фрагментации полимера с встраиванием активного диоксида в полимер-

ную матрицу. Данное предположение позволяет также объяснить необычное уменьшение вязкости композита при введении в полимерную матрицу наноаморфных и нанокристаллических наполнителей. Ранее в работах [7,12] нами также наблюдалось разрушение полимерной матрицы хлоропрена ДП и ДН с взаимодействием наноаморфного допанта при его введении в резиновые составы.

В заключение отметим, что во всех случаях небольшие добавки наноаморфного оксида MoO_2 до 5-7% приводят к значительному повышению прочности адгезивного состава по сравнению с исходным адгезивным составом (в 6-7 раз для пар оргстекло-оргстекло и текстолит-текстолит). А по сравнению с аналогичными нанокристаллическими добавками MoO_2 в некоторых случаях для тех же пар прочность адгезии повышалась в 9 раз. Обнаружено также резкое уменьшение вязкости при введении наноразмерных добавок в адгезивную суспензию в толуоле на величину более чем в 2 раза. На основании полученных результатов сделан вывод, что при добавке наноаморфных наполнителей, с учетом их высокой активности, по-видимому, возникает более сильное взаимодействие с полимерным клеевым составом, чем обычно рассматриваемое слабое адсорбционное взаимодействие с матрицей.

ՆԱՆՈՉԱՓ ԱՄՈՐՖ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ MoO_2 ԼՅՈՆԻՉՆԵՐԻ ՎԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ՆԱՆՈԿՐԻՏՏԱԿԱՆ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ, ՅՈՒ. Կ. ԿԱՐԱԼՅԱՆ, Ս. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ն. Ռ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Ներկայացված է 2-4.5 նմ հատիկի մեծությամբ նանոմորֆ MoO_2 օքսիդի ազդեցությունը քլորոպրենային կաուչուկի հիման վրա ստեղծված պոլիմերային ադգեզիվ նանոկոմպոզիտների ստեղծման գործընթացի վրա:

Ուսումնասիրությունները կատարվել են նույն բաղադրության, մորֆոլոգիայի և չափերի նանոբյուրեղային MoO_2 լցոնիչների ազդեցության հետ համեմատության մեջ: Ցույց է տրվել, որ նանոմորֆ MoO_2 օքսիդի մինչև 5-7% փոքր քանակների լցոնումը բերում է ելային պոլիմերային կոմպոզիտի զգալի ամրացման (6-7 անգամ), իսկ նանոբյուրեղային լցոնիչի համեմատ ամրությունը ավելանում է մինչև 9 անգամ:

Բացահայտվել է նաև ադգեզիվ պոլիմերային կոմպոզիտի՝ տոլուոլային լուծույթի մածուցիկության կտրուկ նվազումը (2-ից ավել անգամ) նանոչափ MoO_2 -ի լցոնման արդյունքում: Այդ արդյունքների հիման վրա հետևություն է արվել, որ նանոչափ լցոնիչների դեպքում տեղի են ունենում ավելի ամուր փոխազդեցություններ պոլիմերային մատրիցայի և լցոնիչի մեջ, քան սովորաբար ընդունված ադսորբցային թույլ փոխազդեցությունները դրանց միջև:

COMPARATIVE STUDY OF THE EFFECT OF NANOSCALE AND CRYSTALLINE ADDITIVES OF MoO₂ ON THE ADHESION PROPERTIES OF VARIOUS POLYMER NANOCOMPOSITES

R. T. MALKHASYAN, Yu. K. KABALYAN,
S. L. GRIGORYAN and N. R. MALKHASYAN

CJSC "Nanoamorph Technology"
3/1, Tevosyan Str., Yerevan, 0076, Armenia
E-mail: rmalkhas@netsys.am

This paper presents the results of the use of nanoamorphous MoO₂ with a grain size of 2-4.5 nm to create adhesive polymer nanocomposites based on chloroprene rubber. Research was conducted in comparison with polymer nanocomposites obtained by nanocrystalline MoO₂ additives, similar by composition and size, introduced into the same polymeric rubber matrix. Investigations have shown that in all cases small addition of nanoamorphous MoO₂ up to 5-7% resulted in a significant increase in the strength of the adhesive composition as compared with the initial adhesive composition (6-7 times), and compared with similar nanocrystalline MoO₂ additives the adhesive strength in some cases increased nine-fold. When nanoscale additives were introduced into the adhesive slurry in toluene, viscosity reduced two-fold.

Based on these results it is concluded that the addition of nanoamorphous fillers, taking into account their higher activity, evidently leads to stronger interaction with the polymer composition than the usually considered weak adsorption interaction with the matrix.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Williams A.Mc. Nanocomposites, Nanoparticles, Nanoclays, Nanotubes (NANO21C, BCC Research, Norwalk, CT, 2006)
- [2] Polymer Nanocomposites Create Exciting Opportunities in the Plastic Industry (Principia Partners, Jersey City CT, 2005).
- [3] Vaia R.A., Wagner H.D. // Materials Today, 2004, v. 7, p. 32.
- [4] Banch S., Bell M., Schiraldi D.A. // Macromolecules, 2005, v. 38, p. 9216.
- [5] Malkhasyan R.T., Agababyan E.V., Karakhanyan R.K. // Chemical Physics Reports, 1996, v. 15(10), p. 1409.
- [6] Malkhasyan R.T. // Reports of National Academy of Sciences of Armenia, 2004, v. 10, №4, p. 321.
- [7] Malkhasyan R.T. // World Journal of Engineering, 2009, v. 17, p. 41.
- [8] Malkhasyan R.T. / A Method of Amorphous Materials Obtainment Patent PCT/AM/O1/00010, 2001.
- [9] Алентьев А., Яблокова М. Связующие для полимерных композиционных материалов. / Учебник МГУ им. М.В.Ломоносова. Научно-образовательный центр по нанотехнологии, 2010.
- [10] Гаврилов А.С., Возняковский А.П. / Сб. трудов 4-ой Международной конференции по нанотехнологии. "Роснано-2011", 2011.
- [11] Малхасян Р.Т., Арутюнян Р.В., Камаева Л.В., Саламатов Е.И. // Известия НАН Армении, Физика, 2014, т. 49, №1, с. 54.
- [12] Кабалян Ю.К., Григорян С.Л., Малхасян Р.Т. // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, №2, с. 239.

НЕКРОЛОГ

АЗАТ СОГОМОНОВИЧ НОРАВЯН

Химическая наука Армении понесла тяжелую утрату. После продолжительной болезни 12 апреля 2015 г. скончался член-корреспондент Академии наук Республики Армения Азат Согомонович Норавян — выдающийся ученый в области органической химии и химии биологически активных веществ.

Азат Согомонович родился в с. Ливасян Исфаганского района Ирана 15 февраля 1937 г. В 1946 г. его семья репатриировала в Армению. В 1962 г. Азат Согомонович с отличием окончил химический факультет Ереванского государственного университета и поступил на работу в лабораторию ацетиленовых соединений Института органической химии Академии наук Армянской ССР, возглавляемую академиком С. А. Вартанияном. В 1968 г. лаборатория, в которой работал А. С. Норавян, была переведена в Институт тонкой органической химии АН Арм. ССР, где в 1980 г. А. С. Норавян защитил докторскую диссертацию по специальностям органическая и биоорганическая химия. С 1981 г. и до своей кончины А. С. Норавян руководил созданной им лабораторией "Синтез психотропных препаратов".

Азатом Согомоновичем Норавяном создано новое научное направление в области химии гетероциклических соединений — научные основы направленного синтеза новых конденсированных гетероциклов с целью получения биологически высокоактивных веществ. Под его руководством в лаборатории синтезирован ряд конденсированных гетероциклических соединений на базе азот-, серо- и кислородсодержащих шестичленных гетероциклов, обладающих психотропными свойствами.

А. С. Норавяном выдвинута концепция создания новых типов транквилизаторов. Большим вкладом в развитие химии гетероциклических соединений явились разработанные А. С. Норавяном с сотрудниками методы синтеза более ста классов гетероциклических соединений, обнаружены новые перегруппировки. Выявленная ими связь между структурой и биологической активностью синтезированных соединений позво-

лила создать ряд новых эффективных биологически активных соединений, являющихся потенциальными лекарственными средствами.

А. С. Норовяном с сотрудниками создан ряд препаратов оборонного значения, являющихся антиподами боевых отравляющих веществ, а препараты тофлуразин (регулятор мозгового кровообращения) и пиратидин (транквилизатор нового поколения) прошли доклинические испытания.

Наряду с научной деятельностью Азат Согомонович Норовян вел активную преподавательскую работу на организованной им кафедре химии в Армянском мединституте. С 1996 г. А. С. Норовян являлся академиком Международной академии экологии, а с 1998 г. — Российской академии естественных наук. В 2000 г. он был избран членом-корреспондентом НАН Республики Армения.

А. С. Норовян является автором более 350 научных статей, 117 изобретений и патентов. Его работы неоднократно докладывались на международных конференциях и удостоивались многочисленных призов и наград. Он подготовил свыше полутора десятка кандидатов и докторов наук, являлся членом ряда научных советов и редколлегий различных журналов. За вклад в развитие химии гетероциклических соединений А. С. Норовян в 2011 г. был награжден медалью Российского фонда "Научное партнерство".

Мы надолго сохраним светлую память об отзывчивом, интеллигентном человеке, высоком профессионале, внесшем большой вклад в развитие органической и биоорганической химии в Армении — Азате Согомоновиче Норовяне.

Отделение химии и наук о Земле Академии наук РА

Научно-технологический центр

органической и фармацевтической химии НАН РА

Редколлегия "Химического журнала Армении"

Вниманию авторов!

Подробную информацию о «Химическом журнале Армении», содержание номеров журнала в графической форме и аннотации статей, годовые авторские указатели, а также развернутые правила для авторов можно получить в сети Интернет по адресу: <http://chemjournal.sci.am> и www.flib.sci.am

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Общие положения

К публикации в «Химическом журнале Армении» принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, оформленные в виде **полных статей, кратких сообщений и писем в редакцию.**

Журнал публикует работы по **всем направлениям химической науки**, в том числе по общей и неорганической химии, физической химии и химической физике, органической химии, металлоорганической и координационной химии, химии полимеров, химии природных соединений, биоорганической химии и химии материалов.

Статьи, предлагаемые к публикации в разделе биоорганической химии, должны быть посвящены получению новых потенциально биологически активных соединений, в том числе и выделенных из природных объектов. **При описании новых веществ, обладающих значительной (в сравнении с применяемыми в медицине лекарствами) биологической активностью**, статья может содержать результаты биологических исследований, включающие ссылки на использованные методы изучения биологической активности, информацию о типе использованных биообъектов, активности и токсичности синтезированных препаратов в сопоставлении с соответствующими показателями применяемых в медицине лекарств.

В заключении следует привести краткий аргументированный вывод о связи между структурой и биологической активностью исследованных соединений. Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются.

Авторские обзоры должны представлять собой обобщение и анализ результатов цикла работ одного или нескольких авторов по единой тематике.

Полные статьи принимаются объемом до 12 страниц, объем **краткого сообщения** — не более 5 страниц машинописного текста. **Письма в редакцию** должны содержать изложенные в краткой форме научные результаты принципиально важного характера, требующие срочной публикации; 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.);

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 автором 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.

В статьях **теоретического и физико-химического характера** приводятся сжатое введение в проблему и постановка задачи исследования, экспериментальная или методическая часть, обсуждение полученных результатов с **заключением**, а в статьях, **посвященных синтезу**, — общая часть (введение и задача исследования), обсуждение полученных результатов с **заключением** и экспериментальная часть. Рисунки с подрисовочными подписями и таблицы могут быть введены в текст. В **письмах в редакцию** аннотация на русском языке не приводится и разбивка на разделы не требуется; даются индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, название научных учреждений и их адреса, резюме на армянском и английском языках.

Графический реферат прилагается на отдельной странице (120×55 мм) и представляет собой **информативную иллюстрацию** (ключевую схему, структуру соединения, уравнение реакции, график и т.п.), отражающую суть статьи в **графическом** виде. Текст в графическом реферате допускается только в случае крайней необходимости, при этом следует избегать дублирования названия статьи и текста аннотации.

При несоблюдении указанных выше правил статья не принимается к публикации.

Пример оформления заглавия статьи, списка авторов, адресов учреждений, аннотации.

УДК.....

АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ β -ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИ ЗАМЕЩЕННЫХ L- α -АМИНОКИСЛОТ

А. С. Сагиян,^a Ю. Н. Белоконь^b и К. Фишер^b

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

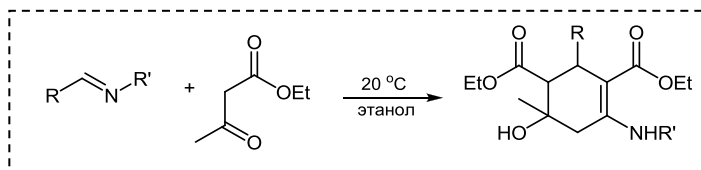
^b Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28
Факс: (495) 135 6549. E-mail: yubel@ineos.ac.ru

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

Разработан новый эффективный метод асимметрического синтеза β -гетероциклически замещенных L- α -аминокислот посредством присоединения 3-амино-1,2,4-тиадиазола и 5-меркапто-1,2,4-триазолов, содержащих различные заместители в положениях 3 и 4, к C=C связи Ni(II) комплекса с основанием Шиффа дегидроаланина и (S)-2-N-(N'-бензилпропил)аминобензофенона.

О взаимодействии N-алкилиминов с ацетоуксусным эфиром

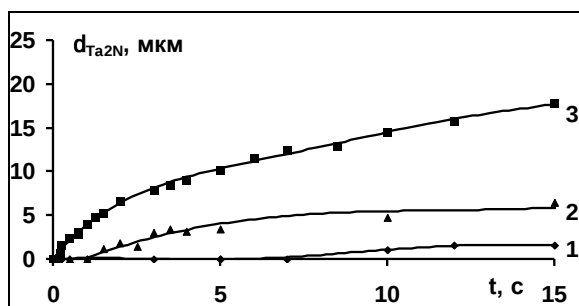
М. С. Саргсян
С. С. Айоян
А. Х. Хачатрян
А. Э. Бадасян
С. Г. Конькова



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

Кинетика высокотемпературного азотирования тантала в изотермических условиях

Ц. А. Адамян
Е. Н. Степанян
А. А. Чатилян
С. Л. Харатян



Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №3, с. 316

Оформление статей в «Химическом журнале Армении»

Текст статьи печатается **через 1,5 интервала** (без помарок и вставок) на белой бумаге стандартного размера (формат А4) с полями 3 см с левой стороны, 1,5 см с правой стороны, 2,5 см сверху, 2,5 см снизу, **размер шрифта — 12**.

Все страницы рукописи, включая список литературы и графический реферат, нумеруются.

Уравнения, схемы, таблицы, рисунки и ссылки на литературу нумеруются **в порядке их упоминания в тексте**.

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

☐ **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 IUPAC**. Металлоорганические комплексы могут быть названы по системе *Chemical Abstracts*.

□ Все **таблицы, схемы, рисунки, соединения и ссылки на литературу** должны нумероваться строго в порядке упоминания в тексте.

□ На осях графиков должны быть указаны **наименования и единицы измерения** соответствующих величин.

□ Рисунки спектров не должны быть выполнены от руки.

□ Все используемые **аббревиатуры и сокращения** должны соответствовать приведенному в Правилах для авторов списку или расшифровываться при первом упоминании.

□ Данные рентгеноструктурного исследования следует представлять в виде рисунка(ков) молекулы (с пронумерованными атомами) или кристаллической упаковки и таблиц, содержащих **необходимые** геометрические характеристики молекул (**основные** длины связей, валентные и торсионные углы).

□ Для основного текста статьи обязательно использование шрифта Unicode, желательно Times New Roman, для греческих букв — шрифт Symbol.

□ Текст статьи печатается **через 1,5 интервала** (без помарок и вставок) на белой бумаге стандартного размера (формат A4) 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 (*цис*, Z , R), локанты (N -метил), буквенные (но не цифровые) символы при обозначении групп симметрии должны быть напечатаны *курсивом* ($C2v$, 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.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ընդհանուր և ֆիզիկական քիմիա

Մանուկյան Զ.Հ., Հարությունյան Լ.Ա., Մուսայելյան Մ.Վ., Մկրյան Գ.Գ., Թավադյան Լ.Ա. <i>Սեւենոֆենի, թիոֆենի եվ դրանց ամֆինոկարբոնիտրիլ- ածանցյալների հակառադիկալային ունակությունը</i>	183
Այդինյան Ս.Վ., Կիրակոսյան Հ.Վ., Նիսանյան Օ.Մ., Խառատյան Ս.Լ. <i>Պղնձի մոլիբդատի կարբոթերմ վերականգնման հետազոտությունը դերիվատո- զրաֆիական եղանակով</i>	196
Ղուկասյան Պ.Ս. <i>Սառը բոցային լույսարձակման ազդեցությունը ցիկլոհեք- սանի սառը բոցային օքսիդացման ռեակցիայի վրա</i>	207

Անօգանական և անալիտիկ քիմիա

Բեգլարյան Հ.Ա., Ջուլումյան Ն.Հ., Իսահակյան Ա.Ռ., Գաբրիելյան Ա.Ա., Թերզյան Ա.Մ. <i>Դուռնիտային սերպենտինի վարքագիծը ջերմային քայ- քայման ժամանակ</i>	214
Դարբինյան Հ.Հ., Ալեքսանյան Մ.Ս., Խաչատրյան Հ.Գ. <i>Ալիլ- և ֆենիլթիոմի- զանյութերի միջոցով ոսկի (III)-ի և պլատին (IV)-ի ամպերաչափական և պոտենցիալական որոշումը</i>	226

Օրգանական և կենսաօրգանական քիմիա

Դանագուլյան Գ.Հ., Թումանյան Ա.Կ., Դանագուլյան Ա.Գ., Աթաբարյան Հ.Ս. <i>Պիրիմիդինիլոմային աղերի ռեցիկլոմները N-տեղակալված պիրազոլիլ- կարբոնաթթուների հիդրազիդների հետ ռեակցիաներում</i>	233
Հասրաթյան Ա.Հ. <i>Սալիցիլալդեհիմինների և մալոնաթթվի ամիդոէսթերների ռեակցիաները</i>	244
Վարդանյան Ս.Օ., Սարգսյան Ա.Բ., Ավագյան Ա.Ա., Ադեկյան Ա.Ա., Ստեփանյան Հ.Մ., Պարոնիկյան Ռ.Վ. <i>Թիոմիզանյութի նոր երկտեղա- կալված ածանցյալների սինթեզը և հակաքակտերիալ հատկությունները</i>	251
Գևորգյան Բ.Ա., Հարությունյան Ա.Դ., Հարությունյան Գ.Լ., Պարոնիկյան Ռ.Վ., Ստեփանյան Հ.Մ., Փանոսյան Հ.Ա., Գասպարյան Ս.Պ. <i>Խինոլի- նային օդակի երկրորդ դերքում պիպերիդինային կամ մորֆոլինային խումբ պարունակող 2-խինոլին-1,3-դիազաադամանտանների սինթեզը և հակամանրէային ակտիվության ուսումնասիրությունը</i>	259
Հայոցյան Ս.Ս., Հասրաթյան Ա.Հ., Կոնկովա Ս.Գ., Խաչատրյան Ա.Խ., Բադասյան Ա.Է., Սարգսյան Մ.Ս. <i>Արալդեհիմինների և ացետոքացախա- թթվի արիլամիդների փոխազդեցության քեմոսեկեկտիվության մասին ...</i>	266
Դանագուլյան Գ.Հ., Թումանյան Ա.Կ., Բինոյան Ֆ.Ս., Դանագուլյան Ա.Գ. <i>Պիրիմիդինի և պիրազոլի բիս-հետերոարիլ համակարգերի, ինչպես նաև վերջիններիս հիման վրա պղինձ (II) կոմպլեքսների սինթեզ</i>	275

Պոլիմերային քիմիա

Տոնոյան Ա.Հ., Դավթյան Դ.Ս., Քետյան Ա.Գ., Դավթյան Ս.Պ. <i>Ֆրոնտային պոլիմերացման օրինաչափությունները տարբեր երկրաչափության ռեակտորներում</i>	285
Մալխասյան Ռ.Տ., Կաբալյան Յու.Կ., Գրիգորյան Ս.Լ., Մալխասյան Ն.Ռ. <i>Նանոչափ ամորֆ և բյուրեղային MoO_2 լցոնիչների համեմատական ազդեցությունները պոլիմերային նանոկոմպոզիտների ադեզիվին հատկությունների վրա</i>	308
Մախախոսական	
Ա. Ս. Նորսայան	316
Կանոններ հեղինակների համար	318

СОДЕРЖАНИЕ

Общая и физическая химия

<i>Манукян З.О., Арутюнян Л.А., Мусаелян М.В., Мкрян Г.Г., Тавадян Л.А.</i> Антирадикальная активность селенофена, тиофена и их производных	183
<i>Айдинян С.В., Киракосян А.В., Ниазян О.М., Харатян С.Л.</i> ДТА/ТГ исследование карботермического восстановления молибдата меди	196
<i>Гукасян П.С.</i> Влияние светового излучения холоднопламенных вспышек на реакцию холоднопламенного окисления циклогексана	207

Неорганическая и аналитическая химия

<i>Бегларян А.А., Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Габриелян А.А., Терзян А.М.</i> Исследование поведения дунитового серпентина при термоллизе	214
<i>Дарбинян Г.Г., Алексанян М.С., Хачатрян А.Г.</i> Потенциометрическое и амперометрическое определение золота(III) и платины(IV) аллил- и фенилтиомочевинами	226

Органическая и биоорганическая химия

<i>Данагулян Г.Г., Туманян А.К., Данагулян А.Г., Аттарян О.С.</i> Рециклизации солей пиримидиния в реакциях с гидразидами N-замещенных пиразолилкарбоновых кислот	233
<i>Асратян А.Г.</i> Реакции салицилальдиминол с амидозфиром малоновой кислоты	244
<i>Вартанян С.О., Саргсян А.Б., Авакян А.С., Агекян А.А., Степанян Г.М., Пароникян Р.В.</i> Синтез и изучение антибактериальных свойств новых дизамещенных производных тиомочевин	251
<i>Геворкян К.А., Арутюнян А.Д., Арутюнян Г.Л., Пароникян Р.В., Степанян Г.М., Паносян Г.А., Гаспарян С.П.</i> Синтез и изучение антибактериальной активности 2-хинолин-1,3-диазаадамантанов, содержащих пиперидиновую или морфолиновую группу во втором положении хинолинового ядра	259
<i>Айоцян С.С., Асратян А.Г., Конькова С.Г., Хачатрян А.Х., Бадасян А.Э., Саргсян М.С.</i> О хемоселективности внутримолекулярной циклизации при взаимодействии аральдиминол и ариламинов ацетоксусной кислоты	266
<i>Данагулян Г.Г., Туманян А.К., Киноян Ф.С., Данагулян А.Г.</i> Синтез бис-гетероарильных систем пиримидина и пиразола, а также комплексов меди (II) на их основе	275

Химия полимеров

<i>Тоноян А.О., Давтян Д.С., Кетян А.Г., Давтян С.П.</i> Влияние геометрии реактора на закономерности фронтальной полимеризации	285
<i>Малхасян Р.Т., Кабалян Ю.К., Григорян С.Л., Малхасян Н.Р.</i> Сравнительное исследование влияния наноразмерных аморфных и кристаллических добавок MoO_2 на адгезионные свойства различных полимерных нанокомпозитов.....	308

Некролог

<i>А. С. Норавян</i>	316
----------------------------	-----

Правила для авторов	318
----------------------------------	-----

CONTENTS

General and Physical Chemistry

<i>Manukyan Z.O., Harutyunyan L.A., Musayelyan M.V., Mkryan G.G., Tavadyan L.A.</i> Antiradical ability of selenophene, thiophene and their aminocarbonitrile derivatives	183
<i>Aydinyan S.V., Kirakosyan H.V., Niazyan O.M., Kharatyan S.L.</i> DTA/TGA study of copper molybdate carbothermal reduction.....	196
<i>Gukasyan P.S.</i> Influence of cool-flame lights on the reaction of cool-flame cyclohexane oxidation	207

Inorganic and Analytic Chemistry

<i>Beglaryan H.A., Zulumyan N.H., Isahakyan A.R., Gabrielyan A.A., Terzyan A.M.</i> The investigation of the behavior of serpentine from dunite upon thermolysis.....	214
<i>Darbinyan H.H., Aleksanyan M.S., Khachatryan H.G.</i> Potentiometric and amperometric determination of gold (III) and platinum (IV) by means of allyl- and phenylthioureas.....	226

Organic and Bioorganic Chemistry

<i>Danagulyan G.G., Tumanyan A.K. Danagulyan A.G., Attaryan H.S.</i> Recyclizations of pyrimidinium salts in the reactions with hydrazides of N-substituted pyrazolylcarboxylic acids.....	233
<i>Hasratyan A.A.</i> On the interaction of salicylaldehydes with amidoesters of malonic acid.....	244
<i>Vardanyan S.O., Sargsyan A.B., Avagyan A.S., Aghekyan A.A., Stepanyan H.M., Paronikyan R.V.</i> Synthesis and study of antibacterial properties of new disubstituted derivatives of thiourea	251
<i>Gevorkyan K.A., Harutyunyan A.D., Harutyunyan G.L., Paronikyan R.V., Stepanyan H.M., Panosyan H.A., Gasparyan S.P.</i> Synthesis and study of antibacterial activity of 2-quinoline-1,3-diazaadamantanes containing piperidine or morpholino group in the second position of quinoline nucleus.....	259
<i>Hayotsyan S.S., Hasratyan A.A., Konkova S.G., Khachatryan A.Kh., Badasyan A.E., Sargsyan M.S.</i> On chemoselectivity of intramolecular cyclization at interaction of araldimines and arylamides of acetoacetic acid.....	266
<i>Danagulyan G.G., Tumanyan A.K., Kinoyan F.S., Danagulyan A.G.</i> Synthesis of bis-heteroaryl systems of pyrimidine and pyrazole as well as of copper (II) complexes based thereon.....	275

Polymeric Chemistry

<i>Tonoyan A.O., Davtyan D.S., Ketyan A.G., Davtyan S.P.</i> Influence of reactor geometry on the mechanism of frontal polymerization	285
<i>Malkhasyan R.T., Kabalyan Yu.K., Grigoryan S.L., Malkhasyan N.R.</i> Comparative study of the effect of nanoscale and crystalline additives of MoO ₂ on the adhesion properties of various polymer nanocomposites....	308

Obituary

<i>A. S. Noravyan</i>	316
-----------------------------	-----

Rules for Authors	318
--------------------------------	-----