

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԾԻ ԳՐԱԴԱՐԱՆ  
ԵՐԵՎԱՆԻ ԱՊՆԱԿՆԵՐ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издается с 1947 г.

Խ Մ Բ Ա Գ Դ Ա Կ Ա Ն Կ Ո Ւ Ե Գ Ի Ա

Հ. Գ. Բաբայան, Շ. Հ. Բաղանյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իճեհիկյան (գլխ. խմբագիր), Լ. Ա. Հակոբյան, Ա. Հ. Մանրաշյան, Մ. Գ. Մանվելյան, Է. Ա. Մարգարյան, Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Վ. Հ. Մնացականյան, Գ. Ա. Զուխաշյան, Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Ա. Տեր-Դաճիկյան (պատ. քարտուղար), Տ. Վ. Գրմոյան

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Акопян, Г. Г. Бабаян, Ш. О. Баданян (зам. главного редактора), С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджекиян (глав. редактор), Т. В. Крмоян, М. Г. Манвелян, А. А. Манташян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян, В. А. Мнацаканян, В. М. Тараян, С. А. Тер-Да-ниелян (ответ. секретарь), Г. А. Чухаджян

Խմբագրությունը գտնվում էրևան-19, Բարեկամության, 24ր, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барекамутян, 24г, тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.943+547.281.1

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА  
 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Э. Г. САРКИСЯН, И. А. ВАРДАНЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 V 1976

Исследована кинетика низкотемпературного окисления формальдегида. Обнаружены радикалы  $\text{HO}_2$ . Показано, что перекись водорода ответственна за вырожденное разветвление цепей.

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

Реакция окисления  $\text{CH}_2\text{O}$  при высоких температурах подробно изучена в [1, 2]. Предложен механизм с участием радикалов  $\text{HO}_2$  и перекиси водорода, отвечающей за вырожденное разветвление [3]. Однако единого мнения относительно природы продукта, ответственного за разветвление, и ведущих радикалов в интервале температур 300—500°C не имеется. Ряд авторов [4—6] предполагает, что при взаимодействии радикалов  $\text{HCO}$  с кислородом образуются радикалы  $\text{HCO}_3$ , реакции которых с альдегидом приводят к образованию надмуравьиной кислоты  $\text{HCO}_3\text{H}$ . Радикальный распад последней обеспечивает разветвление. Было установлено [7], что при окислении  $\text{CH}_2\text{O}$  при 320° до 70% исходного альдегида превращается в перекись водорода. Нами в предыдущей работе [8] методом ЭПР было показано, что при взаимодействии радикала  $\text{HCO}$  с кислородом образуются главным образом радикалы  $\text{HO}_2$ .

Настоящее исследование посвящено изучению кинетики и механизма этой реакции в интервале температур 445—540°C, в потоке, при атмосферном давлении, в кварцевых реакторах ( $l=17$  см,  $d=1,8$  см), обработанных борной кислотой или 10% раствором  $\text{CsCl}$ , а затем реакцией при 650°.

Для обнаружения радикалов был применен метод [9]. В ходе низкотемпературного окисления формальдегида в реакторе, обработанном борной кислотой, вплоть до 350°, регистрировался спектр перекисных радикалов, идентифицированных как радикалы  $\text{HO}_2$  (рис. 1). Кинетика окисления воздушной смеси, содержащей 5%  $\text{CH}_2\text{O}$ , была изучена при 445, 475, 504, 540°. Анализ продуктов проводился по [1, 2].

Суммарное количество перекиси определялось йодометрическим титрованием через 6—8 час. в сернокислой среде. Основными продуктами окисления оказались  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Применением методов [10, 11] было показано, что органическая перекись, обнаруженная в опыте, не является надмуравьиной кислотой—это, скорее всего, перекись алкоксильного типа. В работе [12] было сделано заключение, что образование органической перекиси, по всей видимости,  $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{O}_2$  при окислении формальдегида происходит в скруббере при взаимодействии  $\text{CH}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , причем эта реакция в газовой фазе при  $t > 130^\circ$  не идет.

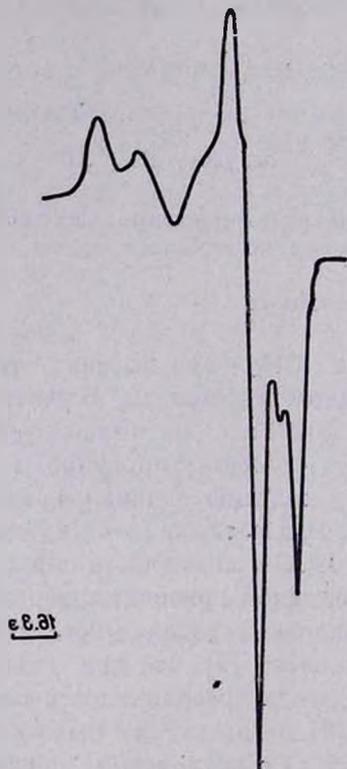


Рис. 1. Спектр ЭПР радикалов  $\text{NO}_2$ .

При стоянии водного раствора, содержащего пробу, суммарное количество перекиси не меняется, однако отношение  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{орг. перекись}$  возрастает. Через несколько часов в пробе оказывается преимущественно перекись водорода. С повышением кислотности раствора это отношение также увеличивается, что характерно для реакции  $\text{CH}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Используя новые методы анализа надмуравьиной кислоты в присутствии перекиси водорода на ФЭК [13—14], на основании контрольных опытов с синтезированной  $\text{HCO}_2\text{H}$  по [15] было показано, что чувствительность прибора не менее  $5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$  моля в первом слу-

чае и  $2 \cdot 10^{-7}$  моля во втором. Для анализа на ФЭК были взяты пробы, содержащие  $3 \cdot 10^{-6}$  и  $5 \cdot 10^{-6}$  молей органической перекиси. Эти опыты также показали, что присутствующая в продуктах реакции органическая перекись не является надмуравьиной кислотой. Хроматографически было установлено, что синтезированная надкислота как в растворе, так и в газовой фазе разлагается преимущественно на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, на основании анализа органической перекиси с помощью четырех разных методов однозначно можно утверждать, что надмуравьиная кислота при окислении  $\text{CH}_2\text{O}$  в условиях данных опытов в детектируемых количествах не образуется и разность между суммарным количеством перекиси и мгновенно определенной концентрацией перекиси водорода обусловлена, по всей видимости, вторичными процессами в скруббере. Из кинетических кривых накопления суммарной перекиси и перекиси водорода видно, что разность между ними убывает, стремясь практически к нулю, с увеличением количества израсходованного альдегида. Если анализировать пробу на ФЭК не мгновенно, а через 5 мин., то разность уменьшается на  $\sim 60\%$ . Поэтому, по всей видимости, можно считать, что суммарное количество перекиси приближается к истинному значению перекиси водорода, образовавшейся в реакторе. В дальнейшем все расчеты были сделаны как для мгновенно определенной концентрации перекиси водорода, так и для суммарной перекиси в предположении равенства ее истинной концентрации  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  в реакторе.

На рис. 2 приведена кинетика окисления формальдегида при  $445^\circ$ . Из рисунка видно, что, как и прежде, окисление  $\text{CH}_2\text{O}$  происходит по автокаталитическому закону. Накопление радикалов  $\text{HO}_2$  симбатно накоплению перекиси водорода. Выходы их растут с увеличением времени контакта и достигают максимального значения. Максимальная скорость расходования формальдегида в пределах ошибок эксперимента достигается одновременно с максимальными концентрациями радикалов  $\text{HO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Была оценена максимальная концентрация радикалов  $\approx 2 \cdot 10^{13}$  *част/см<sup>3</sup>*. Уменьшение концентрации радикалов после достижения максимума связано как с израсходованием исходного альдегида, так и с квадратичной рекомбинацией радикалов  $\text{HO}_2$ . Аналогичные кинетические закономерности получены и при других температурах. Выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  не меняется после достижения максимального значения. Это связано с тем, что в пустом реакторе при низких температурах расходование перекиси водорода протекает со значительно меньшей скоростью, чем при высоких. С повышением температуры до  $504^\circ$  концентрации радикалов и перекиси водорода растут, а  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  после достижения максимального значения падает. При  $504^\circ$  максимальный выход перекиси водорода составляет 25% от исходного количества формальдегида и 60% от израсходованного. С увеличением  $\tau_c$  меньшая доля  $\text{CH}_2\text{O}$  превращается в  $\text{H}_2\text{O}_2$ . По мак-

симальным скоростям расходования  $\text{CH}_2\text{O}$  была определена эффективная энергия активации— $28 \pm 3$  ккал/моль, что согласуется со значением, полученным в работе [1].

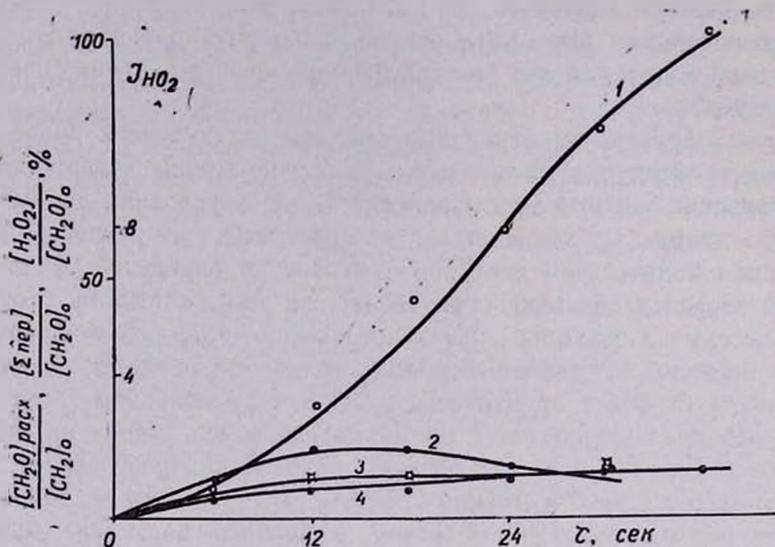


Рис. 2. Кинетические кривые: 1 — расходования формальдегида (%), 2 — накопления радикалов  $\text{HO}_2$  ( $10^{13}$  част/см<sup>3</sup>), 3 и 4 — накопления суммарной перекиси и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (% от исходного формальдегида), полученные в реакторе, обработанном борной кислотой при  $445^\circ$ ,  $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 5\%$ .

Для изучения влияния концентрации формальдегида на кинетику реакции опыты были проведены при  $445^\circ$  и начальной концентрации  $\text{CH}_2\text{O} = 10$  и  $15\%$ , соответственно. На рис. 3 приведена кинетика окисления формальдегида при  $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 10\%$ . Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что рост начальной концентрации  $\text{CH}_2\text{O}$  приводит к возрастанию скорости реакции, максимального выхода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и концентрации радикалов  $\text{HO}_2$ . Аналогичные кинетические закономерности были получены и при окислении смеси, содержащей  $15\%$   $\text{CH}_2\text{O}$ . По максимальным скоростям расходования формальдегида был рассчитан порядок реакции по  $\text{CH}_2\text{O}$ — $2 \pm 0,2$ . Обнаружение радикалов  $\text{HO}_2$  при  $t < 500^\circ$  и наблюдаемые кинетические закономерности накопления радикалов и перекиси водорода и расходования формальдегида свидетельствуют в пользу применимости механизма высокотемпературного окисления формальдегида [3] для объяснения процесса при  $t < 500^\circ$ . Из схемы, приведенной в [3], имеем

$$[\text{HO}_2]_{\text{макс}} \approx \sqrt{\frac{K_2 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{M}]}{K_8}} \quad (1)$$

Отсюда видно, что максимальный выход радикалов меняется пропорционально  $\sqrt{\text{H}_2\text{O}_2}$ . Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что

$$\frac{[\text{HO}_2]_{\text{макс}}^{10\%}}{[\text{HO}_2]_{\text{макс}}^{5\%}} = 2 \quad \text{и} \quad \sqrt{\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{макс}}^{10\%}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{макс}}^{5\%}}} = 1,9$$

Подобный результат был получен и для смеси, содержащей 15%  $\text{CH}_2\text{O}$  при  $445^\circ$ . Расчетные данные приведены в таблице. По вышеприведенной формуле были рассчитаны значения максимальной концентрации радикалов (табл. ), оказавшиеся близкими к опытным.

Исходя из того, что в максимуме

$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = 2K_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{M}] - K_4[\text{OH}][\text{CH}_2\text{O}] = 0 \quad (2)$$

вычислим концентрацию радикалов  $\text{OH}$ .

$$[\text{OH}]_{\text{макс}} = \frac{2K_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{M}]}{K_4[\text{CH}_2\text{O}]} \quad (3)$$

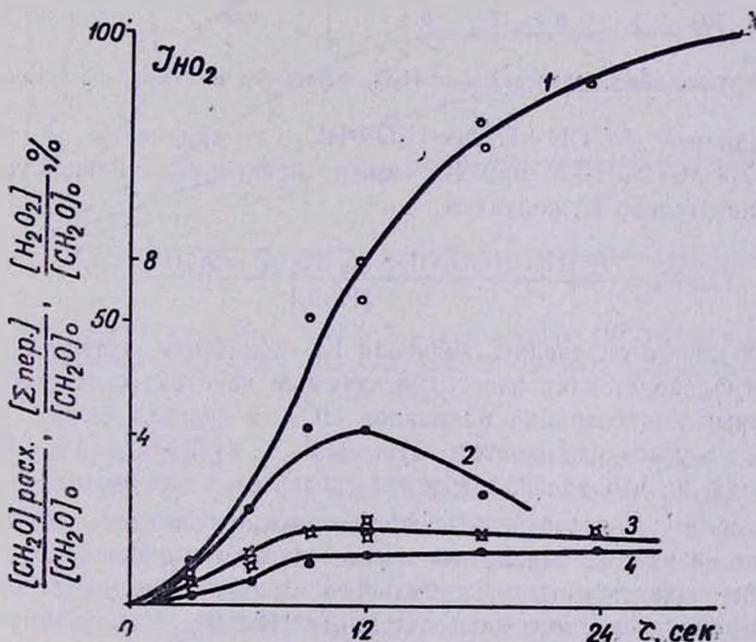


Рис. 3. Кинетические кривые: 1 — расходования  $\text{CH}_2\text{O}$  (%), 2 — накопления радикалов  $\text{HO}_2$  ( $10^{13}$  част/см<sup>3</sup>), 3 и 4 — накопления суммарной перекиси и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (% от исходного формальдегида), полученные в реакторе, обработанном брнной кислотой при  $445^\circ$ ,  $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 10\%$ .

Расчетные значения концентрации радикалов  $\text{OH}$  также приведены в таблице, из которой следует, что при низких температурах отношение  $[\text{HO}_2]/[\text{OH}] \approx 5 \cdot 10^5$ , т. е.  $\sim$ на 1,5 порядка больше, чем при высоких. [3]. Исходя из сказанного, для скорости накопления перекиси водорода имеем

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = K_2[\text{HO}_2][\text{CH}_2\text{O}] + K_8[\text{HO}_2]^2 - K_6[\text{H}_2\text{O}_2] - K_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{M}] - K_5[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}_2] = 0 \quad (4)$$

Таблица

Опытные и расчетные значения концентраций радикалов  $\text{HO}_2$  и расчетные значения концентраций радикалов  $\text{OH}$

T, °C	CH <sub>2</sub> O, %	HO <sub>2</sub> макс, 10 <sup>13</sup> ·част/см <sup>3</sup>		OH расч., част/см <sup>3</sup>
		опытные	расчетные	
445	5	2,0	1,7*	*4,8·10 <sup>7</sup>
445	5	2,0	1,9	6,7·10 <sup>7</sup>
445	10	4,0	3,4	1,3·10 <sup>8</sup>
445	15	6,0	5,5	1,6·10 <sup>8</sup>
475	5	3,0	5,2	5,8·10 <sup>8</sup>
504	5	6,6	9,2	2,3·10 <sup>9</sup>

\* Значения определения по  $\text{H}_2\text{O}_2$ , остальные по суммарной перекиси.

Реакцией (5)  $\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$  по сравнению с реакцией 3)  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$  при 445° можно пренебречь. Решая уравнение (4) относительно  $K_6$  получаем

$$K_6 = \frac{K_2[\text{HO}_2][\text{CH}_2\text{O}] + K_8[\text{HO}_2]^2 - K_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{M}]}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

Отсюда можно определить значения  $K_6$ —константу гетерогенной гибели  $\text{H}_2\text{O}_2$ , подставляя известные значения констант скоростей и максимальных концентраций радикалов  $\text{HO}_2$  и формальдегида, определенные в условиях опытов. При 445° и  $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 5\%$   $K_6 \approx 0,62$ . Предполагая, что распад перекиси водорода происходит в кинетической области, из полученных данных можно оценить  $\tau \approx 10^{-5}$ . На основании механизма окисления можно объяснить наблюдаемую в эксперименте зависимость максимального выхода перекиси водорода от концентрации исходного альдегида. Для  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{макс}}$  получаем:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{макс}} \approx \frac{K_2^2 \cdot K_3 [\text{M}] [\text{CH}_2\text{O}]^2}{K_6^2 \cdot K_8}$$

откуда следует, что  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{макс}}$  меняется пропорционально квадрату концентрации  $\text{CH}_2\text{O}$ , что и наблюдалось в опыте. Проведенный расчет показал, что механизм окисления формальдегида, предложенный ранее [3], хорошо описывает результаты, полученные в условиях данных опытов. Поскольку радикалы  $\text{HO}_2$  и перекись водорода играют огромную роль при окислении формальдегида, представляло интерес изучение кинетики реакции в реакторе, обработанном  $\text{CsCl}$ . Предпола-

гальсь, что на этой поверхности гетерогенная гибель радикалов и перекиси значительна. Обработка поверхности реактора CsCl вызывала значительное уменьшение скорости реакции [16]. Основными продуктами реакции являются CO и H<sub>2</sub>O. Хроматографический анализ показал наличие в продуктах реакции CH<sub>3</sub>OH и HCOOH в количествах, не превышающих 10<sup>-9</sup> моль/мл. Образование этих продуктов, по-видимому, происходит гетерогенным путем. В отличие от реактора, обработанного борной кислотой, перекись водорода и радикалы HO<sub>2</sub> обнаружить не удалось.

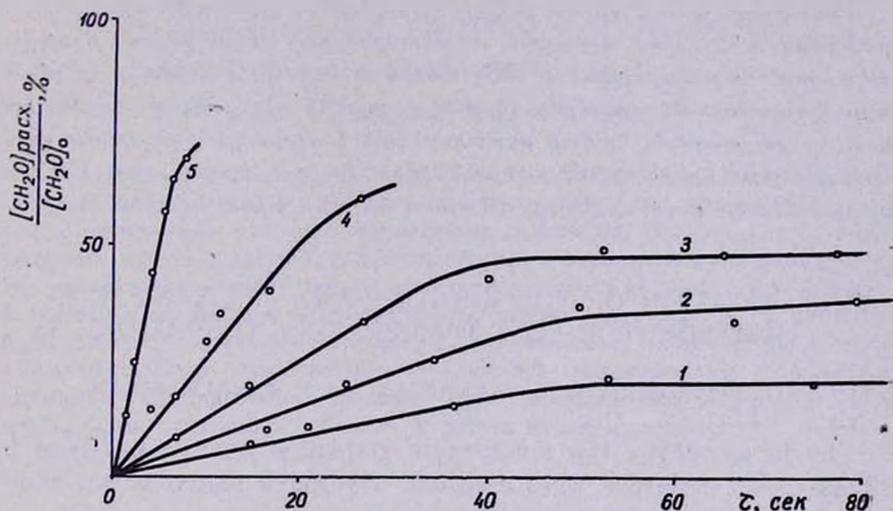


Рис. 4. Кинетические кривые: 1, 2, 3, 4, 5 — расходования CH<sub>2</sub>O (%) в реакторе, обработанном CsCl при 450, 473, 498, 528 и 546°, соответственно. [CH<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 5%.

На рис. 4 кривыми 1—5 представлена кинетика расходования формальдегида при 450, 473, 498, 528, 546°, соответственно, при [CH<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> = 5%. Из рисунка видно, что в отличие от реактора, обработанного борной кислотой, расходование альдегида идет с самого начала практически с постоянной скоростью, что для реакторов, обработанных солями, было объяснено [3] тем, что фактор разветвления  $\phi < 0$ . Как видно из рис. 4, с повышением температуры возрастает скорость расходования, причем, чем выше температура, тем при больших глубинах превращения наблюдается прекращение расходования альдегида. Возможно, это связано с отравлением поверхности реактора вследствие адсорбции какого-нибудь продукта реакции при низких температурах. При 450° скорость расходования CH<sub>2</sub>O в 5—6 раз меньше, чем в реакторе, обработанном борной кислотой. Из зависимости максимальной скорости расходования формальдегида от температуры определена эффективная энергия активации—53 ± 3 ккаль/моль. Влияние концентрации CH<sub>2</sub>O на реакцию его окисления было изучено при

473° и  $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 10$  и 15%, соответственно. Опыты показали, что с увеличением содержания горючего в смеси возрастает скорость реакции.

ՄՐՋՆԱԼԳԵԶԻԴԻ ԶԱՄՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Գ. ՍԱՐԿՅԱՆ, Ի. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մրջնալոգեհիդի ցածրջերմաստիճանային օքսիդացումը բորաթթվով և  $\text{CsCl}$ -ով մշակված ռեակտորներում: Բորաթթվով մշակված ռեակտորում հայտնաբերված է  $\text{HO}_2$  ռադիկալ և ցույց է տրված, որ ռեակցիայի ճյուղավորումը պայմանավորված է ջրածնի գերօքսիդով: Փորձնական փաստերը բացատրելու համար օգտագործված է մրջնալոգեհիդի բարձր ջերմաստիճանային օքսիդացման մեխանիզմը: Ցույց է տրված, որ  $\text{CsCl}$ -ով պատված ռեակտորում օքսիդացման արագությունը խիստ նվազում է:

INVESTIGATION OF THE KINETICS AND MECHANISM OF  
FORMALDEHYDE LOW TEMPERATURE OXIDATION

E. G. SARKISSIAN, I. A. VARDANIAN and A. B. NALBANDIAN

The formaldehyde low temperature oxidation kinetics has been investigated;  $\text{HO}_2$  radicals were detected. Hydrogen peroxide was shown to be responsible for the chain branching.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Варданян, А. Б. Налбандян, Кн. и кат., 2, 1115 (1970).
2. И. А. Варданян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 191, 130 (1970).
3. J. A. Vardanyan, G. A. Sachyan, A. G. Philprozoyan, A. B. Nalbandyan, Combustion and Flame, 22, 153 (1974).
4. M. M. Vanpee, Comptes rendus, 242, 373 (1956).
5. M. Scseer, 5th Symp. of Combustion, 1955.
6. J. M. Hay, K. Hessam, Combustion and Flame, 16, 237 (1971).
7. R. G. W. Norrish, J. M. Thomas, Nature, 210, 728 (1966).
8. Э. Г. Саркисян, И. А. Варданян, Арм. хим. ж., 29, 293 (1976).
9. А. Б. Налбандян, А. А. Манташян, Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях, Ереван, 1975.
10. Орг. реакции, 7, 489 1959.
11. С. А. McDowell, J. H. Thomas, J. Chem. Phys., 17, 588 (1949).
12. А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 31, 2649 (1957).
13. М. Д. Борисова, О. Д. Шапилов, Я. Л. Костюковский, ЖАХ, 29, 606 (1974).
14. О. Д. Шапилов, Я. Л. Костюковский, ЖАХ, 25, 788 (1970).
15. F. P. Greenspan, J. Am. Chem. Soc., 68, 907 (1946).
16. А. М. Маркевич, Л. Ф. Филиппова, ЖФХ, 33, 2214 (1959).

## О ВЛИЯНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОГЕННЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА

Э. Л. ШАКАРЯН, Н. А. МЕЛКОНЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 22 VI 1976

Изучено влияние углеводородной цепи молекулы эмульгатора, полярной головки и наличия двойной связи в неполярном участке на кинетику полимеризации хлоропрена с применением в качестве эмульгаторов пальмитата, стеарата, олеата и алкилсульфоната натрия. Экспериментально подтверждено предположение о том, что структура молекулы эмульгатора влияет на кинетику полимеризации не непосредственно. Молекулы эмульгатора преимущественно влияют на структуру и эффективный объем самостоятельных действующих полимеризационных ячеек (СПЯ) и соответственно на характер солиubilизации и адсорбции компонентов в гидрофобном и гидрофильно-гидратированном участках СПЯ. Последнее уже определяет процесс полимеризации хлоропрена (очевидно, и других диеновых мономеров) в целом.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 13.

Медведев с сотр. [1] на основе обширного экспериментального материала высказали предположение о первостепенной роли слоев эмульгатора в кинетике эмульсионной полимеризации. Мелконян с сотр. [2—8] показали, что, действительно, основной зоной латексной полимеризации является слой эмульгатора. Однако исследования по регулированию молекулярного веса и молекулярновесового распределения полихлоропрена, а также данные по ингибированию вторичных реакций, протекающих внутри полимерно-мономерных (ПМ) частиц [2—7], показали, что допущение Медведева относительно наличия массообмена между слоями и соответственно рассмотрение реакции полимеризации как псевдогомогенного процесса в слоях не оправдываются. Адсорбированные на поверхности ПМ частиц соли эмульгатора являются самостоятельными действующими полимеризационными ячейками (СПЯ), имеющими жидкокристаллическую структуру и состоящими из двух участков—гидрофобного и гидрофильно-гидратированного, действующих как совместно, так и раздельно. Солюбилизация и адсорбция компонентов системы в этих участках слоя носят селективный характер и имеют предел насыщения. Солюбилизированные молекулы мономера и других реакционноспособных компонентов поляризуются и ориентируются как относительно молекул эмульгатора, так и относительно друг друга [2—7]. Состояние и кол-

лоидно-физические параметры мицелл и слоев эмульгатора определяются концентрацией эмульгатора, температурой, рН среды, примесями, добавками, электролитами, а также химической структурой эмульгатора. Все указанные факторы влияют на кинетику полимеризации не непосредственно, а через структуру слоя эмульгатора, его эффективный объем, характер сольubilизации и адсорбции компонентов системы в слоях.

В свете вышесказанного представлял определенный научный и прикладной интерес вопрос о влиянии химической структуры молекул эмульгатора на адсорбционные слои, а через слои эмульгатора на кинетику полимеризации.

По изучению влияния структуры эмульгатора на скорость и степень полимеризации имеется ряд работ [9—11]. Однако ни в одной из них не учтено то основное обстоятельство, что влияние структуры эмульгатора на кинетику полимеризации проявляется через слой.

Штаудингер [9], используя ионогенные эмульгаторы различных длин углеводородных цепей при эмульгаторной полимеризации бутадиена и стирола, обнаружил, что скорость полимеризации тем меньше, чем меньше длина цепи молекул эмульгатора. Автор предполагает, что заметное влияние длины углеводородной цепи на скорость полимеризации обусловлено изменением ККМ эмульгатора с изменением длины цепи.

Иного мнения придерживается Роб [10], исследовавший процесс полимеризации стирола с применением в качестве эмульгаторов децилсульфата и додецилсульфата натрия с одинаковым числом молей в мицеллярной форме. Оказалось, что в системе с эмульгатором  $C_{12}$  в первые 20 мин. скорость полимеризации в 8—10 раз больше скорости процесса с эмульгатором  $C_{10}$ . По мнению автора, инициирование полимеризации имеет место в водной фазе с адсорбцией эмульгатора на растущих полимерных цепях. Вследствие этого более длинноцепочные молекулы эмульгатора сильнее адсорбируются на поверхности раздела полимер—вода, что уменьшает коагуляцию частиц, а следовательно, и обрыв цепей. А это, как полагает Роб, приводит к увеличению скорости полимеризации.

Гопф и Факла [11], проведя наиболее систематические исследования по влиянию химической структуры эмульгатора на скорость и степень полимеризации винилхлорида, также констатировали увеличение скорости и степени полимеризации с увеличением длины цепи натриевых солей жирных кислот (от  $C_{10}$  до  $C_{18}$ ). С появлением в неполярном участке эмульгатора ненасыщенной связи (например, при применении олеата натрия) скорость полимеризации значительно падает. Падает также средневязкостный молекулярный вес полимера. Полученным данным авторы не дают никакой интерпретации.

По нашим представлениям, вид эмульгатора, определяя структуру слоя и его эффективный объем, влияет на характер сольubilизации и адсорбции реакционноспособных компонентов системы в соот-

ветствующих участках слоя и тем самым на кинетику полимеризации.

С целью проверки справедливости вышеизложенных предположений проведены опыты по полимеризации хлоропрена с применением различных ионогенных эмульгаторов. Работа велась в трех направлениях. Изучалось влияние на сольubilизацию, скорость и степень полимеризации: 1—длины неполярного участка молекулы эмульгатора (для этого были выбраны эмульгаторы с одинаковыми полярными головками, но с разными длинами углеводородных цепей (пальмитат и стеарат натрия), 2—полярной головки при сохранении постоянства длины неполярного участка (пальмитат и пентадецилсульфонат натрия), 3—наличия двойной связи в углеводородной цепи молекулы эмульгатора (стеарат и олеат натрия).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Полимеризация хлоропрена проводилась при  $40 \pm 1^\circ$  в среде воздуха. Все указанные выше эмульгаторы, кроме алкилсульфоната натрия среднего состава  $C_{15}H_{31}SO_3Na$  (E-30), приготовлены *in situ* растворением соответствующих кислот в мономере и дисперсии мономера в водном растворе NaOH. Эмульгатор E-30 очищался экстракцией метанолом и высушивался в вакууме. Во всех системах полимеризации эмульгаторы брались в эквивольных количествах—0,013 моля в мицеллярной форме ( $\approx 1,3\%$  по в. ф.). Инициатор—персульфат калия концентрации 0,4% по в.ф.—предварительно перекристаллизовывался из водного раствора и сушился в вакууме. Регулятор молекулярного веса—третичный додецилмеркаптан, вводился в мономерную фазу в концентрации 0,9%. Соотношение мономерной и водной фаз во всех опытах составляло 2:3 по объему. Молекулярные веса образцов полихлоропрена определялись вискозиметрически и рассчитывались по формуле

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} M^{0,70} \quad \text{при } 20^\circ [12].$$

Данные по сольubilизации хлоропрена в водных растворах соответствующих эмульгаторов взяты из работы [13].

Из рис. 1 видно, что длина углеводородного участка молекулы эмульгатора значительно влияет на сольubilизацию хлоропрена в мицеллах. В мицеллах длинноцепочного стеарата натрия сольubilизация мономера примерно в 1,5 раза больше (кр. 1), чем в мицеллах более короткоцепочного пальмитата натрия (рис. 1, кр. 3). Соответственно скорость полимеризации также больше у стеарата (рис. 2, кр. 1), чем у пальмитата натрия (рис. 2, кр. 3).

Из сравнения кривых 3 и 4 рис. 1, 2, а также из данных таблицы следует, что при одинаковых условиях полимеризации вид полярной головки молекулы эмульгатора несущественно влияет на сольubilизацию, скорость и степень полимеризации.

Очевидно, в пальмитате и алкилсульфонате натрия ионогенные группы  $\text{COO}^-$  и  $\text{SO}_3^-$  имеют примерно одинаковое сродство к воде и поэтому адсорбция реагентов эмульсионной системы в гидрофильно-гидратированном участке слоя для указанных эмульгаторов практически одинакова.

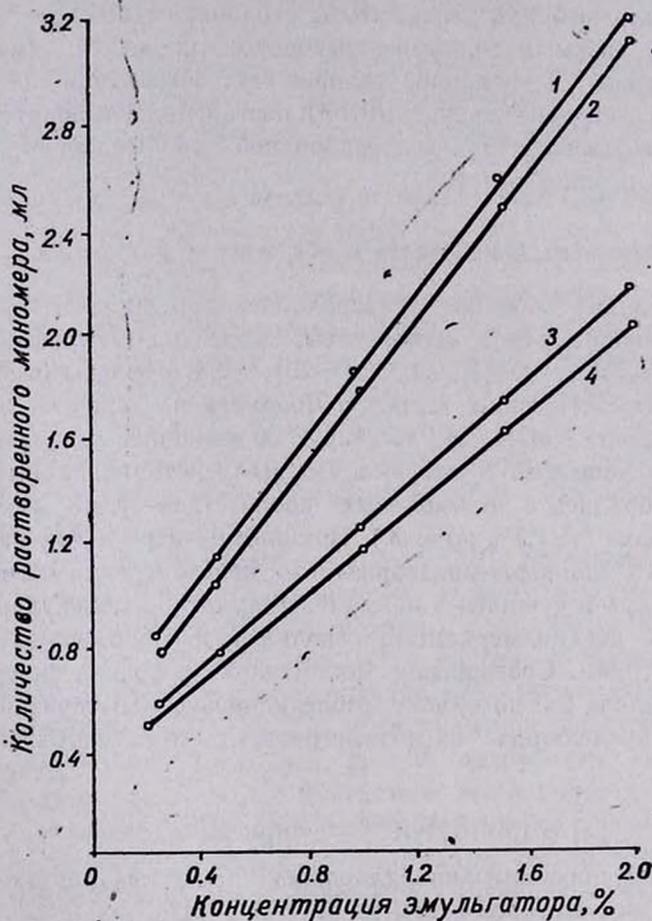


Рис. 1. Зависимость количества растворенного хлоропрена от концентрации эмульгатора: 1 — стеарат, 2 — олеат, 3 — пальмитат натрия, 4 — Е-30.

Наличие ненасыщенной связи в неполярном участке молекулы эмульгатора при сохранении длины углеводородной цепи несколько снижает солибилизацию (рис. 1, кр. 1, 2), скорость и степень полимеризации (рис. 2, кр. 1, 2, табл. ).

Таким образом, изменение структуры эмульгатора вызывает изменение состояния и эффективного объема слоя СПЯ и соответственно степени солибилизации и адсорбции компонентов системы в соответствующих участках слоя. Последнее определяет процесс полимеризации в целом.

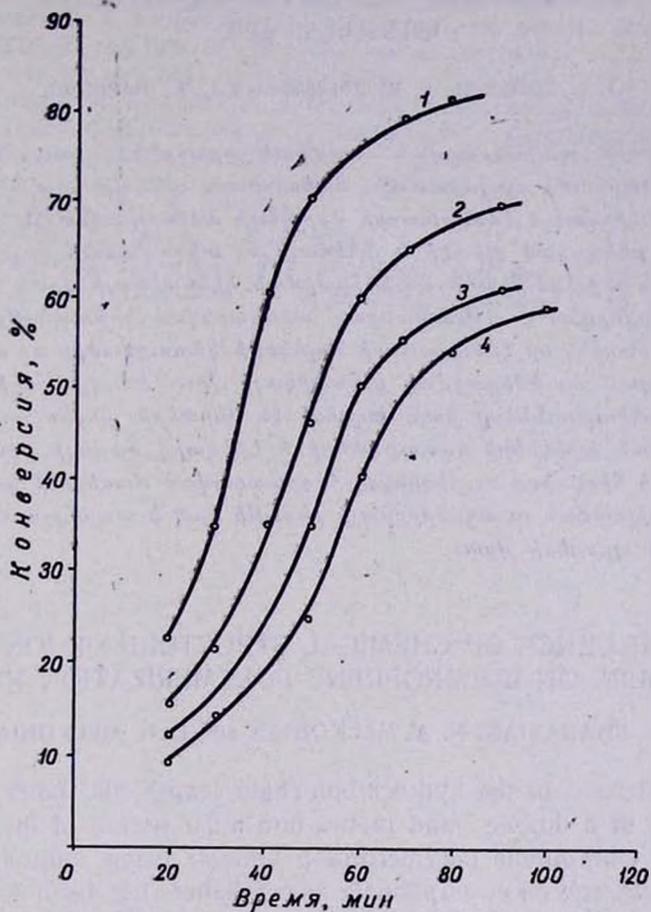


Рис. 2. Выход полимера во времени для эмульгаторов: 1 — стеарат, 2 — олеат, 3 — пальмитат натрия, 4 — E-30.

Таблица

Эмульгатор	Количество хлоропрена, солюбилизированного в 1,5% р-ре эмульгатора, мл	Скорость полимеризации, г, полимера / 100 мл в.ф. мин	Средневязкостный молекулярный вес, $M_v \cdot 10^{-3}$
Стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$	2,30	0,93	550
Олеат натрия $C_{17}H_{33}COONa$	2,20	0,70	490
Пальмитат натрия $C_{15}H_{31}COONa$	1,50	0,50	460
Пентодецилсульфонат натрия $C_{15}H_{31}SO_3Na$	1,40	0,46	480

ԻՈՆՈԳԵՆ ԷՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ  
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՑԻ ՎՐԱ

Է. Լ. ՏԱՔԱՐՅԱՆ, Ն. Ա. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Քլորոպրենի պոլիմերացման ժամանակ որպես էմուլզատորներ օգտագործելով նատրիումի պալմիտատը, ստեարատը, օլեատը և ալկիլսուլֆոնատը ուսումնասիրված է էմուլզատորի մոլեկուլի ածխաջրածնային շղթայի երկարության, բենոացած գլխիկի և շրեոացված տեղամասում կրկնակի կապի առկայության ազդեցությունը պոլիմերացման կինետիկայի վրա: Փորձնականորեն հիմնավորված է աշխատանքում առաջարկված ենթադրության ճշտությունն այն մասին, որ էմուլզատորի մոլեկուլի կառուցվածքը ոչ անմիջականորեն է ազդում պոլիմերացման կինետիկայի վրա: էմուլզատորի մոլեկուլի առանձնահատկությունները նախ ազդում են շերտերի ինքնուրույն գործող պոլիմերացման խցիկների կառուցվածքի և էֆեկտիվ ծավալի վրա, հետևաբար և շերտի հիդրոֆոր ու հիդրոֆիլ-հիդրատացված մասերում կոմպոնենտների սոլյուբիլացման ու ադսորբցիայի բնույթի վրա և ապա քլորոպրենի պոլիմերացման պրոցեսի վրա:

THE INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF IONOGEN  
EMULSIFIERS ON CHLOROPRENE POLYMERIZATION KINETICS

E. L. SHAKARIAN, N. A. MELKONIAN and L. G. MELKONIAN

The influence of the hydrocarbon chain length, the polar head, and the presence of a double bond in the non polar region of the emulsifier molecule on chloroprene polymerization kinetics using sodium palmitate, stearate, oleate, and alkyl sulphionate as emulsifiers has been investigated. The influence of the structure of the emulsifier molecule upon the polymerization kinetics was proved to be indirect. It first acts upon the structure and effective volume of independently functioning polymerization cells, and consequently upon the nature of solubilization and adsorption of the ingredients at hydrophobic and hydrophilic sites in the layers, and then, finally, upon the polymerization process of chloroprene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, Госхимиздат, вып. 1, 1958, стр. 5. С. С. Медведев, Кинетика и механизм образований и превращений макромолекул, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 5.
2. Լ. Գ. Մելկոնյան, Արմ. քիմ. թ., 21, 187 (1968); 19, 337 (1966).
3. Լ. Գ. Մելկոնյան, Յ. Լ. Տախարյան, Ա. Ա. Տախարյան, Ա. Մ. Շահարյան, Արմ. քիմ. թ., 22, 1062 (1969).
4. Լ. Գ. Մելկոնյան, Յ. Լ. Տախարյան, Ա. Ա. Տախարյան, Արմ. քիմ. թ., 22, 873 (1969); Յ. Լ. Տախարյան, Լ. Գ. Մելկոնյան, Ք. Վ. Բաղդասարյան, տե՛ս թ., 23, 9 (1970).

5. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Р. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966); Р. А. Карапетян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, Арм. хим. ж., 25, 350 (1972).
6. Р. А. Карапетян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 22, 360 (1969); 21, 874 (1968); Уч. зап. ЕГУ, № 1, 25 (1970), там же 194 (1969).
7. Л. Г. Мелконян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 111 (1970).
8. Л. Г. Мелконян, И. А. Грицкова, А. А. Оганесян, Р. В. Багдасарян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 100 (1969); А. А. Оганесян, Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, И. А. Грицкова, Арм. хим. ж., 24, 284, 660, 765 (1972).
9. J. J. Staudinger, Chem. Ind. (London), 1948, 563.
10. I. D. Robb, J. Polym. Sci., 7, 417 (1969).
11. H. Hopff, I. Fakla, Vg. Polym. J., 2, 40 (1970).
12. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 245 (1966).
13. Н. А. Мелконян, Л. Г. Мелконян, Э. Л. Шакарян, Арм. хим. ж., 25, 916 (1972).

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. В. МУШЕГЯН и В. Х. КСИПТЕРИДИС

Ереванский государственный университет

Поступило 20 V 1976

Проведена адсорбция пропаргилового спирта (ПС) на поверхности катализаторов—окиси алюминия, алюмосиликата и силикагеля. Показано, что на поверхности окиси алюминия и алюмосиликата происходит двухцентровая, а силикагеля—одноцентровая адсорбция.

Рис. 1, библиографические ссылки 9.

Исследованию методом ИК спектроскопии адсорбции насыщенных спиртов и непредельных соединений на катализаторах с применением в качестве адсорбатов метилового, этилового, изопропилового спиртов, а также ацетилена, метилацетилена и диметилацетилена в последнее время было посвящено значительное число работ [1—6]. Полученная спектральная картина оказалось сложной, т. к. в силу многообразия поверхностных форм и протекания ряда побочных реакций получают неразличимые полосы поглощения исходных веществ и продуктов реакций.

В настоящей работе была сделана попытка исследовать низкотемпературную адсорбцию пропаргилового спирта (ПС) на поверхности  $\gamma$ -окиси алюминия, силикагеля и алюмосиликата. Исследование ПС представляет интерес в том отношении, что его адсорбция на поверхности адсорбентов должна характеризоваться специфическими взаимодействиями, свойственными, с одной стороны, спиртам, с другой—ацетиленам. Такого рода взаимодействия должны приводить к комплексам, которые, на наш взгляд, можно рассматривать в качестве первичного акта взаимодействия молекулы с поверхностью катализатора. Исследование таких взаимодействий дает возможность объяснить химические процессы, протекающие на поверхности катализаторов.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для проведения низкотемпературной адсорбции ПС на поверхности  $\gamma$ -окиси алюминия, алюмосиликата и силикагеля нами использована высоковакуумная установка ( $5 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст.). Для изучения

адсорбции методом ИК спектроскопии сконструирована вакуумная кювета, работающая в интервале от  $-190$  до  $+150^\circ$ .

Образец адсорбента был приготовлен на пластинке из КВг. Катализатор осаждался из суспензии, приготовленной в растворе изопропилового спирта, и подвергался температурной и вакуумной обработке при  $400^\circ$  в течение 5 час. Активация катализатора на поверхности КВг была проведена в кварцевом сосуде в вакууме, а затем образец перемещался в герметическом зонде из сосуда в кювету.

ИК спектры адсорбции ПС на поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия, алюмосиликата и силикагеля, снятые на спектрометре UR-10, приведены на рисунке.

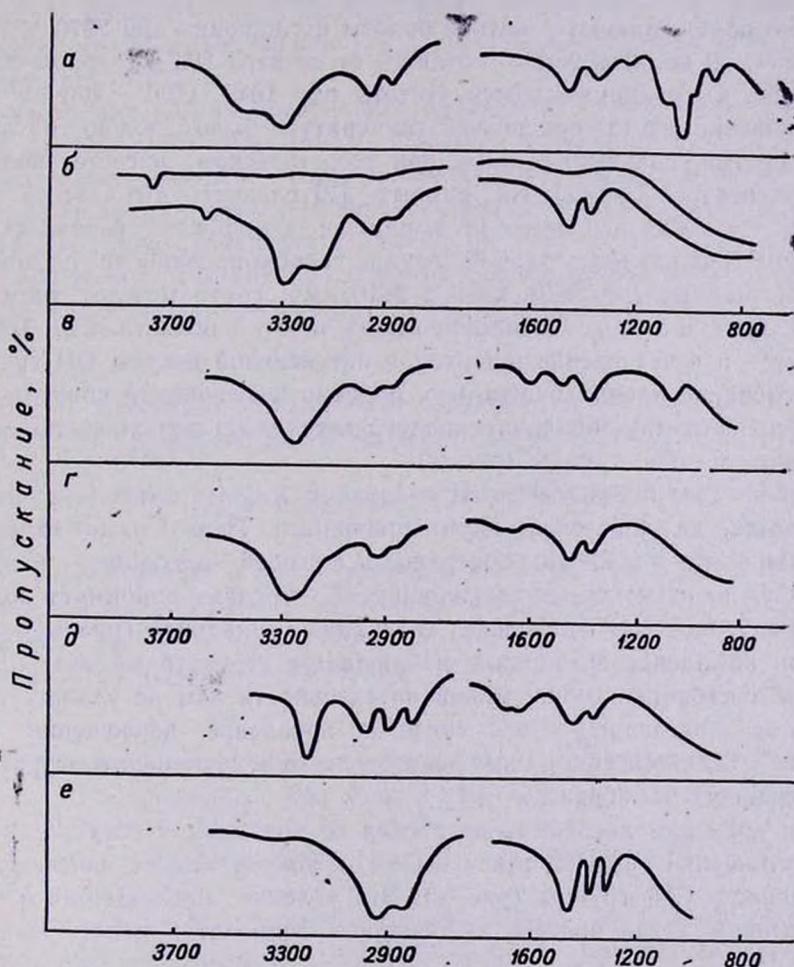


Рис. 1. Инфракрасные спектры пропаргилового спирта: *а* — твердое состояние ( $-180^\circ$ ), адсорбированного *б* — силикагелем ( $-180^\circ$ ), *в* — окисью алюминия ( $-180^\circ$ ), *г* — алюмосиликатом ( $-180^\circ$ ), *д* — алюмосиликатом ( $-180^\circ$ ), *е* — алюмосиликатом ( $+20^\circ$ ) при хранении адсорбированного слоя 12 час.

В спектрах пропаргилового спирта на окиси алюминия и алюмосиликате, полученных при низкотемпературной адсорбции (рис. в, г), в области валентных колебаний ОН группы обнаруживается широкая симметричная полоса с интенсивной перекрывающей полосой  $\equiv\text{C}-\text{H}$  связи ( $3285\text{ см}^{-1}$ ). Поглощение ОН группы относительно твердого состояния ПС (рис. а) смещено в область низкочастотных колебаний ( $3000-3350\text{ см}^{-1}$ ).

В случае использования в качестве катализатора алюмосиликата повышение температуры до  $+20^\circ$  и вакуумирование образца приводят к резкому смещению частоты, а также интенсивности  $\equiv\text{C}-\text{H}$  (рис. д). В спектре поглощения ОН группа почти не обнаруживается, а полоса поглощения  $\equiv\text{C}-\text{H}$  группы принимает значение  $3195\text{ см}^{-1}$ . Одновременно обнаруживаются четкие полосы поглощения при  $2970$ ,  $2885$  и  $2810\text{ см}^{-1}$ . В области NaCl, в отличие от спектра ПС в твердом состоянии (рис. а), обнаруживаются частоты при  $1645$ ,  $1690-1700\text{ см}^{-1}$ .

Отношение частот при низкой температуре было сделано на основании данных, полученных нами при теоретическом расчете колебательных спектров ПС [7]. Из данных [7] следует, что частота при  $3280\text{ см}^{-1}$  относится к  $\equiv\text{C}-\text{H}$  группе в твердом состоянии ( $\nu_3$ ), а  $3195\text{ см}^{-1}$  (рис. д) — к  $\equiv\text{C}-\text{H}$  группе адсорбированного состояния ПС. Поглощения при  $2970$ ,  $2885$  и  $2810\text{ см}^{-1}$  соответствуют типу колебаний  $\nu_8$ ,  $\nu_9$  и  $2\cdot\delta_{\text{CH}}$ . Появление новых частот в области  $1645$ ,  $1690-1700\text{ см}^{-1}$  и исчезновение широкой и интенсивной полосы ОН группы дают основание предположить, что, подобно насыщенным спиртам, ПС на поверхности алюмосиликата подвергается депротонированию с образованием  $\text{C}-\text{O}^-$  группы (рис. д).

Сильное понижение частоты колебаний  $\equiv\text{C}-\text{H}$  связи ( $-85\text{ см}^{-1}$ ) объясняется, на наш взгляд, двумя причинами. Первой из них является адсорбция по типу  $\equiv\text{C}-\text{H}\dots$  поверхность, а второй — адсорбция  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  связи. Нужно отметить, что колебание  $\equiv\text{C}-\text{H}$  связи принимает значение, характерное для валентных колебаний винильной группы  $=\text{CH}$ , т. е. при комплексообразовании наблюдается структурный переход от  $\text{Sp}$  к  $\text{Sp}^2$  состоянию. Ввиду малой интенсивности нам не удалось проследить за поведением  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи, но появление поглощения при  $1645\text{ см}^{-1}$  является еще одним доказательством винильного строения адсорбционного комплекса.

При хранении адсорбционного слоя со временем в спектре исчезают поглощения как ОН, так и  $\equiv\text{C}-\text{H}$  групп и сильно повышается интенсивность  $\text{CH}_2$  группы (рис. е). Это явление наблюдается в случае олефинов, когда процесс хемосорбции приводит к полимеризации веществ [8].

Адсорбция ПС на поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия (рис. г) в области NaCl приводит к появлению новых полос поглощения при  $1550-1600$  и  $1374-1390$  и  $1450\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения в области  $1550-1600\text{ см}^{-1}$  относится к частоте колебаний иона типа  $\text{CNO}^-$ ,

который обнаруживается также в случае адсорбированного метанола [9].

Как видно из адсорбции ПС на поверхности окиси алюминия и алюмосиликата, в обоих случаях наблюдается адсорбция как ОН, так и  $\equiv\text{C}-\text{H}$  групп, т. е. ПС подвергается двухцентровой адсорбции. Интересно отметить, что при низкой температуре ПС адсорбируется только ОН группой. С повышением температуры наблюдается хемосорбция, обусловленная одновременным взаимодействием ОН и  $\equiv\text{C}-\text{H}$  групп.

Образование формиатного иона и искаженной структуры  $\equiv\text{C}-\text{H}$  связи на поверхности алюмосиликата и окиси алюминия, вероятно, связано с образованием продуктов изомеризации ПС. В пользу этого говорит выделение акролеина (30%) при пропускании ПС через катализатор при 300°.

Адсорбция ПС на поверхности силикагеля имеет иной характер (рис. 6). Как при низких, так и высоких температурах наблюдается только сильное смещение частоты колебания ОН группы до  $3185\text{ см}^{-1}$  (рис. 6). Наряду с этим наблюдается также понижение частоты колебаний ОН групп силикагеля (от  $3765$  до  $3695\text{ см}^{-1}$ ). Это говорит о том, что взаимодействие ПС с поверхностью силикагеля обусловлено только взаимодействием ОН групп адсорбента и адсорбата.

### ՊՐՈՊԱՐԳԻԼԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏԻ ՑԱՄՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՑԻՆ ԱԴՍՈՐԲԻԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ Ե Վ. Խ. ԿՍԻՊՏԵՐԻԴԻՍ

*Ուսումնասիրված է պրոպարգիլային սպիրտի ադսորբցիան ալյումինի օքսիդի, ալյումոսիլիկատի և սիլիկագելի մակերեսին: Ցույց է տրված, որ ալյումինի օքսիդի և ալյումոսիլիկատի մակերեսին տեղի է ունենում երկկենտրոն, իսկ սիլիկագելի մակերեսին՝ միակենտրոն ադսորբցիա:*

### LOW TEMPERATURE ADSORPTION OF PROPARGYLIC ALCOHOL ON THE CATALYST SURFACE

A. V. MUSHEGHIAN and V. Kh. XIPTERIDIS

The adsorption of propargylic alcohol on the surface of alumina, aluminosilicate and silica has been investigated. The adsorption character on the alumina and aluminosilicate surfaces was shown to be double-center, while that on the silica surface was proved to be single-center.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. К. Боресков, Ю. М. Щекочихин, А. Д. Макаров, В. Н. Филимонов, ДАН СССР, 156, 901 (1964).
2. А. В. Уваров, ЖФХ, 37, № 5, 1186 (1963).
3. А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, ДАН, 110, 581 (1956).
4. Л. И. Лафер, В. И. Якерсон, Г. А. Коган, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 813.
5. В. И. Якерсон, Л. И. Лафер, А. М. Рубинштейн, ДАН, сер. хим., 174, 111 (1967).
6. D. J. C. Yates, P. Z. Lucchesi, J. Chem. Phys., 35, 243 (1961).
7. А. В. Мушегян, В. Х. Ксиптерядис, К. Э. Хачатурян, Арм. хим. ж., 27, 377 (1974).
8. R. G. Greenler, J. Chem. Phys., 37, 2094 (1962).
9. J. B. Peri, Proc. 2nd Intern. Congr. Catal. Paris, Ed. Technip, 1961, p. 1333.

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.18.02+541.183

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ ДИАТОМИТА

К. А. БАЛЯН, А. М. АРУТЮНЯН и С. Г. БАБАЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 25 IV 1975

Исследован процесс известкования и последующей кислотной активации диатомита Джерадзорского месторождения Армянской ССР.

Показано, что в результате известкования и последующей кислотной активации наблюдаются значительные изменения текстурных характеристик диатомита. На основании данных сорбции кальция диатомитом сделано предположение о возможном механизме процесса известкования. Предложен метод регулирования пористой структуры и поверхности диатомита.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Адсорбенты на основе природного минерального сырья имеют большое народно-хозяйственное значение. Наибольший интерес приобретает проблема синтеза адсорбентов с заданными физико-химическими свойствами и селективностью. Естественно, что процессу синтеза адсорбентов предшествует детальное исследование физико-химических характеристик исходного сырья и разработка методов регулирования ее текстурой.

В настоящее время известны и широко используются методы щелочной, кислотной и щелочно-кислотной (смешанной) активации природного минерального сырья. Однако применение сильных щелочей часто приводит к значительному диспергированию, повышению содержания коллоидной фракции, растворению исходного сырья, что сказывается на структуре последнего [1—3].

Перспективно использование окиси кальция в качестве активатора. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что механизм известкования природного минерального сырья изучен далеко не полностью. Воздействие извести может быть двояким: во-первых, оно может сводиться к воздействию слабой щелочи; во-вторых, известь может сорбироваться поверхностью природного минерального сырья в количествах, намного превышающих сорбционную емкость [4, 5]. Вышесказанное может сопровождаться как частичным растворением, так и образованием поверхностных соединений.

Целью настоящей работы является изучение процесса известкования диатомита и связанных с ним текстурных изменений.

### Экспериментальная часть

Природный диатомит представляет собой высококремнеземистое сырье, хорошо растворимое в растворах сильных щелочей уже в обычных условиях. Естественно, что применение КОН и NaOH в качестве активаторов с целью регулирования текстуры диатомита не представляется возможным. Воздействие же кислот, в частности HCl, сводится к частичному вымыванию примесных элементов и весьма незначительному изменению величин удельной поверхности и объема сорбирующих пор. В табл. 1 приведены данные химического анализа, величин удельной поверхности и объема сорбирующих пор по бензолу образцов диатомита, подвергнутых водной сепарации в оптимальном режиме и обработанных 15% соляной кислотой при 90° в течение 3 час.

Таблица 1

Образцы	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п. п. п	S, м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup> /г
Сепарированный диатомит	88,68	0,84	0,89	0,84	0,30	6,70	12,53	0,18
Диатомит, активированный 15% HCl	91,33	0,19	0,38	сл.	сл.	6,12	18,55	0,28

Изучение процесса известкования диатомита проводилось следующим образом. В термостатируемый сосуд, содержащий заданное количество сепарированного диатомита, снабженный мешалкой, приливался раствор известкового молока, в котором количество CaO варьировалось в пределах 5, 10, 20 и 30% от веса диатомита при T:Ж=1:10, t=90°, τ<sub>обработ</sub> = 4 часа. По истечении 4 час. перемешивания в заданном режиме твердая фаза отделялась от маточника. Полученные образцы сушились при 180° в течение 6 час. Данные химического анализа произвесткованных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Образцы	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п. п. п.
5% CaO	82,42	0,60	2,54	3,65	0,30	7,01
10% CaO	78,60	0,80	2,54	5,61	0,40	10,84
20% CaO	69,64	1,00	2,70	10,09	0,40	13,97
30% CaO	57,55	1,00	2,70	16,32	0,40	20,92

Кислотная активация проводилась в оптимальном режиме, установленном следующим образом. В специальном опыте с целью изучения

кинетики перехода кальция из твердой фазы в раствор, кислотной активации подвергался образец с содержанием 10,09% CaO. Через определенные промежутки времени из термостатируемого сосуда, содержащего этот образец, залитый 15% соляной кислотой при T:Ж=1:7 и  $t=90^\circ$ , отбирались пробы по 10 мл раствора, в которых определялось содержание CaO методом трилонометрического титрования. Данные анализа свидетельствуют, что по истечении 45—60 мин. основное количество кальция твердой фазы переходит в раствор. Установление равновесия по другим примесным элементам происходит через 3 часа.

Данные химического анализа произвесткованных образцов, подвергнутых кислотной активации, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Образцы	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	п. п. п.
5% CaO + 15% HCl	89,71	0,20	1,02	0,77	0,11	6,73
10% CaO + 15% HCl	90,79	0,20	1,02	0,77	0,11	7,73
20% CaO + 15% HCl	90,94	0,20	1,02	0,77	0,11	8,50
30% CaO + 15% HCl	87,44	0,20	1,02	0,77	0,11	10,72

В табл. 4 приведены значения величин удельной поверхности, измеренные методом тепловой десорбции аргона [6], и объемов сорбирующих пор по бензолу для образцов, подвергнутых известкованию с последующей кислотной активацией.

Таблица 4

Образцы	Произвесткованные				Обработанные кислотой			
	5% CaO	10% CaO	20% CaO	30% CaO	5% CaO	10% CaO	20% CaO	30% CaO
S, м <sup>2</sup> /г	16,61	36,57	64,60	77,44	54,16	86,59	142,70	182,85
V, см <sup>3</sup> /г	0,37	0,46	0,78	0,88	0,27	0,34	0,60	0,76

В отдельном опыте исследовалась кинетика перехода кальция из раствора в твердую фазу в процессе известкования. Было установлено, что концентрация в растворе в течение 3 час. не изменяется и соответствует растворимости окиси кальция, равной 1,5 г-экв/л Ca<sup>2+</sup>. При дальнейшем перемешивании концентрация кальция в растворе уменьшается до практически полного его исчезновения.

### Обсуждение результатов

Как уже указывалось, процесс известкования может протекать двояко. С одной стороны, известь может быть лишь адсорбатом, с другой — воздействие извести может сводиться к частичному растворению диатомита. Данные химического анализа на содержание двуокиси крем-

ния (калориметрическое определение с молибденовой синью) свидетельствуют о том, что на всем протяжении процесса известкования заметного перехода  $\text{SiO}_2$  в раствор не происходит, концентрация  $\text{SiO}_2$  постоянна и равна 1,13 мг/мл.

Наличие на поверхности диатомита большого числа  $\text{OH}^-$ -групп ( $N_{\text{OH}} = 4,5$  на  $100 \text{ \AA}^2$ ) может предопределить образование поверхностных соединений в виде гидросиликатов кальция— $\text{CaSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Микроскопические исследования произвесткованных образцов, проведенные с помощью поляризационного микроскопа МИН-8, свидетельствуют о том, что вдоль поверхности диатомита наблюдается образование кристаллической фазы, относящейся к пломбьериту— $\text{CaSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , встречающемуся главным образом в некристаллических гелях.

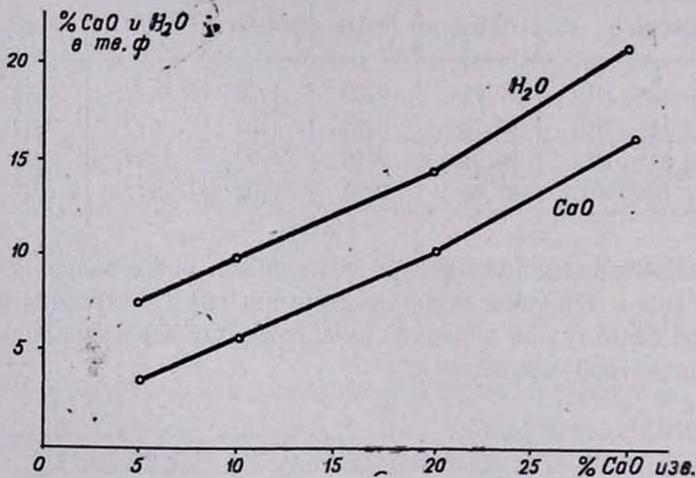


Рис. Зависимость количества  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в твердой фазе от количества  $\text{CaO}$ , используемого для известкования.

Естественно, что образование на поверхности гидросиликатов кальция не может не сказаться на величинах удельной поверхности и объема сорбирующих пор, поскольку известно, что гидросиликаты кальция являются адсорбентами с сильно развитой поверхностью. Как следует из данных табл. 4, в результате известкования величина удельной поверхности диатомита изменяется от 12,53 до 77,44  $\text{м}^2/\text{г}$ , а объем сорбирующих пор от 0,18 до 0,88  $\text{см}^3/\text{г}$ . При увеличении количества кальция в твердой фазе в процессе известкования наблюдается симбатное увеличение количества влаги (рис.). Ввиду высокой адсорбционной способности гидросиликатов кальция и способности связывать большое количество влаги это обстоятельство также свидетельствует в пользу адсорбционного механизма, согласно которому известь поглощается сорбентом в количествах, намного превышающих его сорбционную емкость.

Таким образом, механизм известкования диатомита сводится к сорбции с последующим замещением протонов гидроксильных групп поверхности ионами кальция, приводящим к гидросиликатам кальция. Однако не исключена возможность параллельной адсорбции ионов кальция из раствора поверхностью диатомита, недостаток которых восполняется растворением части СаО до постоянной концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  (1,5 г-экв/л). После полного поглощения извести диатомитом происходит сорбция ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и кальций в растворе уже не обнаруживается. Последующая кислотная обработка произвесткованных образцов приводит к дальнейшему росту удельной поверхности до 182,85 м<sup>2</sup>/г. При этом объем сорбирующих пор уменьшается до 0,76 см<sup>3</sup>/г, но остается большим, чем у исходного диатомита, что может быть объяснено заметным вкладом образующихся на поверхности гидросиликатов кальция в величину объема сорбирующих пор.

Микроскопические исследования произвесткованных образцов в первом приближении свидетельствуют о возможности сохранения первоначальной структуры диатомита.

Таким образом, предложенный метод позволяет получить диатомит с регулируемыми величинами поверхности и объема сорбирующих пор, что особенно важно при синтезе адсорбентов с заданной селективностью.

ԴԻԱՏՈՄԻՏԻ ԾԱԿՈՏԿԵՆ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԿԱՐԳԱՎՈՐՄԱՆ ՀԱՄԱՐ  
CaO ՕԳՏԱԳՈՐԾՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Կ. Ա. ԲԱԼԻԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ և Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է Ջրածորի հանքավայրի դիատոմիտի կրայնացման հաջորդող թթվային ակտիվացման պրոցեսները: Ցույց է տրված, որ այդ պրոցեսների հետևանքով դիտվում են դիատոմիտի տեքստուրային բնութագրերի նշանակալի փոփոխությունները և որ դիատոմիտը կրայնացման պրոցեսի հետևանքով չի փոխում իր սկզբնական կառուցվածքը:*

THE USE OF CALCIUM OXIDE IN DIATOMITE TEXTURE  
REGULATION

K. A. BALIAN, A. M. HAROUTUNIAN and S. G. BABAYAN

Significant changes in the diatomite texture characteristics were observed as a result of calcination followed by acid activation. A probable mechanism of the calcination process, as well as a method regulating the surface and pore structure of diatomite were proposed on the basis of calcium sorption data on diatomite.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Власов, В. И. Ремезников, Сб. «Рентгенография минерального сырья» № 6, 122, М., Изд. «Недра», 1967.
2. А. С. Султанов, С. А. Бабаходжаева, ДАН Уз.ССР, № 3, 28 (1967).
3. W. Golins, The Oil and Gas. J., 48, 52 (1950).
4. Ф. Д. Овчаренко, Э. Г. Агабальянц, А. Б. Осетровская, ДАН СССР, 147, 162 (1962).
5. S. Diamond, E. Kinter, J. Colloid and Interface Sci., 22, 240 (1966).
6. F. Nelson, F. Eggestson, Anal. Chem., 30, 1387 (1958).

УДК 541.123.6+541.78+546.32+546.33

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМЫ  $Cd(NO_3)_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$   
 ПРИ 20°C

Э. Б. ОГАНЕСЯН, В. Д. ГАЛСТЯН, С. С. АПЯН и Н. В. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 13 X 1975

Исследована система  $Cd(NO_3)_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$ . При отношении в исходном растворе  $CdO/Al_2O_3 + SiO_2 = 2$  и выше осаждается гидроалюмосиликат кадмия состава  $2CdO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot mH_2O$ . Гидроалюмосиликат кадмия изучался термографически, рентгенографически, кристаллооптически. Снят ИК спектр осадка.

Рис. 4, библиографические ссылки 4.

В последние годы получили значительное развитие работы по синтезу, исследованию и применению синтетических цеолитов—алюмосиликатов. Цеолиты применяются в различных отраслях промышленности в качестве адсорбентов для разделения газовых смесей, для глубокой осушки газов, в качестве наполнителей резиновых смесей со специальными овойствами, катализаторов в процессе переработки нефти. Кроме того, они могут быть использованы в качестве ионообменников для разделения ионов кобальта от никеля, золота от серебра, цинка от кадмия и т. д. [1].

Исходя из вышесказанного представляет интерес исследование системы  $Cd(NO_3)_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$ .

**Экспериментальная часть**

Система исследована определением растворимости, pH, удельной электропроводности фильтратов, кажущихся объемов осадков. Методика дана нами ранее [2]. В качестве исходных продуктов использованы  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $K_2SiO_3 \cdot mH_2O$  марки «ч.д.а.»,  $KAlO_2$ , приготовленный растворением алюминиевых стружек в растворе едкого кали.

Мольное отношение  $CdO/Al_2O_3 + SiO_2$  исходной смеси, обозначенное через  $n$ , менялось от 0,2 до 10. Равновесие достигалось через 1—2 дня. Фильтраты и осадки подвергались химическому анализу:  $SiO_2$  определялась соляной кислотой,  $Al_2O_3$ —аммиаком,  $CdO$ —сероводородом.

На основании данных, полученных измерением pH, удельной электропроводности фильтратов, кажущегося объема осадков

построены кривые растворимости и pH фильтратов в зависимости от мольного отношения исходной смеси ( $n$ ), показывающие, что твердые фазы, полученные при отношении  $\text{CdO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 0,2-2$ , представляют собой осадки переменного состава, а при  $n=2$  осаждается гидроалюмосиликат кадмия состава  $2\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1). Повышение концентрации нитрата кадмия (выше 2) не влияет на состав осадка, т. к. избыток нитрата кадмия не реагирует с алюминатом и силикатом калия.

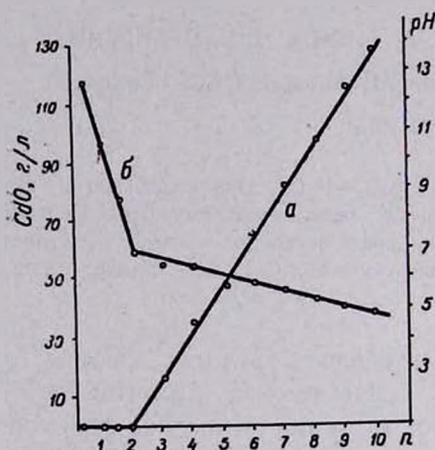


Рис. 1. а)—Кривая растворимости системы  $\text{Cd}(\text{NO}_3)\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$ ; б)—зависимость pH раствора от  $n$ .

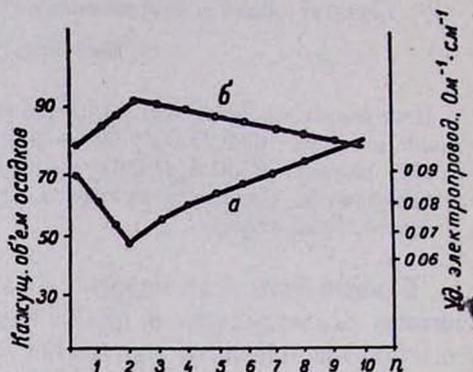


Рис. 2. а)—Зависимость удельной электропроводности от  $n$ ; б)—зависимость кажущегося объема осадка от  $n$ .

Кривые удельной электропроводности кажущихся объемов осадков также подтверждают образование гидроалюмосиликата кадмия при  $n=2$  (рис. 2).

Состав осадка устанавливается методом остаточных концентраций.

Термограмма гидроалюмосиликата кадмия  $2\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  имеет два эндотермических эффекта при  $100$  и  $410^\circ$ , которые связаны с удалением адсорбционной воды (рис. 3).

Кристаллооптические исследования показали, что гидроалюмосиликат кадмия выражен мельчайшими зернами неправильной формы в агрегатном состоянии, изотропен, показатель преломления  $1,56$ . Гидроалюмосиликат кадмия рентгеноаморфен.

Исследованы ИК спектры полученного гидроалюмосиликата кадмия на ИКС-14А с призмами из хлористого натрия и фтористого лития (рис. 4). Синтетические алюмосиликаты, как и многие другие природные алюмосиликаты, построены из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , сочленяющихся общими ионами  $\text{O}^{-2}$ , образующих сложные комплексные радикалы.

Часть тетраэдров  $\text{SiO}_4$  замещена на тетраэдры  $\text{AlO}_4$  [3]. ИК спектр гидроалюмосиликата кадмия имеет полосу поглощения тетраэдра  $\text{SiO}_4$  при  $980 \text{ см}^{-1}$ . Спектр содержит также полосы при  $680-800 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о замене части связей  $\text{Si}-\text{O}$  каркаса на связи  $\text{Al}-\text{O}$ , т. е. о вхождении алюминия в состав сложного аниона, содержащего связи типа  $(\text{Si}, \text{Al})-\text{O}-(\text{Si}, \text{Al})$ .

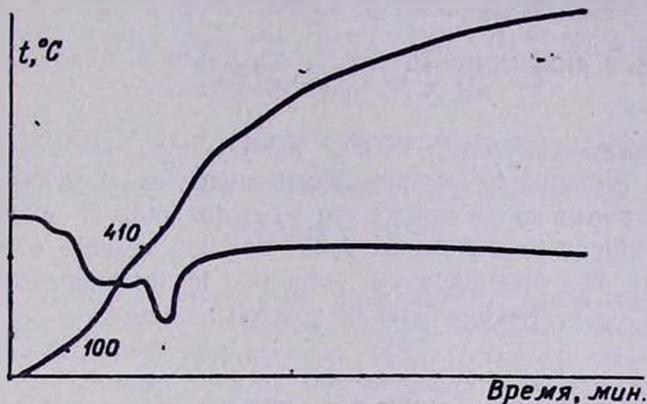


Рис. 3. Термограмма  $2\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ .

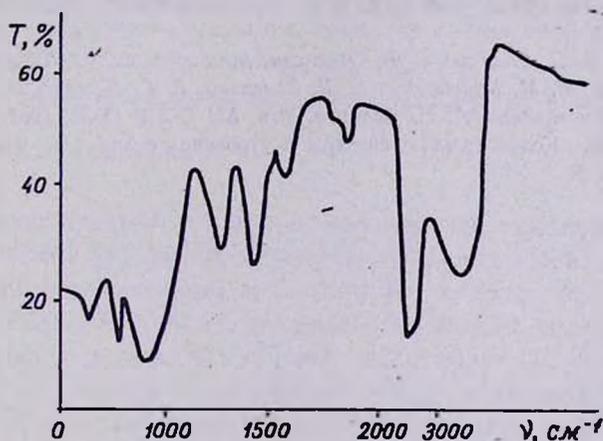
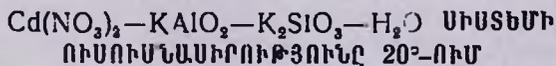


Рис. 4. ИК спектры  $2\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

Присутствие в структуре воды цеолитного характера проявляется в значениях частот  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$   $3490$  и  $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$   $1650 \text{ см}^{-1}$  [4].



Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Վ. Դ. ԳԱԼՍՏՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՓՅԱՆ  
 և Ե. Վ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2-\text{KAlO}_2-\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{H}_2\text{O}$  սիւսեմի  $20^\circ\text{-ում}$  և ցույց է տրված, որ ելանյութային լուծույթներում  $\text{CdO}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2=2$ .

հարաբերության դեպքում առաջանում է կադմիումի հիդրոալյումոսիլիկատ  $2\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$  բաղադրությամբ: Վերջինս ուսումնասիրված է թերմոգրաֆիական, ռենտգենոգրաֆիական և բյուրեղաօպտիկական մեթոդներով:

## INVESTIGATION OF THE SYSTEM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{KAlO}_2 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ AT $20^\circ\text{C}$

E. B. HOVHANNISSIAN, V. D. GALSTIAN, S. S. APIAN  
and N. V. HOVHANNISSIAN

The system  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{KAlO}_2 - \text{K}_2\text{SiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  has been investigated at  $20^\circ\text{C}$  and cadmium hydroalumosilicate composed of  $2\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  was shown to precipitate out when the ratio of cadmium to aluminum and silicon oxides in the initial solution reaches a value of two and above it. The precipitate was submitted to thermographical, crystallographical, X-ray structural and IR spectral analyses.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтетические цеолиты, под ред. Т. Г. Андроникашвили, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 41.
2. Г. Г. Бабаян, В. Д. Галстян, Э. Б. Оганесян, Арм. хим. ж., 23, 2 (1970).
3. М. М. Дубинин, М. М. Вишнякова, Е. Д. Заверина, Е. Г. Жуковская, Е. А. Монтьев, М. В. Лукьянович, А. И. Сахаров, Изв. АН СССР ОХН, 1961, 396.
4. А. Н. Лазарева, Колебательные спектры и строение силикатов, Изд. АН СССР, 1968, стр. 275.

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
 КРЕМНЕЗЕМА—ПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
 НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, Б. С. АРУТЮНЯН, К. В. ОГАНЕСЯН и Р. А. АБРАМЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 III 1976

Изучены адсорбционно-структурные характеристики кремнезема, получаемого при комплексной переработке нефелиновых сиенитов. Показано, что порошок кремнезема представляет собой полидисперсную систему, состоящую из агрегатов размером 100—2 мк. Основная масса порошка кремнезема ~ 88 вес.%—частицы размером 30—40 мк. Величина удельной поверхности составляет 349—523 м<sup>2</sup>/г и зависит от дисперсности выделенной фракции. В глобулярном скелете кремнезема со средними значениями объемов и диаметров пор 0,42 см<sup>3</sup>/г и 50 Å, соответственно, имеется ультрапористая структура—чрезвычайно тонкие поры молекулярных размеров, доступные в основном молекулам воды:  $s_{H_2O} = 788 \bar{v} 880$  м<sup>2</sup>/г.

Предложен возможный механизм образования ультрапор в глобулярном скелете кремнезема.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Одним из продуктов комплексной переработки нефелиновых сиенитов по способу [1] является аморфный порошкообразный кремнезем, выделяющийся из раствора метасиликата натрия при пропускании углекислого газа. В отличие от хорошо изученных силикагелей, получаемых из жидкого стекла и серной кислоты [2, 3], структура этого кремнезема до сих пор не исследовалась. В настоящей работе методами адсорбции и электронной микроскопии проведено изучение адсорбционно-структурных характеристик, а также фракционного состава кремнезема, получаемого по [1, 4].

В качестве объекта исследования был взят кремнезем опытно-заводского производства с содержанием примесей 10<sup>-3</sup> вес. % (в пересчете на Al, Fe, Ti, Cu и т. д.). Фракционирование проводилось методом седиментационного анализа в стандартных условиях (емкость 20×12 см, водная среда, 20°). Отбор фракций производился через 2, 4, 8, 40, 120 мин. и 24 часа. Каждая фракция просматривалась в оптическом микроскопе; подсчет частиц определенного размера производился с микрофотографий, полученных при 500-кратном увеличении. Электронно-микроскопическое исследование—просмотр самооттененных

платиной угольных реплик частиц порошка кремнезема, производился в электронном микроскопе УЭМВ-100В [5]. Удельная поверхность ( $s$ ) рассчитывалась по уравнению БЭТ [6] из изотерм адсорбции криптона, измеренных при температуре жидкого азота, а также паров метилового спирта и воды, снятых при  $25^\circ$  на адсорбционных вакуумных установках типа [7, 8]. Все образцы перед снятием изотерм адсорбции откачивались при  $200^\circ$  до прекращения натекания (остаточное давление в установках не более  $10^{-5}$  мм рт. ст.).

Статистическая обработка микрофотографий соответствующих фракций (рис. 1 а-г), представленная в виде кривых распределения количества частиц по размерам (рис. 2), показывает, что примененный нами метод разделения полидисперсной системы дает хорошие результаты, особенно при выделении тонкодисперсных фракций. Образцы 80- и 120-минутных фракций имеют пики с достаточно узким основанием.

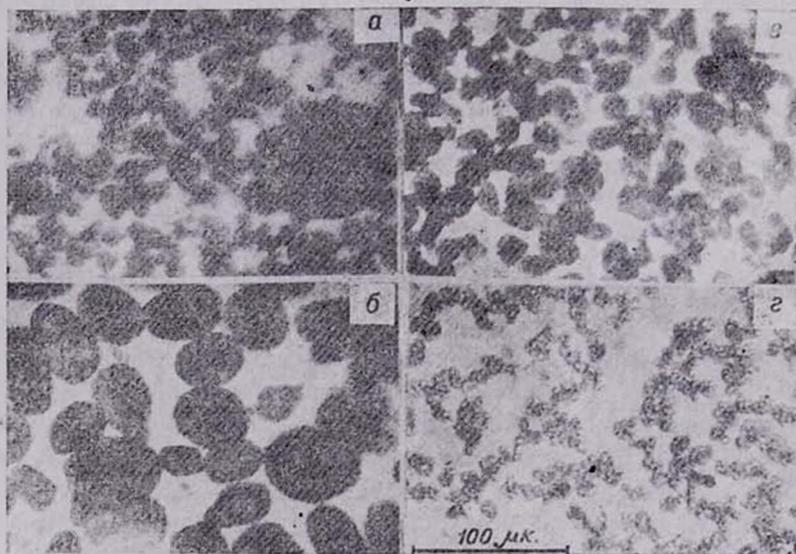


Рис. 1. Микрофотографии образцов: а — исходный кремнезем, б — двух-, в — сорока-, г — двадцатиминутные фракции. Увеличение в 500 раз.

В таблице приводятся некоторые структурные характеристики, рассчитанные из изотерм адсорбции криптона, метанола, воды, кривых рис. 2 и данных весового анализа.

Как видно из таблицы, основную массу порошка  $\sim 88$  вес. % составляют частицы размером 30—40 мк, незначительное количество частиц имеют размер 15 мк и меньше. Из рис. 1 а-г видно, что каждая частица в свою очередь состоит из нескольких, более мелких частиц. По значениям  $s$  выделенные фракции можно разделить на две группы. Первую группу составляют грубодисперсные образцы с  $s=350$  м<sup>2</sup>/г.

вторую—тонкодисперсные с размером частиц до 20 мк и меньше ( $510 \div 523 \text{ м}^2/\text{г}$  при  $s=428 \text{ м}^2/\text{г}$  для исходной полидисперсной системы кремнезема).

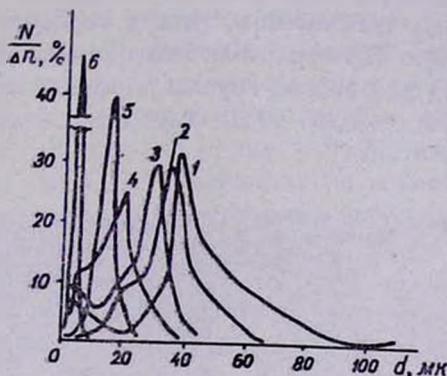


Рис. 2. Зависимость распределения частиц по размерам для образцов: 1 — двух-, 2 — четырех-, 3 — восьми-, 4 — сорока-, 5 — восьмидесяти-, 6 — стадвадцатиминутных фракций.

Таблица

Фракционный состав и величины удельной поверхности порошка кремнезема

№ образцов	Ф р а к ц и я	Количество фракции, вес. %	Эффективный размер частиц, мк	Величина удельной поверхности $s$ , $\text{м}^2/\text{г}$ по адсорбции		
				криптона	метанола	воды
1	Исходный кремнезем	—	—	428	508	788
2	2-минутная	47,8	40	349	392	671
3	4-минутная	26,5	38	365	404	678
4	8-минутная	14,2	30	368	469	684
5	40-минутная	8,6	20	510	512	780
6	80-минутная	1,5	15	513	524	787
7	120-минутная	0,6	5	508	521	798
8	24-часовая	0,4	2	523	540	880

\* Площадка  $\omega$ , занимаемая молекулами адсорбата в плотном монослое на поверхности предельно гидратированного кремнезема, принята равной для криптона  $21,5 \text{ \AA}^2$  [8], для метанола и воды  $25 \text{ \AA}^2$  [10], что соответствует  $\omega_{\text{H}_2\text{O}} = 16,2 \text{ \AA}^2$  [9].

Зависимость величины  $s$  от дисперсности фракции заметна и при адсорбции паров метилового спирта и воды (табл.). Для кремнезема наблюдается несколько повышенная адсорбционная активность по отношению к метанолу (в основном первая группа образцов) и особенно к воде. Отношение  $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}}$  составляет 1,8—1,5.

Просмотр реплик в электронном микроскопе показал, что в целом кремнезем имеет неоднородное глобулярное строение скелета. На

снимке (рис. 3а) наряду с крупными глобулами  $D_{з.м.} \sim 100\text{--}150 \text{ \AA}$  видны более мелкие с  $D_{з.м.} \sim 70\text{--}50 \text{ \AA}$  и меньше; глобулы сгруппированы в агрегаты, что при общей плотной первичной упаковке придает некоторую рыхлость структуре. Грубодисперсные фракции имеют структуру, сходную с исходным кремнеземом, а для образцов 5—8 (рис. 3б) характерна несколько более плотная упаковка глобул с  $D_{з.м.} \sim 50 \text{ \AA}$ . Средний объем пор для первой группы образцов составляет примерно 0,44—0,48, для второй—0,30—0,35  $\text{см}^3/\text{г}$ , чему соответствуют  $d_{\text{пор}} = 50$  и  $30 \text{ \AA}^*$ .

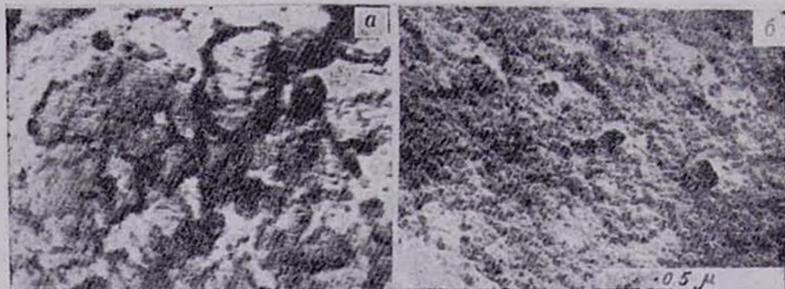


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик: а — исходный кремнезем, б — образец 120-минутной фракции.

Таким образом, исходная система содержит в себе кремнезем с двумя отличающимися структурами. Известно, что дисперсность кремнезема, а также величина  $s$ , плотность упаковки глобул и т. д. зависят от условий синтеза (рН среды, концентрации растворов и т. д. [2, 3]). Поэтому можно предположить, что кремнезем фракций 5—8 выделился в реакционной среде в несколько иных условиях, чем основная масса. В отличие от общепринятого способа получения  $\text{SiO}_2$ , где кислота сразу подается в раствор  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (одновременное образование и рост частиц золя кремневой кислоты во всем объеме), в [1—4] кремнезем, точнее гидрогель кремневой кислоты, образуется постепенно по мере подачи углекислого газа (процесс завершается при 104—108% карбонизации). Здесь условия зарождения и роста частиц золя кремневой кислоты различны в каждый последующий момент. На первых стадиях карбонизации при высоких концентрациях  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и небольших кислого реагента ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ) количество выделившегося мономера недостаточно для образования золя кремневой кислоты. По мере подачи углекислого газа в объеме происходит накопление кремневых кислот, но, по-видимому, до 80—83% карбониза-

\* Объем пор определялся «эксикаторным» методом—выдерживанием образцов в парах бензола при постоянной температуре до постоянного веса (прекращение поглощения). Средний диаметр пор определялся из соотношения  $d_{\text{ср}} = \frac{4V_{\text{ср}}}{s_{\text{кр}}}$  [10], где  $V_{\text{ср}}$  — объем пор.

ции, степень полимеризации незначительна, т. к. раствор даже после длительного выдерживания остается прозрачным. Последующая незначительная добавка кислого реагента приводит к быстрому помутнению раствора, поэтому можно предположить, что золеобразование в этих условиях проходит на уровне зародышевых форм. На этом этапе процесс желатинизации—связывания частиц золя, может тормозиться еще и стабилизацией уже образовавшихся частиц (адсорбционно-сольватная оболочка вокруг частиц, которая не только приостанавливает дальнейший рост, но и препятствует их агрегированию)\*. В дальнейшем при достижении максимально возможной концентрации кремневых кислот (конечные значения карбонизации) возрастает степень их полимеризации и образования частиц золя. Последние, связываясь в пространственный полимерный каркас (процесс поликонденсации), выпадают в осадок в виде гидрогеля  $\text{SiO}_2$ . Так как этапы образования, роста и агрегации макромолекул  $\text{SiO}_2$  сопутствуют друг другу на протяжении всего процесса карбонизации раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , то структура конечного продукта неоднородна. Очевидно, та небольшая часть порошка кремнезема,  $\sim 11$  вес.%, которой соответствует плотноупакованное, мелкоглобульное строение скелета, образовалась раньше основной массы в условиях, затрудняющих рост частиц золя.

Явление персорбции, выражающееся в большей адсорбции метанола и особенно воды, по сравнению с крупными молекулами криптона указывает на то, что, помимо крупных пор—пустот между контактирующими глобулами, в структуре кремнезема имеются чрезвычайно тонкие поры, доступные в основном молекулам воды и в меньшей степени более крупным молекулам метанола.

Криптон адсорбируется на поверхности глобул кремнезема, так же в основном и метанол. Небольшое расхождение в значениях  $s$  (табл.) можно объяснить тем, что часть ультрапор доступна и молекулам метанола. Молекула  $\text{CH}_3\text{OH}$ , вытянутая в направлении  $\text{OH}$  группы, при благоприятной ориентации к входу в ультрапору может частично проникать в нее гидроксильной группой. Небольшие по размерам молекулы воды не только адсорбируются на поверхности глобул, но и могут проникать в тонкие трещины—дефекты самой глобулы. Длительность процесса адсорбции паров воды указывает на большую линейную протяженность ультрапор, доступных воде. Если адсорбционное равновесие при адсорбции криптона на всех без исключения образцах достигалось за 45 мин., то в случае  $\text{CH}_3\text{OH}$ —за 1—2 часа.

---

\* Возникновение комплекса между электронодонорными атомами кислорода молекулы кислого реагента и водородом поверхностных  $\text{OH}$  групп [2]. С этой точки зрения избыточное количество  $\text{CO}_2 \sim 10$  вес.%, необходимое для полного выделения  $\text{SiO}_2$ , можно отнести в счет образования адсорбционно-сольватных оболочек.



**ՆԵՖԵԼԻՆԱՑԻՆ ՍԻԵՆԻՏՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՑԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄԻՑ  
ՍՏԱՅՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ԱԴՍՈՐՔՑԻՈՆ-ՍՏՐՈՒԿՏՈՐ  
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Բ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ  
և Ռ. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված են նեֆելինային սիենիտների կոմպլեքսային մշակման ժամանակ ստացված սիլիկազողի ադսորբցիոն-ստրոկտուրային հատկությունները: Յույց է տրված, որ սիլիկազող իրենից ներկայացնում է պոլիդիսպերս սիստեմ՝ կազմված 100—2 մկ շափսի ագրեգատներից: Սիլիկազողի փոշու հիմնական մասը  $\approx 88\%$  կազմում են 40—30 մկ մասնիկները:

Տեսակարար մակերեսի մեծությունը կախված է ֆրակցիայի մեծությունից, դիսպերսությունից և անջատված ֆրակցիաների համար կազմում է 349—523 մ<sup>2</sup>/գ:

Սիլիկազողի գլոբուլյար կմախքի մեջ  $D_{\text{ե.հ.}} = 30-100 \text{ \AA}$  առկա են մոլեկուլային շափերի ուլտրածակոտիներ, որոնց մեջ կարող են թափանցել հիմնականում ջրի մոլեկուլները ( $S_{\text{H}_2\text{O}} = 780-880 \text{ մ}^2/\text{գ}$ ):

Առաջարկված է սիլիկազողի գլոբուլյար կմախքի մեջ ուլտրածակոտիների առաջացման մեխանիզմը:

**INVESTIGATION OF ADSORPTION-STRUCTURAL CHARACTERISTICS  
OF SILICA OBTAINED FROM A COMPLEX TREATMENT OF  
NAPHELINE SYENITES**

E. B. HOVHANNISSIAN, B. S. HAROUTYUNIAN, K. B. HOVHANNISSIAN  
and R. A. ABRAHAMIAN

Adsorption-structural characteristics of silica obtained from a complex treatment of a napheline syenites have been investigated. It was shown that the silica powder represents a polydispersed system consisting of aggregates of 100—2 microns. The main part (88%) of silica powder is composed of particles of 40—30 microns. The specific surface value depends on the dispersion of the fraction; for separated fractions it was found to be within the range of 349—523 m<sup>2</sup>/g.

In the globular skeleton of silica with a mean value of volume and diameter of pores equal to 0,43 cm<sup>3</sup>/g and 50 Å respectively, there exists a superporous structure of extremely fine pores of molecular size which are mainly accessible to water molecules with  $S_{\text{H}_2\text{O}} = 788-880 \text{ m}^2/\text{g}$ . A possible mechanism of superpore formation in the globular skeleton of silica has been suggested.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Авт. свид. № 72427, 25 111, 1948.
2. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремнезема и силикатов, Стройиздат, М., 1959, стр. 58.
3. И. Е. Неймарх, Усп. хим., 25, 748 (1956).
4. М. Г. Манвелян, С. Б. Бадалян, Арм. хим. ж., 22, 943 (1969).
5. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 378 (1973).
6. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ИЛ, 1948.
7. А. В. Киселев, Т. А. Погосян, Колл. ж., 22, 314 (1960).
8. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, Колл. ж., 22, 672 (1960).
9. W. D. Harkins, G. Yura, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1362 (1954).
10. Курс физической химии под ред. С. Я. Герасимова, Госхимиздат, М., 1963, стр. 514.
11. Э. З. Высоцкий, М. В. Поляков, Колл. ж., 23, 255 (1961); ДАН СССР, 152, 1166 (1963).
12. Р. Л. Горелик, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, К. А. Шенгелия, Колл. ж., 33, 51 (1971).

ВЛИЯНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА  
 АДсорбЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
 КРЕМНЕЗЕМА—ПРОДУКТА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
 НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Э. Б. ОГАНЕСЯН, К. С. АБАДЖЯН, К. Б. ОГАНЕСЯН, Р. А. АБРАМЯН и  
 Ш. С. ХАЧКАВАНКЦЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 IV 1976

Проведено адсорбционное, электронно-микроскопическое и спектральное исследование влияния гидротермальной обработки на адсорбционно-структурные характеристики кремнезема, получаемого при комплексной переработке нефелиновых сиенитов. Показано, что гидротермальная обработка тонкодисперсного порошка кремнезема с  $s=428 \text{ м}^2/\text{г}$  приводит к значительному снижению поверхности до  $57\text{—}22 \text{ м}^2/\text{г}$  в зависимости от температуры обработки. Снижение  $s$  связано с укрупнением частиц образующих глобулярный скелет кремнезема. Вместе с тем гидротермальная обработка способствует образованию чрезвычайно развитой ультрапористой структуры, доступной в основном молекулам воды. Максимально ультрапористая структура развивается при  $170^\circ$ , дальнейшее повышение температуры гидротермальной обработки снижает содержание ультрапор в кремнеземе. При  $200^\circ$  в аморфной массе кремнезема замечено образование кристаллов кварца.

Показано, что гидротермальная обработка способствует повышению химической однородности кремнезема.

Рис. 3, табл. 2, библиограф. ссылок 19.

Влияние гидротермальной обработки на адсорбционные свойства и строение скелета кремнезема рассматривалось в [1—3]. Однако кремнезем, получаемый по [4, 5], отличается по своим структурным характеристикам [6] от хорошо изученных силикагелей [7, 8]. И так как по технологической схеме для получения продукта определенного качества предусматривается гидротермальная обработка, представлялось интересным провести исследование влияния гидротермальной обработки на структуру этого кремнезема методами адсорбции, электронной микроскопии и спектрального анализа. Гидротермальная обработка кремнезема, ранее изученного в [6], проводилась в автоклаве, футерованном фторопластом при  $160\text{—}200^\circ$ . Удельная поверхность  $s$  рассчитывалась по уравнению БЭТ [9] из изотерм адсорбции криптона (при температуре жидкого азота), метилового спирта и воды (при комнатной температуре). Все образцы откачивались при  $200^\circ$  до прекращения натекания (остаточное давление в установке не более  $10^{-5}$  мм. рт. ст.). Электронно-микроскопическое исследование проводилось

по методике [10]. Спектральный анализ проводился на спектрографе ИСП-22.

В табл. 1 приводятся условия обработки и основные результаты исследования.

Таблица 1

Влияние гидротермальной обработки на структуру кремнезема.  
Продолжительность обработки 1,5 часа

№ образца	Условия обработки		Величина удельной поверхности по адсорбции, $s$ , $\text{м}^2/\text{г}$			Соотношение величин удельной поверхности	
	температура, $t$ , $^{\circ}\text{C}$	давление $p$ , $\text{атм}$	криптона	метанола	воды	$s_{\text{CH}_3\text{OH}}/s_{\text{Kr}}$	$s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}}$
1	И с х о д н ы й		428	508	788	1,2	1,8
2	160	6	57	241	457	4,2	8,7
3	170	8	44	286	574	6,3	13,0
4	180	10	23	123	261	5,4	11,5
5	200	15	15	76	164	5,0	10,8

\* Площадка  $\omega$ , занимаемая молекулами адсорбата в плотном монослое на предельно гидратированной поверхности кремнезема, принята равной для криптона  $21,5 \text{ \AA}^2$  [11], для метанола и воды  $25 \text{ \AA}^2$  [12, 13], что соответствует  $\omega_{\text{N}_2} = 16,2 \text{ \AA}^2$  [14].

Как видно из табл. 1, гидротермальная обработка исходного кремнезема приводит к значительному снижению величины  $s$ , тем больше, чем выше температура обработки в автоклаве.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик исходного кремнезема (а) и геометрически модифицированных в автоклаве при 160° (б) и 180° (в).

Электронно-микроскопическое исследование исходного (рис. 1а) и геометрически модифицированных в автоклаве образцов показывает, что снижение  $s$  при гидротермальной обработке происходит в результате укрупнения частиц, образующих глобулярный скелет кремнезема. Так, обработка при 160° (рис. 1б) приводит к увеличению глобул более, чем в 3 раза (200—500  $\text{ \AA}$ , против 50—150  $\text{ \AA}$ —исходный кремнезем). При более высоких температурах обработки (образец 4, рис. 1 в)

снижение  $s$  происходит не только в результате укрупнения глобул, но и при их «срастании», что приводит к искажению сферической формы глобул. Упаковка глобул по сравнению с предыдущими образцами более рыхлая; на снимке видны широкие поры—пустоты (светлые участки). При  $200^\circ$  «срастание» глобул принимает массовый характер—на снимке (рис. 2а) видны неправильной формы крупные частицы, микрообласти плотной массы, на поверхности которых просматриваются рельеф глобул, а также образование, по форме напоминающее кристалл (в левом верхнем углу снимка). Хотя рентгенограмма образца 5\* указывала на его общую аморфность, однако в ИК спектре после обогащения плавниковой кислотой появилась дублетная полоса в области  $780, 800 \text{ см}^{-1}$ , характерная для кварца [15] и отсутствующая в спектрах образцов 1—4 (рис. 3а б). На рис. 2 б приведена микрофотография образца 5 после обогащения—количество кристаллов по сравнению с рис. 2 а заметно увеличилось\*.

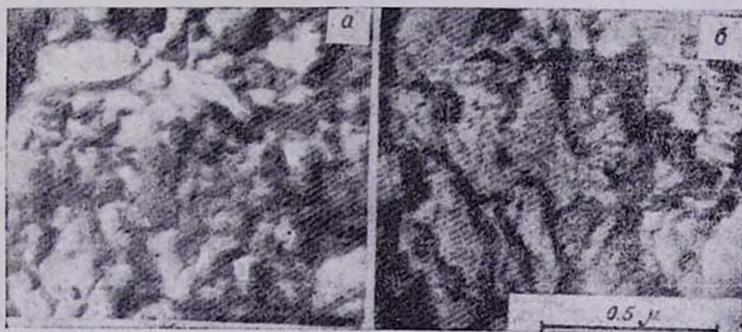


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки самооттененных платиной угольных реплик образца кремнезема геометрически модифицированного в автоклаве при  $200^\circ$  (а) и (б) — после обогащения плавниковой кислотой.

Сравнение величин  $s$ , рассчитанных из изотерм адсорбции криптона, метанола и воды, показывает, что гидротермальная обработка способствует образованию сильно развитой ультрапористой структуры [16], значительно большей, чем у исходного кремнезема [6]. О наличии ультрапористой структуры мы, как и в [6, 16], судили по сопоставлению величин  $s_{\text{Kr}}$ ,  $s_{\text{CH}_3\text{OH}}$  и  $s_{\text{H}_2\text{O}}$ . Если отношение  $s_{\text{CH}_3\text{OH}}/s_{\text{Kr}}$  и  $s_{\text{H}_2\text{O}}/s_{\text{Kr}}$  для исходного кремнезема составляло 1,2 и 1,8, соответственно, то после гидротермальной обработки—4,2 и 8,7 (табл. 1, образец 2). Максимально развитую ультрапористую структуру, доступную в значительной степени и более крупным молекулам  $\text{CH}_3\text{OH}$  (по сравнению с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ ), имеет образец 3, обрабо-

\* Образец 5 выдерживался в растворе HF (1 г  $\text{SiO}_2$  в течение 5 мин.; остаток примерно 0,2 г), затем промывался и высушивался. Более быстрое растворение аморфного  $\text{SiO}_2$  по сравнению с кристаллическим приводит к обогащению образца 5 кристаллической фазой.

танный при  $170^{\circ}$ . При дальнейшем повышении температуры гидротермальной обработки наблюдается постепенное уменьшение ультрапористости.

Полученные данные показывают, что изменения в структуре кремнезема, получаемого по [4, 5] при гидротермальной обработке, происходят по механизму, предложенному и разработанному в [1—3]. Нагревание кремнезема в водной среде при высоких давлениях приводит к значительному увеличению растворимости  $\text{SiO}_2$  [17]. В автоклаве протекают одновременно два параллельных процесса: с одной стороны, гидратация и деполимеризация кремнезема с образованием раствора монокремневой кислоты, с другой—полимеризация монокремневых кислот в сложные полимерные формы [18, 19] и осаждение их на поверхности более крупных глобул, термодинамически устойчивых в данных условиях (температура, давление). На поверхности крупных глобул образуется своего рода оболочка или «чехол» из приращенного кремнезема, что и приводит к увеличению их размера. В конечном итоге укрупнение глобул, осаждение кремнезема в зазорах между контактирующими глобулами приводит к «срастанию» множества глобул в крупные агрегированные образования. Такое перераспределение вещества, принимающее массовый характер при высоких температурах гидротермальной обработки, способствует структурным изменениям, наблюдаемым на электронно-микроскопических снимках.

При неравномерном, хаотическом осаждении и полимеризации кремневых кислот на поверхности крупных глобул возможен обрыв роста полимерной цепи в одном месте и наращивание ее в другом направлении, в результате чего могут возникать пустоты молекулярных размеров [16]. Определенную роль в образовании ультрапор может играть и чисто геометрический фактор. Осаждение молекул  $\text{Si}(\text{OH})_4$  на поверхности глобул и в местах их контакта приводит к постепенному уменьшению зазоров между ними. В зависимости от количества осажденного кремнезема остающееся при этом свободное пространство, ранее макропора, может оказаться ультрапорой. Скорости «срастания» глобул и «зарастания» промежутков между ними зависят от концентрации кремневых кислот в растворе, т. е. от температуры гидротермальной обработки. Максимально развитую ультрапористую структуру имел образец 3 ( $170^{\circ}$ ). При дальнейшем повышении температуры обработки наблюдается постепенное уменьшение ультрапористости, что связано с полным «срастанием» нескольких глобул в крупные агрегаты (ср. рис. 1, 2). В [16] также было показано, что при определенных условиях гидротермальной обработки ( $250^{\circ}$  и выше) ультрапористая структура в скелете кремнезема исчезает.

В условиях высоких концентраций  $\text{Si}(\text{OH})_4$  и высоких давлений в автоклаве, по-видимому, происходит более плотное, упорядоченное осаждение молекул кремневой кислоты, что способствует не только уменьшению ультрапористости, но и образованию кристаллической фа-

зы. В [2] образование кварца отмечалось при  $250^\circ$  гидротермальной обработки силикагеля.

Сравнение полученных результатов с данными, относящимися к обычным силикагелям [2], показывает, что кремнезем, получаемый по способу [4, 5], имеет менее стабильную структуру. Так, для обычных силикагелей обработка при  $180^\circ$  приводит к сокращению  $s$  в 6 раз, в нашем случае  $s$  уменьшается более чем в 18 раз, при значительно меньшем времени обработки (1,5 часа против 4 час.). Более развита и ультрапористая структура: отношение  $s_{H_2O}/s_{K_2}$  для обычного силикагеля, обработанного при этой температуре, составляет 1,2, для кремнезема [4, 5]—11,5. Причиной меньшей стабильности изученного нами кремнезема являются, по-видимому, высокая степень чистоты исходного образца, более мелкодисперсная структура и наличие уже развитой ультрапористой структуры в исходном состоянии (рыхлая упаковка молекул  $Si(OH)_4$  в полимерной сетке глобул кремнезема).

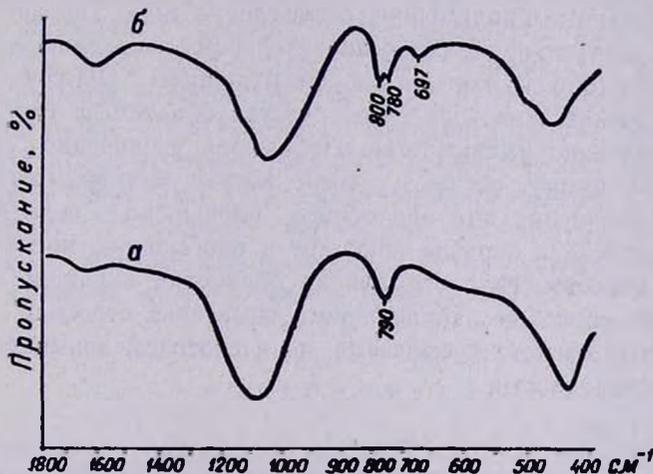


Рис. 3. ИК спектры поглощения исходного кремнезема (а), такой же спектр имели образцы 2—5 и геометрически модифицированного при  $200^\circ$  образца 5—после обогащения в плавиковой кислоте—(б).

Исходя из механизма геометрического модифицирования силикагелей в автоклаве, в основе которого лежит процесс деполимеризации—перехода в раствор молекул  $Si(OH)_4$ , можно было предположить, что такое перераспределение должно влиять не только на геометрию скелета образца, но в какой-то степени и на его химический состав. Действительно, как это видно из табл. 2, кремнезем, обработанный при  $160^\circ$ , содержит значительно меньшее количество красящих примесей по сравнению с исходным образцом. Исключение составляет Ti, для которого отмечается небольшое увеличение.

Таблица 2

Содержание примесей (вес. %) в исходном (1) и обработанном в автоклаве при 160° (2) образцах кремнезема\*

№ образцов	Fe	Cr	Mn	Mg	Ti	Cu	Co, Ni
1	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	не обнаружено
2	$2 \cdot 10^{-4}$	не обнаружено	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	не обнаружено

\* Приведены усредненные значения. Чувствительность спектрального анализа  $5 \cdot 10^{-6}$  вес. %. Анализ проведен в ГОИ, производственно-техническом объединении „Рубин“ и в ИОНХ АН АрмССР.

При растворении  $\text{SiO}_2$  вместе с молекулами  $\text{Si}(\text{OH})_4$  в водный раствор переходят и примесные элементы в виде силикатного иона, либо находящиеся в кремнеземе в хемосорбированном состоянии (взаимодействие с поверхностными ОН-группами), либо непосредственно включенные в полимерную сетку глобул  $\text{SiO}_2$ . Так как гидротермальная обработка приводит к значительному снижению  $s$ , а потому и уменьшению общего количества поверхностных ОН-групп, то вторичное включение этих элементов в состав образца за счет хемосорбции соответственно уменьшается. Небольшое увеличение содержания титана, по-видимому, связано с очень малой растворимостью его силикатного соединения, что при общем уменьшении содержания остальных примесей в образце приводит к обогащению кремнезема.

Таким образом, гидротермальная обработка является не только эффективным способом направленного изменения строения скелета и адсорбционных свойств кремнезема, но и способом повышения его химической однородности.

**ՀԻԴՐՈՏԵՐՄԱԼ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆԵՅՆԼԻՆԱՅԻՆ ՍԻՆԵՒՏԵՆՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԻՑ ՍՏԱԹՎԱԾ ՍԻԼԻԿԱԶՈՂԻ ԱԴՍՈՐԲՅՑԻՈՆ-ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՎՐԱ**

Է. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Կ. Ս. ԱՐԱՋՅԱՆ, Կ. Բ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ,  
Ռ. Ա. ԱՐՐԱՀԱՄՅԱՆ և Շ. Ս. ԽԱԳԱՎԱՆՔՅԱՆ

Ադսորբցիոն, էլեկտրոնային-միկրոսկոպիկ, սպեկտրալ մեթոդներով ուսումնասիրված է հիդրոտերմալ մշակման ազդեցութունը նեֆելինային սինիտների վերամշակումից ստացված սիլիկահողի ադսորբցիոն-ստրուկտուր կառուցվածքի վրա: Ցույց է տրված, որ հիդրոտերմալ մշակումը կախված շերմաստիճանից բերում է տեսակարար մակերեսի մեծության զգալի իջեցման՝ 428 մ/գ-ից (ելանյութային սիլիկահող) մինչև 57—22 մ/գ:

Տեսակարար մակերեսի փոքրացումը կապված է սիլիկահողի գլոբուլյար կմախքը կազմող մասնիկների մեծությունից: Հիդրոտերմալ մշակումը հանգեցնում է սիլիկահողի ֆիմիական համասեռության մեծացման և ուլտրաժա-

կոտկենության, որի մաքսիմումը ստացվում է 170°-ում: Զերմաստիճանի հետագա բարձրացումը իջեցնում է ուլտրաձակոտկենությունը: 200°-ում հնարավոր է ամորֆ սիլիկահողում կվարցի առանձին բյուրեղների առաջացում:

## THE INFLUENCE OF HYDROTHERMAL TREATMENT ON THE ADSORPTION-STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SILICA OBTAINED FROM A COMPLEX TREATMENT OF NAPHELINE SYENITES

E. B. HOVHANNISSIAN, K. S. ABALIAN, K. B. HOVHANNISSIAN,  
R. A. ABRAHAMIAN and Sh. S. KHACHKAVANKTSIAN

The effect of adsorption, electronmicroscopic and spectral investigation of a hydrothermal treatment on the adsorption-structural characteristics of silica obtained from a complex treatment of napheline syenites has been investigated. It has been shown that the hydrothermal treatment brings to a considerable decrease in the specific surface value, from 528  $m^2/g$  in the initial silica to 50—22  $m^2/g$  depending on the temperature. This decrease is connected with the particle size of silica forming the globular skeleton. The hydrothermal treatment brings at the same time to an increase in the chemical uniformity of silica and to the formation of an extremely developed superporous structure accessible mainly to water molecules. A maximum superporous structure is developed at 170°C. A further increase with temperature of the hydrothermal treatment lowers the superpore structure content in silica.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. В. Акшинская, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, ЖФХ, 38, 488 (1964); 36, 1121 (1962); 37, 927 (1963).
2. А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, Колл. ж., 29, 662 (1966); 31, 388 (1969).
3. В. М. Чертов, Д. Б. Джамбаева, И. Е. Неймарк, Колл. ж., 27, 279 (1965).
4. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, В. О. Микаелян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 24, 1069 (1971).
5. М. Г. Манвелян, К. С. Абаджян, Ш. С. Хачкаванкцян, А. О. Оганян, Авт. свид. 2 111 1971.
6. Э. Б. Оганесян, Б. С. Арутюнян, К. Б. Оганесян, Р. А. Абрамян, Арм. хим. ж., 29, (1976).
7. Р. К. Айлер, Коллоидная химия кремния и силикатов, Изд. ИЛ, М., 1959, стр. 10, 92, 137.
8. И. Е. Неймарк, Усп. хим., 25, 748 (1956).
9. Курс физической химии, под ред. С. Я. Герасимова, Изд. Госхимиздат, М., 1963, стр. 446.
10. М. Г. Манвелян, Э. Б. Оганесян, К. Б. Оганесян, М. С. Гаспарян, Арм. хим. ж., 26, 377 (1973).
11. А. В. Киселев, А. Я. Королев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, Колл. ж., 22, 672 (1960).

12. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Колл. ж., 23, 553 (1961).
13. А. В. Киселев, Л. Я. Соболева, ЖФХ, 32, 49 (1958).
14. С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Изд. «Мир», 1970, стр. 83.
15. Н. Манке, Mineralspetren, Bd. I, 1962; Bd. II, 1964, Akademie-Verlag, Berlin.
16. Р. Л. Горелик, Л. Т. Журавлев, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Э. Б. Оганесян, К. Я. Шенгелия, Колл. ж., 33, 51 (1971).
17. G. C. Kennedl, Econ. Geol., 45, 629 (1950).
18. М. М. Пирютко, Изв. АН СССР ОХН, 8, 894 (1959); 4, 217 (1958).
19. Е. Н. Егорова, Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема, Изд. АН СССР, М—Л., 1959.

## СОЭКСТРАКЦИЯ В СИСТЕМЕ ХЛОРАУРАТ-АНИОН—ОСНОВНОЙ КРАСИТЕЛЬ—ОРГАНИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

В. М. ТАРАЯН и Дж. А. МИКАЕЛЯН

Ереванский государственный университет  
 Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 VII 1976

Исследована экстракция хлораурата метилового зеленого (МЗ) в зависимости от концентрации МЗ, кислотности водной фазы и природы органического растворителя. Методом сдвига равновесия установлено, что при рН 1,0 соотношение компонентов (катион красителя: анионный комплекс) в образующемся хлораурате МЗ равно 2:1. Показано, что при этом соэкстрагируется простая соль реагента-красителя. Замена бензола четыреххлористым углеродом приводит к снижению оптической плотности примерно в 2 раза и соотношение компонентов становится равным 1:1.

Рис. 4, библиографические ссылки 10.

Ранее была установлена зависимость экстракции некоторых комплексных анионов от взаимосвязанных факторов, концентрации основного красителя и анионного лиганда, а также от кислотности водной фазы и природы органического растворителя [1—7]. При этом было показано, что соотношение компонентов катион красителя: анионный комплекс в образующемся ионном ассоциате (т. е. число  $n$ ) заметно отклоняется от 1:1 и равно 1,5 или 2,0. Исследование спектров поглощения экстрактов показало, что в образовании ионного ассоциата принимают участие однопротонированные катионы красителя и вышеуказанное соотношение компонентов имеет место вследствие соэкстракции простой соли красителя.

Последняя, по-видимому, определяется как природой красителя, так и свойствами органического растворителя. Достаточно четкое объяснение этому явлению возможно только лишь на основании систематизации и анализа в заметном количестве накопленного материала.

Данное исследование посвящено изучению особенностей экстракции в системе хлораурат-анион—основной краситель МЗ—органический растворитель. Учитывая заметно высокую устойчивость хлораурат-аниона, влияние концентрации анионного лиганда не изучали, а в качестве факторов, определяющих особенности рассматриваемой системы, были изучены кислотность водной фазы, концентрация основного красителя, природа растворителя.

## Экспериментальная часть

Запасной раствор хлораурат-иона готовили растворением золотохлористоводородной кислоты в рассчитанном объеме дистиллированной воды. Титр раствора устанавливали меркуроредуктометрически с амперометрической индикацией конечной точки титрования [8, 9]. Раствор основного красителя МЗ готовили растворением навески препарата «Reanal» (С.Л. 42590) в дистиллированной воде. Кислотность водной фазы регулировали соляной кислотой. Из органических растворителей были использованы бензол, этилацетат, бутилацетат и четыреххлористый углерод.

Равновесные значения рН водной фазы измеряли стеклянным электродом на потенциометре ЛПУ-01, а оптическую плотность (ОП)—при помощи спектрофотометра СФ-4А.

*Методика исследования.* В 25 мл пробирку с притертой пробкой помещали измеренные объемы растворов золотохлористоводородной кислоты, реагента-красителя, соляной кислоты и разбавляли водой до 10 мл. Подготовленный раствор встряхивали 1—2 мин. с равным объемом органического растворителя, затем отделяли органическую фазу и измеряли ее оптическую плотность.

*Влияние кислотности водной фазы и концентрации МЗ на соотношение компонентов в экстрагируемом ионном ассоциате.* Для построения кривых насыщения соответствующие точки снимали при аналогичных концентрациях МЗ, но при различной кислотности водной фазы: рН 1,0 и 2 н по HCl (рис. 1).

Перегиб на кривых насыщения наступает практически при одной и той же концентрации красителя ( $\approx 2 \cdot 10^{-4}$  М). Однако область насыщения при 2н HCl характеризуется более низким значением ОП экстрактов. Определение фактора извлечения ( $R^*$ ) показало, что при 1-кратной экстракции из водной фазы с рН 1,0  $R=0,87$ . Аналогично в случае с 2н по HCl водной фазой  $R=0,93$ .

Следовательно, количество извлекаемого золота независимо от кислотности водной фазы практически одинаково; вдвое большую ОП экстрактов при низкой кислотности водной фазы (рН 1,0) следует объяснить соэкстракцией простой соли красителя. Этот вывод был подтвержден определением соотношения компонентов в соответствующих экстрактах методом сдвига равновесия (рис. 2).

Как известно, ионные ассоциаты анионных комплексов с катионами основных красителей образуются в водной фазе и только затем извлекаются в органическую. Поэтому с целью определения соотношения компонентов в образующихся ионных ассоциатах из водных растворов был выделен твердофазный хлораурат МЗ. При соотношении  $K^+ : AuCl_4^- = 1:1^{**}$  он должен был содержать 43% углерода. Опре-

\* Использована терминология, рекомендованная в ЖАХ, 24, 1019 (1971).

\*\*  $K^+$  — катион красителя.

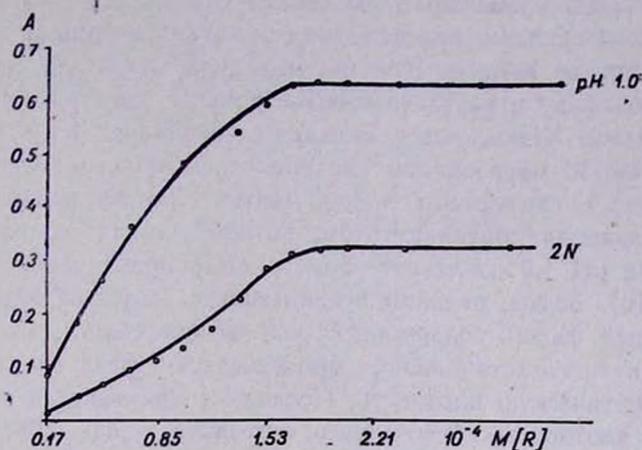


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы и концентрации МЗ на ОП бензольных экстрактов хлораурата МЗ.  $[Au(III)] = 4,11 \cdot 10^{-6} M$ ,  $b = 1 \text{ см}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ н.м.}$

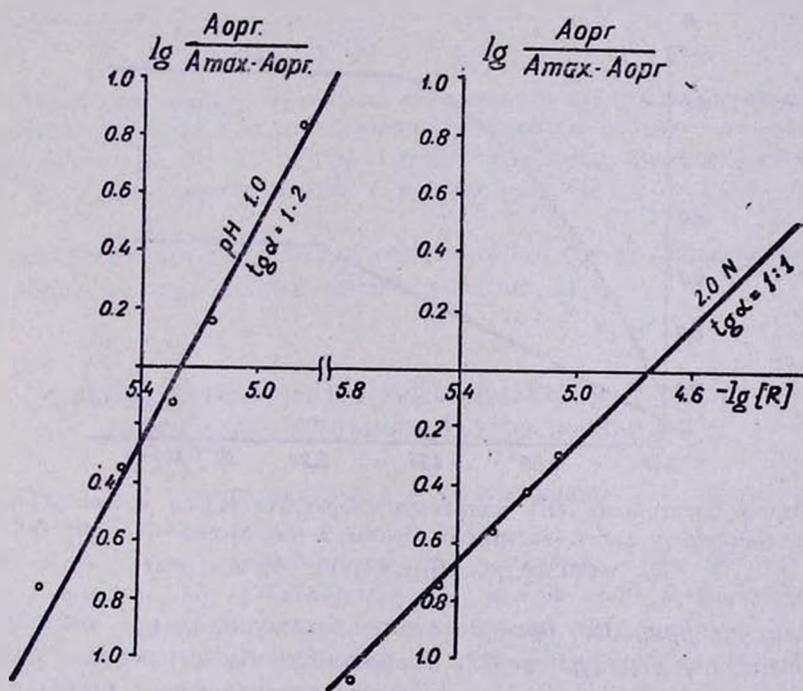


Рис. 2. Определение мольного отношения компонентов в бензольных экстрактах методом сдвига равновесия;  $[Au(III)] = 4,11 \cdot 10^{-6} M$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ н.м.}$ ,  $b = 1 \text{ см}$ .

деление углерода элементарным анализом указало на его содержание 42,80%. Таким образом, при заметном избытке хлор-иона и МЗ образуется соединение  $\text{KAuCl}_4$ . Вторая молекула красителя переходит в органическую фазу в результате соэкстракции с экстрагируемым ионным ассоциатом. Извлекается, очевидно, соединение  $\text{KAuCl}_4 \cdot \text{KCl}$ .

Возможность образования соединения подобного состава была подтверждена и следующим экспериментом. Хлораурат-анион предварительно извлекали бутилацетатом, который, согласно литературным данным, при pH 1,0 извлекает золото (III) практически полностью ( $R=1,0$ ) [10]. Затем, отделив органическую фазу, встряхивали ее с другой водной фазой, содержащей реагент-краситель (МЗ) (pH 1,0). После 1-минутного встряхивания органическую фазу отделяли и измеряли ее оптическую плотность. Последняя практически совпадала с оптической плотностью бензольного экстракта (0,63—0,64). Несмотря на различные условия образования и различную природу органического растворителя эти данные довольно убедительно подтверждают возможность образования соединения с соотношением компонентов  $\text{K}^+ : \text{AuCl}_4 = 2 : 1$  и свидетельствуют о воспроизводимости его состава.

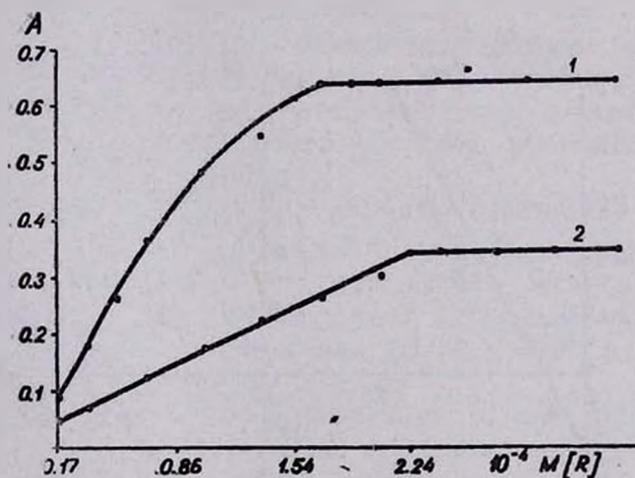


Рис. 3. Зависимость ОП экстрактов хлораурата МЗ от концентрации реагента-красителя: 1—экстракт—бензол, 2—экстракт— $\text{CCl}_4$ , pH=1,0.

$$\lambda_{\text{max}}=640 \text{ нм}, [\text{Au(III)}]=4,11 \cdot 10^{-6} \text{ М}, b=1 \text{ см.}$$

*Влияние природы органического растворителя на соотношение компонентов в хлораурате МЗ.* Возможность соэкстракции реагента-красителя должна зависеть от природы растворителя, применяемого для извлечения ионного ассоциата. В описанных опытах применяли бензол ( $R=0,87$ ). Интересно было проверить, не изменится ли соотношение компонентов при замене бензола другим растворителем, например, четыреххлористым углеродом ( $R=0,91$ ). Изменение ОП экстрактов исследовали в зависимости от концентрации МЗ при кислотности водной фазы, равной pH 1,0 (рис. 3, кр. 1).

Независимо от природы примененного растворителя золото (III) извлекается из водной фазы почти в одинаковой мере, поэтому меньшая ОП экстрактов в четыреххлористом углероде по сравнению с экстрактами в бензоле (кр. 2) говорит об отсутствии соэкстракции простой соли МЗ.

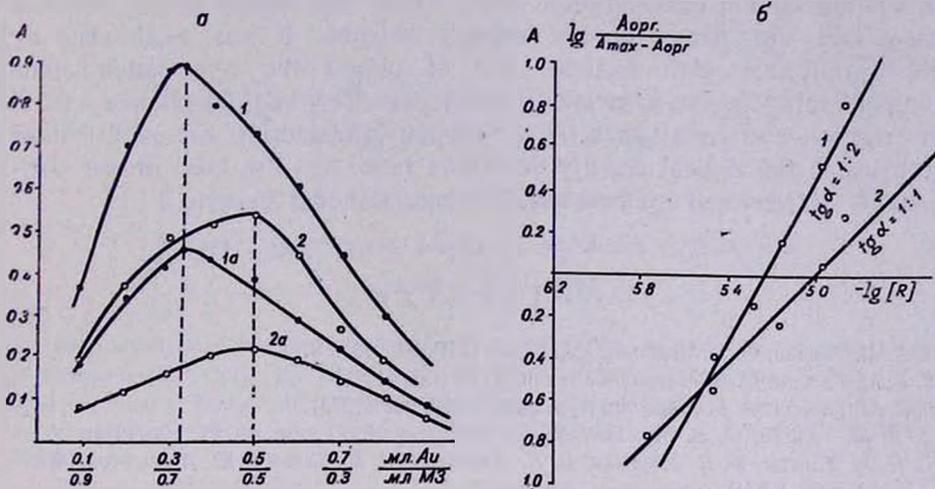


Рис. 4. Определение мольного отношения компонентов в экстрактах хлораурата МЗ. Экстрагент: 1 — бензол, 2 — четыреххлористый углерод. а — методом изомольных серий, конц. 1 и 2 =  $2,74 \cdot 10^{-4}$  М, 1а и 2а =  $1,37 \cdot 10^{-4}$  М, рН = 1,0,  $\lambda_{\text{max}} = 640$  нм,  $b = 1$  см. б — методом сдвига равновесия. рН = 1,0,  $\lambda_{\text{max}} = 640$  нм,  $b = 1$  см.

Последнее подтверждается и определением соотношения компонентов в образующихся ионных ассоциатах (рис. 4).

**ՀԱՄԱՏԵՂ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՔԼՈՐԱՈՒՐԱՏ-ԱՆԻՈՆ—ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ—ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԼՈՒԾԻԶ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ**

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ

Ուսումնասիրված է քլորաուրատի էքստրակցիան մեթիլ կանաչի հետ կախված մեթիլ կանաչի կոնցենտրացիայից, ջրային ֆազի թթվայնությունից և օրգանական լուծիչի բնույթից: Հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակով հաստատվել է, որ  $\text{pH} = 1,0$  դեպքում կոմպոնենտների հարաբերությունը (ներկի կատիոն:անիոնային կոմպլեքս) առաջացած ասոցիատում հավասար է 2:1 և այս դեպքում համատեղ էքստրակտվում է ռեագենտի հասարակ աղը: Բենզոլի փոխարինումը տիտրաքլորածխածնով իջեցնում է օպտիկական խտությունը կրկու անգամ և կոմպոնենտների հարաբերությունը (հաստատված երկու անկախ եղանակներով) դառնում է 1:1:

COEXTRACTION IN THE CHLOROAUROATE ANION—BASIS  
DYE—ORGANIC SOLUTION SYSTEM

V. M. TARAYAN and J. A. MIKAELIAN

The chloroaurate extraction has been investigated with Methyl Green depending on the concentration of the latter, the acidity of the aqueous phase and the nature of the organic solvent. It was established by the equilibrium shift method that at  $\text{pH}=1$  the dye cation:anion complex ratio in the associate formed was 2:1 and the simple salt of the reagent was coextracted. When carbon tetrachloride was used instead of benzene the optical density decreased twice and the ratio of the components (determined by two independent methods) became 1:1.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, ДАН Арм. ССР, 56, 239 (1973).
2. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Уч. зап. ЕГУ, 1, 65 (1973).
3. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Арм. хим. ж., 28, 903 (1973).
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 27, 10 (1974).
5. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, С. П. Лебедева, В. В. Багреев, Ю. А. Золотов, ЖАХ, 29, 2372 (1974).
6. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Арм. хим. ж., 28, 985 (1975).
7. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Ж. В. Саркисян, Арм. хим. ж., 28, 992 (1975).
8. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Зав. лаб., 34, 522 (1968).
9. В. М. Тараян, Г. Н. Шапошникова, Г. С. Ачарян, Арм. хим. ж., 27, 350 (1974).
10. В. М. Тараян, Дж. А. Микаелян, Ж. М. Арстамян, Зав. лаб., 34 1281 (1968).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.81

СИНТЕЗ ДИГИДРОПИРАНОВ НА ОСНОВЕ  
 МЕТАЛЛИЛКАРБИНОЛА

А. А. ГЕВОРКЯН и А. С. АРАКЕЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

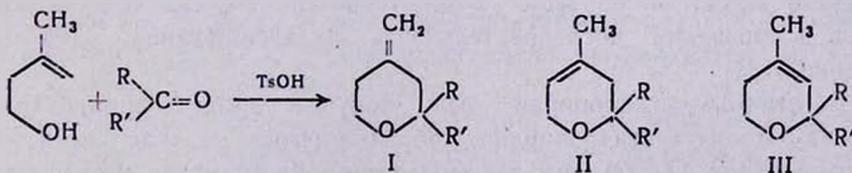
Поступило 20 IV 1976

Взаимодействие металилкарбинола с альдегидами и кетонами в присутствии *п*-толуолсульфокислоты приводит к смеси 4-метилентetraгидропирана, 5,6- и 3,6-дигидропиранов. С целью определения соотношения этих изомеров в смеси изучено хроматографическое поведение модельных метилдигидропиранов и 4-метилентetraгидропирана.

Табл. 1, библиограф. ссылок 6

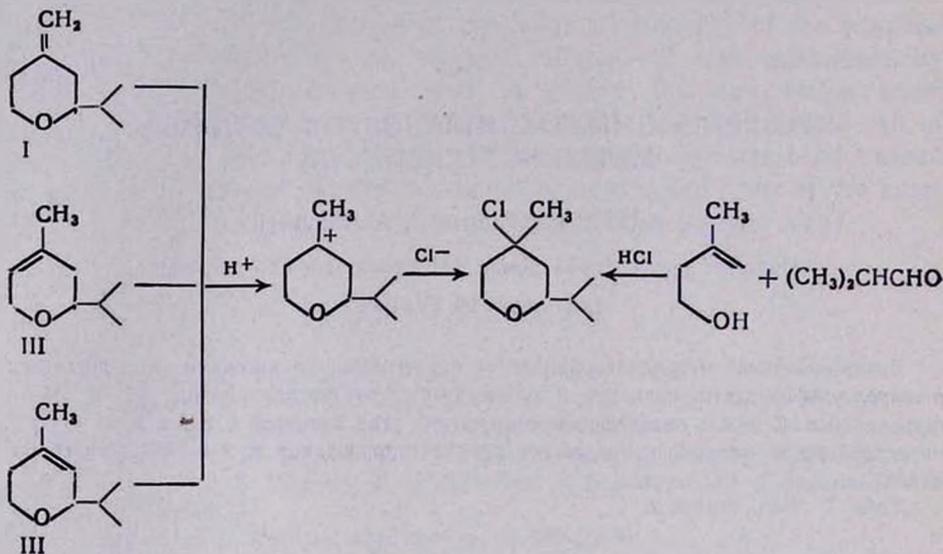
Металилкарбинол благодаря доступности [1] и уникальности строения может служить исходным сырьем для самых разнообразных синтезов. Однако многие его реакции до сих пор остаются неизученными. В этом аспекте определенный интерес представляет его реакция с альдегидами в присутствии кислых агентов, приводящая к образованию тетрагидропиранов [2].

В настоящем сообщении нами показано, что металилкарбинол при нагревании с альдегидами в присутствии *п*-толуолсульфокислоты дает производные дигидропирана. Аналогично, но более вяло, он взаимодействует с кетонами. Выходы целевых продуктов достигают 85% (табл.). ГЖХ продуктов реакции показывает, что они состоят из смеси трех соединений, предположительно, 2-замещенных 4-метил-3,6(и 5,6)-дигидропиранов и 2-замещенного 4-метилентetraгидропирана.



Для доказательства того, что полученные соединения, действительно, отличаются друг от друга только положением двойной связи и имеют одинаковый углеродный скелет, смесь продуктов, полученная на основе *изо*-масляного альдегида, была гидрохлорирована. При

—80° произошло гладкое присоединение хлористого водорода с образованием 2-изопропил-4-метил-4-хлортetraгидропирана, идентичного по данным ГЖХ и константам с образцом, полученным хлоралкилированием металилкарбинола и *изо*-масляного альдегида под действием хлористого водорода [2].



Для отнесения хроматографических пиков и, следовательно, определения доли каждого из изомеров в продуктах реакции нами были синтезированы 2-метил-5,6- и 3,6-дигидропираны, 4-метилдигидро- и 4-метилтетрагидропиран, являющиеся моделями полученных соединений, и определены относительные времена их удерживания. Было показано, что на аналитической 2 м набивной колонке (5% апиезона М или Л на хроматоне), применяемой при хроматографировании продуктов циклоалкилирования металилкарбинола, 4-метилтетрагидропиран выходит раньше 4-метил-5,6-дигидропирана. Это означало, что в хроматограммах продуктов циклоалкилирования металилкарбинола наименее полярные пики соответствуют 4-метилтетрагидропиранам. Вопрос отнесения двух других пиков к 2-алкил-4-метил-3,6- и 2-алкил-4-метил-5,6-дигидропиранам мы решили, синтезировав заведомо известные образцы 2-метил-3,6- и 2-метил-5,6-дигидропиранов и определив последовательность их элюирования на данной колонке.

2-Метил-3,6-дигидропиран был получен дегидробромированием 2-метил-3-бромтетрагидропирана, образующегося в виде смеси *цис-транс*-изомеров (17:83) при взаимодействии бромистого метилмагния с *транс*-2,3-дибромтетрагидропираном [3].

Дегидрохлорированием 2-метил-4-хлортetraгидропирана Колонж и сотр. [4] получили продукт, которому без доказательства приписали строение 2-метил-3,6-дигидропирана. Хеншке, получивший тот же

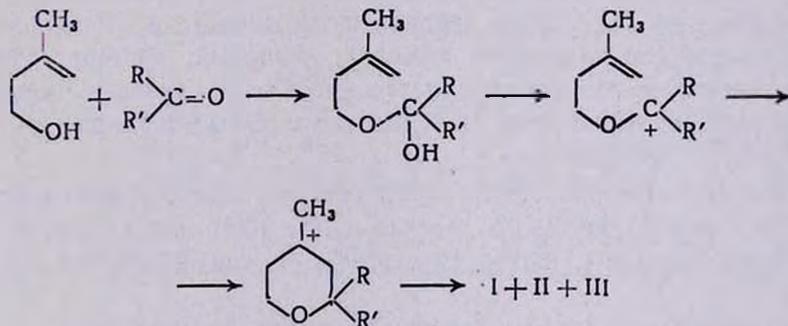
продукт дегидратацией 2-метилтетрагидропиранола-4 [5], полагал, что он является либо 2-метил-3,6-дигидропираном, либо 2-метил-5,6-дигидропираном.

Нами показано, что 2-метил-4-хлортетрагидропиран, являющийся смесью *цис-транс*-изомеров с преобладанием (83%) менее полярного *транс*-изомера, при дегидрохлорировании, действительно, образует продукт, описанный Колонжем и Хеншке. Однако выяснилось, что этот продукт по ГЖХ представляет собой смесь двух соединений (87:13), основным компонентом которой является 2-метил-5,6-дигидропиран, т. е. «дигидропиран» Колонжа и Хеншке, в действительности, является смесью 2-метил-3,6- и 2-метил-5,6-дигидропиранов, из которых наиболее полярным на колонке с 5% апнезона на хроматоне будет последний.

Основываясь на вышеизложенном, мы в хроматограммах продуктов циклоалкилирования металлилкарбинола первые пики отнесли к метилентетрагидропиранам, вторые — к 3,6-дигидропиранам, а третьи — к 5,6-дигидропиранам.

Изомерный состав и константы некоторых синтезированных производных дигидропирана приведены в таблице.

Образование смеси изомеров при циклоалкилировании металлилкарбинола альдегидами и кетонами, по-видимому, объясняется промежуточным образованием тетрагидропиранильного карбкатиона, способного стабилизироваться по трем возможным направлениям.



Однако не исключена возможность образования промежуточного тетрагидропиранильного карбкатиона и из соответствующего тетрагидропиранола. В пользу этого свидетельствовало наличие значительных количеств (до 40%) тетрагидропиранолов в тех опытах, где выделение воды не доводилось до конца.

Действительно, специальными опытами, поставленными с 4-метил-2-*изо*-пропил- и 2,4-диметил-2-бутилтетрагидропиранолом-4, показано, что последние в условиях опыта легко дегидратируются с образованием тех же смесей продуктов, которые получают из металлилкарбинола и *изо*-масляного альдегида или метилбутилкетона, соответственно.

## Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность, а также соотношение полученных дигидропиранов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-8 с катарометром. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 2 м, наполненных 5% апиезона Л, М и 5% трицианэтоксипропана на хроматоне. Температура разделения 80, 130 и 150°, скорость газа-носителя (гелий) 40—60 мл/мин.

*Взаимодействие альдегидов и кетонов с металлилкарбинолом.* В двухтубусной колбе, снабженной аппаратом Дина-Старка, нагревали в среде бензола смесь альдегида (или кетона), металлилкарбинола и каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты до прекращения выделения воды. После отгонки растворителя разгонкой выделяли продукт реакции.

*4-Метил-2-изопропил-4-хлортетрагидропиран.* Через 3,5 г (0,025 моля) смеси 4-метил-2-изопропил-3,6(и 5,6)-дигидропиранов и 4-метил-2-изопропилтетрагидропирана в 10 мл хлористого метилена при -80° пропускали ток сухого хлористого водорода до насыщения. Затем хлористый метилен отгоняли, остаток разгоняли в вакууме. Выход 4-метил-2-изопропил-4-хлортетрагидропирана 3,68 г (84%), т. кип. 83°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4600 [2].

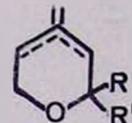
*2,4-Диметил-2-бутилтетрагидропиранол-4,* К реактиву Гриньяра, полученному из 9,94 г (0,07 моля) йодистого метила, при охлаждении ледяной водой прикапывали 8,5 г (0,055 моля) 2-метил-2-бутилтетрагидропиранола-4 [6]. Смесь перемешивали 4 часа и гидролизовали водным раствором хлористого аммония, эфирный раствор сливали, осадок несколько раз промывали эфиром. После удаления эфира остаток разгоняли в вакууме. Получено 4,8 г (47%) продукта с т. кип. 85—87°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4644.

*4-Метил-2-изопропилтетрагидропиранол-4* получен аналогично из 14,2 г (0,1 моля) йодистого метила и 10 г (0,07 моля) 2-изопропилтетрагидропиранола-4. Выход 12 г (75%), т. кип. 98—99°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4609.

*Дегидратация 4-метил-2-изопропилтетрагидропиранола-4.* Смесь 7 г (0,04 моля) 4-метил-2-изопропилтетрагидропиранола-4, каталитического количества *n*-толуолсульфокислоты и 30 мл сухого бензола нагревали до прекращения выделения воды в двухтубусной колбе, снабженной аппаратом Дина-Старка. Бензол отгоняли и остаток разгоняли в вакууме. Получено 3,65 г (65%) смеси 4-метил-2-изопропил-3,6(и 5,6)-дигидропиранов и 4-метил-2-изопропилтетрагидропирана, перегнавшейся при 62—64°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4499, идентичной по ГЖХ с полученной из металлилкарбинола и *изо*-масляного альдегида (табл.).

*Дегидратация 2,4-диметил-2-бутилтетрагидропиранола-4* проводилась аналогично. Из 2,8 г (0,015 моля) 2,4-диметил-2-бутилтетрагидропиранола-4 получено 1,45 г (54%) смеси 2,4-диметил-2-бутил-3,6(и 5,6)-

## 4-Метилентетрагидропираны и 4-метил-3,6(5,6)-дигидропираны тапп



R	R'	Процентное соотношение изомеров I : II : III	Т. кип., °C/мм.ст.	Выход, %	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	C, %		H, %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>3</sub>	H	—	122—124/680	40	0,8977	1,4499	75,12	75,00	10,71	10,71
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0,54 : 53,15 : 46,50	132—133/680	40	0,8658	1,4410	75,26	76,19	11,11	11,11
<i>н</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	68,2 : 8,7 : 22,05	66—68/17	64	0,8851	1,4495	76,28	77,14	11,35	11,43
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	1 : 38 : 61	60—61/17	82	0,8710	1,4495	76,63	77,14	11,78	11,43
<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	40,43 : 22,38 : 37,19	97—98/21	73	0,8993	1,4515	78,52	78,57	11,70	11,90
CH=CH	H	—	54—56/20	45	0,9189	1,4679	77,25	77,42	9,98	9,67
CH=CH—CH <sub>3</sub>	H	—	72—74/18	50	0,9196	1,4761	77,56	78,28	9,90	10,14
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	0,5 : 19,5 : 80	98/2	50	1,0199	1,5402	82,92	82,75	8,03	8,04
<i>мет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	70,1 : 3,2 : 26,7	88—89/18	21	0,9020	1,4680	78,54	78,57	11,63	11,90
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	H	0,2 : 33 : 67,8	101/6	73	0,8936	1,4651	78,56	79,12	11,81	12,09
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	51,6 : 23,8 : 25,6	83—85/23	41	0,8985	1,4552	77,58	77,92	12,01	11,69
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	0,4 : 68,6 : 31	126—127/5	83	0,8861	1,4615	81,10	80,67	12,70	12,60
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —O—	0,7 : 64 : 35,3	100—101/5	45	1,0160	1,4821	71,35	71,74	10,34	10,87
R + R' = (—CH <sub>2</sub> —) <sub>4</sub>		0,2 : 55 : 44,8	65/4	41	0,9754	1,4805	78,89	78,94	10,18	10,53
R + R' = (—CH <sub>2</sub> —) <sub>3</sub>		0,8 : 69 : 30,2	79,5/4	63	0,9781	1,4862	80,12	79,52	10,48	10,84
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	38,3 : 3,1 : 58,6	68—70/13	84	0,8606	1,4485	78,00	77,92	12,22	11,70

дигидропиранов и 2-метил-2-бутил-4-метилтетрагидропирана с т. кип. 86—88°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4515, идентичной с продуктом циклоалкилирования металилкарбинола метилбутилкетонном (табл.).

Дегидрохлорирование 2-метил-4-хлортetraгидропирана проводили по [4]. Получен продукт (выход 75%, т. кип. 100—103°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4360), описанный Колонжем и сотр. [4]. ГЖХ дегидрохлорината показывает два пика в соотношении 87:13, более полярный из которых соответствует 2-метил-5,6-дигидропирану.

2-Метил-5,6-дигидропиран синтезирован по [3] дегидробромированием транс-2-метил-3-бромтетрагидропирана. В результате получен хроматографически чистый 2-метил-5,6-дигидропиран с выходом 74%, т. кип. 103—105°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4401 [3].

### ԴԻԶԻԴՐՈՊԻՐԱՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԱՐԿԵՆԴՆԱԿԱՐԲԻՆՈՒԼԻ ՀԻՄՔԻ ՎՐԱ

Ա. Ա. ԴԵՎՈՐԿՅԱՆ և Ա. Ս. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ

Մետալիլկարբինոլը, պ-տոլուոլսուլֆոթթթի ներկայությամբ, ալդեհիդների և կետոնների հետ առաջացնում է 3,5-և 5,6-դիհիդրո- և մեթիլենտետրահիդրոպիրանների խառնուրդ: Այդ խառնուրդում ջրոմատոգրաֆիկ համապատասխան վերազրույթները կատարելու համար սինթեզվել են մոդելային դիհիդրո- և մեթիլենտետրահիդրոպիրաններ:

Կատարված ուսումնասիրությունները հնարավորություն են տալիս խառնուրդում որոշել նշված իզոմերների քանակական պարունակությունը:

### SYNTHESIS OF DIHYDROPYRANS ON THE BASIS OF METALLYL CARBINOL

A. A. GUEVORKIAN and A. S. ARAKELIAN

The interaction of metallyl carbinol with aldehydes and ketones in the presence of *p*-toluenesulfonic acid leads to the formation of a mixture of dihydro and tetrahydropyrans.

The chromatographical behaviour of model samples of methyl-dihydro and 4-methyltetrahydropyrans was investigated to determine the proportional quantities of these isomers in the mixture.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Огородников, Г. С. Идилс, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
2. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Арм. хим. ж., 28, 509 (1975).
3. G. Bertl, G. Cafelani, M. Ferretti, Z. Monti, Tetrach., 30, 4013 (1974).
4. J. Colonge, P. Boisdé, Bull. Soc. Chim. Fr., 1956, 524.
5. E. Hanschke, Chem. Ber., 88, 1055 (1955).
6. А. Н. Елизарова, И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, № 2, 223 (1940).

УДК 547.295(3)547.757

ПРОИЗВОДНЫЕ АМИНОКЕТОНОВ

2-ЗАМЕЩЕННЫЕ 5-ОКСО-7-АМИНОЭНАНТОВЫЕ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫЕ  
 ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА НА ИХ ОСНОВЕ

Ж. Г. АКОПЯН и Г. Т. ТАТЕВОСЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 V 1976

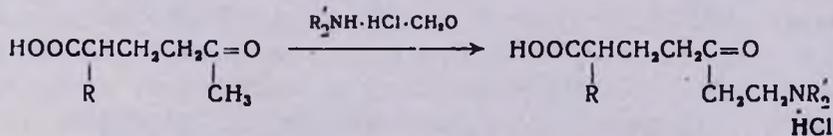
Осуществлен синтез 2-замещенных 5-оксо-7-аминоэнантовых кислот аминометилированием 2-замещенных 4-ацетилмасляных кислот. Циклизацией по Фишеру фенолгидразонов аминокетокислот получены α-замещенные β-[2-(2-аминоэтил)индол-3]пропионовые кислоты.

Табл. 1, библиограф. ссылки 5.

По литературным данным, в ряду многочисленных производных β- и γ-аминокетонов имеются соединения с анальгетическими и нейролептическими свойствами [1].

Аминокетоны же с карбоксигруппой мало изучены. Между тем они представляют определенный интерес как вещества, применяемые в синтезах стероидов [2], и как алкилирующие агенты [3].

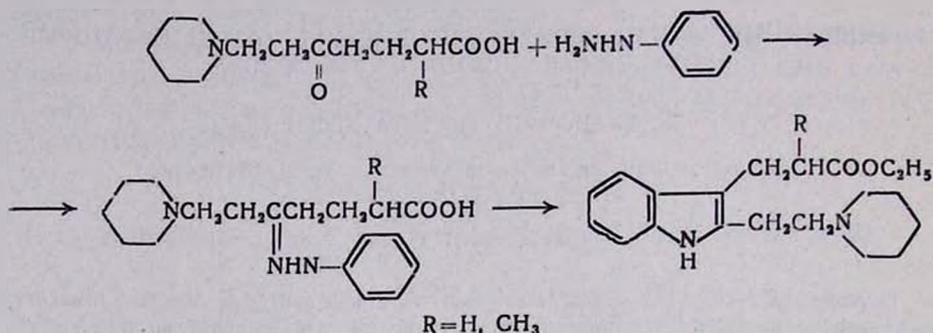
С целью получения новых производных аминокетокислот для изучения их биологических свойств и применения в дальнейших синтезах в качестве исходных веществ нами были использованы 2-замещенные 4-ацетилмасляные кислоты [4]. Аминометилирование их по Манниху проводилось взаимодействием с параформом и гидрохлоридами алифатических или гетероциклических аминов по методу [2]. В результате с 48—57% выходами получены основания, идентифицированные в виде гидрохлоридов.



R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> R'<sub>2</sub>=(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>

В ПМР спектре соединения с R=H (табл. 1) отсутствуют сигналы метильной группы, что указывает на протекание реакции за счет метильной группы. Данные ТСХ подтверждают образование индивидуальных продуктов.

Ранее из 2-замещенных 4-ацетилмасляных кислот через соответствующие фенолгидразоны были получены производные индола [3]. Применение полученных аминокетокислот в аналогичном синтезе привело к соединениям, в которых в отличие от соединений, описанных в [5],  $\alpha$ -водород заменен аминоэтильным остатком. Подобные соединения, как производные изотриптамина, могут представить биологический интерес.



Соединение с R=H омылено спиртовой щелочью до соответствующей кислоты, идентифицированной в виде гидрохлорида. Фармакологическое изучение показало, что полученные аминокетокислоты лишены анальгетических свойств.

Установлено, что эфиры с R=H и CH<sub>3</sub> оказывают умеренное, но кратковременное симпато- и адренолитическое действие, а кислота R=R'=H оказалась слабым симпатомиметиком и не изменяла эффекта адреналина.

### Экспериментальная часть

ТСХ проводили на закрепленном слое силикагель КСК-гипс с подвижной фазой бутанол, насыщенный аммиком, проявитель—бромкрезол пурпуровый.

*2-Алкил-5-оксо-7-N-пиперидиноэнантовые кислоты.* Смесь 10 г (0,07 моля)  $\gamma$ -ацетилмасляной кислоты и 9,1 г (0,7 моля) гидрохлорида пиперидина нагревают 5 мин. при 115—20°, затем добавляют 2,1 г (0,07 моля) порошкообразного параформальдегида и продолжают нагревание еще 20 мин. при той же температуре. Водоструйным насосом удаляют воду, остаток растворяют в абс. спирте и осаждают абс. ацетоном. Гидрохлорид отфильтровывают и высушивают в эксикаторе. Аналогично получены диметил- и диэтиламинопроизводные (табл.). ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1720 (C=O) 2870—3000 (OH).

*Гидрохлорид этилового эфира  $\alpha$ -алкил- $\beta$ -[2-(2'-N-пиперидино-этил)индол-3]пропионовой кислоты.* Смесь 4 г (0,01 моля) гидрохлорида 5-оксо-7-пиперидиноэнантовой кислоты, 2 г (0,018 моля) фенолгидразина, 15 мл абс. спирта и 1,2 мл конц. серной кислоты кипятят 12 час. Затем отгоняют спирт. Остаток сливают в воду и подщелачивают.

вают едким натром. Экстрагируют эфиром, экстракт подкисляют 10% раствором соляной кислоты. Воднокислый слой подщелачивают едким кали, экстрагируют эфиром и после высушивания над сульфатом натрия осаждают гидрохлорид. R=H, выход 4,5 г (81,3%), т. пл. 168—169°. Найдено %: C 65,91; H 8,15; N 7,73; Cl 10,01. C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: C 65,84; H 7,95; N 7,68; Cl 9,73. R=CH<sub>3</sub>, выход 1,7 г (42,5%), т. пл. 187—188°. Найдено %: C 66,32; H 8,48; N 7,51; Cl 10,13. C<sub>21</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Вычислено %: C 66,57; H 8,19; N 7,39; Cl 9,37. УФ спектр: λ<sub>max</sub> 228 (lg ε 4,33); 282 (lg ε 3,92). λ<sub>min</sub> 248 (lg ε 3,5).

Таблица

Гидрохлориды 2-алкил-5-оксо-7-аминоэнантовых кислот

R <sub>2</sub> '	R	Выход, %	Найдено, %			Вычислено, %			Т. пл. гидрохлорида, °C
			C	H	N	C	H	N	
CH <sub>3</sub>	H	51,0	48,00	8,30	6,02	48,32	8,05	6,26	171—172
.	CH <sub>3</sub>	46,3	50,33	8,21	5,92	50,52	8,41	5,89	124—125
.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46,5	52,69	8,72	5,74	52,48	8,74	5,56	139—140
.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	56,5	54,11	9,10	5,48	54,23	9,03	5,27	1:8
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	H	49,3	52,80	8,85	5,28	52,48	8,74	5,56	95—96
.	CH <sub>3</sub>	46,7	54,01	9,00	5,23	54,23	9,03	5,27	158—159
.	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	42,9	55,70	9,20	5,11	55,80	9,30	5,00	84—85
.	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	47,7	57,30	9,23	5,01	57,24	9,54	4,77	160—161
C <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	H	56,7	54,36	8,77	5,70	54,64	8,34	5,31	158—159
.	CH <sub>3</sub>	36	56,06	8,52	5,43	56,21	8,64	5,04	164—166

Гидрохлорид β-[2-(2'-N пиперидиноэтил)индолил-3]пропионовой кислоты. Смесь 1 г (0,03 моля) гидрохлорида эфира и 0,5 г (0,09 моля) едкого кали в 5 мл метанола кипятят 6 час. Прибавляют 5 мл воды, метанол отгоняют. Обрабатывают животным углем, подкисляют соляной кислотой, упаривают на водяной бане. Выделившиеся кристаллы растворяют в абс. спирте и гидрохлорид осаждают эфиром. Выход 0,4 г (43,8%), т. пл. 218—220°. Найдено %: C 64,39; H 7,21; N 8,40; Cl 10,72. C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено %: C 64,19; H 7,42; N 8,32; Cl 10,54. ИК спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 1720 (C=O), 2870—3000 (OH), 3400 (NH).

2-ՏԵՂԱԿԱԿԱՍ 5-ՕՔՍԻ-7-ԱՄԻՆԱԷՆԱՆՏԱՔՔՈՒՆԵՐ  
 ԵՎ ԼՐԱՆՑԻՑ ՍՏԱՑՎԱՍ ԻՆԴՈՒԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Ժ. Գ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ Լ. Գ. Տ. ՔԱԴԵՎՈՍՅԱՆ

2-Ալկիլ-4-ացետիլկարագաթթուններից Մանիլիսի ռեակցիայով ստացվել են համապատասխան ամինաթթուներ:

Վերջինների ֆենիլհիդրազոնները Ֆիշերի ռեակցիայով ցիկլման են ենթարկվել առաջացնելով իզոտրիպտամինի ածանցյալներ: Ստացված ամինակետոթթուների և ինդոլի ածանցյալների կենսաբանական ստուգումները ցույց են տվել, որ ամինակետոթթուները զուրկ են ցավազրկող հատկությունից, իսկ ինդոլի ածանցյալները ցուցաբերում են թույլ արտահայտված սիմպաթո- և ադրենոլիտիկ հատկություններ:

## 2-SUBSTITUTED-5-OXO-7-AMINOENANTHIC ACIDS AND SOME INDOLE DERIVATIVES OBTAINED THEREFROM

Zh. G. HAKOPIAN and G. T. TATEVOSSIAN

From 2-alkyl-4-acetylbutyric acids the corresponding amino acids have been obtained by the Mannich reaction.

The phenylhydrazones of these amino acids were cyclized by the Fischer reaction to give isotryptamine derivatives.

Biological investigation have shown that the amino keto acids are devoid of analgesic properties, while the indole derivatives display weak sympatholytic and adrenolytic properties.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Bockmühl, G. Ehrart, Lieb. Ann., 561, 52 (1948); B. Hermans, P. Doele, C. Westeringh, C. Eyecken, J. Boey, J. Med. Chem., 8, 851 (1965); H. Schönnenberger, T. Bustug, D. Adam, Arzneimittel Forschung, 7, 1082 (1969); W. Wilson, J. Chem. Soc., 1952, 6; S. Cheng, C. Plantodost, L. L. Irotn, J. Med. Chem., 9, 945 (1966).
2. N. Chaudhuri, P. Chandre Mukherji, J. Indian Chem. Soc., 29, 336 (1952); [C. A., 47, 1953 (VIII) 9970b].
3. R. M. Dogson, P. Sollman, J. Am. Chem. Soc., 73, 4197 (1951).
4. А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, С. П. Экмеджян, Изв. АН Арм. ССР, СССР, ХН, 10, 291 (1957); А. Л. Мнджоян, Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян, С. П. Экмеджян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 11, 127 (1958).
5. Т. Г. Акопян, А. Г. Терзян, Г. Т. Татевосян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 21, 787 (1968).





воздуха за период наблюдения колебалась в пределах 65—80%. После 25 суток хранения на воздухе при комнатной температуре т. пл. полиангидрида 2-дифениламино-4,6-диглицил-s-триазина понизилась всего на 5°. На основании этого можно заключить, что полученные полиангидриды мало подвержены гидролизу влагой воздуха. Однако они разлагаются концентрированными растворами минеральных кислот и кипячением с водой, в ИК спектрах исчезают области поглощения, характерные для C—O—C группы.



Таблица 1

Свойства полиангидридов на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов; продолжительность нагревания в хлористом ацетате 11 час. и 30 мин. в вакууме (5 мм) при 150°

R	Выход полим., %	Т. пл. полим., °С	[η] полим., дл/г, 20°С	N, %	
				найдено	вычислено
N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	63,9	255—265	0,16	21,86	22,33
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53,0	290—305	0,17	27,48	27,99
N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	57,7	240—250	0,16	28,29	28,75
N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	38,3	160—170	0,13	27,93	28,56
OCH <sub>3</sub>	39,0	190—200	0,13	29,00	29,28
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	41,0	175—185	0,13	27,96	27,66

Таблица 2

Растворимость полиангидридов на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов в различных растворителях

Растворитель	Заместитель в положении 2 триазинового цикла*					
	N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
ДМФА	2	2	2	2	2	2
N-Метил-пирролидон	2	2	2	2	2	2
Хлороформ	2	1	2	0	0	0
Дихлорэтан	2	1	1	0	0	0
Длюксан	2	1	1	0	0	0
Спирт	2	1	2	2	0	0
Ацетон	1	0	0	0	0	0
Бензол	0	0	0	0	0	0
Эфир	0	0	0	0	0	0

\* 0 — полиангидрид в данном растворителе практически не растворим; 1 — полиангидрид растворим частично; 2 — полиангидрид растворим полностью.

Для оценки термоокислительной устойчивости полученных полиангидридов проведен их динамический термогравиметрический анализ (ДТГА). Из рисунка видно, что полиангидриды обладают относительно низкой термостойкостью, причем она повышается с увеличением объема заместителя в положении 2 триазинового цикла.

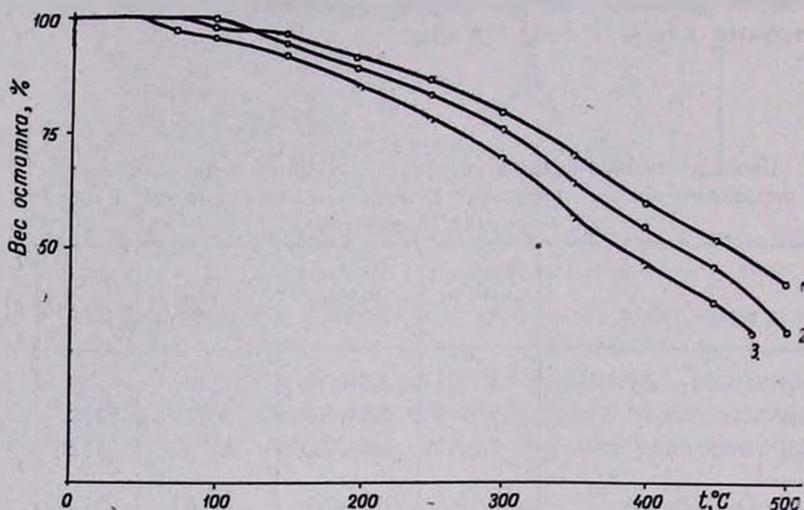


Рис. Динамические термогравиметрические кривые полиангидридов на основе 2-R-4,6-диглицил-s-триазинов (III) и ацетилхлорид: 1 —  $R=N(C_6H_5)_2$ ; 2 —  $R=NHC_6H_5$ ; 3 —  $R=OC_2H_5$ .

Все полученные полиангидриды представляют собой порошки различных оттенков коричневого цвета, растворимые в указанных в табл. 2 растворителях. Они имеют т. пл. 160—290°. Выходы, температуры плавления и характеристические вязкости ( $[\eta]$ ) синтезированных полимеров определены для переосажденных образцов.

#### Экспериментальная часть

Использованные в процессе синтеза и последующей обработки полимеров растворители очищены и высушены по [9]. Исходные 2-метокси-, 2-этокси-, 2-дифениламино-, 2-пиперидил- и 2-морфолил-4,6-диглицил-s-триазины получали по [5—7]. 2-Фениламино-4,6-дихлор-s-триазин синтезировали по [10].

**2-Фениламино-4,6-диглицил-s-триазин.** К раствору 12,05 г (0,05 моля) 2-фениламино-4,6-дихлор-s-триазина в 25 мл ацетона при перемешивании и температуре реакционной массы 10° прикапали раствор 7,5 г (0,1 моля) глицина в 40 мл 5 н едкого натра в воде. Перемешивали еще 1 час при комнатной температуре и 3 часа при 50°. При пониженном давлении отогнали ацетон, а остаток прилили к избытку

25% уксусной кислоты. Выпавшие хлопья отфильтровали, тщательно промыли водой и высушили при 60°. Получено 7,9 г (49,6%) 2-фениламино-4,6-диглицил-S-триазина. Пересажженный метанолом из диметилформамида (ДМФА) кремового цвета порошок имел т. пл. 250—253°. Он не растворим в обычных органических растворителях, растворим в ДМФА и *n*-метилпирролидоне. Найдено %: С 48,87; Н 4,68; N 25,96. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено %: С 49,05; Н 4,43; N 26,40. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: С=О 1740, С=N-сопр. и фенил 1580, 1540, 1520; N—H 3330, 3290.

*Смешанный ангидрид 2-дифениламино-4,6-диглицил-S-триазина и уксусной кислоты (II)*. Смесь 1,97 г (0,005 моля) 2-дифениламино-4,6-диглицил-S-триазина и 5,1 г (0,05 моля) хлористого ацетила в 30 мл очищенного сухого хлороформа кипятили с обратным холодильником до полной гомогенизации реакционной смеси. Смесь охладили и при пониженном давлении отогнали избыток ацетилхлорида и хлороформ. Остаток растворили в хлороформе, высадили петролейным эфиром, отфильтровали, промыли петролейным эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе при 60°. Получено 2,15 г (90,1%) II с т. пл. 139—142°. Продукт представляет собой бледно-розовый порошок, хорошо растворимый в обычных органических растворителях. Он легко гидролизуеться влагой воздуха—после 3 суток хранения при комнатной температуре на воздухе (влажность около 70%) его т. пл. составляла 180—185°. Найдено %: N 17,11. C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Вычислено %: N 17,56. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: С—О—С 1820, 1760; С=N-сопр. 1590, 1520; CN



1680 и N—H 3240).

*Полиангидриды 2-R-4,6-диглицил-S-триазинов (III)*. Смесь 0,006 моля I и 15,3 г (0,15 моля) ацетилхлорида кипятили 11 час. Отогнали избыток хлористого ацетила, остаток нагревали при 150° 30 мин. в вакууме (5 мм). Образовавшийся блок очистили пересаждением из раствора полимера в ДМФА эфиром, отфильтровали, промыли эфиром и высушили в вакуум-эксикаторе при 60° до постоянного веса (табл. 1, 2).

[ $\eta$ ] полиангидридов определяли в вискозиметре Уббелодде для растворов полимеров в ДМФА. Прямые экстраполяции при этом имели отрицательный наклон, что, по-видимому, вызвано образованием ассоциатов при больших разбавлениях. Поэтому во всех случаях определения [ $\eta$ ] добавляли в приготовленные растворы полимеров 2 капли конц. соляной кислоты для разрушения ассоциатов [11]; в результате прямые экстраполяции приобретали близкий к горизонтальному наклон. ДТГА проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик и Эрдей нагреванием навески полиангидрида на воздухе 5°/мин. Из данных ДТГА путем соответствующих вычислений построены кривые зависимости потери веса от температуры. (рис.).

2-R-4,6-Դիգլիցիլ-Տ-Տրիազինների Պոլիանհիդրիդների  
Սինթեզ եւ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ, Գ. Մ. ՊՈԴՈՍՅԱՆ և Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ

2-R-4,6-Դիգլիցիլ-Տ-տրիազինները ացետիլքլորիդի միջոցով պոլիկոնդենսացնելով սինթեզված են համապատասխան պոլիանհիդրիդներ: Ուսումնասիրված են տաքացման տևողության և ղանազան կատալիզատորների ազդեցությունը պոլիկոնդենսացման պրոցեսի վրա, ինչպես նաև ստացված պոլիանհիդրիդների կայունությունը հիդրոլիզի նկատմամբ և ջերմակայունությունը:

SYNTHESIS OF 2-R-4,6-DIGLYCYL-S-TRIAZINE POLYANHYDRIDES  
AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

V. N. ZAPLISHNY, G. M. POGHOSSIAN and I. H. ASATOURIAN

By polycondensation of 2-R-4,6-diglycyl-S-triazines with acetyl chloride the corresponding polyanhydrides have been synthesised.

The influence of the heating period and of various catalysts on the polycondensation process has been investigated. The obtained polyanhydrides were shown to be stable on standing and possess comparatively high melting points but low thermostability.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. E. Bucher, C. Stade, J. Am. Chem. Soc., 31, 1319 (1909).
2. J. W. Hill, J. Am. Chem. Soc., 52, 4110 (1930).
3. J. W. Hill, W. J. Carothers, Там же, 54, 1569 (1932); 55, 5023 (1933).
4. A. Conix, J. Polymer. Sci., 29, 343 (1958).
5. Г. М. Погосян, В. Н. Заплишный, Арм. хим. ж., 29, 259 (1976).
6. В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 505 (1976).
7. В. Н. Заплишный, И. А. Асатуриян, Г. М. Погосян, Арм. хим. ж., 29, 717 (1976).
8. М. С. Дудкин, Э. М. Гольдштейн, ЖОХ, 26, 2559 (1956).
9. Общий практикум по органической химии. Изд. «Мир», М., 1965, стр. 613, 627.
10. Н. В. Козлва, Д. Ф. Кутелов, Д. Н. Хохлов, А. И. Крымова, ЖОХ, 33, 3304 (1963).
11. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, Изд. «Химия», М., 1965, стр. 556.

ТЕРМОСТОЙКИЕ СОПОЛИМЕРЫ МОНО-N-ЗАМЕЩЕННЫХ  
 АМИДОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С  
 В-ТРИ-n-БУТИЛБОРАЗОЛОМ

К. Н. КАРАДЖЯН и Г. А. КАЗАРЯН

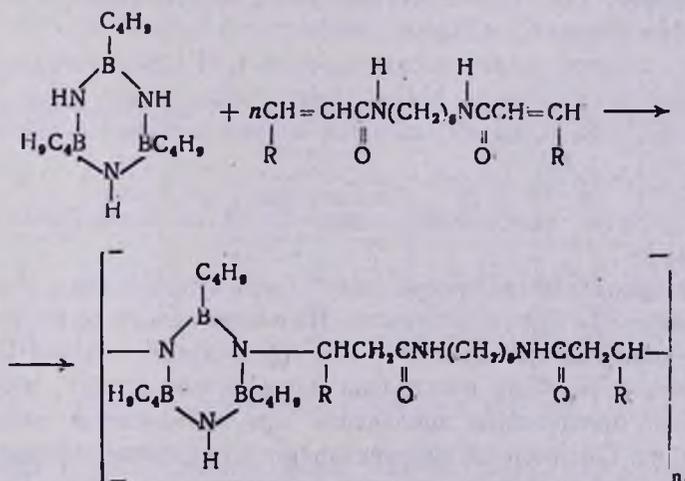
Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных  
 клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 13 X 1975

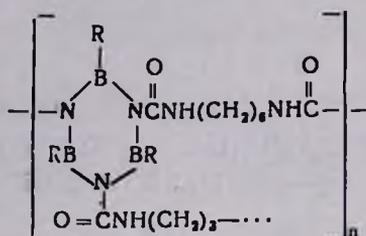
Получен ряд поли[гексаметиленди-N,N'-(алкиленамидо)-В-три-n-бутилборозоли-  
 лен]ов полиприсоединением В-три-n-бутилборозола к моно-N-замещенным амидам  
 непредельных карбоновых кислот. Изучены некоторые физико-химические свойства  
 полученных полимеров. На основе поли[гексаметиленди-N,N'-(фенилэтиленамидо)-В-  
 три-n-бутилборозолилен]а получена термостойкая клеевая композиция.

Табл. 2, библиограф. ссылок 3.

С целью получения термостойких полимеров, содержащих в основ-  
 ной цепи бороazoleвые циклы и амидные группировки, нами проведено  
 полиприсоединение замещенных борозолов к моно-N-замещенным  
 амидам непредельных карбоновых кислот. Данные об этой реакции в  
 литературе практически отсутствуют, хотя можно предположить, что  
 она должна протекать по обычной, характерной для непредельных  
 соединений, схеме с присоединением водорода при азоте к β-углероду  
 двойной связи моно-N-замещенного амида.



Коршак с сотр. [1, 2] провели сополимеризацию некоторых боразолов с изоцианатами, получив при этом желатинообразные массы, твердеющие на воздухе.



Эти вещества имеют высокие термомеханические показатели, но не пригодны для применения из-за повышенной хрупкости. Можно было надеяться, что при введении в цепь углеродного мостика  $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-$

физико-механические показатели соединений улучшатся.

Нами осуществлено полиприсоединение В-три-*n*-бутилбаразола к гексаметиленди-*N,N'*-акрил-, гексаметиленди-*N,N'*-кротон- и гексаметиленди-*N,N'*-цицинамидам. Реакции идут без иницирования с количественным выходом. Единственными продуктами являются соответственно поли[гексаметиленди-*N,N'*-(этиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен] (I), поли[гексаметиленди-*N,N'*-(пропиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен] (II) и поли[гексаметиленди-*N,N'*-(фенилэтиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен].

В ИК спектре поли[гексаметиленди-*N,N'*-(этиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен]а, снятом в нуйоле на приборе UR-20, имеется полоса поглощения при  $1382 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям связи В-*N* в боразольном цикле, в ИК спектре поли[гексаметиленди-*N,N'*-(пропиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен]а—полоса поглощения при  $1457 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая деформационным колебаниям связи С-Н в группе С-СН<sub>3</sub>.

В ИК спектре поли[гексаметиленди-*N,N'*-(фенилэтиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен]а, кроме характерных полос поглощения для В-*N*; В-*N*; —*N*—С-групп, имеется полоса в области  $705 \text{ см}^{-1}$ , при-

$$\begin{array}{ccc} | & | & || \\ \text{H} & \text{H} & \text{O} \end{array}$$

сущая валентным колебаниям связи С-Н в монозамещенном бензольном ядре.

Синтезированные полимеры могут быть использованы в разных областях химической промышленности. На основе одного из полученных полимеров—поли[гексаметиленди-*N,N'*-(фенилэтиленамидо)-В-три-*n*-бутилбаразолилен]а, была составлена клеевая композиция, обеспечивающая высокие прочностные показатели при повышенных температурах эксплуатации. Полимер хорошо растирают с эпоксикремнийорганической смолой и перемешивают до полного растворения в смоле. Полученную однородную вязкую массу наносят на металлические пластинки, две

из них соединяют внахлестку шириной в 10—15 мм и выдерживают в термошкафу при 200° 2,5 часа. Через сутки охлажденные образцы испытывают на сдвиг (табл. 1).

Таблица 1  
Зависимость предела прочности клеевого шва при сдвиге от температуры

Наименование	Компоненты	Склеиваемый материал	Предел прочности при сдвиге, кг/см <sup>2</sup>		
			20°	100°	200°
Композиция I	1. Эпоксикремнийорганическая смола 2. Сополимер III	Ст. 3	106	82	78
K-400 (3)	1. Эпоксикремнийорганическая смола 2. Низкомолекулярный полиамид 3. Наполнитель	Ст. 3	100	—	25

Как видно из табл. 1, прочность клеевого шва при сдвига в интервале 100—200° практически не меняется и намного превышает прочность известного эпоксикремнийорганического клея K-400.

#### Экспериментальная часть

*Полиприсоединение В-три-*n*-бутилборазола к моно-*N*-замещенным амидам непредельных карбоновых кислот.* В стеклянную ампулу загружают В-три-*n*-бутилборазол и моно-*N*-замещенный амид непредельной карбоновой кислоты. После удаления воздуха попеременным вакуумированием и заполнением азотом ампулу запаивают и нагревают 10—12 час. при постепенном повышении температуры до 200°. Полученные полимеры экстрагируют толуолом 3—5 час. в аппарате Сокслета от непрореагировавших исходных веществ и сушат.

Таблица  
Поли[гексаметиленди-*N,N*-(алкиленамидо)-В-три-*n*-бутилборазолилены

Соединение	R	Соотношение реактивов	Продолжительность полимеризации, час	Выход, %	Т. разл., °C	Уд. вязкость в 0,5% растворе ДМФА
I	H	1:1	10	99,7	360	—
II	CH <sub>3</sub>	1:1	10	98,8	290	0,119
III*	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1:1	12	97,0	215	0,108

\* Плавится четко, без разложения, у остальных немного изменяется окраска.

Полимер I представляет собой желтую порошкообразную массу, не растворимую в воде и многих органических растворителях. Растворяется только в диметилсульфоксиде, диметилформамиде.

Полимер II—ярко-коричневый порошок, растворимый в эфире, ацетоне, дихлорэтано, тетрагидрофуране, диметилформамиде.

Полимер III—буро-коричневый порошок, растворимый лишь в этиловом спирте, диметилформамиде, диметилсульфокиде.

ՈՂ ՍԱՀՄԱՆԱՅԻՆ ԿԱՐՐՈՆԱԲԹՈՒՆԵՐԻ ՄՈՆՈ-N- ՏԵՂԱԿԱԿԱՍԾ ԱՄԻԴՆԵՐԻ ԵՎ B-ՏՐԻ-Ն-ԲՈՒՏԻԼՐՈՐՈՒՋՈՒԻ ԶԵՐՄԱԿԱՑՈՒՆ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ

Կ. Ն. ԿԱՐԱԶՅԱՆ և Զ. Ա. ԿԱԶԱՐՅԱՆ

ՈՂ սահմանային կարրոնաթթուների մոնո-N-տեղակալված ամիդների և B-տրի-ն-բուտիլբորազոլի միգրացիոն սոպոլիմերիզացիայի միջոցով սինթեզված են մի շարք պոլի[հեքսամեթիլեն-բիս-N,N'(ալկիլենամիդ)-B-տրի-ն-բուտիլբորազոլիլեն]ներ: Սինթեզված պոլիմերների կառուցվածքը ապացուցված է հի սպեկտրալ անալիզի միջոցով: Սինթեզված մեկ սոպոլիմերի օրինակով ցույց է տրված, որ ստացված սոպոլիմերները կարող են ծառայել որպես ջերմակայուն պնդացուցիչներ՝ էպօքսիդային խեժերի համար:

HEAT RESISTANT COPOLYMERS OBTAINED FROM MONO N-SUBSTITUTED UNSATURATED CARBOXYLIC ACIDS AMIDES AND B-*tri-n*-BUTYLBORAZOLE

K. N. KARAJIAN and H. A. KAZARIAN

A number of polyhexamethylene-*bis*-N,N'-(alkyleneamide)-B-*tri-n*-butylborazolylenes were synthesized by polyaddition reaction of B-*tri-n*-butylborazole to mono N-substituted unsaturated carboxylic acid amides. The structure of these polymers was proved by infra-red spectral analysis.

It was shown on one exaple that these polymers can be used as heat-resistant hardeners in epoxide resins.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Коршак, В. А. Замятина, Н. И. Бекасова, Ма-Жуй-Жань, Высокомол. соед. 3, 525 (1961).
2. В. В. Коршак, Н. И. Бекасова, Л. Г. Комарова, Изв. АН СССР, сер. хим. 8, 1462 (1965).
3. Инструкция № 961 п/я М-5885.

АЛКАЛОИДЫ *FUMARIA SCHLEICHERI* SOY.-WILL

С. С. МАРКОСЯН, Т. А. ЦУЛИКЯН и В. А. МНАЦАКАНЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 17 V 1976

Из дымянки Шлейхера наряду с протопином выделены алкалоиды d- $\alpha$ -гидрастин, d,l-стилопин, d,l-бикукулин и оксигидрастин, присутствие которых в этом растении ранее не отмечалось.

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

*Fumaria Schleicheri* Soy.-Will. (дымянка Шлейхера) — однолетнее травянистое растение, применяемое в народной медицине Армении при ревматизме. Экстракты его в эксперименте на животных проявляют кардиотоническую и гипотензивную активность [1].

Качественным фитохимическим анализом образцов этого вида дымянки из разных районов Армении мы выявили наличие алкалоидов, восстанавливающих сахаров, незначительных количеств сапонинов и флавоноидов, отсутствие кумаринов, лактонов и дубильных веществ.

Изучение содержания суммы алкалоидов (с. а.) по фазам вегетации показало, что максимальное накопление ее происходит в фазу цветения и начала плодоношения, причем содержание с. а. в этот период мало зависит от места произрастания (табл.).

Таблица

Место и время сбора растения	Содержание с. а. в % от веса сухого растения		
	начало вегетации	цветение— начало плодоношения	увядание надземной части
Бюракан V—VII 1971 г.	0,26	0,55	0,35
Севан VII 1970 г.	—	0,52	—
Хосров VI 1970 г.	—	0,51	—
Бжни VI 1972 г.	—	0,58	—

По данным Платоновой и др. [2], дымянка Шлейхера содержит алкалоиды протопин, фумаридин, фумарамин, фумаринин и фумаритин. Нами же разделением с. а. растения по растворимости и адсорбцион-

ной хроматографией выделены наряду с протопином (I) d, l -бикукулин (II), d- $\alpha$ -гидрастин (III), d,l-стилопин (IV), ранее не обнаруженные в этом растении, и оптически неактивный кристаллический алкалоид с т. пл. 96—97°.

Идентичность выделенных оснований известным алкалоидам I—IV доказали сравнением физических констант данными ИК, ЯМР и масс-спектров, в случае I и II также плавлением проб смешения и тонкослойной хроматографией.

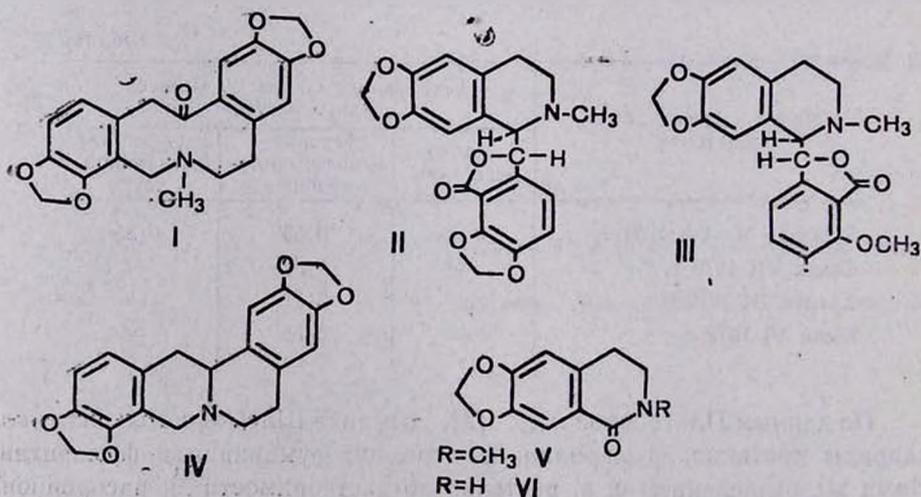
Алкалоид с т.пл. 96—97°, по данным ИК спектра, содержит ароматическую систему (1510 и 1600  $\text{см}^{-1}$ ) и амидный карбонил (1645  $\text{см}^{-1}$ ). В ЯМР спектре его имеются сигналы, очевидно, двух пара-ароматических протонов (два 1H синглета при 6,51 и 7,40 м. д.), метилendioксигруппы (2H синглет при 5,96 м. д.), метильной группы при амидном азоте (3H синглет при 3,05 м. д.) и арилэтиламинной группировки (два 2H триплета при 2,80 и 3,50 м.д.).

Масс-спектр алкалоида содержит фрагменты с m/e (%): 205 (100)  $\text{M}^+$ , 162(75), 134(37), 104(5), 76(10).

Руководствуясь молекулярным весом, суммарным количеством водородов и типами обнаруженных функциональных групп, мы представили эмпирическую формулу алкалоида в виде  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ , которую на основании спектра ЯМР развернули в виде структурной формулы V, соответствующей полусинтетическому веществу—оксигидрастинину, продукту превращения гидрастинина под воздействием щелочи, для которого из физических констант приведена лишь температура плавления [3].

Об идентичности выделенного нами алкалоида оксигидрастинину говорит сходство их температур плавления и полное совпадение набора осколочных ионов масс-спектров выделенного алкалоида и нор-оксигидрастинина (VI) [4].

Оксигидрастинин из растения выделен впервые.



## Экспериментальная часть

ТСХ проводили на незакрепленном слое окиси алюминия II степени активности в системах хлороформ (система С-1) и хлороформ—этанол, 30:1 (система С-2). Детекцию пятен производили парами йода. ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле, ЯМР спектры—на «Varian T-60» в дейтерийхлороформе с ТМС в качестве внутреннего стандарта, масс-спектры—на приборе МХ-1303. Качественный фитохимический анализ проводили по общепринятой методике [5].

*Количественное определение с. а. в растении.* 100 г воздушно-сухого измельченного образца увлажняли 20 мл 20% раствора соды и экстрагировали хлороформом в аппарате Соклета. Хлороформный раствор обрабатывали 150 мл 10% серной кислоты порциями по 20 мл. Объединенный водно-кислый раствор фильтровали, промывали эфиром, подщелачивали содой и выделившиеся основания экстрагировали хлороформом. Хлороформный раствор сушили над сульфатом натрия, хлороформ отгоняли и остаток взвешивали.

*Разделение с. а.* 13,8 кг воздушно-сухого измельченного растения, собранного 29 июня 1972 г. в фазу цветения в районе оз. Севан, экстрагировали в перколяторе 240 л метанола. Метанольные экстракты сгущали в вакууме, фильтровали от осадка азотнокислого калия и нонакозан-10-ола [6] и концентрировали в вакууме до объема 2,5 л. Концентрат обрабатывали 4 л 3% раствора серной кислоты порциями по 1 л. Объединенный водно-кислый раствор фильтровали, промывали эфиром, подщелачивали содой, алкалоиды экстрагировали сначала 12 л эфира, затем 10 л хлороформа.

*Протопин (I).* При концентрировании эфирного раствора до объема 0,8 л выпало 3,5 г смеси бесцветных призматических и бородавчатых кристаллов с т. пл. 205—206 и 209—210°.

Двукратной перекристаллизацией смеси кристаллов из системы хлороформ—этанол—ацетон (5:3:2) получили одного типа кристаллы с т. пл. 210—211°,  $[\alpha]_D^{20}$  0°.

ИК, ЯМР и масс-спектры идентичны таковым для образца протопина I. Проба смешения кристаллов и I плавится при 210—211°.

*Оксигидрастинин V.* 21 г извлеченной эфиром с. а., оставшейся после выделения протопина, фракционировали на колонке с 1 кг окиси алюминия с рН 4,5. Колонку промывали хлороформом и смесью хлороформ—этанол, постепенно увеличивая долю этанола. Фракцию, вымывшуюся смесью хлороформ—этанол (100:1), рехроматографировали на колонке со 150 г нейтральной окиси алюминия III степени активности. Из хлороформного элюата этой колонки после отгонки хлороформа и экстракции остатка кипящим петролевым эфиром получили 0,11 г бесцветных кристаллов с т. пл. 96—97° (петролевым эфиром),  $[\alpha]_D^{20}$  0°. По [3], т. пл. V 97—98°.

*d*- $\alpha$ -Гидрастин (III). При стоянии спиртового раствора остатка фракции, из которой был выделен V, выпало 0,64 г кристаллического осадка, который отфильтровали и перекристаллизовали из этанола. Т. пл. 157—158°,  $[\alpha]_D^{20}$  126 $\pm$ 2,5° (С 1,0 хлороформ).

Гидрохлорид с т. пл. 224—225° выпал из спиртового раствора алкалоида при добавлении эфирного раствора хлористого водорода. Найдено %: Cl 8,33. C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>6</sub>. Вычислено %: Cl 8,45.

По данным [7], *d*- $\alpha$ -гидрастин (III) имеет т. пл. 158—159° (метанол),  $[\alpha]_D^{20}$  127,7° (С 1,18. хлороформ), гидрохлорид—224—225°, ИК, ЯМР и масс-спектры полностью совпадают.

*d*, *l*-Стилопин (IV). Неразделившиеся смеси алкалоидов, оставшиеся после выделения I, III и V объединили, растворили в 200 мл 3% раствора соляной кислоты. Раствор отфильтровали и промыли 500 мл хлороформа порциями по 250, 150 и 100 мл. Из водно-кислого раствора после подщелачивания содой и экстракции эфиром получили еще 1,5 г I и 0,52 г III.

Хлороформные растворы объединили, хлороформ отогнали, и остаток растворили в 100 мл горячей воды. Раствор отфильтровали, охладили, подщелочили содой и экстрагировали хлороформом. После отгонки хлороформа получили 5 г с. а., которую хроматографировали на колонке с 200 г нейтральной окиси алюминия. Колонку промывали хлороформом и смесью хлороформ-этанол (100:1). Из хлороформного элюата получили 0,27 г кристаллического основания с т. пл. 218—220° (этанол),  $[\alpha]_D$  0°.

ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1600, 1510 (C=C ароматической системы). ЯМР спектр—сигналы при 2,2—4,3 м. д. (9H мультиплетная группа), 5,95 м. д. (4H мультиплет от двух OCH<sub>2</sub>O групп), 6,67 м.д. (4H группа от 4 ароматических протонов).

Масс-спектр—пики с *m/e* (%): 323(90); 322(50), 308(5), 293(5), 202(15), 174(20), 148(100), 91(15), т. пл. пикрата 138—141°.

По данным [8], масс-спектр стилопина содержит все приведенные фрагменты. По [9], т. пл. IV 221°, шикрат имеет т. пл. 138—141°.

*d*, *l*-Бикуюлин (II). Из хлороформно-спиртового элюата последней колонки после отгонки растворителей и кристаллизации остатка из метанола получили 50 мг кристаллического алкалоида с т. пл. 196—200°,  $[\alpha]_D$  0°.

Масс-спектр—пики ионов с *m/e* (%): 366(1) (M-1), 204(5), 190(100), 175(10).

ЯМР спектр полностью соответствует данным спектра II [10]; т. пл. II по [11] 197—203°.

Проба смешения кристаллов выделенного алкалоида и образца II плавилась при 197—201°.

Авторы благодарят М. С. Юнусова за предоставление образца *d*, *l*-бикуюлина.

## ՇԼԵՅԻՆԵՐԻ ԾԽԱՐՈՒՅՍԻ ԱԼԿԱԼՈՒԴԻՆԵՐԸ

Ս. Ս. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ, Տ. Հ. ԾՈՒԼԻԿՅԱՆ և Վ. Հ. ՄՆԱՏԱԿԱՆՅԱՆ

Շլեյխերի ծխարույսից անջատված են, բացի պրոտոպինից, d-α-հիդրաստին, d-լ-ստիլոպին, d, l-բիկուկուլին և օքսիհիդրաստինին ալկալոիդները, որոնց առկայությունն այս բույսի մեջ նախկինում չէր նկատված:

## ALKALOIDS OF FUMARIA SCHLEICHERI SOY.-WILL

S. S. MARKOSSIAN, T. H. TSULIKIAN and V. H. MNATSAKANIAN

The alkaloids d-α-hydrastine, d,l-stylopine, d,l-bicuculline and oxy-hydrastinine have been isolated along with protopine from *Fumaria Schleicheri Soy.-Will*. The presence of these alkaloids in this plant has not been observed before.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Я. Золотницкая, Лекарственные ресурсы флоры Армении, Изд. АН Арм.ССР, 1965, т. II, стр. 50.
2. Т. Ф. Платонова, П. С. Массажетов, А. Д. Кузовков, Л. М. Уткин, ЖОХ, '26, 173 (1956).
3. M. Freund, W. Will, Ber., 20, 2400 (1887).
4. R. W. Doskatch, P. L. Schiff, I. L. Beal, Tetrah., 25, 469 (1969).
5. Г. К. Никонов, Лоу-Чжи-Цин, Чи Чин-Де, Мо-лин-Тэнь, Дунб-Ли-Ли, Мин-Чи-Мез. Хо туан-Сэнь, Ло-Я-Чин, Апт. дело, № 2, 71 (1961).
6. Т. А. Цуликян, М. П. Унанян. С. С. Маркосян, Г. А. Дашьян, В. А. Мнацаканян, Арм. хим. ж., 27, 528 (1974).
7. Н. А. Исраилов, М. С. Юнусов, С.Ю. Юнусов, ХПС, 194 (1968).
8. V. Novak, L. Dolejš, J. Slavik, Coll., 37, 3346 (1972).
9. Hans-G. Bolt, "Ergebnisse der Alkaloid-Chemie bis 1960", Berlin, 1961, 334.
10. S. Teitel, J. O'Brien, A. Brossi, J. Org. Chem., 37, 1879 (1972).
11. М. С. Юнусов, С. Т. Акрамов, С. Ю. Юнусов, ДАН СССР, 162, 607 (1965).

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.8

СОВМЕСТНОЕ МИКРООПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА, СЕРЫ И  
ГАЛОГЕНОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

А. А. АБРАМЯН, А. С. ТЕВОСЯН и Р. А. МЕГРОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 I 1976

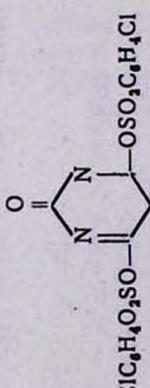
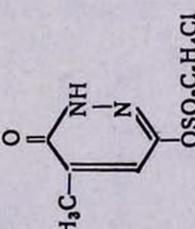
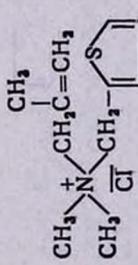
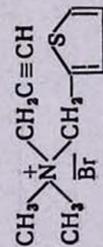
Известные в настоящее время немногочисленные методы совместного микроопределения азота, серы и галогенов в органических соединениях основываются на имеющихся методах совместного микроопределения азота и серы, а также азота и галогенов [1—6].

В основе предлагаемого способа совместного микроопределения азота, серы и галогенов (Cl, Br, J) лежат разработанные нами методы совместного микроопределения азота и галогенов [7], а также азота и серы [8] в органических соединениях с использованием в качестве источника кислорода порошка перманганата калия, продукт термического разложения которого, образующийся при сжигании, служит катализатором сжигания и поглотителем окислов серы, галогенов и их соединений.

## Экспериментальная часть

Установкой для совместного микроопределения азота, серы и галогенов (Cl, Br, J) в органических соединениях служит обычная установка для микроопределения азота по методу Дюма-Прегля с той лишь разницей, что длина слоя восстановленной металлической меди берется почти вдвое больше (70—80 мм) и отсутствует переменное наполнение. Источником углекислого газа является сухой лед, помещенный в сосуд Дьюара, т. к. следы HCl из аппарата Киппа мешают определению содержания галогенов. Наполнение кварцевой трубки для сжигания, введение навески, подготовка установки и сам процесс сжигания осуществляются по [8]. Температура сжигания поддерживается в пределах 750—820° для получения воспроизводимых данных для серы, скорость и продолжительность такие же, как при совместном микроопределении азота и серы [8].

Таблица

Вещество	Навеска, мг	N, %		S, %		Hl, %		погрешность, абс. %		
		найде- лено	погреш- ность, абс. %	найде- лено	погреш- ность, абс. %	найде- лено	погреш- ность, абс. %			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
 <chem>ClC1=CC=C(C=C1)N2C(=O)N=C(S(=O)(=O)C1=CC=C(C=C1)Cl)N2</chem>	4,085	5,87	5,69	-0,18	13,39	13,28	-0,11	14,83	14,68	-0,15
	4,170		5,98	+0,11		13,52	+0,13		14,73	-0,10
 <chem>ClC1=CC=C(C=C1)N2C(=O)C=C(N)N=C2</chem>	4,295	9,31	9,50	+0,19	10,64	10,83	+0,19	11,81	11,95	+0,14
	3,890		9,35	+0,04		10,62	-0,02		11,78	-0,03
 <chem>ClCN(CCl)CC1(C)CC1</chem>	4,920	6,05	6,15	+0,10	13,86	13,99	+0,13	11,01	11,19	-0,18
	4,185		6,03	-0,02		14,05	+0,19		11,05	+0,04
 <chem>BrCN(CBr)CC1(C)CC1</chem>	5,120	5,38	5,49	+0,11	12,30	12,15	-0,15	30,76	30,59	-0,17
	4,230		5,53	+0,15		12,10	-0,20		30,88	-0,12

1	2
	<p>4,295 4,830</p>
	<p>4,865 4,040</p>
<p>I. <math>(C_2H_5)_4Ni^{+-}</math> % N=5,44; % I=49,44</p>	<p>3,190 3,620 } 6,810</p>
<p>II. <math>H_2NC_6H_4SO_3H</math> % N=8,08; % S=18,53</p>	
<p>I. . . . . II. . . . .</p>	<p>3,520 2,980 } 6,500</p>
<p>I. <math>(CH_3)_2N^+CH_2CH=C(CH_3)CH=C(CH_3)_2</math> % N=4,33, % I=39,31</p>	<p>3,220 3,080 } 6,300</p>
<p>II. <math>H_2NC_6H_4SO_3H</math> % N=8,08; % S=18,53</p>	<p>3,570 3,120 } 6,690</p>

Продолжение таблицы

3	4	5	6	7	8	9	10	11
4,14	4,29 4,10	+0,15 -0,04	9,46	9,25 9,33	-0,21 -0,13	23,66	23,46 23,50	-0,20 -0,16
16,93	16,92 17,11	-0,01 +0,18	12,90	12,74 12,89	-0,16 -0,01	32,25	32,36 32,05	+0,11 -0,20
6,84	6,99 6,80	+0,15 -0,04	9,85	10,01 10,05	+0,16 +0,20	23,14	23,02 22,94	-0,12 -0,20
6,65	6,80 6,73	+0,15 +0,08	8,49	8,40 8,29	-0,09 -0,20	26,75	26,56 26,88	-0,19 +0,13
6,16	6,05 6,12	-0,11 -0,04	9,05	9,23 9,19	+0,18 +0,14	20,09	19,90 19,98	-0,19 -0,11
6,08	6,19 6,22	+0,11 +0,14	8,94	9,15 8,89	+0,21 -0,05	20,97	20,82 20,76	-0,15 -0,21

По окончании сожжения содержимое пробирки количественно переносится в воронку с фильтром и несколько раз промывается дистиллированной водой в коническую колбу до объема фильтрата не более 30 мл.

Совместное определение серы и галогенов производится по методу Авгушевич с сотр. [9] с использованием индикатора Лукина [9]—хлорфосфоназо III, для избирательного титрования ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

В случае совместного микроопределения азота, серы и хлора (или брома) к фильтрату добавляют несколько капель 6—7% раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 1—2 мл 0,5 н раствора  $\text{HNO}_3$  и раствор выпаривают до объема 5 мл. По охлаждении к раствору добавляют 2—3 капли 1% спиртового раствора дифенилкарбазона и титруют  $\bar{\text{C}}\text{I}$  или  $\text{Br}$  ионы 0,01 н раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Для определения  $\bar{\text{J}}$  после выпаривания к раствору добавляют 5 мл этанола в присутствии дифенилкарбазона и титруют 0,005 н раствором  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . После этого для определения  $\text{SO}_4^{2-}$  к содержимому колбы добавляют несколько капель 2,0 н раствора  $\text{HCl}$  до pH 1—3, 4-кратный объем ацетона (~20—25 мл) и титруют 0,01 н раствором  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии 2—3 капель 0,2% водного раствора хлорфосфоназо III до перехода окраски от сиреневой до голубовато-синей.

Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Федосеев, Н. П. Ивашова, ЖАХ, 13, 344 (1958).
2. А. П. Терентьев, П. Н. Федосеев, Н. П. Ивашова, ЖАХ, 13, 344 (1958).
3. П. Н. Федосеев, М. Г. Учень, Авт. свид. СССР, Кл. 421 3/01, (G 01 n) № 16804 заявл. 15.06.63.
4. В. Д. Осадчий, П. Н. Федосеев, Изв. вузов, Технолог. легк. промышл., № 5, 76 (1969).
5. В. Д. Осадчий, П. Н. Федосеев, Изв. вузов, Технолог. легк. пром., № 6, 47 (1959).
6. П. Н. Федосеев, В. Д. Осадчий, Авт. свид. СССР, кл. 3/d (G 01 n) № 258706, заявл. 7.10.68.
7. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, Арм. хим. ж., 28, 614 (1975).
8. А. А. Абрамян, А. С. Тевосян, Р. А. Мегроян, ЖАХ, 30, 817 (1975).
9. И. В. Авгушевич, Е. С. Куликова, А. А. Захарова, Ю. М. Величко, Зав. лаб., 33, 150 (1972).

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИНДОЛА

### АМИНОЭФИРЫ 1-БЕНЗИЛИНДОЛ-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

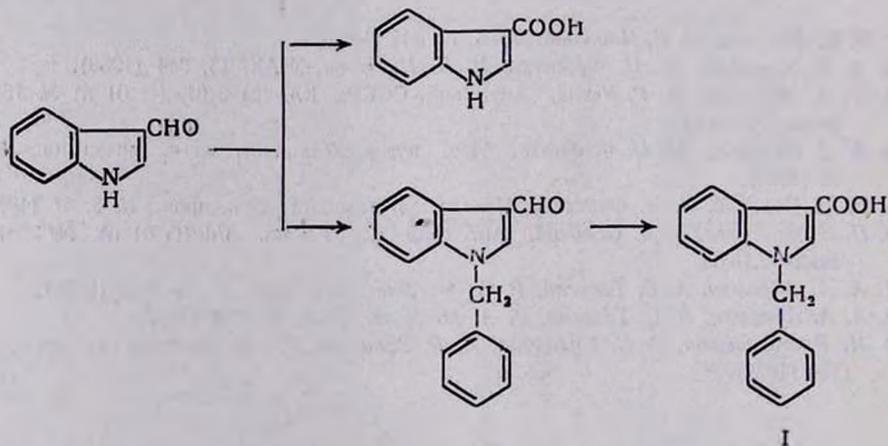
Г. Л. ПАПАЯН и Л. С. ГАЛСТЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

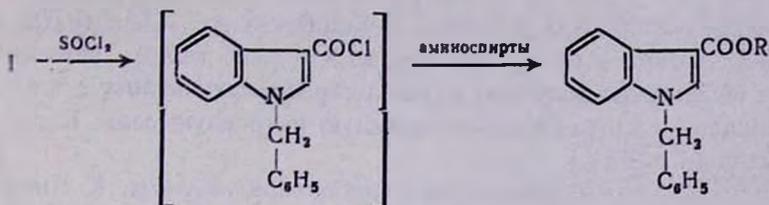
Поступило 17 V 1976

Производные индол-3-карбоновой кислоты представляют биологической интерес [1—6]. Отмечено, что в ряде случаев включение бензильной группы в положение 1 индольного ядра приводит к повышению биологической ценности соединения [7]. В связи с этим представляло интерес получение 1-бензилиндол-3-карбоновой кислоты и ее производных с целью изучения их биологических свойств.

Нами получены 1-бензилиндол- и индол-3-карбоновые кислоты [8] окислением соответствующих альдегидов [9], [10] водным раствором перманганата калия с выходами 62—65%.



Кислота I действием хлористого тионила переведена в соответствующий хлорангидрид, который введен в реакцию с аминспиртами. Полученные аминоэфиры выделены и идентифицированы в виде гидрохлоридов.



### Экспериментальная часть

**1-Бензилиндол-3-карбоновая кислота.** К раствору 5,9 г (0,025 моля) 1-бензилиндол-3-альдегида [10] в 50 мл ацетона в течение 30--40 мин. прикапывают 7,9 г (0,03 моля) перманганата калия в 60 мл воды. Температура реакционной смеси поднимается до 35°. Затем смесь нагревают на водяной бане 2 часа при 35--40°. По охлаждении отфильтровывают, осадок промывают 3 раза раствором ацетон—вода (1:1). Фильтрат концентрируют до половины объема и после охлаждения подкисляют ледяной уксусной кислотой. Выпавший белый осадок фильтруют, промывают 50 мл холодной воды и сушат. Выход 4,2 г (66,6%), т. пл. 193--194° (из водн. сп.). Найдено %: С 76,81; Н 5,37; N 5,13. С<sub>16</sub>Н<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 76,49; Н 5,18; N 5,57.

Таблица

Аминоэфиры 1-бензилиндол-3-карбоновой кислоты

R	Выход, %	Т. пл., °С	N, %		Cl, %	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56,5	169—170	7,81	8,31	9,90	9,72
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	51,8	116—117	7,24	6,83	9,18	9,03
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59,3	184—185	7,27	7,28	9,53	9,82
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> · $\begin{matrix} \text{COOH}^* \\   \\ \text{COOH} \end{matrix}$	54,1	168—169	6,17	6,00	—	—
	78,8	214—215	6,99	6,42	8,86	8,46
	75,7	222—223	7,02	7,65	8,90	8,15
	72,6	199—200	5,90	5,35	7,48	7,99
	74,3	209—210	5,87	6,13	7,45	8,06

\* Найдено %: С 65,20; Н 7,00. Вычислено %: С 66,08; Н 6,60.

*Индол-3-карбоновая кислота.* Аналогично из 3,6 г (0,025 моля) индол-3-альдегида в 60 мл ацетона, 7,9 г (0,05 моля) перманганата калия в 50 мл воды получают индол-3-карбоновую кислоту с т. пл. 194—195°, очищают ее через соответствующую натриевую соль. Т. пл. 211—212°, выход 3,7 г (65%).

*Хлорангидрид 1-бензилиндол-3-карбоновой кислоты.* К смеси 2,5 г (0,01 моля) кислоты и 25 мл абс. бензола прикапывают 3,0г (избыток) хлористого тионила в 10 мл бензола. При нагревании на водяной бане кислота растворяется. Смесь нагревают 6—8 час., отгоняют растворитель и хлористый тионил, остаток постепенно вводят в реакцию.

*Аминоэфиры 1-бензилиндол-3-карбоновой кислоты.* К 0,01 моля хлорангидрида в 30 мл сухого бензола прикапывают 0,01 моля аминок спирта в 15 мл бензола. Смесь нагревают на водяной бане 16 час. и после охлаждения обрабатывают соляной кислотой (1:1). Водный слой подщелачивают карбонатом натрия, экстрагируют эфиром, промывают водой и высушивают над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Гидрохлорид осаждают эфирным раствором хлористого водорода и перекристаллизовывают из этанола (табл.).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Фр. пат. 1, 362,855 (1964); [С. А. 61, 14, 641 (1964)].
2. Исп. пат. 324,608 (1966); [С. А. 67, 82098 (1967)].
3. Пат. США. 3047584 (1962); [РЖХ 10, Н, 184, (1964)].
4. Фр. пат., 83504 (1966); [РЖХ 4, Н, 350, (1967)].
5. Фр. пат., 3604 (1965); [С. А. 64, 8139 (1966)].
6. А. Н. Гринев, В. Л. Шведов, Е. К. Панишева, О. О. Макеева, Г. Н. Першин, Хим.-фарм. ж., 4, 26 (1970).
7. Д. Вули, Стратегия химиотерапии, Изд. ИЛ, М., 1960, стр. 166.
8. F. P. Doule, M. W. Ferrter, D. O. Holland, M. D. Menta, T. H. C. Nayler, J. Chem. Soc., 1956, 2853; Пат. США 3047584 (1962); [РЖХ, 10Н, 184 (1964)].
9. Синт. гетер. соед., АН Арм.ССР, Ереван, 4, 38 (1959).
10. Синт. гетер. соед., АН Арм.ССР, Ереван, 8, 18 (1969).

УДК 547.27/37:66.095.13

СИНТЕЗ ДИАЛЛИЛОВОГО ЭФИРА 2-ПИПЕРИДИЛ-4,6-ДИГЛИЦИЛ-S-ТРИАЗИНА

Г. М. ПОГОСЯН, В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ и И. А. АСАТУРЯН

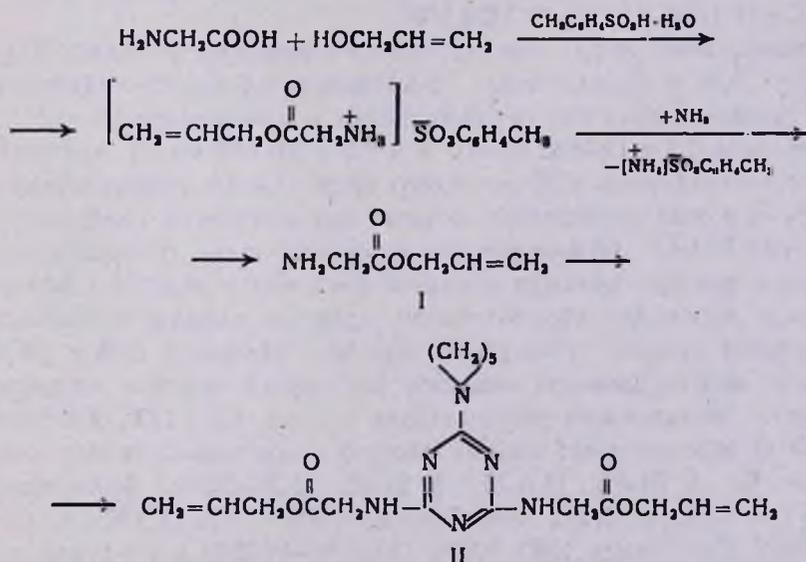
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 III 1976

Исходя из того, что введение триазинового цикла в макромолекулы полимеров придает им новые ценные свойства [1], представлялось интересным осуществить синтез диаллилового эфира 2-пиперидил-4,6-диглицил-s-триазина (II). Это соединение можно использовать как мономер, а также как сомономер для улучшения свойств промышленных полимеров, в частности каучуков.

Нам не удалось получить II ни взаимодействием 2-пиперидил-4,6-диглицил-s-триазина или его хлорангидрида с аллиловым спиртом, ни взаимодействием динатриевой соли указанной дикислоты с бромистым аллилом.

II был получен реакцией 2-пиперидил-4,6-дихлор-s-триазина с аллиловым эфиром аминоксусной кислоты. В ходе работ был разработан также способ синтеза аллилового эфира аминоксусной кислоты (I).



I получили кипячением глицина с избытком аллилового спирта в бензоле в присутствии эквимольного количества *n*-толуолсульфокислоты с последующей обработкой образовавшейся при этом соли сухим аммиаком. Он исключительно легко, даже при комнатной температуре, циклизуется в соответствующий дикетопиперазин. Поэтому свежеприготовленный I сразу использовали для синтеза II.

Разработанный метод синтеза аллилового эфира глицина, по нашему мнению, можно применить и для получения других ненасыщенных эфиров аминокислот.

### Экспериментальная часть

*n*-Толуолсульфокислоту использовали марки «ч.» с содержанием одной молекулы кристаллизационной воды. 2-Пиперидил-4,6-дихлор-*s*-триазин получали по [2].

*Аллиловый эфир глицина (I)*. 15 г (0,2 моля) глицина, 38 г (0,2 моля) *n*-толуолсульфокислоты и 58 г (1 моль) аллилового спирта в 60 мл бензола кипятили с водоотделителем до прекращения отслоения воды в делительной насадке и отгоняли избыток аллилового спирта и бензол при пониженном давлении. Остаток—смолообразное вещество красно-коричневого цвета, заливали абс. эфиром и при эффективном перемешивании и внешнем охлаждении водой при 25° барботировали ток сухого аммиака до прекращения саморазогревания реакционной массы. Затем белые хлопья аммонийной соли *n*-толуолсульфокислоты отфильтровали, промыли сухим эфиром, от фильтрата отогнали эфир, а остаток перегнали в вакууме с дефлегматором. Получено 11,1 г (48,2%) I, т. кип. 60—63°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4487,  $d_4^{20}$  1,0217. Найдено %: С 51,83; Н 7,62; N 12,01;  $MR_D$  30,20.  $C_5H_9NO_2$ . Вычислено %: С 52,16; Н 7,88; N 12,16;  $MR_D$  29,82. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : С=С 1640; С=О 1760; С—О—С 1220,1200.

*Диаллиловый эфир 2-пиперидил-4,6-диглицил-*s*-триазина (II)*. К раствору 9,61 г (0,0412 моля) 2-пиперидил-4,6-дихлор-*s*-триазина в 65 мл сухого бензола при перемешивании и температуре 10—12° при капали смесь 9,5 г (0,0825 моля) I и 8,5 г (0,0834 моля) свежеперегнанного триэтиламина в 30 мл сухого эфира. Смесь перемешивали еще 0,5 часа при этой температуре, 2 часа при комнатной температуре и 2 часа при 55—65°. Отфильтровали в горячем виде, гидроклорид триэтиламина дважды промыли кипящим бензолом и охладили фильтрат. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли холодным бензолом и петролейным эфиром и высушили при 50°. Получили 8,85 г (55,5%) II—белое кристаллическое вещество без запаха, хорошо растворимое в обычных органических растворителях с т. пл. 121—123°. Ацетоновый раствор II обесцвечивает водный раствор марганцевокислого калия. Найдено %: С 54,89; Н 6,75; N 21,37.  $C_{18}H_{26}N_6O_4$ . Вычислено %: С 55,57; Н 6,71; N 21,25. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : С=О 1760, С—О—С 1210, 1200; С=N-сопр. 1580, 1550, 1500; N—H 3260 и С—H при двойной связи 990, 930.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Шухан, А. Бенц, И. Петрополус, Химия и технология полимеров, 19, 13 (1962).
2. R. Audebert, J. Neel, С. г., 258, 4749 (1964).

## Հ Ո Դ Վ Ա Մ Ն Ե Ր Ի Ծ Ա Ն Կ

Աբաղյան Հ. Վ., Ապրեսյան Ա. Ս. — Ազատ-ոստիկալային վիճակների ազդեցութիւնը մոնոստրաբիլիզմի դեհիդրատացման պրոցեսի վրա . . . . .	2—144
Աբաղյան Հ. Վ., Ապրեսյան Ա. Ս. — Դիստրաբիլիզմի հետ ջրածնի ատոմների փոխազդեցութեան ժամանակ առաջացող ազատ ռադիկալների հետազոտութիւնը էՊՄ մեթոդով . . . . .	9—749
Աբրահամյան Ա. Ա., Թևոսյան Ա. Ս., Մեղրոյան Ռ. Ա. — Օրգանական միացութիւններում ազոտի, ծծումբի և հալոգենների համատեղ միկրոորոշումը	12—1058
Ազատյան Վ. Գ., Գյոզսկյան Ն. Բ. — Մետաղական ալյումինիումի օդապտործումն օրգանական քիմիայում: VII. Արոմատիկ միացութիւնների ալկիլման օպտիմալացում . . . . .	4—359
Ազատյան Վ. Վ., Հարսիսյան Գ. Ա., Օբվիվալենա Ա. Ա., Գորոշկովա Ա. Ի. — Ջրածնի նոսր բոցի ջերմային պրոֆիլը շիժային սլայմաններում . . . . .	2—200
Ալյուշյան Ա. Հ., Էդիգալյան Ն. Ջ., Մանտիկյան Մ. Հ. — R <sup>h</sup> —P <sup>t</sup> և R <sup>h</sup> —P <sup>d</sup> խառը կատալիզատորների ուսումնասիրումը բինդոյի հիդրման պրոցեսում . . . . .	7—583
Աղաջանյան Յ. Գ., Համբոյան Լ. Ա., Ղարիբջանյան Բ. Տ., Զաչոյան Ա. Ա. — Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: XI. Ցիտոսոքսիլ խմբեր պարունակող միջանի բնական օլիգոպեպտիդների սինթեզ . . . . .	6—499
Աղաջանյան Յ. Ե., Հարսիսյան Գ. Ա., Ղարիբջանյան Բ. Տ., Զաչոյան Ա. Ա. — Ամինաթթուներ և պեպտիդներ: XII. Առաջինի անալոգների սինթեզ . . . . .	10—879
Աղբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ռ. Գ., Լուսկյան Կ. Կ. — Ինդոլի ածանցյալների նուկլեոֆիլ միացման ռեակցիան մալեինաթթվի իմիդիների հետ . . . . .	4—362
Աղբալյան Ս. Գ., Խաչիկյան Ռ. Գ., Լուսկյան Կ. Կ. — 1-Տեղակալված 3,4-դիհիդրորիզոլինոլինների ռեակցիան մալեինաթթվի իմիդի և N-տրիլիմիդների հետ	6—527
Ալվազյան Օ. Մ., Շահինյան Ա. Ա. — Էլեկտրոլիտի ազդեցութիւնը նատրիումի պինտադեցիլսուլֆոնատի միջինների ջրում դիսոցման աստիճանի վրա . . . . .	8—667
Անանյան Է. Ս., Իսախան Գ. Ք., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագալուստում: CXXXVIII. Երկու դիբրոմում էլ նույն կամ տարբեր ամոնիումային խմբեր պարունակող 1,6-բիս(տրիլիմիդամոնիում)-2-պենտիներ ջրահլմային ճեղքումը	5—393
Առաքելյան Է. Ա., Ազատյան Ն. Ա., Մայրուս Ջ. Կ. — Կուլմոլի ֆենոլների խառնուրդների արգելակված օքսիդացում . . . . .	5—377
Առուստամյան Ա. Մ., Շահնագարյան Ի. Կ., Սաչյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ածխածնի օքսիդի օքսիդացման ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրութիւնը ջրածնի առկայութեամբ: 1. HO <sub>2</sub> ռադիկալների հայտնաբերումը և HO <sub>2</sub> + CO → CO <sub>2</sub> + OH ռեակցիայի արագութեան հաստատունի գնահատումը . . . . .	4—287
Ավետիսյան Ա. Ա., Կարազոյան Ա. Խ., Դանդյան Մ. Տ. — 4-Կարբոէթօքսի-5,6,6-տրիմեթիլ-3,6-դիհիդրո-2-պիրոնի հիդրոլիզը ջուր-օրգանական միջավայրում	10—861
Աբլյան Ժ. Ա., Խաչատրյան Ռ. Ա., Իճնիկյան Մ. Հ. — Նուկլեոֆիլների միացումը α-պինային խումբ պարունակող չորրորդային ֆոսֆոնիումային ազդերին	5—461
Բաբայան Ա. Ք., Թահմազյան Կ. Մ., Թորայան Գ. Օ., Մելիքյան Տ. Ռ. — N-Ալիլ-N-2,4-պենտադեհիլացետամիդի ներմուկեզուլային ցիկլացում . . . . .	1—90
Բաբայան Ա. Ք., Մելիքյան Տ. Ռ., Թորայան Գ. Հ., Մկրտչյան Ռ. Ս., Թահմազյան Կ. Մ. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագալուստում: CXXXVI. Կարբոնաթթուների ալիլ-2,4-պենտադեհիլ-ֆուրֆուրիլ-ամինների ներմուկեզուլային ցիկլացում . . . . .	5—388

Բարայան Ա. Թ., Զուխաջյան է. Ն., Զուխաջյան էլ. Ն., Գաբրիելյան Գ. Լ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXVIII. Ներմուխչուլային ցիկլացում . . . . . 2—173

Բարայան Ա. Թ., Քոչարյան Ս. Տ., Օհանջանյան Ս. Մ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXX. 2-Դիսվիլի(արևն)ամինոկարբոնաթթուների էսթերների օինթեզ . . . . . 5—403

Բարայան Ա. Թ., Քոչարյան Ս. Տ., Օհանջանյան Ս. Մ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXXV. N,N-Ասպարազինաթթվի էսթերների օինթեզման նոր ուղի . . . . . 5—450

Բաղանյան Շ. Ն., Փաշայան Ա. Ա., Առաքելյան Ս. Վ., Ոսկեյան Մ. Գ. — Ձևադեցած միացությունների ուսումնասիրություն: XXX. Վիտիլայինային ածխաջրածինների ստացումը և մի շարք սեպիդների . . . . . 1—53

Բալայան Մ. Ա., Բարայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ. — Հազեցած լուծույթից լիթիումի հիդրոկստաիլիդատի բյուրեղներով նատրիումի ստրովելու հետազոտություն . . . . . 6—530

Բալայան Մ. Ա., Բարայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ. — Լիթիումի և ցինկի հիդրոմետաիլիդատի և երկաթի ներկայությունը նատրիումի ստրովելու հետազոտություն . . . . . 7—624

Բալայան Մ. Ա., Բարայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Ղազարյան Գ. Տ. — Իզոտոպային փոխանակման ուսումնասիրություն  $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$  նստվածքի մակերեսի և ցինկի մետաիլիդատի հազեցած լուծույթի միջև . . . . . 8—724

Բալայան Մ. Ա., Բաբայան Ս. Գ., Հարությունյան Ա. Մ., Ղազարյան Գ. Տ. — Կատիոնների ազդեցությունը լիթիումի և ցինկի հիդրոմետաիլիդատներով . . . . . 10—884

Բալյան Կ. Ա., Հարությունյան Ա. Մ., Բաբայան Ս. Գ. — Դիատոմիտի ծակոտեղեն կառուցվածքի կարգավորման համար  $CaO$  օգտագործման հնարավորության մասին . . . . . 12—1001

Բաղդասարյան Ն. Բ., Բաղայան Կ. Ա., Իճևիկյան Մ. Ն. — Մեթիլենդիամինների փոխազդեցությունը տրի-ն-բուտիլբորանի և տետրա-ն-բուտիլդիբորանի հետ . . . . . 2—170

Բաղդասարյան Ն. Բ., Հայրիյան Լ. Շ., Իճևիկյան Մ. Ն. — Իզո-Վալերիանային ալգինիդի դիէթիլացետալի փոխազդեցությունը ն-բուտիլդիբորանի հետ . . . . . 1—88

Բաղդասարյան Գ. Ն., Հովհաննիսյան է. Ա., Վարդանյան Ի. Ա., Սալյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Ռեակցիոն անոթի մակերեսի ազդեցությունը զերպրոպիոնաթթվի հետերոգեն ռադիկալային քայքայման կինետիկայի վրա . . . . . 11—899

Բաղդասարյան Ն. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Իճևիկյան Մ. Ն. — Ալիլի-3-բուրբուտեն-2-իլ էթերների փոխազդեցությունը տրի-ն-բուտիլբորանի և տետրա-ն-բուտիլդիբորանի հետ . . . . . 1—48

Բաղդասարյան Ն. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Իճևիկյան Մ. Ն. — Ալիլբուտեն-2-իլ էթերների փոխազդեցությունը տրի-ն-բուտիլբորանի և տետրա-ն-բուտիլդիբորանի հետ . . . . . 2—136

Բաղդասարյան Ն. Բ., Մարգարյան Ս. Մ., Իճևիկյան Մ. Ն. — 1,4-Դիսվիտրոպիլեն-տեն-2-իլ էթերների փոխազդեցությունը տետրա-ն-բուտիլդիբորանի հետ . . . . . 10—865

Բարսամյան Ա. Թ., Բաբայան Կ. Ն., Մուրադյան է. Խ. — Պոլիմերիլիթրոդի-պոլիբլորոպրենային կոմպոզիցիայի վուլկանացման պրոցեսի ուսումնասիրությունը . . . . . 9—797

Բարսամյան Ա. Թ., Մուրադյան է. Խ., Հարությունյան Լ. Դ., Բաբայան Կ. Ն. — Պոլիմերիլիթրոդի-պոլիբլորոպրենային կոմպոզիցիաներ . . . . . 9—790

Բեյլիբյան Ն. Մ., Հակոբյան Ն. Գ. — Դիֆենիլամինի ազդեցությունը կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ստերոլի էմուլսիոն պոլիմերացման կինետիկայի վրա . . . . . 11—904

Բոյախյան Ա. Փ., Ռաշիդյան Լ. Գ. — Հայկական ՍՍՀ ԳԱ թղթակից-անդամ, պրոֆեսոր Գ. Տ. Թադևոսյանի գիտական գործունեության մասին . . . . . 7—632

Բոյախյան Ա. Փ., Հովհաննիսյան Լ. Լ., Թադևոսյան Գ. Տ. — Ացետիլ-2-մեթիլ-Δ<sup>1</sup>-ցիկլոհեքսեն . . . . . 6—494

Գալուտյան Լ. Ս., Պապայան Զ. Լ. — Ինզոլի ածանցյալներ: XLIX. 8-R-8-Քնդդի-  
 և 8-R-3,8-դիբենդիլ-1,2,3,4,5,6-հեքսահիդրոադեպին[4,5-ն]իդրոլներ . . . 3—255

Գյուլբաղդյան Լ. Վ., Վան Նգոկ Երևան, Գուրգարյան Վ. Գ., Կվոչկո Տ. Վ. —  
 2-3-Դիհիդրոթիեն(3,3-С)քիմիկների նոր ածանցյալները . . . . . 4—365

Գյուլբաղդյան Լ. Վ., Վան Նգոկ Երևան, Գուրգարյան Վ. Գ. — Տեղակալած  
 2-մեթիլ-3-(3-քլորֆուրոսիլ)- և 3-(3-օքսիբուտիլ) - 4-թիոթիենիլների  
 սինթեզ . . . . . 7—629

Գրիգորյան Զ. Ա., Ղազարյան Ս. Գ., Ավագյան Զ. Վ., Ղազարյան Ս. Լ., Փո-  
 չիկյան Ա. Խ. — Ին սպեկտրների և հեղուկբյուրեղական հատկության միջև  
 գոյություն ունեցող կապը մի քանի Շիֆի հիմքերի և հիպուրաթթվի  
 ածանցյալների համար . . . . . 11—925

Գրիգորյան Զ. Ա., Պետրոսյան Զ. Լ., Միրզոյան Վ. Ղ., Փոչիկյան Ա. Խ. — պ-Ֆսի-  
 լուի ազդեցությանը պ'-մեթոքսիբենզիդիգեն-պ-ն-բուտիլանիլինի ին  
 սպեկտրների ջերմաստիճանային կարժածություն վրա . . . . . 11—918

Գրիգորյան Լ. Ա., Միքայելյան Զ. Ա., Թառայան Վ. Մ. — Ոսկու էքստրակցիոն-  
 ֆլուորոմետրիական որոշումը ռոզմին ԵՄՈ-ով . . . . . 11—929

Գրիգորյան Զ. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Մի քանի ամինոսպիրտների ազդեցության  
 ուսումնասիրությունը ջրային էմուլսիաներում ստերոլի պոլիմերացման  
 միջին աստիճանի վրա . . . . . 10—842

Գրիգորյան Ռ. Թ., Մեջնյան Զ. Լ., Ղազարյան Ս. Զ. — պարա-Ալկոքսիբենզոդիլի-  
 ցինների էթիլէսթրների մասս-սպեկտրաչափական ուսումնասիրությունը  
 6—539

Գրիգորյան Ս. Կ. — Երկաթեղ կոբալտ իոնի կատալիտիկ ազդեցությունը ջրային  
 միջավայրում կոմոլի հիդրոպերօքսիդի և տրիէթանոլամինի ռեակցիայի  
 կինետիկայի վրա . . . . . 8—663

Գրիգորյան Վ. Զ. — Լուծելիություն ուսումնասիրությունը PbSO<sub>4</sub>-NaCl—  
 PbCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O սխեմայում 25, 30°-ում և երան ջերմաստիճանում  
 8—674

Գևորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս. — Պիրանի ածանցյալների սինթեզը մետալիլ-  
 կարբոնիլը և զինիդներով կատոններով ցիկլոալիլման միջոցով . . . . . 3—276

Գևորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս. — Դիհիդրոպիրանների սինթեզ մետալիկաբ-  
 բինոլի հիմքի վրա . . . . . 12—1033

Գևորգյան Ա. Ա., Թորմաջյան Գ. Գ., Կոսյան Ս. Մ., Առաքելյան Ա. Ս. — 1,3-Դի-  
 օքսանների վերացիկացումը զիհիդրոպիրանների . . . . . 3—278

Գևորգյան Ա. Զ., Թորմաջյան Գ. Գ. — 2-Մեթիլբուտան-2,4-դիոլի ռեակցիան ալ-  
 դեհիդների և կատոնների հետ . . . . . 10—888

Գևորգյան Ա. Վ., Սաֆարով Ա. Շ., Սիմոնյան Լ. Խ., Նդիյան Ե. Ս. — Բազմակոմ-  
 պոնենա սխեմաներում մակրոմոլեկուլների թերմոդինամիկական հատկու-  
 թյունները և ֆազային բաժանումը . . . . . 7—573

Գևորգյան Մ. Գ., Բեյլերյան Ն. Մ., Քարիմյան Ս. Ս., Նիկոլյան Գ. Ա. — Ամինո-  
 սպիրտների ալիլցուկների և նրանց ներմուծման ձևի ազդեցությունը պո-  
 լիտերոլի ջերմաստիճանի վրա . . . . . 4—297

Գևորգյան Վ. Վ., Ասլանյան Գ. Գ., Խաչատրյան Լ. Ա. — Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O սխե-  
 մայի լուծելիության դիագրամի ուսումնասիրությունը 20—90°-ում . . . . . 10—852

Դավթյան Ն. Մ., Նոնիկյան Ն. Գ., Հովհաննիսյան Ս. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —  
 β-γ-Չհազեցած ածխների սինթեզ և փոխարկումներ: XXX. տրանս-1,4-  
 Դիակլոգեն-2-ալկենների փոխազդեցությունն ուրոտրոպինի և թիոմիդա-  
 նյուլի հետ . . . . . 4—356

Դովաթյան Վ. Վ., Միրզոյան Ռ. Ս. — Թիոնիլանիլինների, ցիանհիդրիների և  
 α-ամինոհիդրոսուրոնիտրիլի փոխազդման ռեակցիան . . . . . 9—764

Դովաթյան Վ. Վ., Միրզոյան Ռ. Ս. — Թիոնիլանիլինների և սցետիլենային  
 սպիրտների փոխազդման ռեակցիան . . . . . 11—939

Դուրգարյան Ա. Զ., Առաքելյան Ռ. Զ., Բաղդյան Է. Ա., Լույսիկյան Ռ. Կ. — Ալդի-  
 լոնիտրիլի համապոլիմերացումը տետրահիդրոֆուրանի և էպիցլորհիդրիների  
 հետ . . . . . 8—286

- Երիցյան Մ. Լ., Ջոլոտուխից Վ. Վ., Ջոլոտուխից Գ. Ի. — Ծ-( $\beta$ -Ցիանէթիլ)-1,3-դիալիլիդոցիտանուրատի և վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացումը  $Mn(ACAC)_2$ -մոնոբրոբրացախաթթու օխտեմի ներկայությամբ . . . . . 9-784
- Երիցյան Վ. Կ., Սակոյովա Լ. Ա., Պոպովա Ն. Մ., Բոյաջյան Վ. Կ., Խաչատրյան Ս. Ս., Իսախանովա Լ. Պ., Սեփանյան Գ. Գ. — Ալյումինի օքսիդի կառուցվածքի և կրողի բնույթի ազդեցությունը վինիլացետատի ստացման պայարիում պարունակող կատալիզատորի ակտիվությունը վրա . . . . . 11-910
- Ջալիլջեի Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ., Պողոսյան Գ. Մ. — 2-Տեղակալված 4,6-դի-դիցիլ-5-տրեադիաններ մի քանի դիկոլինների հիման վրա պոլիէսթերների սինթեզ և հատկությունների ուսումնասիրում . . . . . 6-505
- Ջալիլջեի Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ., Պողոսյան Գ. Մ. — 2-Դիֆենիլմադինո-4,6-դիդիցիլ-5-արեադիանի ըլորանհիդրոլիզի և 2,2-դի(4-օքսիֆենիլ)պրոպանի պոլիկոնդենսացման ուսումնասիրություն . . . . . 8-717
- Ջալիլջեի Վ. Ն., Պողոսյան Գ. Մ., Ասատուրյան Ի. Հ. — 2-R-4,6-Դիդիցիլ-5-արեադիանների պոլիանհիդրոլիզների սինթեզ և հատկությունների ուսումնասիրություն . . . . . 12-1043
- Քանմազյան Կ. Մ., Քոբոսյան Գ. Հ., Մկրտչյան Ռ. Ս., Բաբայան Ա. Ք. — Չորրորդային ամոնիումային աղերի ներմոլեկուլային օդակավորման կինետիկան . . . . . 4-342
- Քառայան Վ. Մ., Միրաբյան Ջ. Ա. — Համատեղ էքստրակցիան ըլորաուրատանիոն-հիմնային ներկայությամբ-օրգանական լուծիչ սիստեմում . . . . . 12-1027
- Քառայան Վ. Մ., Պողոսյան Ա. Ն. — Հարակից էքստրակցիան ըլորալատ-անիոն-հիմնային ներկայությամբ-օրգանական լուծիչ սիստեմում . . . . . 10-855
- Քերզյան Ա. Գ., Մանուչարովա Լ. Ա., Քաղեսոյան Գ. Տ. — Ինդոլիլ<sup>2</sup>ածանցյալներ, 3-Ալիլի-13b-մեթիլ-1,2,3,4,6,7,8,13-օկտահիդրո-13bH-ինդոլա (2,3-C) պիրիդա (1,2-a) աղեպիններ . . . . . 4-342
- Քոսուեյան Հ. Հ., Բաղդասարյան Մ. Ռ., Մադադյան Վ. Ն., Վարդանյան Ս. Հ. — 1,2,3-Տրիմեթիլ-4-ամինո-4-ցիանպեպերիդիններ, 2,2-դիմեթիլ-4-դիալիլ-ամինո-4-ցիանտետրահիդրոպիրանների և սետրահիդրոթիոպիրանների փոխարկումները . . . . . 1-89
- Քոբոսյան Ա. Տ., Սայադյան Հ. Գ. — Վինիլացետատի համատեղ պոլիմերացումը դիալիլմեթիլմադինի հետ զանդվածում և լուծույթում . . . . . 1-77
- Քոբոսյան Գ. Հ., Քանմազյան Կ. Մ., Բաբայան Ա. Ք. — Դիալիլալիլ(պրոպարգիլ)-2,4-ալիլադիլներամոնիումային աղերի ներմոլեկուլային օդակավորման կինետիկան . . . . . 4-350
- Իսախանյան Ռ. Մ., Մարտիրոսյան Ֆ. Ա., Հովհաննիսյան Ս. Ի., Բաբայան Վ. Հ. — 1,1,2-Տրիբրո-1,3-բուտադիենի փոխազդեցությունը արմատիկ միացությունների հետ . . . . . 11-945
- Խաժակյան Լ. Վ., Մարգարյան Է. Ա., Հաջիբեկյան Ա. Ս., Բողայանց Ի. Պ. — Բարբիտուրաթթվի և թիրաբարբիտուրաթթվի մի քանի ածանցյալների տաուտոմեր հավասարակշռության և միջմոլեկուլային փոխազդեցության ուսումնասիրությունը Իլ սպեկտրալ անալիզի միջոցով . . . . . 10-819
- Խրիմյան Ա. Պ., Բաղանյան Շ. Հ. — Չհաղեցած միացությունների ուսումնասիրությունը XXVIII. Մի քանի սինթեզներ առաջնային ենդիլինային ըլորիդները հիման վրա . . . . . 6-488
- Կալայջյան Ա. Ե., Կուրդիյան Կ. Ա., Չուխաջյան Գ. Ա. — Ակրիլոնիտրիլի հալոգենածանցյալների սինթեզի նոր եղանակ . . . . . 5-426
- Կալարիկյան Մ. Հ., Դանագոսյան Գ. Հ., Խեկոյան Ա. Վ., Արսենյան Ֆ. Գ., Հարոյան Հ. Ա. — Գտերիդի սածանցյալներ, 1. Մի քանի տեղակալված 6,7-դիաբրիլպտերիդինների սինթեզ . . . . . 4-337
- Կարապետյան Ն. Գ., Լյուբիմովա Ա. Ն., Գրիգորյան Է. Ա., Օսիպովա Մ. Ա., Քարխանյան Հ. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — Դիվինիլացետոլինի օքսիդացման արգելափակումը արալիլմադինային միացություններով . . . . . 8-734
- Կարապետյան Ն. Գ., Լյուբիմովա Ա. Ն., Քարխանյան Ա. Ա., Օսիպովա Մ. Ա., Սոսին Ս. Լ. — Բրոբրաբենի օմեզա-պոլիմերացման արգելափակումը ֆերոցենով . . . . . 4-345

Կարասիտյան Ն. Գ., Մուրադյան Վ. Ա., Ավետիսյան Ռ. Վ., Թովմասյան Ա. Տ. — *Դիվիերիլացեալների պեթոքսիդային միացութունները* . . . . . 10—890

Կոծեմյաչեցեալ Լ. Ի. — *Ուրեառանային ՈՒԿ-1 կառուցուկի ուռչեցման կինետիկան* 3—214

Կոտիկյան Յու. Ա., Միրաքյան Ս. Մ., Գալստյան Ա. Ա., Սարուսյան Ե. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *α- և β-ջլորոտերոլիների ջրօրացումը դիմեթիլֆորմամիզում* . . . . . 9—775

Կուռոյան Ռ. Հ., Դանդոյան Յ. Վ., Հարությունյան Ն. Ս., Վարդանյան Ս. Հ., Մարաշյան Է. Ս. — *ՅԶ-Դիմեթիլ-Վ-Փոքմիլտետրաէրոպտիլանի մի քանի փոխարկումներ* . . . . . 5—447

Հակոբյան Ա. Մ., Սահակյան Ա. Մ., Սաֆարյան Ա. Ա. — *Հետազոտութուններ օրգանական միացութունների ջրօրացման և ջրօրածանցյալների փոխարկումների բնագավառում*։ XI. *Յ-Ջլոր-Վ-մեթիլ-Յ-տրիբրոլիլիլ-2-պիրոնի սինթեզի ու նրա մի քանի փոխարկումների մասին* . . . . . 4—323

Հակոբյան Զ. Ա., Նավասարդյան Ս. Ն. — *1,3,4,0-Քառասեղակալված Յ-հեքսեն-1,1,6,0-տետրակարբոնաթթուների տետրաէթիլէօթերների տարրական բջիջների պարամետրերը և տարածական խմբերի սիմետրիան* . . . . . 10—839

Հակոբյան Ժ. Գ., Թաղեսայան Գ. Տ. — *Յ-Տեղակալված Յ-օքսի-7-ամինաէնտաթթուների և նրանցից ստացված ինդոլի մի քանի ածանցյալներ* . . . . . 12—1039

Հակոբյան Լ. Ա., Դեռոբյան Ս. Բ., Բինոյան Յ. Ս., Մսացոյան Ա. Գ. — *Մակրոցիլիդի բաշխումն ըստ մոլեկուլային զանգվածային ֆրակցիաների օքսիդացումը դեհիդրոպոլիկոնդենսացման մեթոդով ստացված զիացեալիլենային պոլիմերներում* . . . . . 7—607

Հակոբյան Ա. Կ., Կոտիկյան Յու. Ա., Միրաքյան Ս. Մ., Մտրտիրոսյան Գ. Թ. — *Յ,4- և 1,4-դիջլորոտենների ջրօրացումը դիմեթիլֆորմամիզում* . . . . . 8—689

Հակոբյան Ս. Մ., Առաքելյան Ս. Վ., Դանդոյան Մ. Տ. — *Ջերմաստիճանի և տեղակալի ազդեցութունը α-ալիլիլ-γ-[N-բենզիլ]վալերոլակտամի ստաչացման սեպիդիայի վրա* . . . . . 1—30

Հակոբյան Ս. Մ., Առաքելյան Ս. Վ., Դանդոյան Մ. Տ. — *γ-Վալերոլակտոնների վերականգնումն օքսիդեհիդրների* . . . . . 5—434

Հայրապետյան Ա. Ն., Ծսայան Հ. Տ., Իսայան Գ. Ա., Գասպարյան Ժ. Մ., Բաղդասարյան Ռ. Հ. — *Դիալիլբենզիլիդոցիանուրատների սինթեզ* . . . . . 8—731

Հաջիբեկյան Ա. Ս., Պարոնիկյան Գ. Մ., Դարբինյան Գ. Ա., Թովմասյան Է. Ա., Մարգարյան Է. Ա. — *С- և N-արիլցիկլոպիլանտեղակալված բարբիտուրաթթուներ* . . . . . 11—952

Հասարայան Լ. Վ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *մ- և պ-Դիիդրոպրոպենիլբենզոլների և N-ալիլիլիմինների փոխազդեցութան մասին* . . . . . 4—318

Հարոյան Հ. Ա., Իրադյան Ն. Ս., Աղաբաբյան Ռ. Վ., Իրադյան Մ. Ա. — *Տեղակալված Յ-մերկապտոտրիազոլների սինթեզ* . . . . . 6—545

Հարոյան Հ. Ա., Հարոյան Հ. Հ., Կծոյան Լ. Ա., Իրադյան Մ. Ա. — *Իմիդազոլի ածանցյալներ*։ VII. *2-Իմիդազոլի նոր ածանցյալների սինթեզ* . . . . . 8—695

Հարությունյան Լ. Ա., Աղաբաբյան Է. Յու., Մելքունյան Խ. Ա., Մնացականյան Վ. Հ. — *Halocnemum strobilaceum (Pall.), M. B. հիմքերը* . . . . . 3—467

Հարությունյան Լ. Ա., Աղաբաբյան Է. Յու., Մնացականյան Վ. Հ. — *Ալկալոիդների կառուցվածքի մոդիֆիկացիա*։ IX. *N-Ացետիլ-N'-մեթիլանաբազոնի կառուցվածքի մասին* . . . . . 6—548

Հովսեփյան Ե. Ն., Մեխակյան Լ. Ա. — *Հիմնային օրգանական ներկանյութերը որպես ամպերաչափական սեպիդիոլներ*։ II. *Մանգանի ամպերաչափական որոշումը տրիմեթիլթրոնինով* . . . . . 1—18

Հովսեփյան Թ. Ռ., Ավետիսյան Ա. Խ., Հարոյան Հ. Ա., Կարազոյան Ս. Գ., Սարաֆյան Վ. Գ. — *4-Ալկօքսիֆենիլքաթախաթթուների հիդրազիդների սինթեզը և մի քանի փոխարկումները* . . . . . 8—700

Հովհաննիսյան Է. Ա., Սալյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Պրոպիոնալդեհիդի թերմիկ օքսիդացման կինետիկա*։ I . . . . . 3—138

Հովհաննիսյան Է. Ա., Սալյան Գ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Պրոպիոնալդեհիդի թերմիկ օքսիդացման կինետիկա*։ II. . . . . 3—209

- Հովհաննիսյան է. Բ., Աբաջյան Կ. Ս., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Աբրահամյան Ռ. Ս.,  
 Խաչկավազքյան Շ. Ս. — Հիդրոտերմալ շաղկապան ազդեցությունը նեֆե-  
 լինային սինիտների մշակումից ստացված սիլիկատների ազդեցությունը  
 ստրուկտուր կառուցվածքի վրա . . . . . 12—1019
- Հովհաննիսյան է. Բ., Գալստյան Վ. Գ., Ափյան Ս. Ս., Հովհաննիսյան Ն. Վ. —  
 $Cd(NO_3)_2 - KAlO_2 - K_2SiO_3 - H_2O$  սխեմայի ուսումնասիրությունը  
 20°-ում . . . . . 12—1007
- Հովհաննիսյան է. Բ., Հարությունյան Բ. Ս., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Աբրահամյան  
 Ռ. Ա. — Նեֆելինային սինիտների կոմպլեքսային մշակումից ստացված  
 սիլիկատների ազդեցությունը ստրուկտուր կառուցվածքի ուսումնասիրությունը  
 Հովհաննիսյան Ռ. Մ. — Յտորի ազդեցությունը  $BaGeO_3 - BaB_2O_4 - MgF_2$  սխե-  
 մայի ապակիների հատկությունների վրա . . . . . 9—758
- Ղազարյան Ժ. Ա., Դանիելյան Վ. Հ., Սայադյան Հ. Գ. — Գիպերդիտային օդակ-  
 ներով մոդիֆիկացված պոլիվինիլալիբրատի լուծույթում ազդեցությունը  
 պատվաստված համապոլիմերացման ուսումնասիրությունը I II. Մոդիֆի-  
 կացված պոլիվինիլալիբրատի փոխադրեցության ուսումնասիրությունը  
 ամոնիումի պերսուլֆատի հետ . . . . . 9—808
- Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Թ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Եղթայի հարուցման  
 ալիտի ուսումնասիրումը արեոտալիտի օքսիդացման ժամանակ . . . . . 1—5
- Ղազարյան Կ. Գ., Ղարիբյան Թ. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Եղթայի հարուցման  
 ալիտի ուսումնասիրումը մեթանոլի օքսիդացման ժամանակ . . . . . 7—561
- Ղարաջյան Կ. Ն., Ղազարյան Հ. Ա. — Ոչ սահմանային կարբոնատները մո-  
 նո-Ն-տեղակալված ամիդների և Բ-տրի-ն-բուտիլբրոմիդի շերտակալուն  
 ստպոլիմերներ . . . . . 12—1049
- Ղազարյան Հ. Ա., Կիրակոսյան Խ. Հ., Կարապետյան Ա. Ն., Սարգսյան Վ. Ա. —  
 Ներտոմեթանում էպիբրոմիդների ծծմբական թթվով օլոլիմերացման մե-  
 խանիդի մասին . . . . . 10—833
- Ղազարյան Հ. Բ., Մխարյան Ս. Օ., Հարությունյան Գ. Լ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —  
 Ն-Ֆենիլալիլալիմինների փոխադրեցությունը ստիբոլի հետ նատրիումի և  
 կալիումի ներկայությամբ . . . . . 11—935
- Ղուկասյան Ա. Հ., Եաննազարյան Գ. Մ. — Մոլեկուլային վերախմբավորումներ,  
 XVI. Տրեթրոմեթիլարիլկարբոնոլների ռեակցիոնունակությունը ֆոսֆորի  
 պենտոքսիդի նկատմամբ ցեկլոնեքսանում . . . . . 1—26
- Ճըմարիտյան Ջ. Հ., Բեյլեյան Ն. Ս. — Թթվածնի և էմուլցիոնորի ազդեցության  
 ուսումնասիրությունը պերսուլֆատով գլիցերին օքսիդացման կինետիկայի  
 և մեխանիզմի վրա . . . . . 2—126
- Մաղախյան Վ. Ն., Քոստոյան Հ. Հ., Միրզոյան Ռ. Գ., Վարդանյան Ս. Հ. — Ստե-  
 բոհիդոմեր 2,5-դիմեթիլ-4-ամինոտետրաֆորթիոպերան-4-կարբոնա-  
 թթուների սինթեզ . . . . . 1—66
- Մալխասյան Ա. Յ., Ասատրյան է. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Մուլֆոլանի ալ-  
 կիլացումը ստիբոլով և իզոպրենով . . . . . 6—553
- Մալխասյան Ա. Յ., Ասատրյան է. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — Զ, Դ-Ձազեցած  
 ամինների սինթեզը և փոխարկումները XXXII. Բենզիլ- և ցիկլոհեքսիլ-  
 ամինների ալկիլացումը ստիբոլով, բուտադիենով և իզոպրենով . . . . . 7—587
- Մալխասյան Ա. Յ., Սաքիսյան Գ. Գ., Մառիյան Ա. Գ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —  
 Հակտամների ալկիլումը ստիբոլով հեքսամեթիլֆոսֆորտրիմադիլի միջս-  
 վայրում . . . . . 5—458
- Մանվելյան Մ. Գ., Գալստյան Վ. Գ., Ոսկանյան Ս. Ս. —  $K_2SiO_3 - K_2PO_4 - H_2O$   
 սխեմայի լուծելիության ուսումնասիրությունը 20°C-ում . . . . . 7—579
- Մանվելյան Մ. Գ., Նազարյան Ա. Կ., Ռոստոմբեկյան Մ. Խ. — Սկզբնական լու-  
 ծույթում նատրիումական և կալիումական հիմքերի կոնցենտրացիաների  
 ազդեցությունը նեֆելինային սինիտի հիդրոլիմային մշակման ժամա-  
 նակ ստացվող կոնցենտրատի բաղադրության վրա . . . . . 5—382

Մանուկյան Մ. Ա., Հախճազարյան Ա. Ա., Դանդյան Մ. Տ. — Ուսումնասիրություններ ամերիկացիների բնագավառում: I, 2, 7-Դիտարի-2-ամիս-4-օկտեմբեր-1, 6-դեկտեմբերի և նրանց 4, 5-դեկտեմբերյանների սինթեզ . . . . . 7—602

Մատեիդյան Հ. Ա., Ժուլիպիցի Վ. Բ., Իսայան Գ. Ա. — Պոլիմերային նյութերի սինթեզը և հատկությունները . . . . . 1—81

Մարգարյան Ա. Ա., Քարոյան Վ. Գ., Գրիգորյան Ա. Լ. — Ապակեղյացուժը  $Na_2O-R_2O_2-GeO_2$  սիստեմներում . . . . . 11—970

Մարյարյան Է. Ա., Առուստամյան Ժ. Ս., Վասիլյան Ս. Ս., Մարգարյան Կ. Ժ. — Իզոբրենոլինի ածանցյալներ: XII. 2-Արիլալիլ-4-սպիրո-(4-տետրահիդրոպիրան)-6,7-դիմեթոքսի-1,3,3-տետրահիդրոիզոբրենոլինների և նրանց բաց անալոգների սինթեզը և զեղասանական հատկությունները . . . . . 7—591

Մարյարյան Է. Ա., Բալայան Ռ. Ս. — Արիլալիլամիդների ածանցյալներ: VII. Մի քանի N-արիլալիլտեղակալված 3-ֆենիլ-3-օքսիֆենիլպրոպիլամիդներ . . . . . 8—704

Մարգարյան Է. Ա., Բալայան Ռ. Ս., Ավագյան Հ. Մ., Ծառիճյան Ա. Ա. — Մի քանի N-արիլալիլտեղակալված 3-ֆենիլ(կամ օքսո-օքսիֆենիլ)-3-ֆենիլպրոպիլամիդներ . . . . . 1—37

Մարգարյան Է. Ա., Հայրապետյան Գ. Կ., Ծառիճյան Ա. Ա., Ավագյան Հ. Մ., Ոսկանյան Ս. Վ. — Արիլալիլամիդների ածանցյալներ: X. Տեղակալված ֆենիլէթիլամիդների N-արիլալիլները և ալկիլներածանցյալների սինթեզը և կենսաբանական ակտիվությունը . . . . . 5—440

Մարգարյան Է. Ա., Սուլամինա Լ. Գ., Ասատրյան Տ. Օ., Ծառիճյան Ա. Ա. — Դիհիդրոզամբերոտանինի և նրա որոշ ածանցյալների սինթեզը ու կենսաբանական հատկությունները . . . . . 4—326

Մարտիրոսյան Գ. Ք., Ղազարյան Հ. Ս., Միսարյան Ս. Օ. — N-բենզիլիդրոուտիլ-իդենամինի փոխազդեցությունը ստիրոլի հետ . . . . . 11—938

Մարկոսյան Ս. Ս., Մալիկյան Տ. Հ., Մնացականյան Վ. Հ. — Շեյկերի ծխաբույսի ալկալոիդները . . . . . 12—1053

Մացոյան Ս. Գ., Հակոբյան Լ. Ա., Սահակյան Ալբ. Ա., Պողոսյան Ա. Ս., Գյուղայան Ջ. Ի. — Ֆենիլացետիլենային ալկոհոլների պրոպարգիլային էթերների ներմուծվելու ճանխնային ցիկլացում . . . . . 5—436

Մելիք-Սեմեջանյան Ռ. Գ., Խաչատրյան Վ. Է., Միրզոյան Ռ. Հ., Ստեփանյան Գ. Մ., Հարոյան Հ. Ա. — Պիրիմիդինի ածանցյալներ: XLII. 2-(4-Ալկոքսիբենզիլ)-4-տրեթիլենիմիդոֆոսֆոզո-6-մեթիլպիրիմիդինների սինթեզ . . . . . 6—343

**Մելքոնյան Լ. Գ.**, Հարությունյան Ռ. Ս., Արամսյան Ե. Ն. — Զրամիցելային ֆազի պատրաստման եղանակի ազդեցությունը մոնոմերների սոլյուբիլացման վրա . . . . . 1—12

Մելքոնյան Ն. Ա., **Մելքոնյան Լ. Գ.** — Միջավայրի pH-ի և ամինների ազդեցությունը ստիրոլի սոլյուբիլացման վրա . . . . . 1—8

Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Բունիարյան Յու. Ա., Դանդյան Մ. Տ. — Ալկիլլիցիդիլամոնոմերների դիէթիլէսթերի և ալկիլլիցիդիլացետոքսացաթաթթվի էթիլէսթերի կոնդենսացումը ացետիլի ջրոլիզի հետ . . . . . 11—944

Մեսրոպյան Է. Գ., Համբարձումյան Գ. Բ., Կսիպտերիդիս Վ. Խ., Դանդյան Մ. Տ. — Ալկիլլիցիդիլացետոքսացաթաթթուների էթիլէսթերների փոխազդեցությունը բազամների հետ . . . . . 2—152

Միրզախանյան Ռ. Մ., Հակոբյան Ռ. Ե., Միրզախանյան Ա. Գ. — Քիմիական ուսուցողական պոլիմերացումը պոլիմերացումը շերտի հիդրոլիզմի հետ . . . . . 7—617

Միրզոյան Ռ. Հ., Գրիգորյան Լ. Ա., Հարոյան Հ. Ա. — 6-Ալկոքսիբենզիլտեղակալված 6-էթոքսիմեթիլպիրիմիդինների մասս-սպեկտրները . . . . . 4—308

Մխիթարյան Ա. Վ. — Ցիկլիկ ֆաբրիկատների որոշ ենթյային ածանցյալների էլեկտրոնային կառուցվածքը . . . . . 6—475

Մկրյան Գ. Մ., Ղափանյան Է. Ե., Յուրաբյան Կ. Կ., Փափագյան Ն. Ա. — 3-Մեթիլբուտեն-3-իլալիլէթերների անոմալ վարքը ացիդոլիզի ժամանակ . . . . . 1—86

Մկրյան Գ. Մ., Պողոսյան Ա. Ա. Կայցունի Ա. Ա., Մելքոնյան Ն. Կ. — 1-Ալկոբսի-  
-5-մեթիլ-4-հեքսեն-2-ինների 1,8-ճեղքումը . . . . . 6—551

Մեջոյան Ա. Լ., Բաղդասյան Վ. Ս., Սամոզուբովա Ա. Գ. — Հետազոտություններ  
անդակաված քաղցրաթթուների բնագավառում: XXXII. 1-(2-նալթիլ)-  
ցիկլոպլան-1-կարբոնաթթուների ամինաէսթերներ և 1-(2-նալթիլ)ցիկ-  
լոպլան-1-մեթիլդուանիդիններ . . . . . 2—194

Մեջոյան Հ. Լ., Ավետիսյան Ս. Ա., Ազարյան Լ. Վ., Հակոբյան Ն. Ս., Գերա-  
սիմյան Զ. Ա. — Հետազոտություններ երկհիմն կարբոնաթթուների ածանց-  
յալների բնագավառում: XXXVII. N-Մեթիլ-α-մեթիլ-α-(պ-ալկոբսիֆե-  
նիլ)սուկցինիդներ . . . . . 11—948

Մուրյան Ն. Մ., Արաղյան Է. Լ., Նիկողոսյան Լ. Լ. — Մծմբի երկբլորիդի միա-  
ցումը դիվինիլիետոններին . . . . . 9—806

Մոռյան Ն. Մ., Բագրատունի Ժ. Լ., Մարեսոյան Ռ. Հ., Բաղանյան Շ. Հ. — Զհա-  
գեցած միացությունների սեպտիկաներ: XXXIV. Դիպլոբսի- և դեբլոբ-  
կարբոնների սեպտիկան ֆունկցիոնալ տեղակալված ալկենների հետ . . . . . 3—241

Մովսիսյան Մ. Ս., Մանուկյան Շ. Կ. — Ալյումինիումի միկրոքանակների ֆոտո-  
մետրիկ որոշումը հիմնասխիլիկատային լուծույթներում և երևանիտներում  
ալյումինոնային մեթոդով . . . . . 6—481

Մուշեղյան Ա. Վ., Կսիպետրիդիս Վ. Խ. — Պրոպարգիլային սպիրտի ցածրջերմաս-  
տիճանային ազոտրբջիան կատալիզատորների մակերեսին . . . . . 12—996

Նարիեյան Կ. Հ., Գրիգորյան Զ. Ա., Փոշիկյան Ա. Խ. — պ'-Մեթոքսիբենզիլդիզեն-  
պ-ն-բուտիլանիլինի և պ'-էթոքսիբենզիլդիզեն-պ-ն-բուտիլանիլինի իկ  
սպեկտրների ջերմաստիճանային կախվածության ուսումնասիրությունը . . . . . 11—921

Նոնեգյան Ն. Գ., Դավթյան Ն. Մ., Հովհաննիսյան Ս. Ա., Մարտիրոսյան Գ. Թ. —  
β,γ-Զհագեցած ամինների սինթեզ և փոխարկումներ: XXIX. Բիս-1,4-Ալ-  
կիլմինո-2-ալկենների ստացումը . . . . . 4—354

Նորավյան Ա. Ս., Մամբրեյան Շ. Պ., Վարդանյան Ս. Հ. — 2,2-Դիմեթիլ-5-ֆոր-  
միլտետրահիդրոպիրան-4-ոնի վերականգնումը . . . . . 4—332

Շահինյան Ա. Ա., Այվազյան Հ. Մ. — Միցելի կառուցվածքի և նրա սուլուբիլացման  
ընդունակության միջև եղած կապի մասին . . . . . 10—846

Շահինյան Ա. Ա., Նալբանդյան Յու. Ս., Այվազյան Օ. Մ., **Մելքոնյան Լ. Գ.**, Մար-  
գարյան Շ. Ա. — Միցելների կազմի մեջ մտցված ն-դոդեցիլմերկապտանի  
ազոնթությունը նրանց կոմպակտություն և ձևի վրա . . . . . 9—743

Շահմուրադյան Հ. Տ., Կոստանյան Կ. Ա., Զավուկյան Ս. Գ. — Կազմիումի օք-  
սիդի ազոնթությունը հիմնա-սխիլիկատային ապակիների ֆիզիկա-քիմիական  
հատկությունների վրա . . . . . 3—218

Շահմուրադյան Հ. Տ., Կոստանյան Կ. Ա., Ղուկասյան Ս. Բ. — Կազմիում պարու-  
նակող սխիլիկատային ապակիների երկու հիմքերի էֆեկտը . . . . . 11—972

Շապուռնիկովա Գ. Ն. — Աթմաթի ամպերաչափական որոշումը կալիումի ֆերո-  
ցիանիդով . . . . . 2—148

Շապուռնիկովա Գ. Ն., Թառայան Վ. Մ. — Գլոբիդների ամպերաչափական որո-  
շումը մերկուրոնիտրատով . . . . . 1—22

Շաքարյան Է. Լ., Մելքոնյան Ն. Ա., Մելքոնյան Լ. Գ. — Իոնոգեն էմուլզատորների  
քիմիական կառուցվածքի ազոնթությունը քլորոպրենի պոլիմերացման  
կինետիկայի վրա . . . . . 12—989

Ոսկանյան Մ. Գ., Զոբանյան Ժ. Ա., Խրիմյան Ա. Պ., Բաղանյան Շ. Հ. — Զհագեցած  
միացությունների սեպտիկաներ: XXXVIII. N,N-Դիպլոբսիլինների  
C-ալկիլացումը վինիլպրոպարգիլային հալոգենիդներով . . . . . 8—685

Ոսկանյան Մ. Գ., Զոբանյան Ժ. Ա., Նալբանդյան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Զհա-  
գեցած միացությունների սեպտիկաներ: XXXI. Կատալիտիկ զինալոգե-  
նացման սեպտիկայում ֆունկցիոնալ տեղակալված պրոպարգիլային հա-  
լոգենիդների առանձնահատկությունների մասին . . . . . 2—166

Ոսկանյան Մ. Գ., Ձոբանյան Ժ. Ա., Նալբանդյան Ա. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — *Զհագած միացությունների սեակցիաներ*: XXXVI. *Գրուպարգիլ- և ալիկհալոգենները վերականգնող զհհալոգեննացման սեակցիաներում* . . . . . 5—430

Զբյան Գ. Ս., Հակոբյան Ս. Ջ., Բաբայան Հ. Գ. — *Մոլիբդենի դեուոլֆերի ա- և Բ-մոդիֆիկացիաներից և մոլիբդենային խուլթից մոլիբդենի ջրային լուծույթ կորզման հնարավորության ուսումնասիրությունը* օդոնի ազդեցությամբ . . . . . 3—230

Զբյան Գ. Ս., Վարդանյանց Ա. Ա., Անեմյան Օ. Հ., Անդրեսայան Գ. Ռ., Բաբայան Հ. Գ. — *Թիոկարբամիդային թթու լուծույթներում օդոնի ազդեցությամբ ոսկու կորզման հնարավորության պարզաբանումը* . . . . . 3—225

Զոբանյան Ժ. Ա., Ոսկանյան Մ. Գ., Ասլանյան Կ. Ն., Բաղանյան Շ. Հ. — *Զհագած միացությունների սեակցիաներ*: XXXII. *Լուծիչների ազդեցությունը վինիլպրոպարգիլային հալոգեններին կատալիտիկ զհհալոգեննացման ընթացքի վրա* . . . . . 2—161

Զուխայան Գ. Ա., Աբրահամյան Ժ. Ի., Մարոսյան Վ. Ա. — *Հայոգեն պարունակող 1,3-դիենների պոլիմերացումը* . . . . . 8—713

Զուխայան Գ. Ա., Սարգսյան Է. Լ., Ռոստոմյան Ի. Մ., Առուստամյան Ս. Ս. — *Դեացետիլենների փոխարկումները փոփոխական վալենտականություն ունեցող մետաղների ներկայությամբ* . . . . . 4—312

Զուխայան Է. Հ., Գաբրիելյան Գ. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում*: CXVI. *Ներմոլիկուլային ցիկլացում* . . . . . 1—71

Զուխայան Է. Հ., Գաբրիելյան Գ. Լ., Բաբայան Ա. Թ. — *Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում*: CXII. *Դի-ալիլալիլ-(3-վինիլ(ֆենիլ)պրոպարգիլ)ամոնիումային ազերի ներմոլիկուլային վերամբարձրումներ* . . . . . 5—452

Պապայան Գ. Լ., Գալստյան Լ. Ս. — *1-Բենզիլինդոլ-3-կաբոնաթթվի ամինա-էսթերներ* . . . . . 12—1062

Պետրոսյան Ռ. Ա., Օրդուխանյան Կ. Ա., Բաղդասարյան Ռ. Վ. — *Պոլիքլորոպրենի լուսազայունացման հարցի մասին* . . . . . 6—512

Պետրոսյան Վ. Ա., Գաբրիելյան Հ. Ա., Ռոզովից Ջ. Ա. — *Ալքիլոնիտրիլի և իզոպրենի թել առաջացնող սոպոլիմերների որոշ հատկությունների ուսումնասիրություն* . . . . . 6—516

Պետրոսյան Վ. Ա., Կուլիչիխին Վ. Գ., Գաբրիելյան Հ. Ա. — *Ալքիլոնիտրիլի և իզոպրենի թել առաջացնող սոպոլիմերների կոնցենտրիկ լուծույթների սեռալոգիական հատկությունների ուսումնասիրություն* . . . . . 6—531

Պիսարինկո Վ. Ն., Մարտիկով Ս. Ս., Սալախին Ա. Վ., Կազլով Բ. Ս., Մանուկյան Ս. Ն., Վինց Ռ. Բ., Կոնցնով Ն. Ֆ., Կաֆարով Վ. Վ., Մինայե Խ. Մ. — *Ցելոխաային կատալիզատորները վրա առնուլի դիսպրոպրոցիոնացման սեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրությունը* . . . . . 10—825

Պիրևա Ի. Մ., Կաբայան Յու. Կ. — *Տարբեր կայունացուցիչներով նաերիա ՈՒԿ-ի շերմակայունության ուսումնասիրությունը* ԱՏԱ մեթոդով . . . . . 9—779

Պազոսյան Գ. Մ., Ասատուրյան Ի. Հ., Ջալիլջնի Վ. Ն. — *2-Մեթօքսի-4,6-բիս-(պ-կաբոքսիֆենօքսի)-S-արեազինի և նրա հիման վրա պոլիմերների սինթեզ* . . . . . 7—597

Պազոսյան Գ. Մ., Ասատուրյան Ի. Հ., Ջալիլջնի Վ. Ն. — *2-Ցեղակալված 4,6-բիս-(պ-կաբոքսիֆենօքսի)-S-արեազինների քլորանհիդրիզների և մի քանի ալիֆատիկ զիամինների պոլիկոնզենացման ուսումնասիրում* . . . . . 11—963

Պազոսյան Գ. Մ., Ջալիլջնի Վ. Ն. — *2-Մեթօքսի-4,6-դիզիլի-Տ-արեազինի, նրա քլորանհիդրիզի և զէիթիլէսթերի էթիլենդիկոլի հետ պոլիկոնզենացման ուսումնասիրում* . . . . . 3—259

Պազոսյան Գ. Մ., Ջալիլջնի Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ. — *2-Պրպերիդիլ-4,6-դիզիլի-ցիլ-S-արեազինի զիալիլէսթերի սինթեզ* . . . . . 12—1065

Պազոսյան Գ. Մ., Վանյան Է. Վ., Հակոբյան Լ. Մ., Մացոյան Ս. Գ. — *3-Ալիօքսի-մեթիլ-4-վինիլբենզոլային թթուների պոլիմերացում* . . . . . 10—899

Ջրաղացպանյան Մ. Ա., Ուստինյուկ Լ. Ա., Կոնոնով Ն. Ֆ. — Հեղուկ ամոնիակի միջավայրում տարվող էթինիլացման պրոցեսում AB-17X8 անիոնափոխանակիչ խեժի օգտագործման հարցի շուրջը . . . . . 7—512

Ջրաղացպանյան Մ. Ա., Ուստինյուկ Լ. Ա., Պոզորելով Ա. Գ., Յանցիսկայա Տ. Վ., Կոնոնով Ն. Ֆ. — Հեղուկ ամոնիակի միջավայրում ԱՎ-17 անիոնափոխանակիչ խեժի ներկայությունը պետոնի էթինիլացման պրոցեսի ուսումնասիրությունն . . . . . 8—680

Սահակյան Կ. Ջ., Ղազարյան Հ. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — N-Ալիլիլալդ- և կես-իմինների ալկիլումը բուտադիենով . . . . . 3—272

Սահակյան Տ. Ա., Գյուլնազարյան Ա. Խ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXXVII. Տրիմեթիլ-(3-քլոր-2-բուտենիլ)- և -(2-բուտենիլ)ամոնիումային ազդերի ջրահիմնային նեղքում . . . . . 5—398

Սայադյան Հ. Գ., Ջանիկյան Հ. Հ., Միրզոյան Վ. Ա. — Դիալիցիանամիդի և վինիլային մոնոմերների համատեղ ցիկլիկ պոլիմերացում. Լ. . . . . 8—708

Սարգսյան Ա. Ա., Քառայան Վ. Մ. — Քիմիկալերիզոնի և Mn(VII)-ի առկայության ուսումնասիրություն . . . . . 3—236

Սարգսյան Է. Գ., Վարդանյան Ի. Ա. — Քթվածնի հետ HCO ռադիկալի փոխազդեցության մասին . . . . . 4—298

Սարգսյան Լ. Գ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — Մըջնալգեհիդի ցածրջերմաստիճանային օքսիդացման կինետիկայի և մեխանիզմի ուսումնասիրություն . . . . . 12—981

Սարգսյան Մ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնազեցած միացությունների առկայությունը XXXIII. Ենիմային էթերների, քլորիդների, և մազնեզիում-օքսիանիան միացությունների փոխազդեցության մի քանի առանձնահատկությունների մասին . . . . . 2—167

Սաֆարյան Մ. Ա. — Ջերմափոխանակման տեխնոլոգիական օբյեկտների նեֆելինային օինիտների կոմպլեքսային վերամշակման ժամանակ . . . . . 9—811

Սաֆարյան Մ. Ա., Գարրիկյան Ռ. Ս., Մուսիյան Ֆ. Գ. — Պոտաշի բյուրեղացման տեխնոլոգիական օբյեկտների նեֆելինային օինիտների կոմպլեքսային վերամշակման ժամանակ . . . . . 9—801

Սիմոնյան Լ. Մ., Երեմյան Ե. Ն., Սյադակ Վ. Լ. — Ածխածնի օքսիդի քայքայումը մարմրոզ պարպման մեջ . . . . . 8—656

Սողոմոնյան Բ. Մ., Բիլլերյան Ն. Մ., Լուլենյան Ե. Մ. — Պիրիդինային և ացետոնային միջավայրերում բենզոիլ պերօքսիդ-տրիէթանոլումին առկայության տարբերակիչ ալտերի արագությունը հաստատունների վերաբերյալ . . . . . 7—566

Սոնիանյան Ա. Ն., Բաղանյան Շ. Հ. — Ջնազեցած միացությունների առկայությունը XXXV. Տրիքլորբրոմմեթանի և տրիքլորբացախաթթվի փոխազդեցության ուսումնասիրությունը մի շարք ֆունկցիոնալ ազդակալած շինաների հետ . . . . . 3—245

Սուքիասյան Ա. Գ., Գյոզալյան Կ. Տ., Խզանյան Գ. Ս., Բերուշանյան Յ. Ս. — Օդում քլորպրենի քանակական օրոշման եղանակ . . . . . 8—728

Սուքիասյան Գ. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — N,N-Դիալիլացետամիդների ալկիլումը ստրոնտի . . . . . 6—534

Սուքիասյան Գ. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — N,N-Դիալիլացետամիդի և N-մեթիլպիրոլիդոնի ալկիլացումը մ- և պ-դիդրոպրոպենիլբենզոլիններով . . . . . 6—537

Սուքիասյան Գ. Գ., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Ք. — Քթուների N,N-դիէթիլամիդների ալկիլումը . . . . . 9—771

Վարդանյան Ս. Վ., Քառայան Վ. Մ. — Դրոմ (VI)-ի էքստրակցիոն-ֆուոսիտների կորոզումը օ-նաֆթիլամինով . . . . . 4—303

Փոլադյան Ե. Ա., Մանրաշյան Ա. Հ. — Պրուպանի թերմիկ օքսիդացման առկայությունը արագությունը բացասական ջերմաստիճանային ջերմակցի երևույթ առաջացնող պտանոնների մասին . . . . . 2—137

Քոչարյան Կ. Ս., Հովհաննիսյան Գ. Պ., Սիմոնյան Զ. Ա., Իսայան Գ. Ա., Սա-  
յադյան Զ. Գ. — Տրիս-Դ-քլորիդրոտիլիզոցիտանուրատի համաանդ պոլիմերա-  
ցումը վինիլկարբոքսիլատների հետ ջրային էմուլսիայում . . . . . 10—873

Քոչարյան Ս. Տ., Ոսկանյան Ո. Ս., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ ամին-  
ների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXXII. Ստի-  
վենայան վերախմբավորումը զիկարբալիզոքսիմեթիլ խմբի մասնակցությամբ . . . . . 5—416

Քոչարյան Ս. Տ., Ոսկանյան Ո. Ս., Օհանջանյան Ս. Մ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետա-  
զոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավա-  
ռում: CXXIV. Ստիվենայան վերախմբավորում. Չհագեցած α-դիալկիլամի-  
նոկետոնների սինթեզ . . . . . 5—421

Քոչարյան Ս. Տ., Օհանջանյան Ս. Մ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ  
ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CIX. α-Դի-  
ալկիլամինո-β-ալկիլենիլկարբոնաթթուների էսթերների սինթեզ . . . . . 1—42

Քոչարյան Ս. Տ., Օհանջանյան Ս. Մ., Բաբայան Ա. Ք. — Հետազոտություններ  
ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CXXI.  
2-Դիալկիլամինո-2,4-պենտազինային թթվի էսթերների սինթեզ . . . . . 5—409

Օրդյան Մ. Բ., Գրիգորյան Վ. Ս., Ավետիսյան Ռ. Վ., Էյդուս Յա. Տ. — Օլեֆին-  
ների հիդրոկարբէթոքսիլացումը մըջնաթթվի էթիլէսթերի օգնությամբ  
ծծմբաթթվազան հառալիզի պայմաններում . . . . . 1—34

Օրդյան Մ. Բ., Գրիգորյան Վ. Ս., Ավետիսյան Ռ. Ա., Էյդուս Յա. Տ. — Էսթերների  
սինթեզ ցիկլոօլեֆիններից, ալկիլֆորմիատների օգնությամբ ծծմբաթթվա-  
զան հառալիզի պայմաններում . . . . . 3—230

## УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ

<i>Абагян Г. В., Апресян А. С.</i> — Влияние свободно-радикальных состояний на процесс дегидратации моносахаридов . . . . .	2—144
<i>Абагян Г. В., Апресян А. С.</i> — Исследование методом ЭПР свободных радикалов, возникающих при взаимодействии атомов водорода с дисахаридами . . . . .	9—749
<i>Абрамян А. А., Тевосян А. С., Мегроян Р. А.</i> — Совместное микроопределение азота, серы и галогенов в органических соединениях . . . . .	12—1058
<i>Аветисян А. А., Карагез С. Х., Дангян М. Т.</i> — Гидролиз 4-карбэтокси-5,6,6-триалкил-3,6-дигидропиранов-2 в водно-органических средах . . .	10—861
<i>Агаджанян Ц. Е., Амбоян К. А., Гарибджанян Б. Т., Чачоян А. А.</i> — Аминокислоты и пептиды. XI. Синтез некоторых природных олигопептидов, содержащих цитотоксические группы . . . . .	6—499
<i>Агаджанян Ц. Е., Арутюнян А. Д., Гарибджанян Б. Т., Чачоян А. А.</i> — Аминокислоты и пептиды. XII. Синтез аналогов асалина . . . . .	10—879
<i>Агбалян С. Г., Хачикян Р. Д., Лулукян К. К.</i> — Реакция нуклеофильного присоединения производных индола к имидам малеиновой кислоты	4—362
<i>Агбалян С. Г., Хачикян Р. Д., Лулукян К. К.</i> — Реакция 1-замещенных 3,4-дигидропрозохинолинов с имидамом и N-арилимидами малеиновой кислоты . . . . .	6—527
<i>Аджибекян А. С., Пароникян Г. М., Дарбинян Г. А., Тумасян Э. А., Маркарян Э. А.</i> — C- и N-арилциклоалкилметилбарбитуровые кислоты	11—952
<i>Азатян В. В., Арутюнян Г. А., Обвивальнева А. А., Поройкова А. И.</i> — Температурный профиль разреженного пламени водорода в условиях струи . . . . .	2—200
<i>Азатян В. Д., Геодакян Н. Б.</i> — Применение металлического алюминия в органическом синтезе. VII. Оптимизация алкилирования некоторых ароматических соединений . . . . .	4—359
<i>Айвазян О. М., Шагинян А. А.</i> — Влияние электролита на степень диссоциации мицелл пентадецилсульфоната натрия в воде . . . . .	8—667
<i>Айрапетян А. Н., Есяян Г. Т., Исаян Г. А., Гаспарян Ж. М., Багдасарян Р. О.</i> — Синтез диаллилбензилизоциануратов . . . . .	8—731
<i>Аклян Ж. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г.</i> — Присоединение нуклеофилов к четвертичной фосфониевой соли с $\alpha$ -алленовой группировкой	5—461
<i>Акопян А. Н., Саакян А. М., Сафарян А. А.</i> — Исследования в области хлорирования органических соединений и превращений хлорпроизводных. XI. Синтез 3-хлор-4-метил-6-трихлорвинил-2-пирона на базе 1,1,2,3-тетрахлорбутадиена-1,3 и некоторые его превращения . . . . .	4—323
<i>Акопян Ж. Г., Тевосян Г. Т.</i> — Производные аминокетонов. 2-Замещенные 5-оксо-7-аминоэнантовые кислоты и некоторые производные индола на их основе . . . . .	12—1039
<i>Акопян Э. А., Навасардян С. Н.</i> — Параметры элементарных ячеек и пространственные группы симметрии тетраэтиловых эфиров 1,3,4,6-тетразамещенных 3-гексен-1,1,6,6-тетракарбоновых кислот . . . . .	10—839

- Акопян Л. А., Геворкян С. Б., Кикоян Ф. С., Мацоян С. Г.* — Распределение макроциклов по молекулярно-массовым фракциям диацетиленовых полимеров, полученных методом окислительной дегидрополиконденсации . . . . . 7—607
- Акопян С. К., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.* — Хлорирование 3,4- и 1,4-дихлорбутенов в диметилформамиде . . . . . 8—689
- Акопян С. М., Аракелян С. В., Дангян М. Т.* — Влияние температуры и заместителя на скорость образования  $\alpha$ -алкил- $\gamma$ -(N-бензил)валеролактамов из лактонов . . . . . 1—30
- Акопян С. М., Аракелян С. В., Дангян М. Т.* — Восстановление  $\gamma$ -валеролактонов в оксальдегиды . . . . . 5—464
- Алчуджан А. А., Эдигарян Н. З., Мантикян М. А.* — Изучение смешанных Rh—Pt и Rh—Pd катализаторов при гидрировании бензола . . . . . 7—583
- Ананян Э. С., Бабаян Г. Т., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХVIII. Водно-щелочное расщепление 1,5-бис-(триалкиламмоний)-2-пептинов с одинаковым и с различным составом аммониевых групп в обоих положениях . . . . . 5—393
- Аракелян Э. А., Азатьян Н. А., Майзус Э. К.* — Окисление кумола, ингибированное смесью фенолов . . . . . 5—377
- Ароян А. А., Ароян Р. А., Кцоян Л. А., Ирадян М. А.* — Производные имидазола. VII. Синтез новых производных 2-имидазолина . . . . . 8—695
- Ароян А. А., Ирадян Н. С., Агабабян Р. В., Ирадян М. А.* — Синтез замещенных 5-меркаптотриазолов . . . . . 6—545
- Арустамян А. М., Шахназарян И. К., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.* — Изучение кинетики медленной реакции окисления окиси углерода в присутствии  $H_2$ . I. Обнаружение радикалов  $HO_2$  и оценка константы скорости реакции  $HO_2 + CO = CO_2 + OH$  . . . . . 4—287
- Арутюнян Л. С., Агабабян Э. Ю., Мелкумян Х. А., Мнацаканян В. А.* — Основания *Halospetium strobilaceum* (Pall.) M. V. . . . . 5—467
- Арутюнян Л. С., Агабабян Э. Ю., Мнацаканян В. А.* — Модификация структур алкалоидов. IX. О структуре N-ацетил-N'-метиланабазона . . . . . 6—548
- Асратян Л. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — О взаимодействии *m*- и *p*-динизопропенилбензолов с N-алкилиминами . . . . . 4—318
- Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджаниян С. М.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХ. Синтез эфиров  $\alpha$ -диалкиламиноарилкарбоновых кислот . . . . . 5—403
- Бабаян А. Т., Кочарян С. Т., Оганджаниян С. М.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХV. Новый путь синтеза эфиров N,N-диалкиласпарагиновой кислоты . . . . . 5—456
- Бабаян А. Т., Меликян Т. Р., Торосян Г. О., Мкртчян Р. С., Тагмазян К. Ц.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХVI. Внутримолекулярная циклизация аллил-2,4-пентадиенил(фурфурил)амидов карбоновых кислот . . . . . 5—388
- Бабаян А. Т., Тагмазян К. Ц., Торосян Г. О., Меликян Т. Р.* — Внутримолекулярная циклизация N-аллил-N-2,4-пентадиенилацетамидов . . . . . 1—90
- Бабаян А. Т., Чухаджян Э. О., Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХVIII. Внутримолекулярная циклизация . . . . . 2—173
- Багдасарян Г. Б., Айриян Л. Ш., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие диэтилацетата изо-валерианового альдегида с тетра-*n*-бутилдибораном . . . . . 1—88
- Багдасарян Г. Б., Бадалян К. С., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие метилэтиламинов с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдибораном . . . . . 2—179
- Багдасарян Г. Б., Маркрян С. М., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие алкил-3-хлорбутен-2-иловых эфиров с три-*n*-бутилбораном и тетра-*n*-бутилдибораном . . . . . 1—48

- Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Инджикян М. Г.* — Реакция алкилбути-2-иловых эфиров с три-*n*-бутилбораном или тетра-*n*-бутилдибораном . . . . . 2—186
- Багдасарян Г. Б., Маркарян С. М., Инджикян М. Г.* — Взаимодействие 1,4-диалкоксибутен-2-иловых эфиров с тетра-*n*-бутилдибораном . . . . . 10—865
- Багдасарян Г. О., Оганесян Э. М. А., Варданян И. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.* — Влияние поверхности реакционного сосуда на кинетику гетерогенного радикального распада надпропионовой кислоты 11—899
- Баданян Ш. О., Пашаян А. А., Аракелян С. В., Восканян М. Г.* — Реакции неопределенных соединений. XXX. Образование и некоторые реакции винилалленовых углеводов . . . . . 1—59
- Бабаян М. А., Бабаян С. Г., Арутюнян А. М.* — Исследование сорбции натрия из насыщенного раствора кристаллами гидрометасиликата лития . . . . . 6—530
- Бабаян М. А., Бабаян С. Г., Арутюнян А. М.* — Исследование сорбции натрия гидрометасиликатами лития и цинка в присутствии многовалентных ионов алюминия и железа . . . . . 7—624
- Бабаян М. А., Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Газарян Г. Т.* — Исследование изотопного обмена между поверхностью осадка  $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$  и насыщенным раствором метасиликата цинка . . . . . 8—724
- Бабаян М. А., Бабаян С. Г., Арутюнян А. М., Газарян Г. Т.* — Адсорбция катионов гидрометасиликатами лития и цинка . . . . . 10—884
- Бабаян К. А., Арутюнян А. М., Бабаян С. Г.* — О возможности использования кальция для регулирования текстуры диатомита . . . . . 12—1001
- Барсаян С. Т., Бабаян К. Н., Мурадян Э. Х.* — Исследование процесса вулканизации поливинилхлорид-полихлоропреновой композиции . . . . . 9—797
- Барсаян С. Т., Мурадян Э. Х., Арутюнян Л. Д., Бабаян К. Н.* — Поливинилхлорид-полихлоропреновые композиции . . . . . 9—790
- Бейлерян Н. М., Акопян Г. Д.* — Влияние дифениламина на кинетику эмульсионной полимеризации стирола, иницированной персульфатом калия 11—904
- Бояхчян А. П., Оганесян Л. Л., Татевосян Г. Т.* — 1-Ацетил-2-метил- $\Delta^1$ -циклогексен . . . . . 6—494
- Бояхчян А. П., Рашидян Л. Г.* — О научной деятельности члена-корреспондента АН Армянской ССР, профессора Г. Т. Татевосяна . . . . . 7—632
- Вартамян С. В., Тараян В. М.* — Экстракционно-фотометрическое определение хрома (VI)  $\alpha$ -нафтиламиноом . . . . . 4—303
- Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Налбандян А. А., Баданян Ш. О.* — Реакции неопределенных соединений. XXXI. Об особенностях поведения функционально-замещенных пропаргильных галогенидов в реакции каталитической дегалоконденсации . . . . . 2—156
- Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Налбандян А. А., Баданян Ш. О.* — Реакции неопределенных соединений. XXXVI. Пропаргил- и аллилгалогениды в реакции восстановительной дегалоконденсации . . . . . 5—430
- Восканян М. Г., Чобанян Ж. А., Хримян А. П., Баданян Ш. О.* — Реакции неопределенных соединений. XXXVIII. С-алкилирование  $N,N$ -диалкиланилинов винилпропаргильными галогенидами . . . . . 8—685
- Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.* — Изучение реакции зарождения цепи при окислении ацетальдегида . . . . . 1—3
- Газарян К. Г., Гарибян Т. А., Налбандян А. Б.* — Изучение стадии зарождения цепи при окислении метанола . . . . . 7—561
- Галстян Л. С., Пзпаян Г. Л.* — Производные индола. XLIX. 5-R-6-Бензила- и 5-R-3,6-дибензил-1,2,3,4,5,6-гексагидроазепино(4,5-b)индолы . . . . . 3—255
- Геворкян А. А., Аракелян А. С.* — Синтез производных пирана циклоалкилированием металлкарбинола альдегидами и кетонами . . . . . 3—276

- Геворкян А. А., Аракелян А. С.* — Синтез дигидропиранов на основе мата-  
лилкарбинола . . . . . 12—1033
- Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г.* — Реакция 2-метилбутандиола-2,4 с аль-  
дегидами и кетонами . . . . . 10—888
- Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г., Косян С. М., Аракелян А. С.* — Рецик-  
лизация 1,3-диоксанов в дигидропираны . . . . . 3—278
- Геворкян А. В., Сафаров А. Ш., Симонян Л. Х., Егиан Е. С.* — Фазовое  
разделение и термодинамические свойства макромолекул в многоком-  
понентных системах . . . . . 7—573
- Геворкян М. Г., Бейлерян Н. М., Каримян С. С., Николян Г. А.* — Влия-  
ние добавок и способов введения аминоспиртов на термоокисленные  
полистирола . . . . . 4—297
- Геворкян С. В., Асланян Д. Г., Хачатрян Л. А.* — Изучение диаграммы  
растворимости системы  $\text{Ca}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  при 20–90°C . . . . . 10—852
- Григорян В. Э.* — Исследование растворимости в системе  $\text{PbSO}_4-\text{NaCl}-$   
 $\text{PbCl}_2-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  при 25, 50° и температуре кипения . . . . . 8—674
- Григорян Дж. Д., Бейлерян Н. М.* — Изучение влияния некоторых амино-  
спиртов на среднюю степень полимеризации стирола в водных эмуль-  
сиях . . . . . 10—842
- Григорян Э. А., Казарян С. Г., Авакян О. В., Казарян С. А., Почикян*  
*А. Х.* — Зависимость между ИК спектрами и жидкокристаллической  
способностью для некоторых шиффовых оснований и производных  
гиппуровой кислоты . . . . . 11—925
- Григорян Э. А., Петросян Г. Г., Мирзоян В. К., Почикян А. Х.* — Влияние  
п-ксилола на температурную зависимость инфракрасных спектров  
п'-метоксибензилден-п-н-бутиланилина . . . . . 11—916
- Григорян Л. А., Микаелян Дж. А., Таранн В. М.* — Экстракционно-флюо-  
риметрическое определение золота роданомом БЖ . . . . . 11—929
- Григорян Р. Т., Мнджоян О. Л., Казарян С. А.* — Масс-спектры этиловых  
эфиров п-алкоксибензилглицерилглицинов . . . . . 6—539
- Григорян С. К.* — Каталитическое влияние двухвалентного иона кобальта  
на кинетику реакции гидроперекиси кумола с триэтаноламином в  
водном растворе . . . . . 8—663
- Гукасян А. О., Шахназарян Г. М.* — Молекулярные перегруппировки. XVI.  
Реакционная способность трихлорметиларилкарбинолов по отношению  
к пятиокиси фосфора в циклогексане . . . . . 1—26
- Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г.* — Синтез замещенных  
2-метил-3-(3-хлоркротил)- и 3-(3-оксипентил)-4-тиохинолинов . . . . . 7—629
- Гюльбудагян Л. В., Ван Нгок Хыонг, Дургарян В. Г., Квочко Т. В.* —  
Новые производные 2,3-дигидротриено(3,2-с)хинолина . . . . . 4—365
- Давтян Н. М., Нонезян Н. Г., Оганесян С. А., Мартиросян Г. Т.* — Син-  
тез и превращения  $\beta,\gamma$ -непредельных аминов. XXX. Взаимодействие  
транс-1,4-дигалоген-5-алкенов с уротропином и тиомочевой . . . . . 4—356
- Джрзагацпаян М. А., Устынчук Л. А., Кононов Н. Ф.* — Использование  
ионообменной смолы АВ-17 $\times$ 8 в процессе этилирования кетонов в  
среде жидкого аммиака . . . . . 7—612
- Джрзагацпаян М. А., Устынчук Л. А., Погорелов А. Г., Янчевская Т. В.,*  
*Кононов Н. Ф.* — Исследование процесса этилирования ацетона в  
среде жидкого аммиака в присутствии анионита АВ-17 . . . . . 8—680
- Довлатян В. В., Мирзоян Р. С.* — Взаимодействие тиониланилинов с циан-  
гидринами и  $\alpha$ -аминоизобутиронитрилом . . . . . 9—764
- Довлатян В. В., Мирзоян Р. С.* — Синтез пестицидов. Взаимодействие тио-  
ниланилинов с ацетиленовыми спиртами . . . . . 11—959
- Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Бадоян Э. А., Лулукиян Р. К.* — Сополиме-  
ризация акрилонитрила с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном . . . . . 3—266

- Ерицяи В. К., Соколова Л. А., Попова Н. М., Бояджян В. К., Хачатрян С. С., Исаханова Л. П., Степанян Г. Г.* — Влияние природы носителя и структуры окиси алюминия на активность палладиевого катализатора синтеза винилацетата . . . . . 11—910
- Ерицяи М. Л., Золотухин В. В., Золотухина Г. И.* — Сополимеризация 5-( $\beta$ -циан)этил-1,3-диаллилзоцианурата с винилацетатом на системе  $Mn(AsAc)_2$ —хлоруксусная кислота . . . . . 9—784
- Заплишый В. Н., Асатурян И. А., Погосян Г. М.* — Синтез и изучение свойств полиэфиров на основе 2-замещенных 4,6-диглицил-*s*-триазинов и некоторых гликолей . . . . . 6—505
- Заплишый В. Н., Асатурян И. А., Погосян Г. М.* — Изучение поликонденсации хлорангирида 2-дифениламино-4,6-диглицил-*s*-триамина и 2,2-ди(4-оксифенил)пропана . . . . . 8—717
- Заплишый В. Н., Погосян Г. М., Асатурян И. А.* — Синтез и изучение свойств полиангидридов 2-*R*-4,6-диглицил-*s*-триазинов . . . . . 12—1043
- Испирян Р. М., Мартirosян Ф. А., Оганесян С. И., Бабаян В. О.* — Взаимодействие 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена с ароматическими соединениями 11—941
- Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Арутюнян Г. Л., Мартиросян Г. Т.* — Взаимодействие *N*-бензилальдиминол со стиролом в присутствии натрия и калия . . . . . 11—935
- Кизарян Г. А., Киракосян Х. А., Карапетян А. Н., Саркисян В. А., Энтелис С. Г.* — О механизме полимеризации ЭХГ серной кислотой в нитрометане . . . . . 10—833
- Казарян Ж. А., Даниелян В. А., Саядян А. Г.* — Исследование привитой сополимеризации акрилонитрила в растворах модифицированного пиперидиновыми звеньями поливинилового спирта . . . . . 9—808
- Калайджян А. Е., Кургиян К. А., Чухаджян Г. А.* — Новый способ синтеза галондпроизводных акрилонитрила . . . . . 5—426
- Калдрикияи М. А., Данагуляи Г. Г., Жекоян А. В., Арсенян Ф. Г., Ароян А. А.* — Прлизводные птеридина. I. Синтез некоторых замещенных 6,7-диарилптеридинов . . . . . 4—337
- Караджян К. Н., Казарян Г. А.* — Термостойкие сополимеры моно-*N*-замещенных амидов непредельных карбоновых кислот с *V*-три-*n*-бутилборазолом . . . . . 12—1049
- Карапетян Н. Г., Любимова А. Н., Григорян Э. А., Осипова М. А., Тарханяи А. С., Мартиросян Г. Т.* — Ингибирование окисления дивинилacetилена аралкиламиносоединениями . . . . . 8—744
- Карапетян Н. Г., Любимова А. Н., Тарханяи А. С., Осипова М. А., Сосин С. Л.* — Ингибирование ферроценом  $\omega$ -полимеризации хлорпропена . . . . . 4—345
- Карапетян Н. Г., Мурадяи В. А., Аветисян Р. В., Товмасыи А. Т.* — Перекисные соединения дивинилацетилена . . . . . 10—890
- Кожеляченко Л. И.* — Кипетика набухания уретанового каучука УК-1 . . . . . 3—214
- Котикян Ю. А., Миракян С. М., Галстяи А. А., Сарумян Е. А., Мартиросян Г. Т.* — Хлорирование  $\alpha$ - и  $\beta$ -хлорстиролов в *N,N*-диметилформамиде . . . . . 9—775
- Кочарян К. С., Оганесян Г. П., Исаян Г. А., Симонян Д. А., Саядян А. Г.* — Совместная полимеризация трис- $\gamma$ -хлоркродилизоцианурата с винилкарбоксилатами. Сополимеризация винилацетата, винилпропионата с трис- $\gamma$ -хлоркродилизоциануратом в водной эмульсии . . . . . 10—873
- Кочарян С. Т., Восканяи В. С., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХII. Стивенсовская перегруппировка с участием дикарбалкоксиметильной группы . . . . . 5—416
- Кочарян С. Т., Восканяи В. С., Оганджяи С. М., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХIV. Стивенсовская перегруппировка; синтез ненасыщенных  $\alpha$ -диалкиламинокетонов . . . . . 5—421

- Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХ. Синтез эфиров  $\alpha$ -диалкиламино- $\beta$ -алкенилкарбоновых кислот . . . . . 1—42
- Кочарян С. Т., Оганджян С. М., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХI. Синтез эфиров 2-диалкиламино-2,4-пентадиеновых кислот . . . . . 5—409
- Куроян Р. А., Дангян Ф. В., Арутюнян Н. С., Вартамян С. А., Марашян Э. С.* — Некоторые превращения 2,2-диметил-4-формилтеграгидропирана . . . . . 5—417
- Мадакян В. Н., Тосунян А. О., Мирзоян Р. Г., Вартамян С. А.* — Синтез стереоизомерных 2,5-диметил-4-аминотетрагидропиран-4-карбоновых кислот . . . . . 1—66
- Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Мартиросян Г. Т.* — Алкилирование сульфолана стиролом и изопреном . . . . . 6—553
- Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Мартиросян Г. Т.* — Синтез и превращения  $\beta$ , $\gamma$ -непредельных аминов. ХХХII. Алкилирование бензил- и циклогексиламинов стиролом, бутадиеном и изопреном . . . . . 7—587
- Малхасян А. Ц., Сукиасян Г. Г., Матинян С. Г., Мартиросян Г. Т.* — Алкилирование лактамов стиролом в гексаметилфосфортриамиде . . . . . 5—458
- Малхасян А. Ц., Сукиасян Г. Г., Мартиросян Г. Т.* — Алкилирование N,N-диэтилацетамида и N-метилпирролидона *m*- и *p*-диизопропенилбензолами . . . . . 6—537
- Манвелян М. Г., Галстян В. Д., Восканян С. С.* — Исследование диаграммы растворимости системы  $K_2SiO_3-K_3PO_4-H_2O$  при 20°C . . . . . 7—579
- Манвелян М. Г., Наджарян А. К., Ростомбекян М. Х.* — Влияние концентраций натриевой и калиевой щелочей в исходном растворе на состав концентрата при гидрощелочной переработке нефелинового сиенита . . . . . 5—382
- Манукян М. А., Ахназарян А. А., Дангян М. Т.* — Исследования в области аминокислот. I. Синтез 2,7-диалкил-2-аминооктеп-4-диовых-1,8 кислот и их 4,5-дихлорпроизводных . . . . . 7—602
- Маргарян А. А., Тороян В. П., Григорян А. Л.* — Стеклообразование в системах  $Na_2O-RxO-GeO_2$  . . . . . 11—970
- Маркрян Э. А., Айрапетян Г. К., Цатинян А. С., Авакян О. М., Восканян С. В.* — Производные арилалкиламинов. X. Синтез и биологическая активность N-арилалкенил- и алкенилпроизводных замещенных фенилэтиламинов . . . . . 5—440
- Маркрян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркрян К. Ж.* — Производные изохинолина. XII. Синтез и фармакологические свойства ряда N-арилалкил-6,7-диметокси-4-спиро(4-тетрагидропиран)-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов и их разомкнутых аналогов . . . . . 7—591
- Маркрян Э. А., Балаян Р. С.* — Производные арилалкиламинов. VII. Некоторые N-арилалкилзамещенные 3-фенил-3-оксифенилпропиламины . . . . . 8—704
- Маркрян Э. А., Балаян Р. С., Авакян О. М., Цатинян А. С.* — Производные арилалкиламинов. XI. Некоторые N-арилалкилзамещенные 3-фенил(или *o*-оксифенил)-3-фенилпропиламины . . . . . 1—37
- Маркрян Э. А., Соломина Л. П., Асатрян Т. О., Цатинян А. С.* — Синтез и фармакологические свойства дигидрогамбиртина и родственных ему соединений . . . . . 4—326
- Маркосян С. С., Цуликян Т. А., Мнацаканян В. А.* — Алкалоиды *Fumaria Schlegelii* Soy.-Will . . . . . 12—1053
- Мартиросян Г. Т., Казарян А. Ц., Мисарян С. О.* — Взаимодействие N-бензилизобутилиденамина со стиролом . . . . . 11—938
- Матинян А. А., Жуховицкий В. Б., Исаян Г. А.* — Синтез и свойства полимеламинхинонов . . . . . 1—81

- Мацюян С. Г., Акоюн Л. А., Саакян Альб. А., Погосян А. С., Гезалян Дж. И.* — Внутримолекулярная циклизация пропаргиловых эфиров фенолацетиленовых спиртов . . . . . 5—436
- Мелик-Оганџоџяни Р. Г., Хачатрян В. Э., Мирзоян Р. Г., Степанян Г. М., Ароян А. А.* — Производные пиримидина. XLII. Синтез 2-(4-алкоксибензил)-4-триэтиленимидофосфазо-6-метилпиримидинов . . . . . 6—542
- Мелкоян Л. Г.**, *Арутюнян Р. С., Атанасян Е. Н.* — Влияние способа приготовления водно-мицеллярной фазы на солюбилизацию мономеров приготавливания водно-мицеллярной фазы на солюбилизацию мономеров . . . . . 1—12
- Мелкоян Н. А.*, **Мелкоян Л. Г.** — Влияние рН среды и аминов на солюбилизацию стирола . . . . . 1—8
- Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Бумятян Ю. А., Дангян М. Т.* — Исследования в области несимметричных органических окисей . . . . . 11—944
- Месропян Э. Г., Амбарцумян Г. Б., Ксиптеридис В. Х., Дангян М. Т.* — Взаимодействие алкилглицидилацетоуксусных эфиров с  $\alpha$ -лактамами . . . . . 2—152
- Мирзаханян Р. М., Акоюн Р. Е., Мирзаханян А. Г.* — Гидродинамика псевдооживленного слоя в химических реакторах . . . . . 7—617
- Мирзоян Р. Г., Григорян Л. А., Ароян А. А.* — Масс-спектры 5-алкоксибензилзамещенных 6-этоксиметилпиримидинов . . . . . 4—308
- Мкрян Г. М., Капалян Э. Е., Ютуджян К. К., Папазян Н. А.* — Аномальное поведение 3-метилбутен-2-иалкиловых эфиров при ацидолизе . . . . . 1—86
- Мкрян Г. М., Погосян А. А., Кайцуни А. А., Мелкоян Н. К.* — 1,6-Расщепление 1-алкокси-5-метил-4-гексенинов-2 . . . . . 6—551
- Мидџоян А. Л., Бадалян В. Е., Самоџурова А. Г.* — Исследования в области замещенных уксусных кислот. XXXII. Аминоэферы 1-( $\alpha$ -нафтил)циклоалкан-1-карбоновых кислот и 1-( $\alpha$ -нафтил)циклоалкан-1-метилгуанидины . . . . . 2—194
- Мидџоян О. Л., Аветисян С. А., Азарян Л. В., Акоюн Н. Е., Герасимян Д. А.* — Производные двухосновных карбоновых кислот. XXXII. N-Метил- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -*n*-алкоксифенилсукцинимиды . . . . . 11—948
- Мовсесян М. С., Манукян Ш. К.* — Фотометрическое определение микроколичеств алюминия в щелочно-кремнеземистых растворах и ереванитах алюминоном методом . . . . . 6—481
- Морлян Н. М., Абагян Э. Л., Никогосян Л. Л.* — Присоединение двухлористой серы к дивинилкетонам . . . . . 9—806
- Морлян Н. М., Багратуни Ж. Л., Матевосян Р. О., Бадалян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. XXXIV. Реакция диалкокси- и дихлоркарбенов с функционально-замещенными алкенами . . . . . 3—241
- Мушегян А. В., Ксиптеридис В. Х.* — Низкотемпературная адсорбция пропаргилового спирта на поверхности катализаторов . . . . . 12—996
- Мхитарян А. В.* — Электронная структура некоторых енольных производных циклических  $\beta$ -трикетонов . . . . . 6—475
- Наринян К. А., Григорян Э. А., Почкян А. Х.* — Исследование температурной зависимости ИК спектров *n'*-метоксибензилиден-*n*-бутиланилина и *n'*-этоксibenзилиден-*n*-бутиланилина . . . . . 11—921
- Нонезян Н. Г., Давтян Н. М., Оганесян С. А., Мартиросян Г. Т.* — Синтез и превращения  $\beta$ , $\gamma$ -непредельных аминов. XXIX. Способ получения 1,4-диалкиламино-2-алкенов . . . . . 4—354
- Норавян А. С., Мамбрџян Ш. П., Вартамян С. А.* — Восстановление 2,2-диметил-5-формилтетрагидропиран-4-она . . . . . 4—332
- Овсепян Е. Н., Мехакиян Л. А.* — Основные органические красители как амперометрические реагенты. II. Амперометрическое определение марганца триметилтионином . . . . . 1—18

- Овсепян Т. Р., Аветисян А. Х., Ароян А. А., Карагезян С. Г., Сарафян В. Г.* — Синтез и некоторые превращения гидразидов 4-алкоксифенилуксусных кислот . . . . . 8—700
- Оганесян Р. М.* — Влияние фтора на свойства стекол в системе  $\text{BaGeO}_3$ — $\text{BaV}_2\text{O}_4$ — $\text{MgF}_2$  . . . . . 9—758
- Оганесян Э. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.* — Кинетика термического окисления пропионового альдегида. I . . . . . 2—138
- Оганесян Э. А., Сачян Г. А., Налбандян А. Б.* — Кинетика термического окисления пропионового альдегида. II . . . . . 3—209
- Оганесян Э. Б., Абаджян К. С., Оганесян К. Б., Абрамян Р. А., Хачкavianкян Ш. С.* — Влияние гидротермальной обработки на адсорбционно-структурные характеристики кремнезема — продукта комплексной переработки нефелиновых сиенитов . . . . . 12—1019
- Оганесян Э. Б., Арутюнян Б. С., Оганесян К. Б., Абрамян Р. А.* — Адсорбционно-структурные характеристики кремнезема — продукта комплексной переработки нефелиновых сиенитов . . . . . 12—1011
- Оганесян Э. Б., Галстян В. Д., Алян С. С., Оганесян Н. В.* — Изучение системы  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ — $\text{KAlO}_2$ — $\text{K}_2\text{SiO}_3$ — $\text{H}_2\text{O}$  при 20°C . . . . . 12—1007
- Ордян М. Б., Григорян В. С., Аветисян Р. В., Эйдус Я. Т.* — Реакции гидрокарбалкоксилирования. Гидрокарботоксилирование олефинов при помощи этилового эфира муравьиной кислоты в условиях серноокислотного катализа . . . . . 1—34
- Ордян М. Б., Григорян В. С., Аветисян Р. А., Эйдус Я. Т.* — Реакции гидрокарбалкоксилирования. Синтез сложных эфиров из циклоолефинов при помощи алкилформатов в условиях серноокислотного катализа . . . . . 3—250
- Папаян Г. Л., Галстян Л. С.* — Производные индола. Аминоэфиры 1-бензиллиндол-3-карбоновой кислоты . . . . . 12—1062
- Петросян В. А., Габриелян Г. А., Роговин Э. А.* — Исследование некоторых свойств волокнообразующих сополимеров акрилонитрила и изопрена . . . . . 6—516
- Петросян В. А., Куличихин В. Г., Габриелян Г. А.* — Изучение реологических свойств концентрированных растворов волокнообразующих сополимеров акрилонитрила и изопрена . . . . . 6—521
- Петросян Р. А., Ордухьян К. А., Багдасарян Р. В.* — Светостабилизация полихлоропрена . . . . . 6—512
- Пароева И. М., Кабалаян Ю. К.* — Изучение термостабильности нагрита ПНК с различными стабилизаторами методом дифференциального термического анализа . . . . . 9—779
- Писаренко В. Н., Мортиков Е. С., Солохин А. В., Козлов Б. С., Манукян С. Н., Влин Р. Б., Кононов Н. Ф., Кафаров В. В., Миначев Х. М.* — Исследование кинетики реакции диспропорционирования толуола на цеолитных катализаторах . . . . . 10—825
- Погосян Г. М., Асатуриян И. А., Заплишний В. Н.* — Синтез 2-метокси-4,6-бис-(*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триамина и полимеры на его основе . . . . . 7—602
- Погосян Г. М., Асатуриян И. А., Заплишний В. Н.* — Изучение поликонденсации хлорангидридов 2-замещенных 4,6-бис (*n*-карбоксифеноксид)-*s*-триазинов и некоторых алифатических диаминов . . . . . 11—963
- Погосян Г. М., Ванян Э. В., Акопян Л. М., Мацюкян С. Г.* — Полимеризация 3-алкоксиметил-4-винилбензойных кислот . . . . . 10—869
- Погосян Г. М., Заплишний В. Н.* — Изучение поликонденсации 2-метокси-4,6-диглицил-*s*-триамина, его хлорангидрида и диэтилового эфира с этиленгликолем . . . . . 3—259
- Погосян Г. М., Заплишний В. Н., Асатуриян И. А.* — Синтез диаллилового эфира 2-пиперидил-4,6-диглицил-*s*-триамина . . . . . 12—1065

- Поляян Е. А., Мантяян А. А.* — О причинах, приводящих к явлению отрицательного температурного коэффициента в реакции окисления пропана . . . . . 2—131
- Саакян К. Дж., Казарян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Алкилирование N-алкилальд- и кетиминов бутадиеном . . . . . 3—272
- Саакян Т. А., Гюльназарян А. Х., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. СХХVII. Водно-щелочное расщепление солей триметил-(3-хлор-2-бутенил)- и -(2-бутинил)аммония . . . . . 5—398
- Сиргсян М. С., Баданян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. ХХХIII. Некоторые аспекты взаимодействия ениновых эфиров и хлоридов с магнийорганическими соединениями . . . . . 2—167
- Сиркисян А. А., Таряян В. М.* — Исследование реакции тиопиридонона с перманганат-ионом. V. . . . . 3—236
- Саркисян Э. Г., Варданян И. А.* — О взаимодействии радикалов HCO с кислородом . . . . . 4—293
- Саркисян Э. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б.* — Изучение кинетики и механизма низкотемпературного окисления формальдегида . . . . . 12—981
- Сафарян М. А.* — Технологическая схема теплообмена при комплексной переработке нефелиновых сиецитов . . . . . 9—811
- Сафарян М. А., Габриелян Р. С., Мосинян Ф. Г.* — Технологическая схема кристаллизации поташа при комплексной переработке нефелиновых сиецитов . . . . . 9—801
- Саядян А. Г., Джаникян О. А., Мирзоян В. А.* — Сополимеризация диаллилцианамидов с виниловыми мономерами. I. Сополимеризация диаллилцианамидов с винилхлоридом . . . . . 8—708
- Симомян Л. М., Еремин Е. Н., Сядук В. Л.* — Разложение окиси углерода в тлеющем разряде . . . . . 8—655
- Согомомян Б. М., Бейлерян Н. М., Луледжян Е. М.* — О константах элементарных актов реакции перекиси бензоила с триэтанолламином в растворе пиридина и ацетона . . . . . 7—566
- Степанян А. Н., Баданян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. ХХХV. Изучение взаимодействия трихлорбромметана и эфиров трихлоруксусной кислоты с некоторыми функционально-замещенными диенами . . . . . 3—245
- Сукиасян А. Г., Геодакян К. Т., Хзакян Г. С., Беруджанян О. С.* — Метод количественного определения хлоропрена в воздухе . . . . . 8—728
- Сукиасян Г. Г., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Алкилирование N,N-диалкилацетамидов стиролом . . . . . 6—534
- Сукиасян Г. Г., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т.* — Алкилирование N,N-диэтилзамидов кислот . . . . . 9—771
- Тагмазян К. Ц., Торосян Г. О., Мкртчян Р. С., Бабаян А. Т.* — Кинетика внутримолекулярной циклизации четвертичных аммониевых солей . . . . . 4—352
- Таряян В. М., Микаелян Дж. А.* — Соэкстракция в системе хлораурат-анион—основной краситель—органический растворитель . . . . . 12—1027
- Таряян В. М., Погосян А. Н.* — Соэкстракция в системе хлоргаллат-анион—основной краситель—органический растворитель . . . . . 10—855
- Терзян А. Г., Манучарова Л. А., Татевосян Г. Т.* — Производные индола. Основания индолопиридоазепинового строения . . . . . 4—342
- Торосян А. Т., Саядян А. Г.* — Совместная полимеризация винилацетата с диаллилмеламином в массе и растворе . . . . . 1—77
- Торосян Г. О., Тагмазян К. Ц., Бабаян А. Т.* — Кинетика внутримолекулярной циклизации солей диалкилаллил(пропаргил)-2,4-алкадиенил-аммония . . . . . 4—350

- Тосунян А. О., Багдасарян М. Р., Мадакян В. Н., Вартамян С. А.* — Синтез и превращения нитрилов тетрагидропиранового, тетрагидротиопиранового и пиперидинового рядов . . . . . 1—59
- Хажакян Л. В., Маркарян Э. А., Аджибекян А. С., Бадалиц И. П.* — Изучение таутомерного равновесия и межмолекулярного взаимодействия некоторых производных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот методом ИК спектроскопии . . . . . 10—819
- Хримян А. П., Бадалян Ш. О.* — Реакция непредельных соединений. XXXVII. Некоторые синтезы на основе первичных ендниновых хлоридов . . . . . 6—488
- Чобанян Ж. А., Восканян М. Г., Асламян К. Н., Бадалян Ш. О.* — Реакции непредельных соединений. XXXII. Влияние растворителей на реакцию каталитической дегалодимеризации винилпропаргильных галогенидов . . . . . 2—161
- Чтян Г. С., Вартамянц С. А., Аджемян О. А., Анурвасян Д. Р., Бабаян Г. Г.* — О возможности перевода золота в кислый раствор тиокарбамида под действием озона. II. . . . . 3—225
- Чтян Г. С., Акопян С. Э., Бабаян Г. Г.* — О возможности извлечения молибдена в водный раствор под воздействием озона из дисульфидов  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации и молибденового концентрата . . . . . 3—230
- Чухаджян Г. А., Абрамян Ж. И., Матосян В. А.* — Полимеризация галогенсодержащих 1,3-диенов . . . . . 8—713
- Чухаджян Г. А., Саркисян Э. Л., Ростомян И. М., Арустамян С. С.* — Превращение диацетиленов под влиянием комплексов переходных металлов . . . . . 4—312
- Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXVI. Внутримолекулярная циклизация . . . . . 1—71
- Чухаджян Э. О., Габриелян Г. Л., Бабаян А. Т.* — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. CXII. Внутримолекулярные перегруппировки солей диалкилаллил(3-винил(фенил)пропаргил)аммония . . . . . 5—452
- Чшмаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М.* — Изучение влияния кислорода и эмульгатора на кинетику и механизм окисления глицина персульфатом калия в присутствии  $Ag^+$  . . . . . 2—126
- Шагинян А. А., Айвазян О. М.* — О связи между структурой и солубилизирующей способностью мицелл . . . . . 10—846
- Шагинян А. А., Налбандян Ю. Е., Айвазян О. М., Мелконян Л. Г., Маркарян Ш. А.* — Влияние  $n$ -додецилмеркаптана, введенного в состав мицелл, на их компактность и форму . . . . . 9—743
- Шакарян Э. Л., Мелконян Н. А., Мелконян Л. Г.* — О влиянии химической структуры ноногенных эмульгаторов на кинетику полимеризации хлоропрена . . . . . 12—989
- Шапошников Г. Н.* — Амперометрическое определение серебра ферроцианидом калия . . . . . 2—148
- Шапошников Г. Н., Тараян В. М.* — Амперометрическое определение хлоридов ртуронитратом . . . . . 1—22
- Шахмурадян Г. Т., Костанян К. А., Гукасян С. Б.* — Эффект двух щелочей в кадмийсодержащих силикатных стеклах . . . . . 11—972
- Шахмурадян Г. Т., Костанян К. А., Джавукян С. Г.* — Влияние окиси кадмия на физико-химические свойства щелочно-силикатных стекол . . . . . 3—218

## INDEX OF ARTICLES

<i>Abaghtan H. V., Apreslian A. S.</i> —The Influence of Free-Radicals on the Process of Dehydration of Monosakarides . . . . .	2—144
<i>Abaghtan H. V., Apreslian A. S.</i> —An ESR Study of Free Radicals Resulting from the Interaction of Hydrogen Atoms with Disakarides . . . . .	9—749
<i>Abrahamian A. A., Tevoslian A. S., Meghroyan R. A.</i> —Simultaneous Determination of Nitrogen, Sulphur and Halogens in Organic Compounds	12—1058
<i>Aghballan S. G., Khachiklan R. D., Luluklan K. K.</i> —Nucleophilic Addition Reactions of Indole Derivatives and Maleic Acid Imides . . . . .	4—362
<i>Aghballan S. G., Khachiklan R. D., Luluklan K. K.</i> —Reaction of 1-Substituted-3,4-dihydroisoquinolines with Maleimide and N-Arylmalimides	6—527
<i>Aghajantlan Ts. Ye., Hamboyan K. L., Gharibjanian B. T., Chachoyan A. A.</i> —Amino Acids and Peptides. X. Synthesis of Some Natural Oligopeptides Containing Cytotoxic Groups . . . . .	6—499
<i>Aghajantlan Ts. Ye., Haroutyunian A. D., Gharibjanian B. T., Chachoyan A. A.</i> —Amino Acids and Peptides. XII. Synthesis of Assaline Analogues	10—879
<i>Akltan Zh. A., Khachatryan R. A., Injikian M. H.</i> —Addition of Nucleophils to Tertiary Phosphonium Salts Containing $\alpha$ -Allene Groups . . . . .	5—461
<i>Alchujtan A. H., Edigartan N. Z., Mantikian M. H.</i> —Investigation of Rh—Pt and Rh—Pd Mixed Catalysts During Hydrogenation of Benzene . . . . .	7—583
<i>Ananian Z. S., Babayan G. T., Babayan A. T.</i> —Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXVIII. Aqueous Alkaline Cleavage of 1,5-bis(trialkylammonium)-2-pentyne with the Same or Different Ammonium Groups in Both Positions . . . . .	5—393
<i>Arakellian E. A., Azatlan N. A., Malizus Z. C.</i> —Oxidation of Cumulene Inhibited by Phenol Mixtures . . . . .	5—377
<i>Arustamian A. M., Shahnazarian I. K., Sachian G. A., Nalbandian A. B.</i> —Studies on the Kinetics of the Slow Oxidation of CO in the Presence of H <sub>2</sub> . I. Identification of HO <sub>2</sub> Radicals and the Evaluation of the Rate Constant of the Reaction HO <sub>2</sub> + CO = CO <sub>2</sub> + OH . . . . .	4—287
<i>Avetislian A. A., Karagyozyan S. Kh., Danghtan M. T.</i> —Hydrolysis of 4-Carboethoxy-5,6,6-trialkyl-3,6-dihydro-2-pyrones in Aqueous—Organic Medium	10—861
<i>Ayvazian O. M., Shahinian A. A.</i> —The Influence of Electrolytes on the Dissociation Degree of Sodium Pentadecylsulfonate Micelles in Water	8—667
<i>Azatlan V. V., Aroutyunian G. A., Obutvalnieva A. A., Poroykova A. I.</i> —Temperature Profile of Combustion of Hydrogen in an Evacuated Vessel under Flow Conditions . . . . .	2—200
<i>Azatlan V. D., Geodaklan N. B.</i> —The Use of Metallic Aluminium in Organic Chemistry. VII. Alkylation of Some Aromatic Compounds . . . . .	4—359
<i>Babayan A. T., Chykhajtan E. H., Chykhajtan El. H., Gabriellian G. L.</i> —Studies in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXVIII. Intramolecular Cyclization . . . . .	2—173
<i>Babayan A. T., Kocharian S. T., Ohanjanian S. M.</i> —Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXX. Synthesis of $\alpha$ -Dialkylaminocarboxylates . . . . .	5—403

- Babayan A. T., Kocharian S. T., Ohanjanian S. M.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. A New Route for the Synthesis of N,N-Dialkylasparagines . . . . . 5—456
- Babayan A. T., Melikian T. R., Torosian G. H., Mkrtchian R. S., Tahmazian K. Ts.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXVI. Intramolecular Cyclization of Allyl-2,4-pentadienyl-(furfuryl)amides of Carboxylic Acids . . . . . 5—388
- Babayan A. T., Tahmazian K. Ts., Torosian G. O., Melikian T. R.* — The Intramolecular Cyclization of N-Allyl-N-2,4-pentadienylacetamide . . . . . 1—90
- Badanian Sh. H., Pashayan A. A., Arakelian S. V., Voskanyan M. G.* — Reactions of Unsaturated Compounds. XXX. The Preparation and Some Reactions of Vinylallenic Hydrocarbons . . . . . 1—53
- Baghdassarian G. H., Hovhannessian E. A., Vardanian I. A., Sachian G. A., Naibandian A. B.* — The Effect of the Reaction Vessel Surface on the Kinetics of the Heterogeneous Radical Decomposition of Perpropionic Acid . . . . . 11—899
- Baghdassarian H. B., Badalian K. S., Injikian M. H.* — The Interaction of Methylendiamines with Tri-*n*-butylboron and Tetra-*n*-butyldiboron . . . . . 2—179
- Baghdassarian H. B., Hayriyan L. Sh., Injikian M. H.* — Interaction of Diethylacetal-*iso*-valeric Aldehyde with tetra-*n*-Butyldiborane . . . . . 1—88
- Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Injikian M. H.* — The Interaction of Alkyl-3-chlorobutene-2-yl Ethers with tri-*n*-Butylborane and tetra-*n*-Butyldiborane . . . . . 1—48
- Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Injikian M. H.* — The Interaction of alkylbutyne-2-yl Ethers with Tri-*n*-butylborane or Tetra-*n*-butyldiborane . . . . . 2—186
- Baghdassarian H. B., Markarian S. M., Injikian M. H.* — Interaction of 1,4-Dialkoxy-2-butenyl Ethers with Tetra-*n*-butyldiborane . . . . . 10—865
- Balayan M. A., Babayan S. G., Haroutyunian A. M.* — Investigation of Sodium Sorption on Lithium Hydrometasilicate Crystals in Saturated Solutions . . . . . 6—530
- Balayan M. A., Babayan S. G., Harutyunian A. M.* — Sodium Sorption on Lithium and Zinc Hydrometasilicates in the Presence of Aluminum and Iron Multivalent Ions . . . . . 7—624
- Balayan M. A., Babayan S. G., Harutyunian A. M., Ghazarian G. T.* — Investigations of Isotopic Exchange between  $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$  Surface and Its Saturated Solutions . . . . . 8—724
- Balayan M. A., Babayan S. G., Haroutyunian A. M., Ghazarian G. T.* — Cation Adsorption on Lithium and Zinc Hydrometasilicates . . . . . 10—884
- Baltan K. A., Haroutyunian A. M., Babayan S. G.* — The Use of Calcium Oxide in Diatomite Texture Regulation . . . . . 12—
- Barsamian S. T., Babayan K. N., Muradian E. Kh.* — Investigation of Cure Process of Polyvinylchloride—Polychloroprene Composition . . . . . 9—797
- Barsamian S. T., Muradian E. Kh., Haroutyunian L. D., Babayan K. N.* — Polyvinylchloride—Polychloroprene Compositions . . . . . 9—790
- Beylerian N. M., Hakopian H. D.* — The Action of Diphenylamine on Styrene Emulsion Polymerization Kinetics Initiated by Potassium Persulphate . . . . . 11—904
- Boyakhchian A. P., Hovhannessian L. L., Tatevosian G. T.* — 1-Acetyl-2-Methyl- $\Delta^1$ -Cyclohexene . . . . . 6—494
- Boyakhchian A. P., Rashidyan L. G.* — About the Scientific Activities of Professor G. T. Tatevosian, Associate Number of the Academy of Sciences of the Armenian SSR . . . . . 7—632
- Chobanian Zh. A., Voskanyan M. G., Aslanian K. N., Badanian Sh. H.* — Reactions of Unsaturated Compounds. XXXII. The Influence of the Solvent on the Catalytic Vinylpropargylhalide Dehalodimerization Reaction . . . . . 2—161

- Chshmaritlan J. H., Beylerian N. M.* — The Influence of Oxygene and Emulsifier on the Kinetics of Glycine Oxidation by Persulfate Ion in the Presence of  $Ag^+$  . . . . . 2—126
- Chltian G. S., Hakopian S. Z., Babayan H. G.* — The Possibility of Extraction of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Modifications of Molybdenium Disulphide and Concentration of Molybdenium Under the Influence of Ozone . . . . . 3—230
- Chltian G. S., Vartanlants S. A., Ajemian O. H., Andriassian D. R., Babayan H. G.* — On the Possibility of Extraction of Gold by Acidic Solutions of Thiocarbamide Under the Action of Ozone . . . . . 3—225
- Chukhajlan G. A., Abrahamian Zh. I., Matosian V. A.* — Polymerization of Some 1,3-Halodienes . . . . . 8—713
- Chukhajlan G. A., Sarkislian E. L., Rostomian I. M., Arustamian S. S.* — The Transformation of Diacetylenes under the Action of Transition Metal Complexes . . . . . 4—312
- Chukhajlan E. H., Gabriellian G. L., Babayan A. T.* — Studies in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXVI. Intramolecular Cyclization . . . . . 1—71
- Chukhajlan E. H., Gabriellian G. L., Babayan A. T.* — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXII. Intramolecular Rearrangements of Dialkylallyl-(3-vinylpropargyl)ammonium Salts . . . . . 5—452
- Davtian N. M., Nonezian N. G., Hovhannesstan S. A., Martirosian G. T.* — Synthesis and Transformation of  $\beta, \gamma$ -Unsaturated Amines. XXX. The Interaction of *trans*-1,4-Dihalo-1-alkenes with Urotropine and Thiocarbamide . . . . . 4—356
- Dovlatian V. V., Mirzoyan R. S.* — Interaction of Thionylanilines with Cyanohydrins and  $\alpha$ -Aminoisobutyronitrile . . . . . 9—764
- Dovlatian V. V., Mirzoyan R. S.* — Interaction of Thionylanilines with Acetylenic Alcohols . . . . . 11—959
- Durgarian A. H., Arakellian R. H., Badoyan E. A., Lulukian R. K.* — Copolymerization of Acrylonitril with Epychlorhydrin and Tetrahydrofuran . . . . . 3—266
- Gazarian K. G., Gharibian T. A., Nalbandian A. B.* — The Study of the Initiation Stage During Acetaldehyde Oxidation . . . . . 1—3
- Galstian L. S., Papayan H. L.* — Indole Derivatives. 5-R-6-Benzyl- and 5-R-3,6-Dibenzyl-1,2,3,4,5,6-hexahydroazepino[4,5-b]indoles . . . . . 3—255
- Gevorkian A. A., Arakellian A. S.* — Synthesis of Pyran Derivatives by Cycloalkylation of Metallyl Carbinol with Aldehydes and Ketones . . . . . 3—276
- Guevorkian A. A., Arakellian A. S.* — Synthesis of Dihydropyrans on the Basis of Metallyl Carbinol . . . . . 12—1033
- Gevorkian A. A., Tokmajian G. G., Kostan S. M., Arakellian A. S.* — Recycling of 1,3-Dioxanes to Dihydropyrans . . . . . 3—278
- Guevorkian A. H., Tokmajian G. G.* — Reaction of 2-Methylbutane-2,4-diol with Aldehydes and Ketones . . . . . 10—888
- Guevorkian A. V., Safarov A. Sh., Simonian L. Kh., Eghtian E. S.* — Phase Segregation and Thermodynamic Properties of Micromolecules in Multicomponent Systems . . . . . 7—573
- Gevorkian M. G., Beylerian N. M., Karimian S. S., Nicolian G. A.* — The Influence of Adducts and the Introduction of Aminoalcohol on the Thermooxidation of Polystyrene . . . . . 4—297
- Guevorkian S. V., Aslantan D. G., Khachatryan L. A.* — Solubility Diagramm Investigation of the System  $Ga_2O_3-K_2O-H_2O$  . . . . . 10—852
- Ghazarian K. G., Gharibian T. A., Nalbandian A. B.* — Investigation of the Chain Initiation Stage During Methanol Oxidation . . . . . 7—561
- Ghukassian A. H., Shahnazarian G. M.* — Molecular Rearrangements. XVI. Reactivity of Trichloromethylarylcabinols Relative to Phosphorus Pentoxide in Cyclohexane . . . . . 1—26

- Grlgorian J. G., Beylerian N. M.*—Effect of Some Amino Alcohols on the Mean Polymerization Degree of Styrene in Aqueous-Solutions . . . . . 10—842
- Grlgorian L. A., Mikaellian J. A., Tarayan V. M.*—Extractive-Fluorometric Determination of Gold by Rodamin 6G . . . . . 11—929
- Grlgorian R. T., Mnjoyan H. L., Ghuzarian S. H.*—Mass Spectra of Biologically Active Substances. Mass Spectrometric Studies of Ethyl Esters of *p*-Alkoxybenzoylglycylglycines . . . . . 6—539
- Grlgorian S. K.*—The Catalytic Influence of the Bivalent Cobalt Ion on the Kinetics of the Reaction Between Cumene Hydroperoxide and Triethanolamine . . . . . 8—663
- Grlgorian V. Z.*—Solubility Investigation of the System  $PbSO_4-NaCl-PbCl_2-Na_2SO_4-H_2O$  at 25, 50° and at the Boiling Point . . . . . 8—674
- Grlgorian Z. A., Kazarian S. G., Avakian H. V., Kazarian S. H., Pochtkian A. Kh.*—Dependence Between Infrared Spectra and Liquid Crystalline Properties in a Series of Schiff Bases and Hippuric Acid Derivatives . . . . . 11—925
- Grlgorian Z. A., Petrossian H. H., Mirzoyan V. Gh., Pochtkian A. Kh.*—The Effect of *p*-Xylene on the Temperature Dependence of *p'*-Methoxybenzylidene-*p-n*-butylaniline IR Spectra . . . . . 11—916
- Gyulbudaghian L. V., Van-Nhok-Huong, Durgarian V. G., Kvochko T. V.*—New Derivatives of 2,3-Dihydrothieno(2,3-c)Quinolone . . . . . 4—365
- Gyulbudaghian L. V., Van Nhok Huong, Durgarian V. G.*—Synthesis of Substituted 3-(3-Chlorocrotyl)- and 3-(3-oxobutyl)-4-thioquinolines . . . . . 7—629
- Hajibekian A. S., Paronkian G. M., Darbinian G. A., Toumasian E. A., Markarian E. A.*—C-Arylcycloalkyl and N-Arylcycloalkyl Substituted Barbituric Acids . . . . . 11—952
- Hakopian A. N., Sahakian A. M., Safarian A. A.*—Studies in the Field of Chlorination of Organic Compounds and Transformations of Chloroderivatives. XI. Synthesis of 3-Chlor-4-methyl-6-trichlorovinyl-2-pyrone on the Basis of 1,1,2,3-Tetrachlorobutadiene-1,3 and Its Transformations . . . . . 4—323
- Hakopian L. A., Guevorkian S. B., Kinoyan F. S., Matsoyan S. G.*—Distribution of Macrocycles According to Massmolecular Fractions in Dicyclic Polymers Obtained by Oxidative Dehydropolycondensation . . . . . 7—607
- Hakopian S. K., Kotkian Yu. A., Mirakian S. M., Martirosian G. T.*—Chlorination of 3,4 and 1,4-Dichlorobutenes in Dimethylformamide . . . . . 8—689
- Hakopian S. M., Arakelian S. V., Danghian M. T.*—The Effect of Temperature and Substituent on the Formation of  $\alpha$ -Alkyl- $\gamma$ -[N-benzyl]-valerolactams . . . . . 1—30
- Hakopian S. M., Arakelian S. V., Danghian M. T.*—Reduction of  $\gamma$ -Valerolactones to Hydroxyaldehydes . . . . . 5—464
- Hakopian Z. A., Navassardian S. N.*—Parameters of Elementary Cells and Symmetry of Space Groups in Tetraethyl 1,3,4,6-Tetrasubstituted 3-Hexen-1,1,6,6-Tetracarboxylates . . . . . 10—839
- Hakopian Zh. G., Tatevosian G. T.*—2-Substituted-5-oxo-7-aminoanthracinic Acids and Some Indole Derivatives Obtained Therefrom . . . . . 12—1039
- Haroyan H. A., Haroyan H. H., Ktsoyan L. A., Iradian M. A.*—Imidazole Derivatives. VII. Synthesis of New 2-Imidazolone Derivatives . . . . . 8—695
- Haroyan H. A., Iradian N. S., Aghababian R. V., Iradian M. A.*—Synthesis of Substituted S-Merkaptotriazoles . . . . . 6—545
- Haroutyunian L. S., Aghababian E. E., Melkounian Kh. A., Mnatsakantian V. H.*—Halocnemum Strobilaceum (Pall.) M. B. Bases . . . . . 5—467
- Haroutyunian L. S., Aghababian E. Yu., Mnatsakantian V. H.*—Modification of Alkaloid Structure. IX. On the Structure of N-Acetyl-N'-methylanabasone . . . . . 6—548
- Hasratian L. V., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.*—On the Reaction of *m*- and *p*-Diisopropenyl Benzenes with N-Alkylimines . . . . . 4—318

- Hayrapetian A. N., Yessayan H. T., Issayan G. A., Gaspartian Zh. M., Baghdadassarian R. H.*—Synthesis of Diallylbenzyl Isocyanurate . . . . . 8—731
- Hovhannessian E. A., Sachlan G. A., Nalbandian A. B.*—The Kinetics of Propionaldehyde Oxidation. I. . . . . 2—138
- Hovhannessian E. A., Sachlan G. A., Nalbandian A. B.*—The Kinetics of Propionaldehyde Oxidation. II. . . . . 3—209
- Hovhannessian E. B., Abajian K. S., Hovhannessian K. B., Abrahamian R. A., Khachkavantsian Sh. S.*—The Influence of Hydrothermal Treatment on the Adsorption-Structural Characteristics of Silica Obtained from a Complex Treatment of Napheline Syenites . . . . . 12—1019
- Hovhannessian E. B., Haroutyunian B. S., Hovhannessian K. B., Abrahamian R. A.*—Investigation of Adsorption-Structural Characteristics of Silica Obtained from a Complex Treatment of Napheline Syenites . . . . . 12—1011
- Hovhannessian E. B., Galstian V. D., Aplan S. S., Hovhannessian N. V.*—Investigation of the System  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{—KAlO}_2\text{—K}_2\text{SiO}_3\text{—H}_2\text{O}$  at 20°C . . . . . 12—1007
- Hovhannessian R. M.*—The Effect of Fluorine on Some Properties of  $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$  Glass System . . . . . 9—753
- Hovsepian E. N., Mekhagian L. A.*—The Basic Organic Dyes as Amperometric Reagents. II. The Amperometric Determination of Manganese by Trimethylthiourea . . . . . 1—18
- Hovsepian T. R., Avetisyan A. Kh., Haroyan H. A., Karagyozyan S. G., Sarafian V. G.*—Synthesis and Some Transformations of 4-Alkoxyphenylacetic Acid Hydrazides . . . . . 8—700
- Ispirian R. M., Martirosian F. A., Hovhannessian S. I., Babayan V. H.*—Interaction of 1,1,2-Trichloro-1,3-butadiene with Aromatic Compounds . . . . . 11—941
- Jraghatspanian M. A., Ustinyuk L. A., Kononov N. F.*—On the Use of the Ion Exchange Resin AB-17×8 in Ethynylation of Ketones in Liquid Ammonia . . . . . 7—612
- Jraghatspanian M. A., Ustinyuk L. A., Pogorelov A. G., Yanchevskaya T. V., Kononov N. F.*—Investigation of the Ethynylation Reaction of Ketones in the Presence of the Ion-Exchange Resin AB-17 in Liquid Ammonia . . . . . 8—680
- Kalafjian A. E., Kurghinian K. A., Chukhajian G. A.*—A New Synthetic Method of Halogenated Acrylonitriles . . . . . 5—426
- Kaldrikian M. H., Danagullian G. H., Khekoyan A. V., Arsentan F. G., Haroyan H. A.*—Pteridine Derivatives. I. Synthesis of Some Substituted 6,7-Diarylpteridines . . . . . 4—337
- Karajian V. N., Kazartan H. A.*—Heat Resistant Copolymers Obtained from Mono N-Substituted Unsaturated Carboxylic Acids Amides and B-tri-n-Butylborazole . . . . . 12—1049
- Karapetian N. G., Lyubimova A. N., Grigorian E. A., Ossipova M. A., Tarkhantian H. S., Martirosian G. T.*—Inhibition of Divinyl Acetylene Oxidation with Arylalkyl Amines . . . . . 8—734
- Karapetian N. G., Lyubimova A. N., Tarkhantian A. S., Ossipova M. A., Sosstn S. Z.*—Inhibition of  $\omega$ -Polymerization of Chloroprene by Ferrozene . . . . . 4—345
- Karapetian N. G., Muradian V. A., Avetisyan R. V., Toumassian A. T.*—Divinylacetylene Peroxide Compounds . . . . . 10—890
- Kazarian H. Ts., Missarian S. O., Haroutyunian G. L., Martirosian G. T.*—Interaction of N-Benzylaldimines with Styrene in the Presence of Metallic Sodium and Potassium . . . . . 11—935
- Kazartan H. A., Kirakossian Kh. H., Karapetian A. N., Sarkissian V. A.*—On the Polymerization Mechanism of Epichlorohydrin by Sulphuric Acid in Nitromethane . . . . . 10—833

- Kazarian Zh. A., Dantellan V. H., Sayadian H. G.*—Graft Copolymerization of Acrylonitrile in Solutions of Polyvinylalcohol Modified by Piperidine Rings. III. Reaction of Modified Polyvinylalcohol with Ammonium Persulfate . . . . . 9—808
- Khazhakian L. V., Markarian E. A., Hajibekian A. S., Badallants I. P.*—An IR Study of Tautomeric Equilibrium and Intermolecular Interaction of Some Barbituric and Thiobarbituric Acid Derivatives . . . . . 10—819
- Khrimian A. P., Badanian Sh. H.*—Reactions of Unsaturated Compounds. XXXVII. Some Syntheses on the Basis of Primary Endlynic Chlorides . . . . . 6—488
- Kocharian K. S., Hovhannessian G. P., Simonian J. A., Isayan G. A., Sayadian H. G.*—Copolymerization of Vinyl Carboxylates with Tris- $\gamma$ -chlorocrotyl Isocyanurate in Emulsions . . . . . 10—873
- Kocharian S. T., Ohanjanian S. M., Babayan A. T.*—Studies of Amines and Ammonium Compounds. CIX. Synthesis of Esters of  $\alpha$ -Dialkylamino- $\beta$ -alkenylcarboxylic Acids . . . . . 1—42
- Kocharian S. T., Ohanjanian S. M., Babayan A. T.*—Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXI. Synthesis of 2-dialkylamino-2,4-pentadienylcarboxylates . . . . . 5—409
- Kocharian S. T., Voskanyan V. S., Babayan A. T.*—Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXII. Participation of the Dicarboxymethyl Group in the Stevens Rearrangement Reaction . . . . . 5—416
- Kozhemyachenko L. I.*—Kinetics of Swelling of Urethane Rubber . . . . . 3—214
- Kocharian S. T., Voskanyan V. S., Ohanjanian S. M., Babayan A. T.*—Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXIV. The Stevens Rearrangement Reaction. Synthesis of Unsaturated  $\alpha$ -Dialkylaminoketones . . . . . 5—421
- Kotikian Yu. A., Mirakian S. M., Galstian A. A., Sarumian E. A., Martirosian G. T.*—Chlorination of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Chlorostyrenes in Dimethylformamide . . . . . 9—775
- Kouroyan R. H., Danghian F. V., Haroutyunian N. S., Vartanian S. H., Marashian E. S.*—Some Transformations of 2,2-Dimethyl-4-formyltetrahydropyran . . . . . 5—447
- Madakian V. N., Tossounian H. H., Mirzoyan R. G., Vartanian S. H.*—Synthesis of Stereoisomeric 2,5-Dimethyl-4-aminotetrahydrothiopyran-4-carboxylic Acids . . . . . 1—66
- Malkhasian A. Ts., Assatrian E. M., Martirosian G. T.*—Alkylation of Sulfolan with Styrene and Isoprene . . . . . 6—553
- Malkhasian A. Ts., Assatrian E. M., Martirosian G. T.*—Synthesis and Some Transformations of  $\beta$ , $\gamma$ -Unsaturated Amines. XXXII. Alkylation of Benzyl and Cyclohexylamines with Styrene, Butadiene and Isoprene . . . . . 7—587
- Malkhasian A. Ts., Suklassian G. G., Martirosian G. T.*—Alkylation of N,N-Diethylacetamide and N-Methylpiperolidone with *m*- and *p*-Diisopropenylbenzenes . . . . . 6—537
- Malkhasian A. Ts., Suklassian G. G., Matinian S. G., Martirosian G. T.*—Alkylation of Lactams with Styrene in Hexamethylphosphoric Triamide Medium . . . . . 5—458
- Marvellan M. G., Galstian V. D., Voskanyan S. S.*—Investigation of the Solubility of  $K_2SiO_3$ - $K_3PO_4$ - $H_2O$  System at 20°C . . . . . 7—579
- Marvellan M. G., Najarian A. K., Rostombekian M. Kh.*—Influence of Sodium and Potassium Hydroxide Concentration in the Initial Solution on the Composition of the Concentrate Obtained During Alkaline Treatment of Nepheline Syenite . . . . . 5—382
- Manukian M. A., Hakhnazarian A. A., Danghian M. T.*—Investigations in the Field of Amino Acids. I. Synthesis of 2,7-Dialkyl-2-amino-4-octen-1,8-dicarboxylic Acids and Their 4,5-Dichloro Derivatives . . . . . 7—602

- Markarian A. A., Torosian V. P., Grigorian A. L.* — Vitrification in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_x\text{O}_y-\text{GeO}_2$  Systems . . . . . 11—970
- Markarian E. A., Arustamian Zh. S., Vassilian S. S., Markarian K. Zh.* — Isoquinoline Derivatives. XII. Synthesis and Pharmacological Activity of 2-Arylalkyl-4-spiro-(4-tetrahydropyran)-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinolines and Their Acyclic Analogs . . . . . 7—591
- Markarian E. A., Balayan R. S., Avakian H. M., Tsatnian A. S.* — Arylalkylamine Derivatives. XI. Some N-Arylalkylsubstituted 3-Phenyl(or o-oxyphenyl)-3-phenylpropylamines . . . . . 1—37
- Markarian E. A., Balayan R. S.* — Derivatives of Arylalkylamines. VII. N-Arylalkyl-Substituted 3-Phenyl-3-hydroxyphenylpropylamines . . . . . 8—704
- Markarian E. A., Hatrapetian G. K., Tsatnian A. S., Avakian H. M., Voskanyan S. V.* — Arylalkyl Amine Derivatives. X. Synthesis and Pharmacological Activity of N-Arylalkenyl(alkenyl)-derivatives of Substituted Phenylethyl Amines . . . . . 5—440
- Markarian E. A., Solomina L. P., Assatrian T. O., Tsatnian A. S.* — Synthesis and Pharmacological Properties of Dihydrogambirtantin and Its Analogues . . . . . 4—326
- Marbosian S. S., Tsullkian T. H., Mnatsakantian V. H.* — Alkaloids of *Fumaria schleicheri* Soy.-Will . . . . . 12—1053
- Martrossian G. T., Kazarian H. Ts., Missarian S. O.* — Interaction of N-Benzylisobutylidenamine with Styrene . . . . . 11—938
- Matnishian H. A., Zhukhovitsky V. B., Isayan G. A.* — Synthesis and Properties of Polymelaminquinones . . . . . 1—81
- Matsoyan S. G., Hakopian L. A., Sahakian Alb. A., Poghosian A. S., Guezallian J. I.* — Intramolecular Aromatization of Propargylic Ethers of Phenylacetylenic Alcohols . . . . . 5—436
- Melik-Ohanjanyan R. G., Khachatryan V. E., Mirzoyan R. H., Stepanian G. M., Haroyan H. A.* — Pyrimidine Derivatives. Synthesis of 2-(4-Alkoxybenzyl)-4-triethylethylmidophosphazo-6-methylpyrimidines . . . . . 6—542
- Melkonian L. G.**, *Haroutyunian R. S., Atonassian Y. N.* — The Influence of Water-Micellar Phase Preparation Method on Monomer Solubilization of Water . . . . . 1—12
- Melkonian N. A., Melkonian L. G.* — The Effect of pH and Amines on the Solubilization of Styrene . . . . . 1—8
- Mesrobian E. G., Hambartsoumian G. B., Bountatyan Yu. I., Danghian M. T.* — Condensation of Diethyl Alkylglycidylmalonates and Ethylalkylglycidylacetates with Acetyl Chloride . . . . . 11—944
- Mesrobian E. G., Hambartsoumian G. B., Ksyptiridis V. Kh., Danghian M. T.* — The Interaction of Lactame with Ethyl Esters of Alkylglycidylacetates . . . . . 2—152
- Mirzakhantian R. M., Hakopian R. E., Mirzakhantian A. G.* — The Hydrodynamics of Fluidization Beds in Chemical Reactors . . . . . 7—617
- Mirzoyan R. H., Grigorian L. A., Haroyan H. A.* — Mass-Spectra of *o*-Alkoxybenzyl Substituted 6-Ethoxymethylpyrimidines . . . . . 4—308
- Mkhitarian A. V.* — The Electronic Structure of Some Enolic Derivatives of Cyclic  $\beta$ -Triketones . . . . . 6—475
- Mkrian G. M., Ghaplantian E. Ye., Yutujian K. K., Papazian N. A.* — Abnormal Behaviour of 3-Methyl-butene-2-alkyl Ethers in Acidolysis . . . . . 1—86
- Mkrian G. M., Poghosian A. A., Kajtsuni A. A., Melkonian N. K.* — 1,6-Splitting of 1-Alkoxy-5-methyl-4-hexen-2-ynes . . . . . 6—551
- Mnjoyan H. L., Avetisyan S. A., Azarian L. V., Hakopian N. E., Gerasimyan J. A.* — Investigation in the Field of Dicarboxylic Acid Derivatives. XXXII. N-Methyl- $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -(*p*-alkoxyphenyl) Succinimides . . . . . 11—948

- Mnjoyan A. L., Badallan V. Ye., Samodurova A. G.*—Studies in the Field of Substituted Acetic Acids. XXXII. Aminoesters of 1-( $\alpha$ -naphthyl)-Cycloalkyl-1-carboxylic Acids and 1-( $\alpha$ -naphthyl)-Cycloalkyl-1-methylguanidines . . . . . 2—194
- Morltan N. M., Abaghian E. L., Nikoghossian L. L.*—Addition of Sulfur Dichloride to Divinyl Ketones . . . . . 9—305
- Morltan N. M., Bagratuni Zh. L., Matevosian R. H., Badanian Sh. H.*—Reactions of Unsaturated Compounds. XXXIV. The Reaction of the Dialkoxo- and Dichlorocarbenes with Functionally Substituted Alkenes . . . . . 3—241
- Movsessian M. S., Manukian Sh. K.*—Photometric Determination of Aluminum Microquantities in Alkali-Silicate Solutions and Yerevanites by the Aluminonic Method . . . . . 6—481
- Musheghian A. V., Xipteridis V. Kh.*—Low Temperature Adsorption of Propargylic Alcohol on the Catalyst Surface . . . . . 12—996
- Narinyan K. H., Grigorian Z. A., Pochikian A. Kh.*—Investigation of Temperature Dependence of *p'*-Methoxybenzylidene-*p-n*-butylaniline and *p'*-Ethoxybenzylidene-*p-n*-butylaniline . . . . . 11—921
- Nonezian N. G., Davtian N. M., Hovhannessian S. A., Martirosian G. T.*—The Synthesis and Conversion of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Amines. XXIX. The Preparation of di-1,4-Alkylamino-2-alkenes . . . . . 4—354
- Noravtan A. S., Mambreyan Sh. P., Vartanjan S. H.*—Reduction of 2,2-Dimethyl-5-formyltetrahydropyran-4-one . . . . . 4—332
- Ordian M. B., Grigorian V. S., Avetisian R. V., Eydus Ya. T.*—Hydrocarboxylation Reactions. Hydrocarbomethoxylation of Olefins by Ethyl Formate Using Sulfuric Acid as a Catalyst . . . . . 1—34
- Ordian M. B., Grigorian V. S., Avetisian R. A., Eydus Ya. T.*—Reactions of Hydrocarboxylation. Synthesis of Ester from Cycloolefines by Means of Alkylformates Catalysed by Sulfuric Acid . . . . . 3—250
- Papayan H. L., Galstian L. S.*—Aminoesters of 1-Benzylindol-3-Carboxylic Acid . . . . . 12—1062
- Petrosian V. A., Gabriellian H. A., Rogavin Z. A.*—Investigation of Some Properties of Fibre-forming Copolymers of Acrylonitrile and Isoprene . . . . . 6—516
- Petrosian V. A., Kullchikhin V. G., Gabriellian H. A.*—Study of Rheological Properties of Concentrated Solutions of Fibre-Forming Copolymers of Acrylonitrile and Isoprene . . . . . 6—521
- Petrosian R. A., Ordukanjan K. A., Baghdassarian R. V.*—On the Light Stabilization of Polychloroprene . . . . . 6—512
- Poghossian G. M., Assaturian I. H., Zaplitshni V. N.*—Synthesis of 2-methoxy-4,6-bis-(*p*-carboxyphenoxy)-*symm*-triazine and Preparation of Polymers on Its Basis . . . . . 7—597
- Poghossian G. M., Assaturian I. H., Zaplitshni V. N.*—Polycondensation of 2-Substituted-4,6-bis-(*p*-carboxyphenoxy)-*s*-triazine Acid Chlorides with Some Aliphatic Diamines . . . . . 11—963
- Poghossian G. M., Vanlan E. V., Hakopian L. M., Matsoyan S. G.*—Polymerization of 3-Alkoxyethyl-4-vinyl Benzoic Acids . . . . . 10—869
- Poghossian G. M., Zaplitshni V. N.*—The Synthesis of 2-Methoxy-4,6-diglycyl-*s*-triazine, Its Chloranhydride and Diethyl Ester and Their Polycondensations with Ethylenglycole . . . . . 3—259
- Poghossian G. M., Zaplitshni V. N., Assaturian I. H.*—Synthesis of Diallyl Esters of 2-Piperidyl-4,6-diglycyl-*s*-triazine . . . . . 12—1065
- Poladian Ye. A., Mantashian A. H.*—The Causes of the Phenomenon of Negative Temperature Coefficient in the Reaction of Propane Oxidation . . . . . 2—131
- Piroeva I. M., Kaballan Yu. K.*—Investigation of the Thermostability of Nairit PNK with Various Stabilizers by the DTA Method . . . . . 9—779

- Pissarenko V. N., Mortikov E. S., Solokhin A. V., Kozlov B. S., Manuklan S. N., Vinn R. B., Kononov N. F., Kafarov V. V., Minachev Kh. M.*— Investigation of the Toluene Disproportionation Reaction Kinetics on Zeolite Catalysts . . . . . 10-829
- Safarian M. A.*— A Technological Scheme of Heat Exchange in a Complex Treatment of Napheline Syenites . . . . . 9-811
- Safarian M. A., Gabriellian R. S., Mossinian F. G.*— A Technological Scheme for Polish Crystallization in the Napheline Syenite Treatment . . . . . 9-801
- Sahakian T. A., Gulnazarlan A. Kh., Babayan A. T.*— Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CXXVII. Aqueous-basic Cleavage of Trimethyl-(3-chloro-2-butenyl)- and -(2-butyryl)-ammonium Salts . . . . . 5-398
- Sahakian K. J., Kazarian H. C., Martirosian G. T.*— The Alkylation of N-Alkyl Ald- and Ketimines with Butadiene . . . . . 3-272
- Sargsian M. S., Badanian Sh. H.*— The Reaction of Unsaturated Compounds. XXXIII. Some Aspects of the Interaction of Enyne Ethers and Chlorides with Magnesiumorganic Compounds . . . . . 2-167
- Sarkislian A. A., Tarayan V. M.*— Studies of the Reaction Thiopiperidone with Magnesium Ion . . . . . 3-236
- Sarkislian E. G., Vardanian I. A.*— On the Interaction of HCO Radicals with Oxygen . . . . . 4-293
- Sarkislian E. G., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.*— Investigation of the Kinetics and Mechanism of formaldehyde Low Temperature Oxidation 12-981
- Sayadian H. G., Janikian H. H., Mirzoyan V. A.*— Cyclic Copolymerization of Diallylcyanamide with Vinyl Monomers. I . . . . . 8-708
- Shahinian A. A., Ayyazian H. M.*— About the Connection Between Structure and Solubilization Ability of Micelles . . . . . 10-846
- Shahinian A. A., Nalbandian Yu. E., Atvazian O. M., Melkonian L. G., Markarian Sh. A.*— The Influence of *n*-Dodecylmercaptan Inserted in the Composition of the Micelles on the Compactness and Form of the Latter . . . . . 9-743
- Shahmouradian H. T., Kostanian K. A., Ghoukassian S. B.*— The Effect of Two Alkalies in Cadmium-Silicate Glasses . . . . . 11-977
- Shahmuradian H. T., Kostanian K. A., Javuktian S. G.*— The Influence of Cadmium Oxide on Physico-Chemical Properties of the Alkali-Silicate Glasses . . . . . 3-218
- Shakarlan E. L., Melkonian N. A., Melkonian L. G.*— The Influence of Chemical Structure of Ionogen Emulsifiers on Chloroprene Polymerization Kinetics . . . . . 12-989
- Shaposhnikova G. N.*— Amperometric Determination of Silver by Potassium Ferrocyanide . . . . . 2-148
- Shaposhnikova G. N., Tarayan V. M.*— Amperometric Determination of Chlorides by Mercuronitrate . . . . . 1-22
- Simonian L. M., Eryemli E. N., Syaduck V. L.*— Decomposition of Carbon Monoxide in a Fading Discharge . . . . . 8-655
- Soghomonian B. M., Beylerian N. M., Lulejian Ye. M.*— On the Rate Constants of the Elementary Steps of the Reaction Between Benzoyl Peroxide and Triethanolamine in Pyridine and Acetone Solutions . . . . . 7-566
- Stepanian A. N., Badanian Sh. H.*— Reactions of Unsaturated Compounds. XXXV. The Interaction of Trichlorobromomethan and Alkyl Trichloroacetates with Some Conjugated and Cumulated Diens . . . . . 3-245
- Sarkislian S. G., Geodakian K. T., Khzantian G. S., Berujanian O. S.*— A Method of Quantitative Determination of Chloroprene in Air . . . . . 8-728

- Suklassian G. G., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.*— Alkylation of N,N-Dialkylacetamide with Styrene . . . . . 6—534
- Suklassian G. G., Malkhasian A. Ts., Martirosian G. T.*— The Alkylation of N,N-Diethyl Acid Amides . . . . . 9—771
- Tahmazian K. Ts., Torosian G. H., Mkrtchian R. S., Babayan A. T.*— The Kinetic of Intermolecular Cyclization of Quaternary Ammonium Salts 4—352
- Tarayan V. M., Mikaellian J. A.*— Coextraction in the Chloroaurate Anion—Bisic Dye—Organic Solution System . . . . . 12—1027
- Tarayan V. M., Poghosian A. N.*— Coextraction in a Chlorogallate Anion—Basic Dye—Organic Solvent System . . . . . 10—855
- Terzian A. G., Manucharova L. A., Tatevosian G. T.*— Indole Derivatives. 3-Alkyl-13 b-methyl-1,2,3,4,6,7,8,13-octahydro-13bH- Indolo (2,3-c) pyrido-(1,2-a) Azeplines . . . . . 4—342
- Torosian A. T., Sayadian H. G.*— Copolymerization of Vinylacetate with Diallylmelamine in Bulk and in Solution . . . . . 1—77
- Torosian G. H., Tahmazian K. Ts., Babayan A. T.*— The Kinetic of Intermolecular Cyclization of Salts of Dialkylallyl(propargyl)-2,4-alkadienylammonium . . . . . 4—350
- Tossounian H. H., Baghdassarian M. R., Madakian V. N., Vartanian S. H.*— Transformations of 1,2,5-Trimethyl-4-amino-4-cyanopiperidines, 2,2-Dimethyl-4-dialkylamino-4-cyanotetrahydropyrans and Tetrahydrothiopyrans 1—59
- Vartanian S. V., Tarayan V. M.*— Extraction-Photometric Determination of Cr (VI) with  $\alpha$ -Naphthylamine . . . . . 4—303
- Voskanian M. G., Chobanian Zh. A., Khrtmian A. P., Badanian Sh. H.*— Reactions of Unsaturated Compounds. XXXVIII. C-Alkylation of N,N-Dialkylamines with Vinyl Propargyl Halides . . . . . 8—685
- Voskanian M. G., Chobanian Zh. A., Nalbandian A. A., Badanian Sh. H.*— Reactions of Unsaturated Compounds. XXXI. The Specificity of Functionally Substituted Propargylhaloides for Catalytic Dehalocondensation Reaction . . . . . 2—156
- Voskanian M. G., Chobanian Zh. A., Nalbandian A. A., Badanian Sh. H.*— Reactions of Unsaturated Compounds. XXXVI. Propargyl and Allyl Halides in Reductive Dehalocondensation Reactions . . . . . 5—430
- Yeritsian M. L., Zolotoukhin V. V., Zolotoukhina G. I.*— Copolymerization 5-( $\beta$ -Cyanoethyl)-1,3-diallylisocyanurate with Vinylacetate in the System Mn(AcAc)<sub>2</sub>—Chloroacetic Acid . . . . . 9—784
- Yeritsian V. K., Sokolova L. A., Popova N. N., Boyajtan V. K., Khachatryan S. S., Issakhanova L. P., Stepanian G. G.*— The Influence of the Nature of the Carrier and the Structure of Alumina on the Catalytic Activity of Palladium Catalysts in the Synthesis of Vinyl Acetate . . 11—910
- Zaplitsnyi V. N., Assaturian I. H., Poghosian G. M.*— Synthesis of Some Polyesters on the Basis of 2-Substituted 4,6-Diglycyl-5-Triazine Glycols and Investigation of Their Properties . . . . . 6—505
- Zaplitsnyi V. N., Assaturian I. H., Poghosian G. M.*— Investigation of 2-Diphenylamino-4,6-diglycyl-s-triazine Condensation with 2,2-di(4-Hydroxyphenyl)propane . . . . . 8—717
- Zaplitsnyi V. N., Poghosian G. M., Assaturian I. H.*— Synthesis of 2-R-4,6-Diglycyl-s-triazine Polyanhydrides and Investigation of Their Properties . . . . . 12—1043

**Ըճգեամուր և Ֆիզիկական Բիւիւ**

Սարգսյան Է. Դ., Վարդանյան Ի. Ա., Նալբանդյան Ա. Բ. — *Մըջնալգենիդի ցածր-  
ջերմաստիճանային օքսիդացման կինետիկայի և մեխանիզմի ուսումնա-  
սիրութիւնը* . . . . . 981

Շաքարյան Է. Լ., Մեյքոնյան Ն. Ա., Մեյքոնյան Լ. Գ. — *Իոնոզին էմուլզատորներէ  
քիմիական կառուցվածքի ազդեցութիւնը քլորոսրենի պոլիմերացման  
կինետիկայի վրա* . . . . . 989

Մուշեղյան Ա. Վ., Կսիպտերիդիս Վ. Խ. — *Պրոպագրիային ազդրտի ցածրջերմ-  
աստիճանային ազտորրցիւն կատալիզատորների մակերեսին* . . . . . 996

**Անօրգանական և Անօրգանական Բիւիւ**

Բալյան Կ. Ա., Հարութչոնյան Ա. Մ., Բաբայան Ս. Գ. — *Դիստոմիտի ծակոտկեն  
կառուցվածքի կարգավորման համար CaO օգտագործման հնարավորու-  
թյան մասին* . . . . . 1001

Հովհաննիսյան Է. Բ., Գալստյան Վ. Դ., Ավյան Ս. Ս., Հովհաննիսյան Ն. Վ. —  
*Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-KAlO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O սիստեմի ուսումնասիրութիւնը  
20°-ում* . . . . . 1007

Հովհաննիսյան Է. Բ., Հարութչոնյան Բ. Ս., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Աբրահամյան  
Ռ. Ա. — *Նեֆելինային սիննիտների կոմպլեքսային մշակումից ստացված  
սիլիկահոդի ադսորբցիոն-ստրուկտուր կառուցվածքի ուսումնասիրութիւնը*  
Հովհաննիսյան Է. Բ., Աբաջյան Կ. Ս., Հովհաննիսյան Կ. Բ., Աբրահամյան Ռ. Ա.,  
Խաչկապանցյան Շ. Ս. — *Հիդրոթերմալ մշակման ազդեցութիւնը նեֆե-  
լինային սիննիտների մշակումից ստացված սիլիկահոդի ադսորբցիոն-  
ստրուկտուր կառուցվածքի վրա* . . . . . 1010

Թառայան Վ. Մ., Միրայիւյան Զ. Ա. — *Համատեղ էքստրակցիան քլորատուրատ-  
անիոն-հիմնային նեքլանյութ-օրգանական լուծիչ սիստեմում* . . . . . 1027

**Օրգանական Բիւիւ**

Գեորգյան Ա. Ա., Առաքելյան Ա. Ս. — *Դիհիդրոպիրոնների սինթեզ մետալիկաբ-  
րինոլի հիմքի վրա* . . . . . 1033

Հակոբչյան Ժ. Գ., Թաղեոսյան Գ. Տ. — *2-Տեղակալված 5-օքսի-7-ամինաէնանտա-  
թթուներ և նրանցից ստացված ինդոլի մի քանի ածանցյալներ* . . . . . 1039

Զատիլիշնի Վ. Ն., Պողոսյան Գ. Մ., Ասատուրյան Ի. Հ. — *2-R-4,6-Դիշլիթիլ-S-  
տրիպտիկների պոլիանհիդրիդների սինթեզ և հաեկոլութիւնների ուսումնա-  
սիրութիւնը* . . . . . 1043

Ղարաջյան Կ. Ն., Ղազարյան Հ. Ա. — *Ոչ սահմանային կարբոնթթուների մո-  
նո-N-տեղակալված ամիդների և B-տրի-մ-բուաիլըրոպոլի շերմակայուն  
սոպոլիմերներ* . . . . . 1040

Մարկոսյան Ս. Ս., Մուխիկյան Տ. Հ., Մնացականյան Վ. Հ. — *Շիլիլերի ծխարուսի  
ալկալոիդները* . . . . . 1053

**Կարն Խաղորդումներ**

Աբրահամյան Ա. Ա., Թեոսյան Ա. Ս., Մեղրոյան Ռ. Ա. — *Օրգանական միացու-  
թիւններում ազոտի, ծծումբի և հալոգենների համատեղ միկրոորոշումը* 1059

Պապայան Հ. Լ., Գալստյան Լ. Ս. — *1-Բենզիլիւնդոլ-3-կարբոնաթթվի ամինա-  
էսթրերներ* . . . . . 1063

Պողոսյան Գ. Մ., Զատիլիշնի Վ. Ն., Ասատուրյան Ի. Հ. — *2-Պրոպիլիդի-4,6-դիլի-  
ցիլ-S-տրիպտիկի դիալիէսթրերի սինթեզ* . . . . . 1066

Հողզվածների ցանկ . . . . . 1068

# СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

## Общая и физическая химия

<i>Саркисян Э. Г., Варданян И. А., Налбандян А. Б.</i> — Изучение кинетики и механизма низкотемпературного окисления формальдегида . . . . .	981
<i>Шакарян Э. Л., Мелконян Н. А., Мелконян Л. Г.</i> — О влиянии химической структуры ионогенных эмульгаторов на кинетику полимеризации хлоропрена . . . . .	989
<i>Мушегян А. В., Ксилтеридис В. Х.</i> — Низкотемпературная адсорбция пропаргилового спирта на поверхности катализаторов . . . . .	996

## Неорганическая и аналитическая химия

<i>Балян К. А., Арутюнян А. М., Бабаян С. Г.</i> — О возможности использования окиси кальция для регулирования текстуры диатомита . . . . .	1001
<i>Оганесян Э. Б., Галстян В. Д., Алян С. С., Оганесян Н. В.</i> — Изучение системы $Cd(NO_3)_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$ при 20°C . . . . .	1007
<i>Оганесян Э. Б., Арутюнян Б. С., Оганесян К. Б., Абрамян Р. А.</i> — Адсорбционно-структурные характеристики кремнезема—продукта комплексной переработки нефелиновых сиенитов . . . . .	1011
<i>Оганесян Э. Б., Абаджян К. С., Оганесян К. Б., Абрамян Р. А., Хачкванкцян Ш. С.</i> — Влияние гидротермальной обработки на адсорбционно-структурные характеристики кремнезема — продукта комплексной переработки нефелиновых сиенитов . . . . .	1019
<i>Тараян В. М., Микаелян Дж. А.</i> — Соэкстракция в системе хлораурат-анион—основной краситель—органический растворитель . . . . .	1027

## Органическая химия

<i>Геворкян А. А., Аракелян А. С.</i> — Синтез дигидропиранов на основе метилкарбинола . . . . .	1033
<i>Акопян Ж. Г., Татевосян Г. Т.</i> — Производные аминокетонов. 2-Замещенные 5-оксо-7-аминоэнантовые кислоты и некоторые производные индола на их основе . . . . .	1039
<i>Заплишный В. Н., Погосян Г. М., Асатурян И. А.</i> — Синтез и изучение свойств 2-R-4,6-диглицил- <i>s</i> -триазинов . . . . .	1043
<i>Караджян К. Н., Казарян Г. А.</i> — Термостойкие сополимеры моно-N-замещенных амидов неопределенных карбоновых кислот с В-три- <i>n</i> -бутилборазолом . . . . .	1049
<i>Маркосян С. С., Цуликян Т. А., Мнацаканян В. А.</i> — Алкалоиды <i>Fumaria Schleicheri</i> Soy.-Will. . . . .	1053

## Краткие сообщения

<i>Абрамян А. А., Тевосян А. С., Мегроян Р. А.</i> — Совместное микроопределение азота, серы и галогенов в органических соединениях . . . . .	1058
<i>Папаян Г. Л., Галстян Л. С.</i> — Производные индола. Аминозфиры 1-бензиллиндол-3-карбоновой кислоты . . . . .	1062
<i>Погосян Г. М., Заплишный В. Н., Асатурян И. А.</i> — Синтез диаллилового эфира 2-пиперидил-4,6-диглицил- <i>s</i> -триамина . . . . .	1065
Указатель статей . . . . .	1068

# C O N T E N T S

## General and Physical Chemistry

<i>Sarkisyan E. G., Vardanian I. A., Nalbandian A. B.</i> —Investigation of the Kinetics and Mechanism of Formaldehyde Low Temperature Oxidation	981
<i>Shakarian E. L., Melkonian N. A., Melkonian L. G.</i> —The Influence of Chemical Structure of Ionogen Emulsifiers on Chloroprene Polymerization Kinetics	989
<i>Musheghyan A. V., Xipteridis V. Kh.</i> —Low Temperature Adsorption of Propargylic Alcohol on the Catalyst Surface	996

## Inorganic and Analytical Chemistry

<i>Ballan K. A., Haroutunian A. M., Babayan S. G.</i> —The Use of Calcium Oxide in Diatomite Texture Regulation	1001
<i>Hovhannisyan E. B., Galstian V. D., Aplan S. S., Hovhannisyan N. V.</i> —Investigation of the System $Cd(NO_3)_2-KAlO_2-K_2SiO_3-H_2O$ at 20°C	1007
<i>Hovhannisyan E. B., Haroutyunian B. S., Hovhannisyan K. B., Abrahamian R. A.</i> —Investigation of Adsorption-Structural Characteristics of Silica Obtained from a Complex Treatment of Nepheline Syenites	1011
<i>Hovhannisyan E. B., Abajyan K. S., Hovhannisyan K. B., Abrahamian R. A., Khachkavantsyan S. S.</i> —The Influence of Hydrothermal Treatment on the Adsorption-Structural Characteristics of Silica Obtained from a Complex Treatment of Nepheline Syenites	1019
<i>Tarayan V. M., Mikaellian J. A.</i> —Coextraction in the Chloroaurate Anion-Basis Dye—Organic Solution System	1027

## Organic Chemistry

<i>Guevorkian A. A., Arakellian A. S.</i> —Synthesis of Dihydropyrans on the Basis of Metallyl Carbinol	1033
<i>Hakopian Zh. G., Tatevosyan G. T.</i> —2-Substituted-5-oxo-7-aminoanthric Acids and Some Indole Derivatives Obtained Therefrom	1039
<i>Zaplitshny V. N., Poghosyan G. M., Assatourian I. H.</i> —Synthesis of 2-R-4,6-Diglycyl-s-triazine Polyanhydrides and Investigation of Their Properties	1043
<i>Karajian K. N., Kazarian H. A.</i> —Heat Resistant Copolymers Obtained from Mono N-Substituted Unsaturated Carboxylic Acids Amides and B-Tri-n-Butylborazole	1049
<i>Markosyan S. S., Tsullkian T. H., Mnatsakanian V. H.</i> —Alkaloids of Fumaric Schleicherl Soy.-Will	1053

## Short Communications

<i>Abrahamian A. A., Tevosyan A. S., Meghroyan R. A.</i> —Simultaneous Determination of Nitrogen, Sulphur and Halogens in Organic Compounds	1058
<i>Papayan H. L., Galstian L. S.</i> —Aminoesters of 1-Benzylindol-3 Carboxylic Acid	1062
<i>Poghosyan G. M., Zaplitshny V. N., Assatourian I. H.</i> —Synthesis of Diallyl Esters of 2-Piperidyl-4,6-diglycyl-s-triazine	1065
Index of Articles	1068