

Издаётся с 1947 г.

Выходят 12 раз в год на русском языке

Կ Ի Բ Վ Չ Բ Ը Կ ՈՒ Ն Կ ՈՒ Խ Կ Ի Ա

Հ. Դ. Ռուբինյան, Շ. Հ. Բաղդասյան, Գ. Հ. Փրիգորյան, Վ. Վ. Գալստյան
Մ. Հ. Իճևիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ), Հ. Գ. Խաչատրյան,
Լ. Ջ. Լախարյան, Ջ. Հ. Մանրատրյան, Ո. Գ. Մաջարյան (գլխ. խմբագրի
տեղակալ), Ա. Ս. Նորազյան, Ս. Ս. Յանսիյան (պրոֆ. քերականագիր),
Ի. Ս. Վարդանյան, Ա. Հ. Վարդանյան (գլխ. խմբագիր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Л. А. Аюкян, Г. Г. Бабанн, Ш. О. Бадакян, И. А. Варданян,
С. А. Варшакян (глав. редактор), Г. О. Григорян, В. В. Довлатян,
М. Г. Индзгикян (зам. глав. редактора), А. А. Мантошян,
С. Г. Мацюкян (зам. глав. редактора), А. С. Нерсисян, С. С. Саакян
(ответ. секретарь), А. Г. Хачатрян

Ըճգիտնուր և փոփոկական քիմիա

Գրիգորյան Գ. Ս., Տամոնա Ա. Ի., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., Հակոբյան Լ. Ո. — 1,4-Գիթըր-2-բուտենի իզոմերումը 3,4-գիթըր-1-բուտենի ու-դիկալային սեակցիաների ներկայութեամբ 481

Գրիգորյան Գ. Ս., Տամոնա Ա. Ի., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., Հակոբյան Լ. Ո. — Գիթըրբուտենի օքսիդացման արդասիքների ազդեցութունը նրանց կատալիտիկ իզոմերման և օքսիդացման վրա 486

Անօրգանական քիմիա

Մովսիսյան Մ. Ս., Գևորգյան Ա. Յ. — Ապակու բովախառնուրդի պատրաստման մամանակակից տեսական հայացքները 501

Ճշմարիտյան Ջ. Հ., Միքայելյան Ջ. Ա., Ստեփանյան Ա. Ա. — Ջրում և ջուր-դիմեթիլուոլֆօքսիդ խառնուրդում պղնձի ամինոացետատային կոմպլեքսի բաղադրության մասին 513

Իսրայելյան Վ. Ռ. — Ծակոսկեն լցանյութի քիմիական ակտիվության հաշվառումը բետոնի կազմի ընտրության փուլում 515

Օրգանական քիմիա

Գեորգյան Ա. Ա., Լազարյան Փ. Ի. — 4-Հիդրօքսի-2-մեթիլ-1-բուտեն. Սինթեզի մեխոնները և սեակցիաները 519

Ավետիսյան Ա. Ա., Թորմաջյան Գ. Գ., Դավթյան Ա. Ի., Ավետիսյան Ի. Հ. — Հետադասուլթյուններ չհազեցած լակտոնների բնադավառում, 2-էթօքսիկարբոնիլ-3,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգում C³ ատոմի մոտ մեթիլ խմբի սելեկտիվ օքսիդացումը մինչև ֆորմիլ խումբ և սաացված ածանցյալների հիման վրա նոր սինթեզների իրականացումը 539

Ռաբախտեյան Ա. Վ., Կառուս Խ., Հարությունյան Ռ. Ս. — Ուսումնասիրություններ մակերևութային ակտիվ չհազեցած չորրորդային ամոնիումային միացությունների բնադավառում, XV111. N,N'-լի-բուտիլենիմիս|N-ակիլ-օքսիկարբոնիլմեթիլ)դիմեթիլամոնիումի քլորիդներ] 544

Ուարդիսյան Ս. Հ., Մարգարյան Կ. Ս. — Էյնկտրաքիմիական պոլիմերային ծածկույթներ ակտիվացիոն և նրա ածանցյալների հիման վրա 547

Պուրգարյան Ա. Հ., Առաքելյան Ռ. Հ., Աղամյան Հ. Հ. — Պոլիբրոպրենի օքսիդացումը պերքացաթաթթվով 560

Հակոբյան Հ. Վ., Ջուրայան Ն. Ժ., Աուստամյան Ս. Ս., Երեմյան Ա. Կ. — Կանիֆոլի ածանցյալները պարունակող էթիլենվինիլացետատային սոպոլիմերների հիման վրա ստացված հալույթ-սուսիններ օքսիդացման առանձնահատկությունները 566

Խորոզյան Ա. Գ., Սողոմյան Ս. Վ., Ուստամյան Գ. Է., Դանիելյան Վ. Հ., Բեյլիբյան Ն. Մ. — Ջուր-մեթանոլային միջավայրում մինչև խորը փոխարկում ստացված պոլիվինիլացետատի պոլիմերանալոգ փոխարկումը 580

Կտրե և ազդեցումներ

Ավետիսյան Ա. Ա., Գյուգայան Ռ. Ի., Մելիքյան Գ. Ս. — Ուսումնասիրություններ չհազեցած լակտոնների բնադավառում, Կինդի սեակցիայի ուսումնասիրությունը 3-ցիան-4-մեթիլպիրոն-2-ի համար 577

Նամակներ խմբագրություն

Գրիգորյան Ս. Գ., Մանուկյան Ա. Լ., Մարաբյան Ն. Բ., Տրոզյան Ա. Ա., Հայրապետյան Ա. Գ. — Բարձր ջերմաստիճանային զերհազորդիչի ստացման հզանակ 578

Հեղինակների և հոդվածների ցանկ 580

СО Д Е Р Ж А Н И Е

	Стр.
Общая и физическая химия	
<i>Григорян Г. С., Тамбова А. И., Мадхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т., Аюкян Л. В.</i> — Изомеризация 1,4-дихлорбутена-2 в 3,4-дихлорбутен-1 в присутствии ингибиторов радикальных реакций	421
<i>Григорян Г. С., Тамбова А. И., Мадхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т., Аюкян Л. В.</i> — Кинетика продуктов окисления дихлорбутенов на каталитическую изомеризацию и окисление	496
Неорганическая химия	
<i>Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц.</i> — Современные взгляды на подготовку стекольных шихт	501
<i>Чшмаритян Дж. Г., Микаелин Дж. А., Степанян А. А.</i> — О составе аммонийного комплекса меди в воде и в смеси диметилсульфоксида с водой	512
<i>Исраелян В. Р.</i> — Прочитирование состава бетона с учетом химической активности пористых заполнителей	515
Органическая химия	
<i>Геворкян А. А., Казарян П. И.</i> — 4-Гидроксип-2-метил-1-бутен. Метод синтеза и реакции	519
<i>Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Давтян А. Б., Аветисян И. Г.</i> — Исследования в области ненасыщенных диенов. Селективное окисление метильной группы при С ¹ атоме 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-ола в фторильную и позые синтезы на базе полученных производных	539
<i>Кибакчян А. В., Кауас Х., Арутюнян Р. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных и поверхностно-активных четвертичных аммониевых соединений. XVIII. N,N'-(бутилен-2)бис[N-(4-алкилоксикарбонилметил)диметиламмоний хлорид]	544
<i>Сиргисян С. А., Маргарян К. С.</i> — Электрохимические полимерные покрытия на основе акрилатов и его производных	547
<i>Дургарян А. А., Арсезян Р. А., Адамян А. Г.</i> — Окисление полихлоропреена перексидной кислотой	560
<i>Аюкян Г. В., Зурабян Н. Ж., Арустамян С. С., Шеренц А. К.</i> — Особенности окисления ксеногалогенов на основе сополимера этилена с винилацетатом, содержащих производные квинроли	565
<i>Хорозян А. Г., Егоян Р. В., Сирдяян Г. Э., Давтян В. А., Бейлерян П. М.</i> — Полимергазочисные превращения поливинилацетата, полученного в водно-м.т. пильных смесях при глубоких степенях конверсии	570
Краткие сообщения	
<i>Аветисян А. А., Гезалян Р. И., Меликян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных диенов. Изучение реакции Кинга для 3-циан-4-метилдиурсен-2	577
Письма в редакцию	
<i>Григорян С. Г., Микукян А. Л., Маралян Н. Б., Тлохчян А. А., Айлапетян А. Г.</i> — Способ получения высококачественного сверхпроводника	578
Указатель авторов и статей	580

CONTENTS

General and Physical Chemistry

- Grigorian G. S., Tamoyeva A. I., Malkhaslan A. Ts., Martrossian G. T., Hakobian L. V.* — Isomerization of 1,4-Dichloro-2-butene into 3,4-Dichloro-1-Butene in the Presence of Radical Reaction Inhibitors 491
- Grigorian G. S., Tamoyeva A. I., Malkhaslan A. Ts., Martrossian G. T., Hakobian L. V.* — The Influence of Dichlorobutenes Oxidation Products on their Catalytic Isomerization and Oxidation 496

Inorganic Chemistry

- Moosissian M. S., Guevorkian A. Ts.* — Contemporary Viewpoint on Glass Charges Preparation (Review of the Literature) 501
- Chshmaritlan J. H., Mikaellian J. A., Stepanian A. A.* — On the Composition of Copper (II) Glycinate Complex in Water and in Water-Dimethylsulfoxide Solutions 512
- Israelian V. R.* — The Selection of Concrete Composition According to the Chemical Activity of the Porous Fillers 515

Organic Chemistry

- Guevorkian A. A., Ghazarian P. I.* — 4-Hydroxy-2-methyl-1-butene Preparation and the Reactions 519
- Avetissian A. A., Tokmajlan G. G., Davtian A. B., Avetissian I. H.* — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. The Selective Oxidation of Methyl Group at C³ Atom in 2-Etoxycarbonyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-1-olide to Formyl Group, and the New Synthesis on the Basis of the Resulting Derivatives 539
- Babakhanian A. V., Kawass Ch., Haroutyunian R. S.* — Investigations in the Field of Unsaturated Surface-Active Quaternary Ammonium Compounds. XVIII. N.N'-(2-butylene)bis [N-(Alkyloxycarbonylmethyl)Dimethylammonium Chlorides] 544
- Sargislian S. H., Margarian K. S.* — Electrochemical Polymer Coatings on the Basis of Acrylamide and Its Derivatives 547
- Durgarian A. H., Arakellian R. H., Adamian H. H.* — Polychloroprene Oxidation by Peracetic Acid 560
- Hakobian H. V., Zourabian H. Zh., Aroustamian S. S., Sherents A. K.* — The Peculiarities of Oxidation of Hot Melt Adhesives Containing Derivatives of Rosin Based on Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer 565
- Khorozlan A. G., Eghoyan R. V., Safarian G. E., Daniellian V. H., Beylertan N. M.* — Polymeranalogous Conversions of Polyvinylacetate Obtained in Water-Methanol Systems at High Degrees of Conversion 570

Short Communications

- Avetissian A. A., Gesallan R. I., Melikian G. S.* — Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. A Study of King Reaction for 3-Cyano-4-methylpyrone-2 577

Letters of the Editor

- Grigorian S. G., Manoukian A. L., Marabian N. B., Trozlan A. A., Hayrapetian G. G.* — A Method of Preparation of High-Temperature Superconductor 578
- Author and Paper Index 590

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ 1,4-ДИХЛОРБУТЕНА-2 В 3,4-ДИХЛОРБУТЕН-1 В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРОВ РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Г. С. ГРИГОРЯН, А. И. ТАМОЕВА, А. Ц. МАЛХАСЯН,
Г. Т. МАРТИРОСЯН и Л. В. АКОПЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 X 1989

Изучено влияние ингибиторов цепных радикальных реакций на катализируемую солями меди изомеризацию 1,4-дихлорбутена-2 в 3,4-дихлорбутен-1. Показано, что ингибиторы подавляют окисление и другие побочные реакции в процессе изомеризации, с другой стороны, они дезактивируют катализатор изомеризации. Разработаны трехкомпонентные системы, включающие катализатор, активатор изомеризации и ингибитор окисления, в которых ингибитор предохраняет катализатор и активатор от окисления, а активатор предотвращает дезактивацию катализатора ингибитором.

Рис. 1, табл. 3, библ. ссылок. 9.

Известно, что присутствие кислорода в процессе каталитической изомеризации 1,4-дихлорбутена-2 (1,4-ДХБ) в 3,4-дихлорбутен-1 (3,4-ДХБ) ингибирует основную реакцию [1—3] и увеличивает выход побочных продуктов [1, 2, 4]. Использование ингибиторов радикальных реакций при изомеризации обычно не рекомендуется, т. к. они подавляют реакцию изомеризации [4]. В связи с этим с целью уменьшения количества отходов в процессе изомеризации в настоящей работе предпринята попытка найти условия применения ингибиторов радикальных реакций без ущерба для основной реакции (табл. 1).

Из данных, приведенных в табл. 1 и на рисунке, видно, что кривые зависимости степени превращения 1,4-ДХБ от содержания ингибиторов I, II, IV, V проходят через максимум в области 0,01—0,12 вес. %.

Подобный ход кривых обычно наблюдается при использовании активаторов электронодонорного типа [5], которые, вероятно, облегчают диссоциацию связи $Cu-CI$ в молекуле катализатора. Влияние ингибитора III (по характеру кривой) при концентрациях ниже 0,08% напоминает действие электронодонорного комплексообразователя, а при концентрациях выше 0,08% — эффект апротонных диполярных соединений [6, 7], ускоряющих изомеризацию, вероятно, путем дополнительной поляризации связи $C-CI$ в молекуле дихлорбутена.

При свободном доступе кислорода и в присутствии ингибиторов (на тот период времени, пока ингибируется реакция окисления) нормальное течение реакции изомеризации восстанавливается (рис., табл. 1). По характеру влияния соединений I—VI на реакции изомеризации и окисления вещества I—IV можно отнести к группе сильных ингибиторов окисления и слабых активаторов изомеризации, а вещества V и VI — к группе слабых ингибиторов и сильных активаторов.

Таблица I'

Каталитическая изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в присутствии кислорода
и ингибиторов окисления (120° , 1 ч $[\text{Cu}] = 0,5 \text{ г/г}$, $P_{\text{O}_2} = 660 \text{ торр}$)

Ингибитор окисления	Концентрация ингибитора, вес. %	Время ингибирования окисления, мин	Образование 3,4-ДХБ, %/ч
Тмодифениламин (I)	—	—	7,6
	—	0,3	0,5
	0,01	0,3	7,6
	0,02	2,0	7,8
	0,06	1,0	1,2
	0,1	40	9,0
	0,2	10	8,1
	1,0	>24*	7,9
	2,0	>24**	7,5
	Фенил- α -нафтиламин (II)	0,01	0,3
0,02		2,5	11,6
0,06		21	10,4
0,1		46	9,7
0,2		120	8,3
1,0		>24**	7,8
3,0		>24**	7,6
Нитрозодифениламин (III)	0,022	0,3	10,3
	0,01	0,3	8,1
	0,02	0,2	7,7
	0,06	22	6,1
	0,1	48	5,4
	0,2	105	7,0
	1,0	>24**	9,1
	3,0	>24**	12,8
Трет-бутилпирокатехин (IV)	0,01	0,4	8,1
	0,02	2,5	8,8
	0,05	19	10,6
	0,1	42	10,1
	0,2	96	7,4
	1,0	>24**	2,3
	3,0	>24**	2,0
Тетраэтилатиурамдисульфид (V)	0,02	0,3	14,8
	0,07	0,1	18,3
	0,1	2	20,5
	0,2	6	12,3
	0,5	65	3,1
	1,0	110	2,3
3,0	6,5**	2,0	
Триэтиламин (VI) (активатор изомеризации)	0,03	0,3	11,0
	0,08	0,5	19,3
	0,2	4,5	7,6
	1,0	90	1,8
2,0	5,0**	1,6	

Примечание: * опыты в инертной атмосфере азота,
** время ингибирования, ч.

В табл. 2 приведены данные по изомеризации дихлорбутенов с использованием трехкомпонентной системы катализатор+активатор+ингибитор, где соединения V и VI выполняют роль активаторов, а I—IV—ингибиторов. Найдены оптимальные соотношения компонентов.

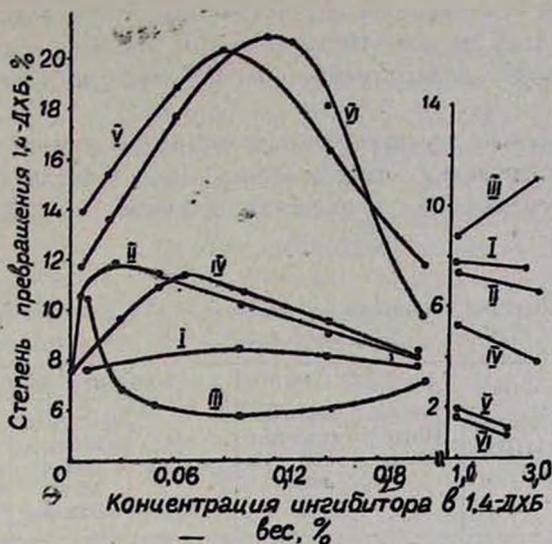


Рис. Зависимость концентрации превращения 1,4-ДХБ от концентрации ингибитора I-V и активатора VI (120°; [Cu]=0.05%, 1 ч.

Таблица 2

Каталитическая изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в присутствии активаторов изомеризации, кислорода и ингибиторов окисления (120°, [Cu]=0.05 вес.%, 1 ч, $P_{O_2} = 650 \text{ торр}$)

Активатор изомеризации	Количество активатора, вес. %	Ингибитор окисления	Количество ингибитора, вес. %	Время ингибирования окисления, мин	Образование 3,4-ДХБ, %/ч
VI	0,05*	—	—	—	14,5 ± 2,0
	0,08*	—	—	—	19,4 ± 2,0
	0,15*	—	—	—	15,0 ± 2,0
	0,08	I	0,1	68	21,4
	0,08	I	0,2	180	21,0
	0,08	I	0,5	480	20,1
	0,08	I	1,0	>24**	17,6
	0,08	I	3,0	>24**	16,0
	0,01	I	0,2	105	11,8
	0,03	I	0,2	110	16,9
	1,5	I	0,2	150	6,7
	2,0	I	0,2	240	3,9
	0,08	I	0,2	170	20,4
	0,08	III	0,2	204	17,8
	0,08	IV	0,2	240	20,7
	0,08	IV	0,2	67	6,4
	0,08	альдоль-α-нафтиламин	0,2	270	18,7
V	0,08	фенил-β-нафтиламин	0,2	160	20,0
	0,08	гидрохинон	0,2	45	16,9
	0,08	II	0,2	182	21,1
	0,08	III	0,2	210	19,2
	0,08	IV	0,2	220	20,2
	0,08	альдоль-α-нафтиламин	0,2	250	19,0

Примечание: * опыты в инертной атмосфере азота, ** время ингибирования, ч.

каталитической системы, когда ингибиторы I—IV защищают катализатор и активатор от окисления (0,2—1,0 вес. %), а активаторы V и VI предотвращают дезактивацию ионов меди ингибиторами (0,03—0,08 вес. %).

При проведении изомеризации в инертной атмосфере с использованием каталитических систем соль меди + активатор + ингибитор наблюдается уменьшение количества побочных продуктов изомеризации (табл. 3).

Таблица 3

Каталитическая изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в инертной атмосфере (120°, 1 ч, [Cu]=0,65 вес. %; $P_{O_2} < 1$ торр)

Активатор	Количество активатора, вес. %	Ингибитор	Количество ингибитора, вес. %	Продукты реакции, вес. %/ч			
				3,4-ДХБ	продукты деструкции и легкокипящие	высокипящие продукты побочных реакций	смолы
VI	0,03	—	—	19,6	0,8	0,5	1,3
	0,04	—	—	20,1	0,7	0,4	1,3
	0,03	I	0,02	20,1	0,3	0,2	0,4
	0,03	I	0,2	18,0	0,2	0,1	0,3
	0,03	I	0,3	16,6	0,2	0,1	0,2
	0,05	I	0,02	17,2	0,4	0,3	0,5
	0,08	I	0,02	21,0	0,3	0,2	0,3
	0,1	I	0,02	17,2	0,2	0,2	0,3
	0,03	II	0,02	18,2	0,3	0,2	0,3
	0,03	III	0,02	17,6	0,4	0,3	0,5
	0,03	IV	0,02	19,4	0,3	0,2	0,3
	V	0,03	IV	0,02	19,8	0,3	0,2
0,08		II	0,02	20,3	0,2	0,2	0,3
бензонитрил	0,08	I	0,02	17,9	0,4	0,2	0,4

Разработанная трехкомпонентная каталитическая система изомеризации дихлорбутенов позволяет существенно тормозить побочные реакции и уменьшить количество побочных продуктов и отходов. Более того, каталитическая система допускает проведение изомеризации в присутствии кислорода воздуха, что может существенно упростить технологию в производственных условиях.

Экспериментальная часть

Для ГЖХ использовали хроматограф «ЛХМ-8МД» с колонками 2000×3 мм с пламенно-ионизационным детектором; 5% фазы SE на «Chromosorb-W», газ-носитель—гелий, 30 мл/мин, температура колонок 60—200°. Количественный анализ реакционных смесей выполняли по методу внутренней стандартизации.

Кислород предварительно сушили при помощи склянки Тищенко конц. серной кислотой и колонки с безводным $CaCl_2$. Для газометрических измерений использовали манометрическую систему [9]. 1,4-ДХБ—промежуточный продукт производства хлоропрена НПО «Наирит»—очищали ректификацией при 68—69°/40 торр. Содержание основного вещества 99,2%, основная примесь—3,4-ДХБ (0,4%).

1. *Изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в инертной среде.* В термостатируемую колбу (120°), снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, под азотом помещают 62,5 г (0,5 моля) 1,4-ДХБ, добавляют нафтенат меди (II) (0,625 г 5% раствора в уайт-спирите) и перемешивают реакционную смесь в течение 1 ч. Отгоняющиеся из ректификационной колонки легколетучие продукты и частично 3,4-ДХБ конденсируют в приемнике при -60°, HCl частично поглощают водой. Через 1 ч реакционную смесь быстро охлаждают и анализируют хроматографически. После выдерживания в течение 3 ч фильтрованием отделяют осадок. Для определения количества смолистого остатка фильтрат перегоняют при 150°/2 мм рт. ст.

Опыты по изомеризации в присутствии ингибиторов и активаторов (0,002—3,0 вес. % по 1,4-ДХБ) выполняют аналогично.

2. *Изомеризация 1,4-ДХБ в 3,4-ДХБ в кислородной среде.* В термостатируемую колбу (120°), снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 3,0 г 1,4-ДХБ, 0,03 г 5% раствора нафтената меди в уайт-спирите и добавляют активаторы или ингибиторы (0,002—3,0 вес. %). Колбу через дефлегматор герметично соединяют с манометрической системой, заполненной кислородом (400 мл, 660 торр) и включают магнитную мешалку. Время ингибирования реакции окисления определяют до поглощения 0,1% O₂ (0,6 мл). Анализ продуктов реакции выполняют аналогично описанию в пункте 1.

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ՔՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐՈՒՄԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ՔՈՒՏԵՆԻ ՌԱԴԻԿԱԼԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՏԱՄՈՆՎԱ, Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Լ. Ո. ՀԱԿՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պղնձի աղերով կատալիզվող 1,4-դիքլոր-2-քուտենը 3,4-դիքլոր-1-քուտենի իզոմերման վրա շղթայական ռադիկալային ռեակցիաների ինհիբիտորների ազդեցությունը: Ինհիբիտորները ճնշում են իզոմերման պրոցեսում բնթացող օքսիդացման և այլ կողմնակի ռեակցիաները, բացի դրանից ինհիբիտորները դեզակտիվացնում են իզոմերման կատալիզատորը: Մշակվել են եռկոմպոնենտ կատալիտիկ համակարգեր՝ կատալիզատոր, իզոմերման ակտիվատոր և օքսիդացման ինհիբիտոր, որոնց մեջ ինհիբիտորը պաշտպանում է կատալիզատորը և ակտիվատորը օքսիդացումից, իսկ ակտիվատորը կանխում է կատալիզատորի դեզակտիվացումը ինհիբիտորով:

ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE INTO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE IN THE PRESENCE OF RADICAL REACTION INHIBITORS

G. S. GRIGORIAN, A. I. TAMOYEVA, A. Ts. MALKHAŠSIAN,
O. T. MARTIROSSIAN and I. V. HAKOBIAN

The influence of radical inhibitors on catalyzed by copper salts isomerization of 1,4-dichloro-2-butene into 3,4-dichloro-1-butene has been studied. It has been shown that the inhibitors depress the oxidation reaction and the side reactions as well, on the other hand they deactivate the catalyst. The three-component systems, including the catalyst, the inhibitor and an activator of the isomerization in which the inhibitor preserves the catalyst and the activator from oxidation, and the activator prevents deactivation of the inhibitor by the catalyst, have been offered.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 326.
2. Григорян Г. С., Товмасян В. С., Тамоева А. И., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 1, с. 28.
3. Пат. 1233385 (1967), ФРГ/Констайн В., Терри Б. — С. А., 1965, V. 62, 9008E.
4. Чухаджян Г. А., Бабаян Н. Т. — Способ и технология получения хлоропрена из бутадиена, Ереван, НПО «Наирит», 1980, 205 с.
5. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 709.
6. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М. — Промышленность Армении, 1981, № 1, с. 51.
7. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 283.
8. Асатрян Э. М., Киракосян В. О., Агаян В. З., Мартиросян З. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 251.
9. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус Э. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, 375 с.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 496—501 (1991 г.)

УДК 542.955.1:547.313.4.113

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ДИХЛОРБУТЕНОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ И ОКИСЛЕНИЕ

Г. С. ГРИГОРЯН, А. И. ТАМОЕВА, А. Ц. МАЛХАСЯН,
Г. Т. МАРТИРОСЯН и Л. В. АКОПЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 5 X 1989

Изучено влияние продуктов жидкофазного окисления 1,4-дихлорбутена-2, 1,4-дихлор-3-бутен-2-гидропероксида, 1,3,4-трихлор-2-бутанола, 1,4-дихлор-2,3-эпксибутана, HCl, H₂O, CO и CO₂ на скорости реакций кислородного окисления 1,4-дихлорбутена-2 и каталитической изомеризации последнего в 3,4-дихлор-1-бутен.

Установлено, что 1,4-дихлор-3-бутен-2-гидропероксид катализирует реакцию окисления и незначительно замедляет реакцию изомеризации дихлорбутенов. Хлористый водород и вода заметно ингибируют реакцию окисления и умеренно замедляют реакцию изомеризации дихлорбутенов.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 6.

Ранее нами было показано, что в производстве хлоропрена в процессе каталитической изомеризации 1,4-дихлорбутена-2 (I) в 3,4-дихлорбутен-1 (II) происходит частичное окисление дихлорбутенов молекулярным кислородом и, в связи с этим, ингибирование основной реакции изомеризации. Кислород воздуха поступает в реактор и ректификационные колонны через разгерметизированные участки оборудования [1].

Было показано, что реакция окисления дихлорбутенов I и II протекает по цепному свободно-радикальному механизму [2, 3].

В настоящей работе изучено влияние основных промежуточных соединений: 1,4-дихлорбутен-3,2-гидроксида (III), 1,3,4-трихлор-2-бутанола (IV), 1,4-дихлор-2,3-эпоксидбутана (V) и конечных молекул—HCl, H₂O, CO и CO₂, продуктов окисления дихлорбутенов I и II [2] на скорости их каталитической изомеризации и окисления.

Соединения III—V, соляную кислоту и воду вводили в реактор в количествах, в которых они образуются при глубине окисления дихлорбутенов ~ 5—8%, на 10—15 минутах реакции окисления, при температурах 115—120°.

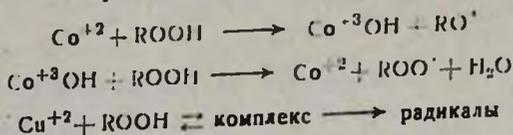
CO и CO₂ вводили в газовую фазу с парциальным давлением 60 торр, соответствующем глубине окисления ~ 10%.

Для изучения влияния пероксида III на процессы окисления дихлорбутена I и изомеризацию дихлорбутенов необходимо было сначала выяснить, в каких концентрациях присутствует гидропероксид III в оксидате в процессе окисления.

С этой целью полярографически были определены концентрации пероксида III в оксидате при различных температурах, разных глубинах окисления дихлорбутена I и в присутствии катализаторов изомеризации (нафтенат меди) и окисления (нафтенат кобальта) (рис.). Из приведенных данных видно, что при окислении дихлорбутена I концентрация пероксида III возрастает в течение первых 10—15 мин окисления и затем не меняется. Приведенные на рисунке зависимости содержания пероксида III в оксидате от времени реакции отражают накопление пероксида в начальный период и последующую стабилизацию его концентрации вследствие выравнивания скоростей образования и разложения [4]. Понижение концентрации гидропероксида III в оксидате при увеличении температуры объясняется его термической нестабильностью [5].

При проведении окисления дихлорбутена I в присутствии солей меди и кобальта наблюдается снижение концентрации пероксида III в оксидате до 0,11 и 0,009% соответственно, вместе с увеличением скорости реакции окисления в интервале $8,8—9,9 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ для нафтената меди и до $10,6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ для нафтената кобальта [1]. Ускорение окисления дихлорбутена и снижение концент-

рации пероксида, по-видимому, можно объяснить каталитическим разложением пероксида III ионами переходных металлов, приводящим к разветвлению реакционных цепей [4, 6].



Добавление пероксида III в количестве 0,22—1,0 вес.% в реакционную систему изомеризации дихлорбутенов почти не влияет на скорость реакции. Если при использовании в качестве катализатора нафтената меди при 120° за 1 ч изомеризация дихлорбутена I в II составляет 8,0 ± 0,5%, то в присутствии 0,22 и 1,0 вес.% пероксида III выходы дихлорбутена II составляют соответственно 7,9 и 7,7%. В реакционной системе нафтенат меди—триэтиламин при 120° изомеризация дихлорбутена I в II за 1 ч равна 18,8 ± 0,9%, в присутствии 1 вес.% пероксида III наблюдается уменьшение выхода II до 16,9%.

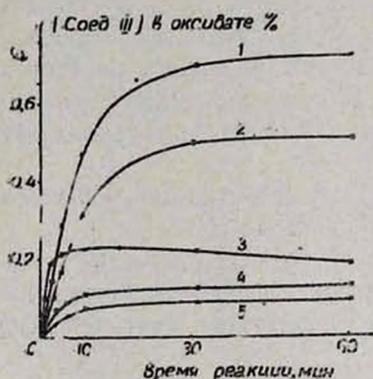


рис. Зависимость концентрации гидропероксида III в оксидате от условий окисления дихлорбутена I: 1) 80°; 2) 100°; 3) 120°; 4) при добавлении нафтената меди, 120°; 5) при добавлении нафтената кобальта, 120°.

Хлорспирт IV и хлорэпоксид V в количестве 1 вес.% от дихлорбутенов, а также CO и CO₂ (60 торр) почти не влияют на скорость изомеризации. Выходы дихлорбутена II при их использовании с нафтенатом меди составили 8,3—8,8%, а с каталитической системой нафтенат меди—триэтиламин—18,7—19,6%.

Из числа продуктов окисления дихлорбутенов только HCl и H₂O заметно влияют на скорость изомеризации. В присутствии 1% HCl или H₂O и катализатора нафтената меди выход дихлорбутена I снижается до 7,2 и 7,4%, а с каталитической системой нафтенат меди—триэтиламин—до 17,7 и 17,8%, соответственно.

Продукты окисления дихлорбутенов оказывают более выраженное действие на скорость реакции окисления (табл.). Введение гидропероксида III в реакционную систему приводит к резкому увеличению скорости реакции окисления (оп. 2—5). При добавлении к окисляемому дихлорбутену I хлорспирта или хлорэпоксида V (10—10 вес.%) существенное изменение скорости реакции не наблюдается. По-видимому, реакционная способность этих продуктов окисления в цепевой радикальной реакции окисления ниже, чем у исходных дихлорбутенов.

Из конечных продуктов деструктивного окисления дихлорбутенов HCl и H₂O резко тормозят реакцию окисления, а влияние CO и CO₂ менее выраженное. Если эффект HCl и H₂O представляется закономерным [4], то уменьшение скорости реакции в присутствии CO и CO₂, по-видимому, связано только со снижением парциального давления кислорода.

Полученные данные позволяют заключить, что ингибирование каталитической реакции изомеризации дихлорбутенов при параллельном протекании реакции их жидкофазного окисления кислородом не зависит от присутствия молекулярных продуктов окисления. Ингибирование изомеризации, вероятно, связано с присутствием в реакционной смеси кислорода или кислородсодержащих радикальных интермедиатов.

Таблица

Окисление дихлорбутена I в присутствии добавок продуктов окисления (концентрация дихлорбутена I 9,3 моль/л, P_{O₂} = 660 торр. (120°, 20 мин)

№№ опытов	Добавки продуктов окисления	Количество добавок, вес. %	Скорость окисления 10 ⁻⁴ моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
1	отс.	—	1,8 ± 0,4
2	III	0,11	8,9 ± 0,4
3	III	0,22	13,0 ± 0,6
4	III	1,1	13,8 ± 0,7
5	III	2,2	14,0 ± 0,7
6	IV	1,0	9,3 ± 0,8
7	IV	10,0	9,3 ± 0,5
8	V	1,0	9,1 ± 0,5
9	H ₂ O	1,0	5,1 ± 0,03
10	HCl	1,0	3,8 ± 0,02
11	CO	*	7,2 ± 0,4
12	CO ₂	*	7,0 ± 0,4

Примечание: * Парциальное давление CO и CO₂ в начале опыта составляло 60 торр.

Экспериментальная часть

Для ГЖХ использовали хроматограф «ЛХМ-8МД» с колонками 2000 × 3 мм с пламенно-ионизационным детектором: 5% фазы SE на «Chromosorb-W», газ-носитель—гелий, 30 мл/мин, температура колонок 60—200°. Количественное определение по ГЖХ компонентов реакционной смеси выполняли методом внутренней стандартизации. Для полярографии использовали полярограф «РА-2» (ЧССР). Кислород предварительно сушили при помощи склянки Тищенко концентрированной кислотой и колонки с безводным CaCl₂. Дихлорбутен I—промежуточный продукт производства хлоропрена НПО «Наирит», очн-

щали ректификацией при 68—69°/40 мм. рт. ст. Содержание основного вещества 99,2%, основная примесь—дихлорбутен II (0,4%).

Полярнографическое определение пероксида III. Пероксид III определяли в фоновых электролитах—0,1 н раствор хлористого лития в этаноле ($E_{1/2} = -1,17 В$) и 0,1 н раствор хлористого лития в смеси метанола и бензола, 1:1 ($E_{1/2} = -1,26 В$). Определение содержания гидропероксида III в окисляющемся дихлорбутене I выполняли по калибровочному графику, построенному с использованием пероксида, синтезированного по методу [5].

Изомеризация дихлорбутена I в II. В термостатируемую колбу (120°), снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 62,5 г (0,5 моля) дихлорбутена I, добавляют нафтенат меди (0,625 г 5% раствора в уйат-спирите) и перемешивают реакционную смесь в течение 1 ч. Затем реакционную смесь быстро охлаждают и анализируют хроматографически.

Опыты по изомеризации дихлорбутенов в присутствии триэтиламина 0,0024 г (0,08 вес.%), и соединений III 0,0056—0,03 г (0,22—1,0 вес.%), IV, V, HCl и H₂O по 0,03 г (1 вес.%) выполняли аналогично. Опыты с введением в газовую фазу CO и CO₂ (60 торр) выполняли с дополнительным подключением через обратный холодильник манометрической системы объемом 400 мл, содержащей расчетные количества азота и CO или CO₂.

Окисление дихлорбутена I. В термостатируемую колбу (120°), снабженную магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником с дефлегматором, помещают 3,0 г дихлорбутена и добавляют 0,0033—0,066 г (0,11—2,2%) соединения III или 0,03—0,3 г (1—10%) соединений IV и V, или 0,03 г (1%) воды или конц. соляной кислоты. Колбу через дефлегматор герметично соединяют с манометрической системой, заполненной кислородом (400 мл, 660 торр), и при перемешивании (2500—3000 об/мин) термостатируют в течение 1 ч. Скорость реакции определяют по поглощению кислорода.

ԴԻՔԼՈՐԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԱՐԳԱՍԻՔՆԵՐԻ ԱԶՌԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԻՋՈՄԵՐՄԱՆ ԵՎ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ՎՐԱ

Գ. Ս. ԳՐԻԿՈՐՅԱՆ, Ա. Ի. ՏԱՄՈՒՎԱ, Ա. Յ. ՄԱԼԿՈՍՅԱՆ,
Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Լ. Ո. ՀԱՎՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 1,4-դիքլոր-2-բուտենի հեղուկաֆազ օքսիդացման արգասիքները՝ 1,4-դիքլոր-3-բուտեն-2-հիդրոպերօքսիդի, 1,3,4-երիթրո-2-բուտանոլի, 1,4-դիքլոր-2,2-էպօքսիրուտանի, քլորաչրածնի, ջրի, ածխածնի մոնո-և երկօքսիդների սպեկտրոլոսկոպիայով 1,4-դիքլոր-2-բուտենի թթվածնային օքսիդացման ուսուցիչի արագության վրա և դեպի 3,4-դիքլոր-1-բուտենի վերջինիս կառավարիկ իզոմերման վրա:

Որոշված է, որ 1,4-դիքլոր-3-բուտեն-2-հիդրոպերօքսիդը կատալիզում է օքսիդացման ռեակցիան և լնդին դանդաղեցնում է դիքլորբուտենների իզոմերման ռեակցիան:

Դիքլորբուտենների օքսիդացման միջանկյալ և վերջնական արգասիքներից քլորաչրածինը և շարժը դգալի բնկնում են օքսիդացման ռեակցիան և

Նվազ շահով դանդաղեցնում են դիքլորբուտենների իզոմերման ռեակցիան։
Դիքլորբուտենների օքսիդացման մնացած արգասիքները գործնականորեն չեն
ազդում իզոմերման և օքսիդացման արագությունների վրա։

THE INFLUENCE OF DICHLOROBUTENES OXIDATION PRODUCTS ON THEIR CATALYTIC ISOMERIZATION AND OXIDATION

G. S. GRIGORIAN, A. I. TAMOYEVA, A. Ts. MALKHASSIAN,
G. T. MARTIROSSIAN and L. V. HAKOBIAN

The influence of the products of liquid-phase oxidation of 1,4-dichloro-2-butene: 1,4-dichloro-3-butene-2-hydroperoxide, 1,3,4-trichloro-2-butanol, 1,4-dichloro-2,3-epoxybutane, HCl, H₂O, CO and CO₂ on oxidation rate of 1,4-dichloro-2-butene by oxygen and on catalytic isomerization of the latter into 3,4-dichloro-1-butene has been studied. It has been shown that 1,4-dichloro-3-butene-2-hydroperoxide catalyzes the oxidation reaction and insignificantly reduces the isomerization reaction rate of dichlorobutenes. Hydrogen chloride and water significantly inhibit the oxidation reaction and moderately reduce the isomerization reaction rate of dichlorobutenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 5, с. 325.
2. Григорян Г. С., Тамоева А. И., Товмасын В. С., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 1, с. 28.
3. Мардоян В. А., Тавадян Л. А., Григорян Г. С., Тамоева А. И., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 3, с. 145.
4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Мафзус З. К. — Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., Наука, 1965, 365 с.
5. Григорян Г. С., Сафарян Л. Н., Тамоева А. И., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 12, с. 741.
6. Теория и практика жидкофазного окисления/под ред. Н. М. Эмануэля, М., Наука, 1974, 330 с.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 501—511 (1991 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1.022

СОВРЕМЕННЫЕ ВЗГЛЯДЫ НА ПОДГОТОВКУ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ

М. С. МОВСИСЯН и А. Ц. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 X 1990

Приведен анализ литературы по современным способам подготовки стекольных шихт. Показано, что сухой способ полностью исчерпал возможности интенсификации процесса варки стекла и не может способствовать дальнейшему развитию стекольной промышленности.

Проанализированы существующие мокрые способы подготовки шихт: гидротермальный синтез, получение химически активированной шихты, топохимический золь-гелевый способы и способ соосаждения из растворов. Приведен также парофазный способ подготовки шихты.

Все перечисленные способы повышают реакционную способность шихты, высокую однородность стекла, интенсифицируют процесс стекловарения, позволяют снизить температуру варки и сократить время провара.

Библ. ссылок 94.

Стекольная шихта—это смесь, составленная из сырьевых материалов в заданной пропорции [1]. Большинство пороков стекломассы—полостность, повышенная хрупкость, недостаточная термическая и механическая прочность—возникает на двух производственных стадиях: при подготовке и перемешивании шихты и в процессе варки стекла [2].

Способ подготовки шихты имеет большое значение в производстве стекла. Традиционным является сухой способ получения шихты, который основан на механическом перемешивании исходных размолотых сырьевых материалов в смесителях до достижения более или менее равномерного распределения частиц в шихте [1, 3—5]. Высокая однородность и гомогенность шихты не обеспечивается даже при использовании самого совершенного оборудования [6—8].

Обычными методами повышения однородности шихты, полученной смешиванием исходных материалов, являются: повышение постоянства состава сырьевых материалов, точность дозирования компонентов шихты, степени помола материалов и улучшение их перемешивания [9, 10].

К сухому способу можно причислить и способ приготовления шихт, в котором применяются влажные компоненты (до 10% влагосодержания) [11—16] или некоторые растворимые в воде компоненты в виде концентрированных растворов [17—20], путем разбрызгивания их в смесителе непосредственным введением в шихту [17] или после смешивания остальных компонентов [18].

С целью повышения однородности шихты и скорости её плавления, интенсификации процесса варки стекла и понижения температуры варки в ряде работ предлагается частичная (до 50%) замена кальцинированной соды на каустическую в виде 25—75% конц. растворов [19—24]. Замена соды щелочным компонентом—гидроксидом натрия—обусловлена высокой скоростью его взаимодействия с кварцевым песком. Время варки такой шихты в 1,2 раза короче, чем на основе кальцинированной соды. Использование каустика приводит к значительному уменьшению расхода топлива. Теплопроводность такой шихты выше, что ведет к сокращению времени силикатообразования и плавления. Недостаток замены кальцинированной соды на каустическую заключается в быстром разъедании печного припаса, что приводит к сокращению сроков службы стекловаренных печей.

Для ускорения процесса варки стекла, а также осветления стекломассы рекомендуется в шихту добавлять угольную золу [25, 26]. С целью частичной замены соды в работах [27—31] рекомендуется в состав шихты вводить древесную муку и пылевидные отходы це-

ментной промышленности, а также отходы стекловаренных заводов (стеклобой), что позволяет использовать отходы, загрязняющие окружающую среду, и одновременно сэкономить дефицитное сырье.

Интересен способ приготовления стекольной шихты путем каустификации соды доломитизированной известью в процессе приготовления шихты с последующим перемешиванием полученной каустической соды с остальными компонентами шихты, гранулированием и сушкой [32].

Все перечисленные способы принципиально не изменяют существующий способ подготовки шихты и не решают проблемы получения высокооднородных стекол и понижения температуры варки стекла. Сухой способ приготовления шихты имеет ряд серьезных технологических недостатков. При транспортировке и загрузке шихты в печь частицы отдельных компонентов располагаются соответственно своим размерам и удельным массам, в результате чего происходит расслаивание шихты, что затрудняет гомогенизацию расплава и увеличивает продолжительность варки стекла. Кроме того, при загрузке сыпучей шихты в стекловаренную печь наблюдается сильное пыление, а легколетучие компоненты шихты при попадании в печь испаряются, нарушая состав стекломассы. Для предотвращения пыления и расслаивания шихты при транспортировке и загрузке в стекловаренную печь в работе [33] предусмотрено использовать герметические бучкера, заполняющиеся компонентами шихты в расчетном количестве с точностью взвешивания $\pm 0,1\%$, герметически закрывающиеся при помощи специального устройства и вращающиеся со скоростью 7—50 об/мин до получения однородной массы. Но и такой метод не может полностью удовлетворить санитарные условия и экологически не выгоден.

Кроме сказанного, шихта, приготовленная сухим способом, при нагревании претерпевает сложные физико-химические превращения. При загрузке шихты в стекловаренную печь в горячей атмосфере она подвергается термическому разложению. До процесса стеклообразования протекают такие реакции, как расщепление кристаллогидратов, разложение карбонатов, нитратов, сульфатов на оксид металла и ангидриды с одновременным протеканием реакций силикатообразования. Все вышеуказанные реакции эндотермические и сопровождаются поглощением тепла. Процессы разложения и силикатообразования протекают, в основном, в температурном интервале 700—900°, для чего необходимо сжигание огромного количества топлива. Далее при повышении температуры свыше 1000° происходит размягчение силикатов и плавление общей массы, т. е. идет процесс стеклообразования [34].

Из вышеоказанного следует, что в случае проведения силикатообразования в процессе подготовки шихты при низких температурах (до 100°) на варку такой шихты потребуются более низкие температуры, чем при традиционной шихте, или же при варке в одинаковых температурных режимах ускорится процесс варки и повысится производительность стекловаренных печей. В связи с этим весьма перспек-

тивными являются стекольные шихты, полученные мокрым способом.

Приготовление шихты мокрым способом основано на дозировке, перемешивании и измельчении компонентов шихты во влажной среде с дальнейшей грануляцией и сушкой [35]. Предложено готовить шихту измельчением сырьевых материалов, растворением в воде легкорастворимых компонентов, смешением полученного раствора с не растворимыми в воде компонентами с последующей грануляцией смеси [36].

Известны мокрые способы приготовления шихты [37—40], согласно которым, один из компонентов шихты частично или полностью заменен растворимым в воде силикатом (жидким стеклом) в качестве связующего.

В работах [41—42] помол и дозировку компонентов проводят в шаровой мельнице, в которую подаются растворимые в воде компоненты в виде растворов сульфатов натрия и аммония, добавлением в смесь связующего (жидкое стекло), сушки при 200—500° и грануляции шихты в печи кипящего слоя.

Мокрый способ подготовки шихты имеет ряд недостатков: большие энергетические расходы, связанные с испарением влаги при сушке и грануляции шихты, в отдельных случаях не исключается и расслаивание шихты, в частности, в печи кипящего слоя и др. Мокрый способ, являясь более прогрессивным, чем сухой, из-за сложности технологического оформления и ряда указанных недостатков не нашел практического применения в промышленности.

В связи с этим весьма перспективными являются «нетрадиционные» способы приготовления исходных стекольных композиций, такие, как гидротермальный синтез, получение химически активированных шихт, соосаждение из растворов, топохимические процессы, сокристаллизация, кристаллизация из газовой фазы, получение шихты по золь-гелевому методу и т. п. Эти химические методы коренным образом отличаются от обычной технологии получения шихты.

Рассмотрим практически интересные способы подготовки шихт.

В последние годы разработан метод получения шихты гидротермальным синтезом (ГТШ) [43—51]. Такую шихту готовят на основе природных кремнистых пород, содержащих аморфный кремнезем, типа трепел, диатомит, опока и др.

Сущность метода заключается в двухкратной обработке измельченной породы слабыми щелочными растворами в автоклавах при температуре не выше 180°. При этом часть щелочи, взаимодействуя со свободной двуокисью кремния порола, образует жидкое стекло, а другая—разрыхляет поверхность породы, образуя осадок щелочных алюмогидросиликатов. Это так называемый щелочной способ [43—46]. Шихта нового типа, названная «каназитом», имеет повышенную реакционную способность, обусловленную тем, что основными составляющими каназита являются готовые аморфные гидросиликаты щелочных и щелочно-земельных металлов в тонкодисперсной смеси с аморфным кремнеземом. По щелочному способу синтезируется ГТШ для тарного, листового и оконного стекла.

Согласно кислотному способу получения ГТШ [47—50], предлагается проводить предварительную очистку рыхлых, слабо цементированных горных пород путем обработки 10% растворами азотной или соляной кислот. Полученная пульпа фильтруется, твердая часть промывается и перемешивается с метасиликатом натрия или жидким стеклом и остальными компонентами. По кислотному способу шихта получается с меньшим содержанием Fe_2O_3 , поэтому может быть использована для выработки сортовой посуды и хрусталя [43].

Трудность получения ГТШ заключается в том, что не разработан промышленный способ приготовления высокомодульного жидкого стекла [51]. Получение низкомолекулярного жидкого стекла приводит к необходимости введения свободного SiO_2 , что нивелирует преимущества гидротермального синтеза.

Несмотря на указанные недостатки, гидротермальный способ приготовления шихты имеет определенные преимущества перед сухим способом, в частности, он позволяет разрушить кристаллическую решетку кремнеземсодержащих пород и смешать компоненты шихты в жидкой среде.

Технология производства химически активированных шихт разработана в Институте общей и неорганической химии АН Армении. Для приготовления таких шихт используют содо-силикатные материалы— ереваниты, являющиеся продуктами комплексной переработки высококремнеземистых пород (нефелиновые сиениты, перлиты, диатомиты, опоки и т. п.) [52, 53].

Аморфное состояние кремнезема и его гомогенное смешение с содой в ереваните способствует более быстрому достижению равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, чем в случае применения кристаллического кремнезема [54]. В работе [55] показано, что сода в ереваните частично связана в виде $\text{Si}-\text{ONa}$ группировок, придающих ему высокую химическую активность, благодаря которой в процессе приготовления шихты происходит катионообмен между ереванитом и компонентами шихты с образованием различных гидросиликатов преимущественно в аморфном состоянии.

Шихта, полученная на основе ереванитов, свободна от оксидов тяжелых и красящих металлов, поэтому предлагается для варки сортовой посуды [55—58], медицинского [59—60], оптического, технических сортов стекол и листового стекла [61].

Получение ереванитов связано с дополнительными процессами фильтрации, репульпации и очистки, которые энергоемкие, что удорожает шихту. Поэтому разработана технология получения химически активированных шихт, исключая процесс получения ереванитов [62—69]. В основе получения такой шихты лежит щелочно-гидротермальное растворение высококремнеземистой породы с разрушением кристаллической структуры и переводом SiO_2 породы в жидкую фазу с получением щелочно-силикатных растворов. Затем получают химически активированную шихту путем карбонизации щелочно-силикатного раствора с силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1$ смесью



воздуха и углекислого газа, вводом в откарбонизированную пульпу остальных шихтообразующих компонентов с последующим перемешиванием при температуре 50—70°, фильтрацией, грануляцией и сушкой [62].

В способе [63] дошихтовку шихтообразующих компонентов проводят до карбонизации щелочно-силикатного раствора. В работе [64] приведена упрощенная технологическая схема производства химически активированной шихты с сокращенным числом технологических процессов, что снижает себестоимость шихты.

Применение указанной технологии дает возможность ликвидировать на стекольных заводах все дополнительные процессы, связанные с приготовлением шихты, сконцентрировать эти операции на одном заводе по производству шихты—шихтовой базе—и снабжать все стекольные заводы данного региона гомогенной гранулированной химически активированной шихтой.

Большой интерес представляет синтез стекла из шихты, приготовленной способом сосаждения её компонентов из растворов [70—80].

Получение стекол на основе растворов силикатов щелочных металлов, гидроксидов и солей других компонентов представляет собой эффективный метод повышения реакционной способности стекольных шихт, интенсификации процесса стекловарения и получения стекол с высокой однородностью.

Сущность метода заключается в следующем: компоненты, входящие в состав стекла, вводят в виде водных растворов нитратов, карбонатов, ацетатов, добавляя их к щелочно-силикатному раствору. Образовавшийся осадок промывают большим количеством воды для удаления из состава шихты нежелательных элементов, сушат вначале при низких температурах (50—100°), затем прокаливают при более высоких (500—800°) с целью удаления газообразных продуктов термического разложения. Методом сосаждения из растворов приготовлены шихты для стекол составов: фосфатного [75], боросиликатного [76], лантаносиликатного [77], свинцового хрусталя [78] и оптического волокна [79]. Такая шихта варится при температуре на 100—150° ниже традиционной.

Недостаток этого способа заключается в применении очень разбавленных растворов, а фильтрация и промывка—большим количеством воды, что приводит к образованию побочных низкоконцентрированных растворов. Для сбессоливания таких растворов приходится либо выпаривать их, либо выливать в канализацию, что недопустимо. Однако этот метод позволяет получать шихты для варки стекол высокой чистоты.

Для получения многокомпонентных систем используют парофазный метод (метод химического осаждения из газовой фазы). Этот способ включает взаимодействие паров или жидких соединений (органических, галондных, гидридных и т. п.), необходимых компонентов с кислородом при температуре 300—700°. Осаждение слоя стекла производят на нагретую при той же температуре поверхность [81, 82]. При парофазном синтезе существенно ускоряется процесс стеклооб-

разования, снижаются энергетические затраты, повышается однородность стекла. Из приготовленной таким образом шихты можно получить стекло, минуя стадию расплава, путем горячего прессования при температурах, близких к размягчению стекла.

Топохимический метод получения шихты основан на поглощении твердой фазой (гелем аморфной кремнекислоты) необходимых компонентов из растворов. При этом происходит осаждение соединений различных металлов в межмицеллярное пространство геля [83]. В результате реакции образуется аморфное твердое вещество, которое затем подвергают прокаливанию до 450°. Такое стекло отличается высокой однородностью и пониженной температурой варки.

В работах [80, 84] опубликованы методики приготовления многокомпонентных стекольных композиций и металлоорганических соединений методом гидролиза. Метод заключается в гидролизе кремнийорганических соединений, которые при гидролитической поликонденсации образуют силоксановые цепи, склонные к полимеризации. Существенным недостатком описанного метода является неполное выгорание органических веществ, что приводит к окрашиванию конечных продуктов.

Прямое превращение геля в плотное массивное стекло вызвало в последнее время большой интерес к золь-гелевому методу приготовления стекольной шихты. С применением этого метода успешно синтезированы различные стекла и стеклокерамика [85—94].

Приготовление стекол из гелей можно разделить на три стадии: синтез геля, его сушка, превращение геля—стекло. Синтез геля можно осуществить двумя путями: посредством дестабилизации коллоидных растворов или гидролиза и поликонденсации алкоколятов металлов [85]. Хотя второй путь является более дорогостоящим, он открывает широкие возможности «манипулирования молекулами» и «проектирования структуры».

В работе [88] рассмотрен механизм образования геля в силикатных системах, образованных из алкоксидов металлов, и доказано существование в гелях полимерных цепей или кластеров и свободного объема, которые определяют структуру геля и процесс его перехода в стекло.

Описан низкотемпературный синтез оксидных стекол [89—91] из алкоксидов металлов с получением монолитного прозрачного стекла. Для предотвращения растрескивания геля в процессе его сушки и получения качественного стекла оксиды с диаметром 0,05—0,5 мкм и не способные образовать коллоидный раствор вводят в золь в виде алкоксидов металлов, после чего проводят перемешивание. Полученную смесь дегазируют, превращают в гель при нагревании, высушивают и прокаливают, в результате чего получается стекло [92].

Для получения стекла золь-гелевым методом в работе [93] используется спиртовой раствор тетраэтоксилана с добавленным порошка стекла и небольшого количества воды с получением золя. С целью гелеобразования золь подогревают до 100°. Затем гель нагревают для испарения воды и спирта и остекловывают при высо-

кой температуре. Порошкообразное стекло внедряется в промежутки между молекулами алкоголятов, образуя стеклообразную структуру при гидролизе. Этим способом могут быть получены стеклообразные плиты.

Для предотвращения растрескивания геля и ускорения процесса сушку геля проводят при давлении 1 атм [94].

Несмотря на большие преимущества золь-гелевого метода, включающего высокотемпературную варку стекла, он не может быть использован в производстве массовых промышленных стекол по причине малопродуктивности и дороговизны. Получение стекол на основе гелей может найти применение в производстве особо чистых стекол со специальными свойствами, вырабатываемых в малых количествах.

Таким образом, приведены основные способы получения стекольных шихт. Наиболее распространенным является сухой способ, дальнейшее совершенствование которого невозможно даже при использовании самого совершенного оборудования. На передний план выдвигаются мокрые способы подготовки шихты, нуждающиеся в усовершенствовании технологии. Одной из разновидностей мокрого способа является способ получения химически активированной шихты, внедрение которого даст мощный толчок дальнейшему прогрессу стекольной промышленности и повышению производительности стекловаренных заводов.

Такие способы, как парофазный, топохимический, соосаждения из растворов и золь-гелевый, пригодны для получения стекол, обладающих определенными свойствами и вырабатываемых в малых количествах. Из-за дороговизны и сложности технологии они пока не внедряются в промышленность.

ԱՊՍԿՈՒ ԲՈՎԱՆԱՆՈՒՈՒՐԴԻ ՊԱՏՐԱՍՏՄԱՆ ԺԱՄԱՆԱԿԱԿԻՑ ՏԵՍԱԿԱՆ ՀԱՅԱՑՔՆԵՐԸ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՅԱՆ Է Ա. Յ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Բերված է ժամանակակից եզանակներով ապակու բովախառնուրդի պատրաստման գրականության վերլուծությունը: Յույց է տրված, որ շոր եզանակը ամբողջությամբ վատնել է ապակու եփման պրոցեսի ինտենսիֆիկացումը և չի կարող բավարարիլ ապակու արտադրության հետագա զարգացումը:

Անալիզի է ենթարկված բովախառնուրդի պատրաստման հայտնի թաց և զանակները:

Հետազոտված եզանակները բարձրացնում են բովախառնուրդի ռեակցիոն-ունակությունը, ապակու բարձր համասեռությունը, ինտենսիֆիկացնում են ապակու եփման պրոցեսը, թույլատրում են իջեցնել եփման ջերմաստիճանը և կարճացնել եփման ժամանակը:

CONTEMPORARY VIEWPOINT ON GLASS CHARGES PREPARATION

M. S. MOVSISSIAN and A. Ts. GJEVORKIAN

Review of the literature on contemporary methods of preparation of glass charges is presented. It has been shown that dry method of preparation of glass charges has completely exhausted itself.

Analysis of wet methods of preparation of the charges: hydrothermal, topochemical the preparation of chemically activated charges' sol-gel methods, cosedimentation from solutions and gas-phase methods are given. These methods increase the reactivity of the charges, give rise to high homogeneity of glasses, intensify the glass making process, decrease the temperature and reduce the period of glass making.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Китайгородский Н. И.* — Технология стекла. М., Стройиздат, 1961, с. 336.
2. *Фандерлик М.* — Пороки стекла. М., Стройиздат, 1964, с. 5.
3. *Ефременков В. В., Смирнов В. А.* — Стекло и керамика, 1988, № 6, с. 10.
4. *Сладков А. С.* — Стекло и керамика, 1988, № 7, с. 12.
5. Авт. свид. 582214 (1977), СССР/Богатырев Ю. З., Богатырева В. В. — Бюлл. изобр., 1977, № 44.
6. *Firtus, Dob — J. Chemik*, 1971, v. 23, № 9
7. *Шукин В. С., Матвеев А. И., Амлеев В. А.* — Стекло и керамика, 1973, № 5, с. 20.
8. *Михайлова-Богдановская З. А., Севастьянов Р. И., Беспалов В. П.* — Стекло и керамика, 1979, № 1, с. 5.
9. *Романовский М. Б.* — Влияние степени измельчения на процесс варки стекла. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук—М., 1959, 23 с.
10. *Лидумс А. К., Эйдук Ю. Я.* — Неорганические стекла, покрытия и материалы. Вып. 3, Рига, Стройиздат, 1977, с. 145.
11. Авт. свид. 357155 (1972), СССР/Витюгин В. М., Трофимов В. А., Лотова Л. Г., Смирнов Г. С. — Бюлл. изобр., 1972, № 3.
12. *Loodk S., Dusdorf W.* — *J. Silicatechnik*, 1978, v. 29, № 2 p. 42.
13. Пат. 4074991 (1978), США/*Stanley F., Joseph E.* — Official gazette, 1978, № 2.
14. Авт. свид. 346238 (1972), СССР/Даренский В. А., Мелконян Г. С., Меликсетян Л. А. — Бюлл. изобр., 1972, № 23.
15. Пат. 3294555 (1966), США/*Staley M., Krinov S.* — Official gazette, 1966, № 12.
16. *Doering K., Pohle G.* — *J. Untersuchung der Intmiching*, 1977, Bd. 28, № 2, с. 52.
17. Пат. 2083639 (1971), Франция/*Chemische fabrik Kalk. G. M. H.* Official gazette, 1971, № 12.
18. *Vine J.* — *J. Glass*, 1972, v. 49, № 3, p. 104.
19. *Barelay William M.* — *J. Geram. Ind.*, 1967, v. 88, № 4, p. 127.
20. Пат. 4211568 (1980), США/*Douglass* — Official gazette, 1980, № 7.
21. Свойства и поведение шихт, содержащих NaOH. Тезисы докладов. Научно-технической конференции «Стекло и керамика». Софиа, 1975, с. 108.
22. *Финкельштейн В. И., Саакян Э. Р.* — Промышленность Армении, 1978, № 12, с. 42.
23. *Новиков Т. И., Абдувалиев Т. А.* — В сб.: «Производство и исследование стекла и силикатных материалов». Ярославль, 1976, с. 24.
24. *Pluce J.* — *J. Glasku. tidskr.*, 1976, v. 31, № 4, p. 69
25. *Martiny W. H., Bauer W. S.* — *J. Amer. Ceram.*, 1973, v. 52, № 8, p. 617.
26. Пат. 3969122 (1976), США/*Miller K.* — Official gazette, 1973, № 7.
27. *Martin Albert.* — *J. Canad Ceram. Soc.*, 1964, № 33, p. 90



28. Пат. 3753743 (1973), США/*H. Kikuta, S. Takahashi* — Official gazette, 1973, № 8.
29. Авт. свид. 700469 (1979), СССР/Витюгин В. И., Трофимов Б. А., Лотова Л. Г. — Бюлл. изобр., 1979, № 44.
30. *Vino J.* — J. Glass, 1971, v. 48, № 9, p. 239.
31. *Stelcanescu C.* — J. Ind. uscarb. piel. Confec. piele, 1976, № 23, p. 409.
32. Авт. свид. 1146282 (1985), СССР/Манусович М. И., Панкова Н. А., Левитин Л. Я., Вершинина Н. Д. — Бюлл. изобр., 1985, № 11.
33. Consistently high glass quality stars in the batchplant — J. Glass, 1977, v. 54, № 10, p. 424
34. *Мовсисян М. С.* — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 1, с. 24.
35. Пат. 1303114 (1973), Великобритания/*Sunderson* — Abs. of pat. specific, 1973.
36. Авт. свид. 353156 (1972), СССР/Клегг Д. И., Зубей В. А., Кушалышников В. Т. — Бюлл. изобр., 1972, № 33.
37. Авт. свид. 779317 (1980), СССР/Байбурт Л. Г., Бондарев К. Т., Варламов В. П., Жузе Т. Б., Судина Н. К. — Бюлл. изобр., 1980, № 42.
38. Авт. свид. 662493 (1979), СССР/Мелкоян Г. С. — Бюлл. изобр., 1979, № 18.
39. Пат. 3967943 (1976), США/*Charence E.* — Official gazette, 1976, № 7.
40. Авт. свид. 550348 (1977), СССР/Шукши В. С., Савоничев Д. И., Колмакова Т. Л., Суворов В. Н. — Бюлл. изобр., 1977, № 10.
41. Авт. свид. 297589 (1971), СССР/Мелкоян Г. С., Меликсетян Л. А. — Бюлл. изобр., 1971, № 10.
42. Авт. свид. 296720 (1971), СССР/Мелкоян Г. С., Довлатян А. Н., Финкельштейн Б. И., Мовсисян В. А. — Бюлл. изобр., 1971, № 9.
43. *Мелкоян Г. С., Финкельштейн Б. И., Каграмиян И. С.* — Кванзиты на основе метасиликата натрия. Труды НИИКС, Ереван, АЙАстан, 1970, вып. 5, с. 233.
44. *Финкельштейн Б. И.* — Исследование гидротермального синтеза шихты и варки некоторых стекол щелочных составов на их основе. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Ереван, 1970, 24 с.
45. *Мелкоян Г. С.* — Гидротермальный способ получения натриево-кальциевого силиката—сырья для стекольной промышленности. Ереван, АЙАстан, 1965, вып. 2, с. 25.
46. *Мелкоян Г. С.* — Кванзиты и стекла на их основе. Ереван, АЙАстан, 1979, с. 5.
47. *Мелкоян Р. Г.* — Исследование процесса гидротермального приготовления шихты и её использование в стекловарении. Автореферат на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Москва, ГИС, 1976, 27 с.
48. *Мелкоян Г. С., Рохлин Н. Н.* — Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1974, вып. 4, с. 10.
49. *Мелкоян Г. С.* — Мокрый способ приготовления стекольной шихты. Тезисы докладов X конференции силикатной промышленности в Будапеште. М., Стройиздат, 1970, вып. 5, с. 21.
50. *Финкельштейн Б. И.* — Гидротермальная подготовка стекольной шихты. Межвуз. сб. научных трудов ЕрПИ, 1975, вып. 2, с. 98.
51. *Афанасьева В. А., Бондарев К. Т.* — Гидротермальный способ приготовления шихты. Труды НИИКС, 1977, № 2, с. 47.
52. *Манвелян М. Г.* — Химия и технология глинозема. Ереван, НТИ СХ АрмССР, 1964, с. 421.
53. Авт. свид. 72427 (1948), СССР/Манвелян М. Г. — Бюлл. изобр., 1948, № 8.
54. *Манвелян М. Г., Костянян К. А., Маргарян А. А.* — Изв. АН АрмССР, ОХН, 1983, № 16, с. 191.
55. *Геворкян А. Ц.* — Разработка технологии получения шихты состава сортового стекла на базе ереванита. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. техн. наук. Ленинград, ЛТИ, 1984, 28 с.
56. *Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц.* — В сб.: «Исследование по рациональному использованию сырьевых ресурсов в стекольной промышленности». М., ГИС, 1984, с. 109.
57. Авт. свид. 975592 (1982), СССР/Геворкян А. Ц., Мовсисян М. С., Караханян С. С., Костянян К. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 43.

58. Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 2, с. 103.
59. Мовсисян М. С., Абрапетян Г. М., Манукян М. Е., Хачатрян А. А. — Стекло и керамика, 1977, № 9, с. 15.
60. Авт. свид. 77931 (1980), СССР/Мовсисян М. С. — Бюлл. изобр., 1980, № 42.
61. Мовсисян М. С., Киракосян Р. М., Геворкян А. Ц. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 2, с. 127.
62. Авт. свид. 983082 (1982), СССР/Мовсисян М. С., Кирзкосян Р. М., Панкова Н. А. — Бюлл. изобр., 1982, № 47.
63. Авт. свид. 1127850 (1984), СССР/Мовсисян М. С., Караханян С. С., Киракосян Р. М., Панкова Н. А., Левитин Л. Я. — Бюлл. изобр., 1984, № 45.
64. Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — Стекло и керамика, 1988, № 12, с. 8.
65. Мовсисян М. С., Панкова Н. А., Шворнева Л. Н., Геворкян А. Ц. — Физика и химия стекла, 1984, № 6, с. 714.
66. Авт. свид. 1255590 (1986), СССР/Мовсисян М. С., Киракосян Р. М. — Бюлл. изобр., 1986, № 33.
67. Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — Стекло и керамика, 1987, № 3, с. 10.
68. Авт. свид. 1475891 (1989), СССР/Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц. — Бюлл. изобр., 1989, № 16.
69. Мовсисян М. С., Шворнева Л. Н., Козлова Л. И., Панкова Н. А. — Стекло и керамика, 1984, № 7, с. 4.
70. Kigōsy F. — Bull. of the Amer. Ceram. Soc., 1941, v. 20, № 5, p. 162.
71. Борисенко А. И. — Тонкослойные эмали. М., Стройиздат, 1958, с. 17.
72. Roy R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v. 39, № 4, p. 145.
73. Roy R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, v. 52, № 6, p. 344.
74. Тыкачинский И. Д., Дайн Э. П., Раевская Е. Г., Гладушко О. А. — Физика и химия стекла, 1978, т. 4, № 5, с. 629.
75. Борисенко А. И., Николаева Л. В. — Тонкослойные эмалевые и стекло-керамические покрытия. М., Наука, 1970, с. 68.
76. Амосов А. В., Бушмарин Д. Б., Прохоров Т. И., Юдин Д. М. — Изв. АН СССР, неорг. материалы, 1975, т. 2, № 5, с. 921.
77. Mahher, ee S., Traverse P. — Mater. J. Sci., 1976, v. 11, № 2, p. 341.
78. Козлова Л. И., Шворнева Л. Н., Быков В. И. — Стекло и керамика, 1976, № 8, с. 5.
79. McCarthy S., Traverse P. — J. Amer. Ceram. Soc., 1971, v. 54, № 12, p. 639.
80. Борисенко А. И. — В сб. «Проблемы химии силикатов». Л., Наука, 1974, с. 268.
81. Запорожский А. И. — Новые вопросы производства кварцевого стекла. М., Стройиздат, 1967, с. 87.
82. Прянищников В. П. — Система кремнезема. Л., Стройиздат, 1971, с. 237.
83. Блинов В. А., Сахаров В. В. — В сб. «Научные труды ВНИИФТРИ». М., 1975, с. 102.
84. Зонн Э. Н., Янчевская И. С. — ЖНХ, 1962, т. 7, № 9, с. 2213.
85. Muckensie J. D. — J. Non-Crist. Solids, 1982, № 48, s. 1.
86. Kamlya K., Sakka S. — Res. Rep. Fac. Eng. Mie Unna, 1977, № 2, s. 87.
87. Zarzycki, Prassus M. — J. Mater. Sci., 1982, № 17, s. 3371.
88. Brinker C., Scherer G. — J. Non-Crystalline Solids, 1985, № 4, s. 301.
89. Sakka S., Kamlya K. — J. Non-Crystalline Solids, 1980, № 43, s. 403.
90. Muk'arjee S. — J. Non-Crystalline Solids, 1980, № 42, s. 477.
91. Muckensie J. D. — J. Non-Crystalline Solids, 1982, № 48, s. 1.
92. Пат. 61-13518 (1986). Япония/Hiso Menory — Tokke Koхо, 1986, № 8.
93. Пат. 58-215005 (1985). Япония/Mot'chiro — Tokke Koхо, 1985, № 6.
94. Пат. 61-235558 (1987), Япония/Sadao, Musanova — Tokke Koхо, 1987, № 5.

О СОСТАВЕ АМИНОАЦЕТАТНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ В ВОДЕ И В СМЕСИ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ВОДОЙ

Дж. Г. ЧШМАРИТЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН и А. А. СТЕПАНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 3 IV 1990

Спектрофотометрическим методом определен состав аминокетатного комплекса меди в воде и в смеси диметилсульфоксид-вода в зависимости от концентрации диметилсульфоксида. Методами прямой линии Асмуса и изомольярных серий установлено, что молярное соотношение аниона аминокетата и куприона (II) в воде равно 2:1, а в смеси вода-диметилсульфоксид при высоких концентрациях диметилсульфоксида ($> 3,5$ моль/л)—1:1, оставаясь независимым от концентрации диметилсульфоксида.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Ранее нами было показано, что диметилсульфоксид (ДМСО) оказывает отрицательное влияние на скорость полимеризации акрил-амида (АА), инициированной системой персульфат калия+аминокетат меди [1]. Этот факт был объяснен тем, что ДМСО способствует нерадикальному распаду персульфата калия в комплексе и этим замедляется радикальная полимеризация АА. В работе [2] установлено, что замедление скорости полимеризации АА обусловлено взаимодействием растущего макрорадикала с диалкилсульфоксидом (ДАСО) в акте передачи цепи. Так как сольватирующая способность молекул ДАСО больше и они могут замещать молекулы воды в комплексах ионов переходных металлов [3], то можно предположить, что в их присутствии изменяется состав аминокетатного комплекса меди и, тем самым, скорость полимеризации АА уменьшается.

В настоящем сообщении изложены результаты спектрофотометрического исследования состава аминокетатного комплекса меди.

Полученные результаты и их обсуждение

Оптическая плотность (D) измерялась на спектрофотометре «СФ-16» при комнатной температуре. Следует отметить, что в течение трех суток состав комплекса не изменяется.

Таблица 1
Зависимость величины оптической плотности ($\lambda = 660$ нм) от концентрации аминокетатного комплекса меди ($l = 1$ см)

[CuA ₂], моль/л	0,045	0,033	0,0226	0,0199	0,0106
Оптическая плотность	0,73	0,62	0,42	0,368	0,19

Определение состава аминокетатного комплекса меди в воде. На основании данных табл. 1 можно утверждать, что для исследуемой системы удовлетворяется закон Ламберта-Бера.

Методами прямой линии Асмуса и сдвига равновесия показано, что молярное соотношение аминоксета (A^-) и куприона (II) в комплексе равно 2:1 (рис. 1). Тот же результат получен и при исследовании методом изоляриных серий (рис. 2), откуда следует, что $A^- : Cu^{2+} = 6,8 : 3,2$.

Таким образом, состав аминоксета медь в воде — $A^- : Cu^{2+} = 2 : 1$, что соответствует имеющимся в литературе данным [4].

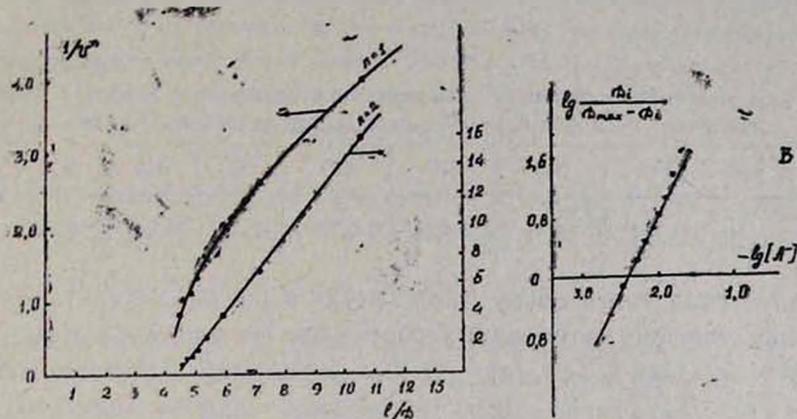


Рис. 1. Определение молярного соотношения аминоксета (A^-) и куприона (II) в комплексе аминоксета медь при $\lambda = 660$ н.м., $l = 1$ см. А — методом прямой линии Асмуса. В — методом сдвига равновесия.

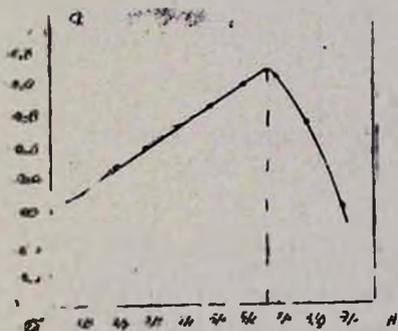


Рис. 2. Зависимость D от состава изоляриных растворов $\lambda = 650$ н.м., $l = 1$ см. $A^- : Cu^{2+} = 6,8 : 3,2 = 2$.

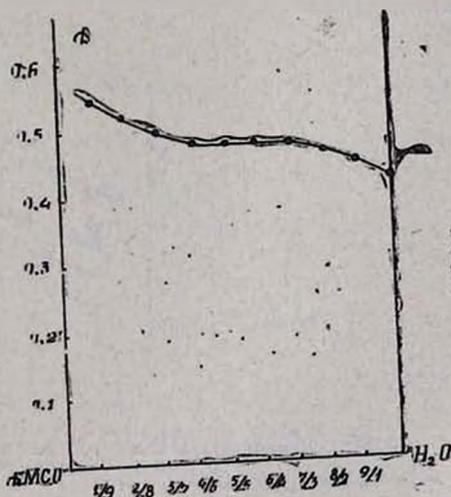


Рис. 3. Зависимость D от состава смеси ДМСО + H_2O . $\lambda = 670$ н.м., $l = 1$ см., $[CuA_2] = 0,0226$ моль/л.

Определение состава аминоксета медь в смеси вода + ДМСО. Для выяснения взаимодействия между комплексом и ДМСО были изучены спектры раствора глицината медь (CuA_2) в воде (табл. 2) и смеси $CuA_2 + ДМСО$. Нами отмечено, что добавление относительно малых количеств ДМСО

в систему приводит к уменьшению значений оптической плотности глицината меди (II) и смещению максимума поглощения, что, по-видимому, вызвано взаимодействием ДМСО с глицинатом меди. Этот факт позволяет исследовать влияние ДМСО на состав аминокетатного комплекса меди методом изомолярных серий. С этой целью к водному раствору комплекса (0,0226 моль/л) добавляли смесь (ДМСО+H₂O) в различных соотношениях и измеряли D. Данные представлены на рис. 3, откуда видно, что точка максимума отсутствует.

Таблица 2

Зависимость величины оптической плотности (D) раствора глицината меди ([CuA₂]=0,02 моль/л) в воде от длины волны

λ, нм	590	600	610	620	630	640	650
D	0,215	0,22	0,225	0,23	0,23	0,23	0,22

Далее была взята смесь ДМСО+H₂O в различных соотношениях и изучено влияние изомолярных растворов. Из рис. 4 следует, что: A⁻:Cu²⁺ = 4,4:5,6 = 1:1 (а), 4,6:5,4 = 1:1 (б), 5,5:4,5 = 1,22 (с), и 6:4 = 1,5 (д),

т. е. при концентрации ДМСО больше 3,5 моль/л состав комплекса стремится к постоянному мольному отношению компонентов, а именно, к 1:1, а при меньшей концентрации получается комплекс смешанного состава.

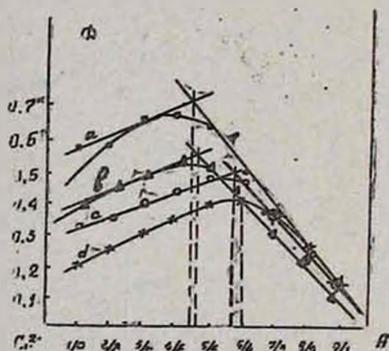


Рис. 4. Зависимость D от состава изомолярных растворов. а — λ=720 нм, l=1 см, [ДМСО]=6,35 моль/л, A⁻:Cu²⁺=4,4:5,6=1:1. б — λ=720 нм, l=1 см, [ДМСО]=3,53 моль/л, A⁻:Cu²⁺=4,6:5,4=1:1. в — λ=700 нм, l=1 см, [ДМСО]=1,4 моль/л, A⁻:Cu²⁺=5,5:4,5=1,22. д — λ=680 нм, l=1 см, [ДМСО]=0,5 моль/л, A⁻:Cu²⁺=6:4=1,5.

Таким образом, в присутствии ДМСО соотношение A⁻:Cu²⁺ изменяется от 2:1 до 1:1, после чего становится независимым от концентрации ДМСО. Следовательно, замедление скорости полимеризации АА обусловлено также участием молекул ДМСО в процессе образования аминокетатного комплекса меди — одного из компонентов иницирующей системы.

ՋՐՈՒՄ և ՋՈՒՐ-ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՅՕՔՍԻԴ ԽԱՌՆՈՒՐԴՈՒՄ ՊՂՆՁԻ
ԱՄԻՆԱԱՑԵՏԱՏՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ջ. Չ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ և Ա. Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Ապեկտրաֆոտոչափական մեթոդով որոշվել է պղնձի ամինաացետատա-
յին կոմպլեքսի բաղադրությունը ջրում և ջուր-դիմեթիլսուլֆօքսիդ խառնուր-
դում՝ կախված դիմեթիլսուլֆօքսիդի (ԴՄՍՕ) կոնցենտրացիայից:

Աամուսի ուղիղ գծի և իզոմոլյար սերիաների մեթոդներով հաստատվել
է, որ ջրում ամինաացետատ անիոնի և պղնձ իոնի մոլային հարաբերությունը
2:1 է, իսկ ջուր-ԴՄՍՕ խառնուրդում ԴՄՍՕ-ի բարձր կոնցենտրացիաների (\geq
3,5մոլ/լ) դեպքում կոմպլեքսի բաղադրությունը դառնում է 1:1, որից հետո
մնում է անկախ ԴՄՍՕ-ի կոնցենտրացիայից:

ON THE COMPOSITION OF COPPER (II) GLYCINATE COMPLEX
IN WATER AND IN WATER-DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTIONS

J. H. CHSHMARITIAN, J. A. MIKAELIAN and A. A. STEPANIAN

The composition of copper (II) glycinate complex in water and in
water-dimethylsulfoxide (DMSO) solutions has been determined.

By Asmous straight line method it has been established that the
molar ratio of aminoacetate anion and copper (II) cation in the complex
is 2:1 in water, and 1:1 in water-DMSO solutions when $[DMSO]_0 \geq$
 $\geq 3,5 \text{ mole/l.}$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Чшмаритян Дж. Г., Тигранян А. Г., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1987, т. 166,
№ 3, с. 99.
2. Маркарян Ш. А., Чшмаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М. — Арм. хим. ж., 1989,
т. 42, № 10, с. 653.
3. Маркарян Ш. А. — ЖСХ, 1988, т. 29, № 5, с. 70.
4. Nyllasi Janes, Vargha G. Eva — Magyar kem. Polyotrat, 1956, v. 62, p. 339.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 515—518 (1991 г.)

УДК 691.322

ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВА БЕТОНА С УЧЕТОМ
ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОРИСТЫХ ЗАПОЛНИТЕЛЕЙ

В. Р. ИСРАЕЛЯН

Армянский научно-исследовательский институт строительства и архитектуры, Ереван

Поступило 24 IX 1990

Выведена универсальная формула расчета количества гидроксида кальция в
легких бетонах на стадии проектирования его состава, основанная на количествен-
ной оценке химической активности пористых заполнителей.

Определение содержания извести в бетонах с помощью предложенной формулы
на стадии проектирования состава позволяет существенно повысить долговечность
бетонных изделий из них, определять рациональные области применения.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

Известно, что одним из факторов, определяющих долговечность бетонов и железобетонных конструкций на портландцементе, является гидроксид кальция [1, 2]. Этот компонент образуется в результате гидратации портландцемента, и содержание его в бетоне обусловлено, в основном, удельным расходом, минеральным составом цемента и использованием пластификаторов.

На долговечность бетонов и железобетонных конструкций, предназначенных для службы в различных условиях, одинаково действует как избыток гидроксида кальция, так и дефицит его. Так, например, в железобетонных конструкциях, где бетон является защитной средой для стальной арматуры, необходимо такое количество гидроксида кальция, которое обеспечивает щелочность среды $pH \geq 11,8$. В бетонах же, предназначенных для гидротехнических сооружений, жаростойких и ряда других конструкций, присутствие свободного гидроксида кальция нежелательно.

Содержание гидроксида кальция в бетоне можно регулировать подбором соответствующих пористых заполнителей, поскольку широко применяемые в качестве заполнителей вулканогенные породы обладают химической активностью, т. е. способностью связывать гидроксид кальция [3, 4].

Общепринятая при проектировании состава бетона оценка заполнителей по их прочности, зерновому составу и объемной массе является условием необходимым, но не достаточным. При выборе заполнителей не учитывается одно из важнейших их свойств—химическая активность. При учете величины химической активности заполнителя становится возможным прогнозирование и обеспечение долговечности бетона и железобетона на стадии проектирования его состава.

Для правильного подбора заполнителей необходима количественная оценка активности мелкого заполнителя (песка), поскольку он является основным компонентом, вступающим во взаимодействие с гидроксидом кальция, и по сравнению с ним активность крупного заполнителя настолько мала, что ею можно пренебречь.

Количественную оценку свободного гидроксида кальция в единице объема подобранного состава бетона можно осуществить по формуле:

$$C = K \cdot \Gamma \cdot \Pi - A \cdot П \text{ кг СаО/м}^3,$$

где Γ —количество гидроксида кальция, выделяемое одним килограммом цемента в пересчете на СаО, кг; Π —количество цемента, полученное при подборе состава бетона, кг; А—активность используемого песка, мг СаО/г; П—количество песка, полученное при подборе состава бетона, кг; К—коэффициент, учитывающий торможение гидратации цемента при использовании пластифицирующих добавок.

Значение параметра «Г» получено на основании статистической обработки результатов исследований, проведенных по специально разработанной методике [5], и составляет 0,06; 0,125 и 0,135 для цементов марок 300, 400 и 500, соответственно.

Параметр «А» следует определять по методике, описанной в работе [4], которая принципиально отличается от всех существующих методик ускоренного определения активности и является наиболее достоверной.

Значение коэффициента «К» определено экспериментально при использовании пластифицирующих добавок ЛСТМ, С-3 и др. Он равен 0,7.

Предложенная формула позволяет построить номограммы (рис.), по которым возможно определение рациональных областей применения данного бетона. В таблице представлены номограммы, построенные для теоретических расходов материалов, приведенных в [6].

Таблица:

Теоретические расходы песка и щебня ($кг/м^3$ бетона) в зависимости от расхода цемента и наибольшей крупности заполнителя D_M

Относительное содержание песка	Цемент, $кг/м^3$	$D_M = 40 \text{ мм}$		$D_M = 20 \text{ мм}$		$D_M = 10 \text{ мм}$	
		песок	щебень	песок	щебень	песок	щебень
Повышенное	150	580	750	690	600	780	450
	250	510	750	620	600	710	450
	350	440	750	550	600	640	450
Среднее	150	540	850	630	700	740	550
	250	470	850	560	700	670	550
	350	400	850	490	700	600	550
Умеренное	150	500	950	580	800	680	650
	250	430	950	510	800	620	650
	350	360	950	440	800	550	650

Изучение многочисленных составов бетонов для железобетонных конструкций, выпускаемых стройиндустрией республики, показало, что минимальное необходимое количество гидроксида кальция, обеспечивающее щелочность среды $pH = 11,8$, необходимую для первичной защиты арматуры, составляет $2,5 \text{ кг СаО}/м^3$ (на номограммах этот предел обозначен пунктирной линией).

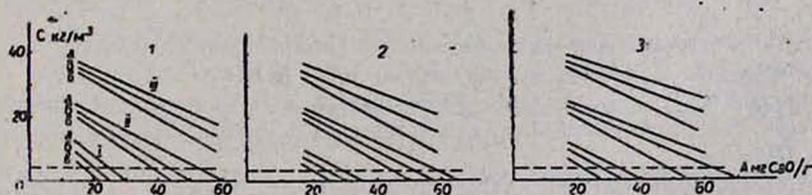


Рис. Номограммы содержания гидроксида кальция в бетоне при расходах цемента, $кг$: I — 150, II — 250, III — 350 и максимального размера (D_M), $мм$: а — 40, б — 20, в — 10. 1 — повышенное содержание песка, 2 — среднее содержание песка, 3 — умеренное содержание песка.

Обеспечение необходимого количества гидроксида кальция в бетоне осуществляется выбором песка соответствующей активности.

Проверка и корректировка выбранного состава бетона предложенной формулой позволяет прогнозировать и обеспечивать надежность и долговечность бетонов и изделий из них на стадии проектирования состава, не снижая их физико-механических свойств.

ԾԱԿՈՏԿԵՆ ԼՅԱՆՑՈՒԹԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՀԱՇՎԱՌՈՒՄԸ ԲԵՑՈՒԿԻ
ԿԱԶՄԻ ԸՆՏՐՈՒԹՅԱՆ ՓՈՒԼՈՒՄ

Վ. Ռ. ԻՍՐԱԵԼԻԱՆ

Բետոնի և հրկաթբետոնի երկարակեցությունը որոշակիորեն պայմանավորված է նրա մեջ եղած կալցիումի հիդրօքսիդի քանակությամբ: Որպես լցանյութ օգտագործվող հրաբխածին ապարները օժտված են քիմիական ակտիվությամբ, այսինքն կալցիումի հիդրօքսիդի հետ փոխազդեցության մեջ մտնելու ընդունակությամբ: Այս հատկությունը բետոնների կազմի ընտրության ժամանակ հաշվի չի առնվում: Ֆիզիկա-քիմիական հետազոտությունների հիման վրա առաջարկված է էմպիրիկ բանաձև, որը հնարավորություն է տալիս բետոնների կազմի ընտրության փուլում հաշվի առնել լցանյութի քիմիական ակտիվությունը, կանխատեսել տվյալ կազմում կալցիումի հիդրօքսիդի քանակությունը և կարգավորել այն համապատասխան ակտիվության լցանյութի ընտրությամբ և հետևաբար՝ ապահովել բետոնի և հրկաթբետոնյա կառույցի երկարակեցությունն ու հուսալիությունը:

THE SELECTION OF CONCRETE COMPOSITION ACCORDING
TO THE CHEMICAL ACTIVITY OF THE POROUS FILLERS

V. R. ISRAELIAN

The universal formula for calculation of calcium hydroxide content in light concretes on the stage of the selection of the composition, based on the quantitative estimation of the chemical activity of the porous aggregates, has been proposed.

Determination of quicklime content in the concretes by the formula proposed on the stage of the selection of the composition offers substantial increase of durability of the concretes and hardwares on their basis as well as allows to determine the rational fields of application.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ли Ф. В. — Химия цемента и бетона. М., Госстройиздат, 1961, 645 с.
2. Розенталь Н. К. — Бетон и железобетон, 1970, № 6.
3. Израелян В. Р., Абуева З. А., Багдасарян Л. Б. — Физико-химические особенности поведения вулканических заполнителей в бетоне. Ереван, Айкастан, 1986, 109 с.
4. Авт. свид. 1134913 (1985), СССР/Израелян В. Р., Абуева З. А., Багдасарян Л. Б. — Бюлл. изобр., 1985, № 2.
5. Багдасарян Л. Б. — О методике дериватографического определения гидроксида кальция в цементном камне. Тезисы докл. VII Всесоюзного совещания по термическому анализу. Рига, т. II, с. 94.
6. Симонов М. З. — Основы технологии легкого бетона. М., Стройиздат, 1973, 584 с.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.36

4-ГИДРОКСИ-2-МЕТИЛ-1-БУТЕН.
МЕТОДЫ СИНТЕЗА И РЕАКЦИИ.

А. А. ГЕВОРКЯН и П. И. КАЗАРЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 V 1991

В работе предпринята попытка систематизировать имеющуюся к настоящему времени информацию по методам синтеза и химическим превращениям 4-гидрокси-2-метил-1-бутена.

1. Нахождение в природе и синтез 4-гидрокси-2-метил-1-бутена

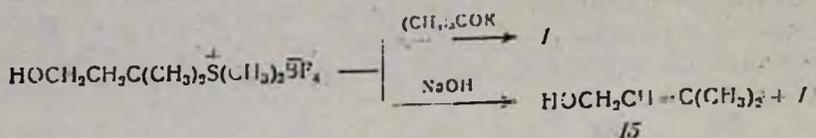
4-Гидрокси-2-метил-1-бутен, метилликарбинол (МАК), известный в литературе также под другими, менее удачными названиями (изо-пропенилэтанол [1], изопентанол),—изопреноидный спирт—привлек внимание исследователей в качестве полупродукта в органическом синтезе лишь в последние 25 лет. Этому способствовало освоение и широкое развитие промышленного синтеза (в том числе в СССР) изопрена из изобутилена по реакции Принса. Одним из побочных продуктов этого производства и является МАК, образующийся при разложении 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) [1].

Ранние данные сводились в основном к так называемому изопентилпирофосфату, который является промежуточным продуктом в биосинтезе стероидов из уксусной кислоты через мевалоновую кислоту [2]. Метилликарбинол и его ацетат обнаружены также в иланг-иланговом масле [3], применяемом в парфюмерии [4]. Имеются сообщения о том, что МАК обладает слабой ювенильной гормональной активностью [5], применяется в медицине и парфюмерии [6].

Первые сообщения о получении МАК из доступного химического сырья появились в начале 40-х годов. Было показано, что при взаимодействии изобутилена с параформальдегидом в присутствии SnCl_2 МАК образуется с умеренными выходами [7].

В дальнейшем оказалось, что условия проведения реакции (температура, растворитель, катализатор) существенно влияют на выход спирта I. Так, выход до 92% при конверсии 18% [8] достигается при проведении реакции в тетрахлорэтаноле. Применение хлороформа и метанола повышает эффективность реакции [9]. При замене же катализатора SnCl_4 на SnCl_2 и газообразного формальдегида на его раствор выход МАК достигает 92% [10]. В большинстве случаев [6—12] при получении МАК из изобутилена используют кислотные катализаторы. Однако оказалось, что реакцию можно провести с почти количественным (96%) выходом, вводя в реакционную среду аммиак или амины (рН 7,5—9; 27,5%; 300 ат) [13]. Скорей теоретический,

рида под влиянием трет.бутилата калия (ДМСО, 20°) [9] в карбинол 1, а при использовании в качестве основания едкого натра—в его смесь с прениловым спиртом 15 (соотношение 1:15 ≈ 99:1).



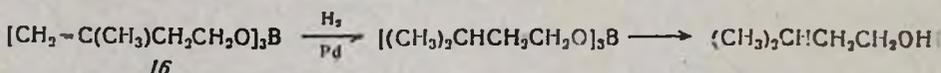
В доминирующих количествах МАК образуется и при кислотно-катализируемой изомеризации 2,2-диметилноксетана (соотношение спиртов 1:15 = 90:10) [33].

2. Реакции 4-гидрокси-2-метил-1-бутена

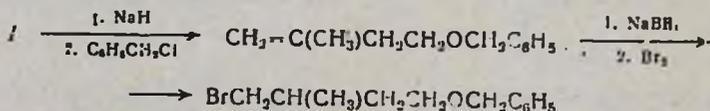
До недавнего времени (примерно к 1980 г.) литература располагала довольно скудной информацией о химических превращениях МАК. Однако в последующий период число работ быстро и значительно возросло. Видимо, объясняется это тем, что МАК является удобным изопреноидным синтоном в синтезе большого числа молекул, используемых при решении задач, имеющих как теоретическое, так и прикладное значение. Ниже дается краткий обзор этих превращений.

2.1. Реакция металикарбинола с участием двойной связи

Простейшая из реакций—гидрирование двойной связи МАК—была проведена лишь в 1978 г. [34]. Эффективным катализатором этого процесса оказался палладий при температуре от 10 до 80°. Однако сам МАК в этих условиях подвергается побочным превращениям, в частности, изомеризуется в карбонильные соединения. Количественные выходы изоамилового спирта достигаются при введении в реакцию карбинола МАК в виде борного эфира 16.



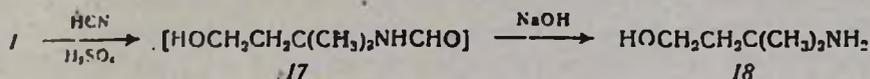
Введение же в реакционную смесь небольших количеств аминов позволяет использовать непосредственно МАК без перевода его в эфиры [35]. Прямое присоединение галогеноводородов, приводящее к трет. галогенидам, описано только для хлористого водорода [32]. Бромистый водород присоединен к МАК (с защищенной гидрокарбонильной группой) путем последовательных реакций гидроборирования и бромирования, соответственно [36].



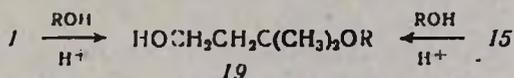
Аналогичная реакция описана А. М. Моисеенковым и сотр. [37] для 4-(α-тетрагидропиранилокси)-2-метилбутена-1. Выбор столь длинного пути получения этих бромидов обусловлен тем, что сам бромистый

водород охотнее реагирует по полярному механизму, чем по правилу Хараша.

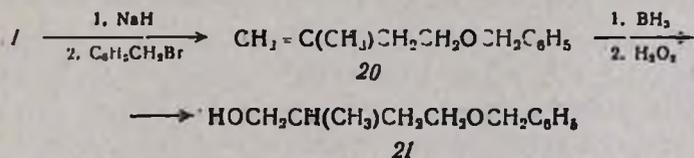
Взаимодействие МАК с цианистым водородом осуществляется в присутствии серной кислоты и приводит к продукту N-алкилирования цианистого водорода (реакция Риттера). Обработка промежуточного соединения 17 50% водной щелочью дает с высокими выходами аминоспирт 18 [38], применяемый для получения 3,5-дихлорбензамида, обладающего гербицидной активностью.



Присоединение спиртов по двойной связи МАК в присутствии кислот приводит к моноэфирам 2-метил-2,4-бутандиола 19 [39]. Из них метиловый эфир оказался очень эффективным растворителем [40]. К тем же продуктам приводит пренол 15.



Хорошо исследованными реакциями являются гидратация и дегидратация МАК. В обычных условиях (разбавленные растворы кислот) присоединение воды к МАК идет довольно гладко и приводит к образованию 2,4-дигидрокси-2-метилбутана с высокими выходами [19, 41, 42]. Присоединение воды к МАК против правила Марковникова также реализовано. С этой целью его эфиры (в частности, бензиловый эфир) последовательно гидроборируют и окисляют пероксидом водорода, получая спирт 21 [43].

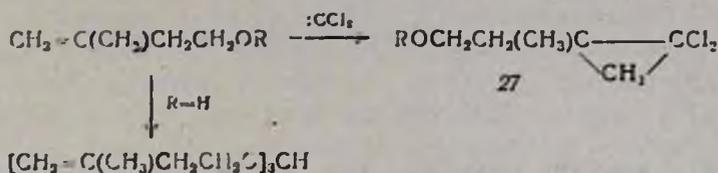


По этой схеме получены (R)- и (S)-4-бензилокси-2-метилбутанали, пригодные для получения биоактивных препаратов.

Особое внимание исследователей сконцентрировано на проблемах дегидратации МАК. В качестве катализаторов предложен целый ряд соединений: алюмосиликаты, фосфат кальция, фосфорная кислота на носителях, водные солевые растворы, кислоты Льюиса, оксиды железа, фосфора, фосфат церия [10, 18, 23, 44—56]. При этом получается изопрен исключительно высокой чистоты (99,9%) [47, 48]. Для получения изопрена можно использовать также простые эфиры МАК (при 150—230°, давление), которые легко получаются алкоголизом (чаще метанолизом) ДМД [57].

Взаимодействие МАК и его эфиров с хлором при 0—20° обычно приводит к смеси продуктов аддитивного и заместительного хлорирования [58]. Бромирование же их приводит к аддуктам 22 с высокими выходами (до 85%) [58, 59]. Дегидробромирование дибромидов 22,

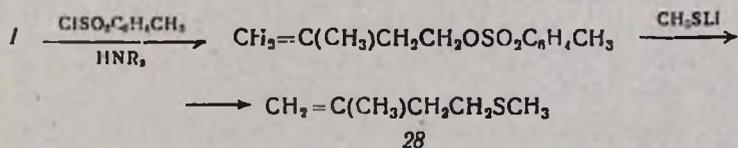
межфазного катализа, образуя производные дихлорциклопропана 27 с выходами до 80% [62]. При этом одновременно происходит омыление сложноэфирной функции, а сам МАК, помимо циклоалкилирования, частично дает реакцию и по гидроксильной группе.



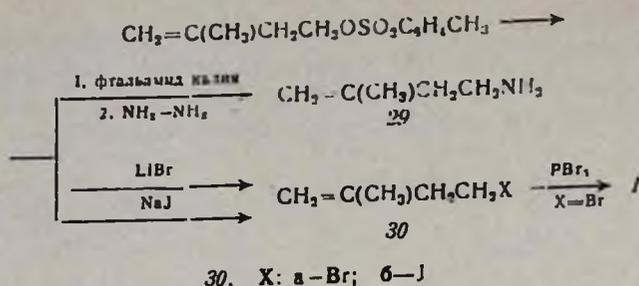
2.2. Реакции МАК с участием гидроксильной группы

Реакции с участием гидроксильной группы МАК подразделяются на два типа: по связи O—H и по C—O. Обе реакции находят широкое применение для введения 2-метил-1-бутен-4-ильной группировки в молекулу.

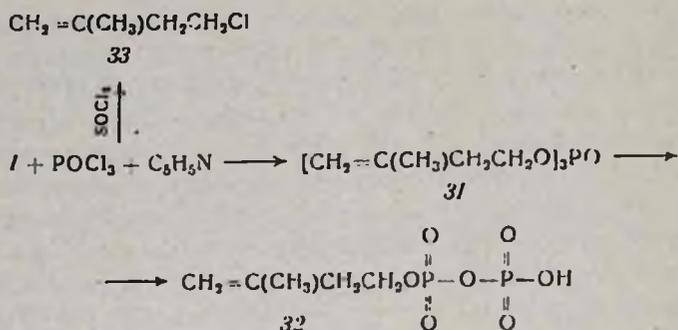
Простые эфиры МАК получены взаимодействием с галогенидами в присутствии едкого кали [60] или обработкой метилкарбинола хлористым бензилом в ТГФ [36] или бутилбромидом [63] в присутствии гидрида натрия. В качестве конденсирующего агента используют также триэтиламин [63]. Следует отметить, что получение сложных эфиров МАК изучено лучше, что, очевидно, обусловлено практической значимостью образующихся продуктов. Этерификацию проводят несколькими способами. Наиболее применимо взаимодействие с хлорангидридами кислот в присутствии акцептора хлористого водорода (обычно пиридин) [62—72]. Чаще остальных применяют *n*-толуолсульфохлорид, т. к. тозилатная группа является хорошим нуклеофугом и позволяет достаточно легко транспортировать углеводородный фрагмент МАК в различные молекулы [64, 65, 67, 68]. Проиллюстрируем это на примере синтеза одного из главных компонентов метки территории обитания красной лисицы [67]—2-метил-4-метилтио-1-бутена 28. Последний с выходом 76% получается при действии на тозилат МАК литийдиметилсульфидом.



Кроме того, тозилат МАК используют для получения аминопроизводного 29 по реакции Габриэля [65], а также 4-галоген-2-метил-1-бутенов 30, действуя бромистым литием или йодистым натрием в биполярных апротонных растворителях [66, 72, 73].



Бромид 30 а является полупродуктом для синтеза бревикамина—феромона одного из видов насекомых. Получение бромпроизводного 30а с выходом до 60% осуществлено также прямым взаимодействием МАК с трехбромистым фосфором в присутствии пиридина [73—75]. В аналогичных условиях оксихлорид фосфора приводит к фосфату МАК 31 [76], который использован для разработки улучшенного метода получения изопентенилпирофосфата 32 [77].



Хлористый тионил же с МАК приводит либо к смеси продуктов [78] (в том числе циклоалкилирования), либо образует 2-метил-4-хлор-1-бутен 33 с умеренным (49%) выходом [79].

Для ацилирования МАК применяют также кислоты [80, 81] или ангидриды кислот [18, 61]. Процесс катализируется соответственно кислотными (серная кислота, TsOH) или основными (пиридин) агентами. Вполне приемлемым путем получения сложных эфиров МАК является реакция перэтерификации. Таким способом был получен диэфир фталевой кислоты, обладающий пластифицирующими свойствами [82], метилкарбинилсалицилат [62], а также соответствующий эфир ацетоуксусной кислоты [62]. Причем в последнем случае необходимости в применении катализатора не имеется. Ацетат МАК был также получен его взаимодействием с кетоном (выход 85%) [62].

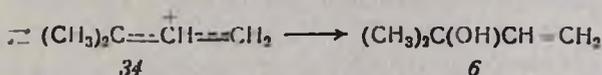
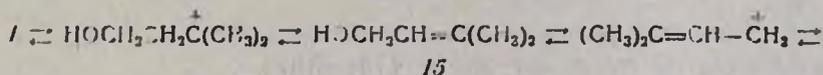
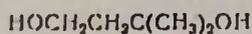
С препаративной точки зрения интересна реакция МАК с трет. бутилдиметилхлорсиланом. Трет. бутилсилиловый эфир, образующийся с выходом 90%, является промежуточным соединением для получения смеси трет. бутилметилсилиловых эфиров 11-цис-20, 14-ретроретинола, 11-цис-ретинола и 11-цис-13-цис-ретинола [83].

2.3. Изомеризация

Изомеризация является одной из интересных и практически важных реакций МАК. Она положена в основу промышленного способа получения диметилвинилкарбинола 6 (ДМВК)—важного полупродукта в синтезе витаминов [84]. Изомеризацию возможно осуществить в присутствии как минеральных [84], так и органических [86, 87] кислот—серной, шавелевой, молочной, муравьиной, хлоруксусной, TsOH и т. д. При этом выходы ДМВК достигают 87%.

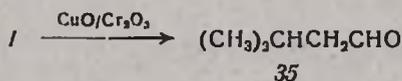
Наиболее детальное рассмотрение принципиальной технологической схемы процесса изомеризации, равно как и его химизма, приводится в работе С. К. Огородникова и Ю. М. Блажина [20]. Авторами представляется, что под влиянием кислоты из МАК образуется аллильный мезомерный карбокатион 34, который, стабилизируясь нуклеофилом, образует равновесную смесь аллиловых спиртов 1, 15, 6 и 2,4-дигидрокси-2-метилбутана 4.

Значительная разница в температурах кипения позволяет более низкокипящий продукт—ДМВК—выделить перегонкой.



Кроме того, показано, что, применяя в качестве катализаторов карбанионы [88, 89], палладий [90—92], эфиры борной кислоты [93, 94], основания [95, 16], или при простом нагревании [96] изомеризацию карбинола 1 (его ацетата или эфира борной кислоты) можно остановить на стадии образования диметилаллилового спирта 15 (или его сложных эфиров). Термическая (равно как и катализируемая основаниями) изомеризация МАК в пренол 15 (R=H) свидетельствует о большой термодинамической устойчивости последнего.

В некоторой степени неожиданной представляется изомеризация МАК в изовалериановый альдегид 35, осуществляемая в жидкой фазе в присутствии оксидных катализаторов (оксиды меди, хрома, цинка) [97, 98].

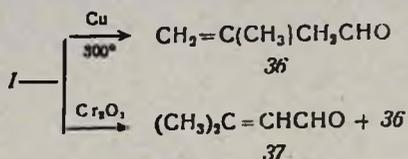


В связи с этим следует полагать, что изовалериановый альдегид, идентифицированный в смеси карбонильных соединений, получающихся при кислотном-каталитическом разложении ДМД, образуется по аналогичной схеме [99].

Описано образование другого карбонильного соединения—метил-изопропилкетона, который также образуется в ходе разложения МАК в изопрен [100]. Вероятней всего, образование метилизопропилкетона происходит в результате гидратации изопрена. Это подтверждается данными работы [101], согласно которым, метилизопропилкетон с хорошим выходом получается из изопрена. Альтернативный путь—изомеризацию изовалерианового альдегида [102]—следует исключить, т. к. количество последнего в этом процессе слишком мало для того, чтобы он мог так легко изомеризоваться в метил-изопропилкетон.

2.4. Окисление

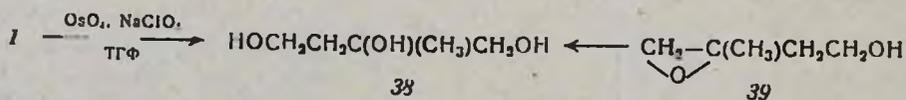
Окисление по карбинольному углероду МАК приводит к образованию изопропенилацетальдегида 36 [103]. Процесс, проводимый под влиянием порошка меди при 300°, точнее было назвать дегидрированием.



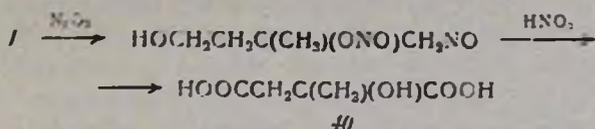
Показано, что если реакцию проводить в присутствии кислорода, выход альдегида 36 достигает 76,7% [104—107].

При жидкофазном окислении (хромовый ангидрид, нанесенный на амберлит, 50°) образуется смесь альдегида 36 и метилакролеина 37 в почти эквимольном соотношении. Видимо, в условиях реакции легко происходит изомеризация изопропенилацетальдегида 36 в диметилакролеин [107—109]. К аналогичным результатам приводит и окисление пиридинхлорхроматом [110], согласно которому, изопропенилацетальдегид 36 образуется даже без примеси диметилакролеина. Действительно, повторение реакции в условиях [111] показало, что в самом деле образуется смесь альдегидов с преобладанием диметилакролеина.

Если же окисление МАК проводить перхлоратом натрия в водном ТГФ в присутствии оксида осмия, то затрагивается только двойная связь карбинола 1 [112]. Образующийся триол 38 используется в качестве промежуточного соединения в синтезе природного витамина Е. Триол 38 получен также при гидратации 4-гидрокси-2-метил-1,2-эпоксидбутана 39 при помощи смолы А 26 в CO₂⁻²-форме [113].

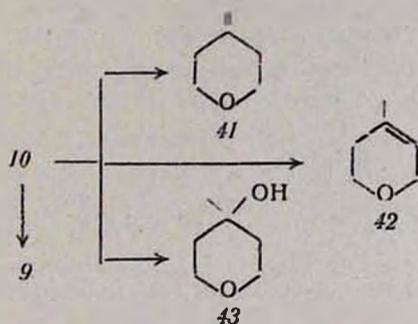
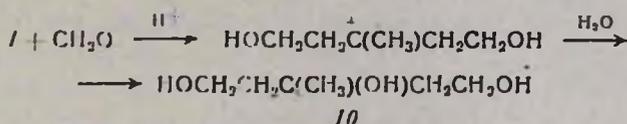


Неселективное, глубокое окисление, затрагивающее карбинольный углерод и двойную связь, наблюдается при взаимодействии МАК последовательно с оксидами азота и конц. азотной кислотой. При этом с выходом 85% образуется лимонно-яблочная кислота 40 [114].



2.5. Реакция с карбонильными соединениями

Реакция МАК с карбонильными соединениями известна с 1964 г. [115]. При этом взаимодействие МАК с формальдегидом представляется как обычная реакция Принса: формальдегид протонируется и происходит электрофильное присоединение «гидроксиметильного» карбокатиона по двойной связи МАК, зарождается новый карбокатион, который стабилизируется реакцией с водой. Аналогичная схема образования 1,3,5-тригидрокси-3-метилпентана 10 описана раньше, исходя из изобутилена, однако образование МАК в ней не установлено [116].



Предполагалось [115], что дегидратация триола 10 приводит к производным пирана 41-43, а взаимодействие с формальдегидом — к производному 1,3-диоксиана 9. При всей логичности предлагаемый механизм нельзя считать полностью достоверным, т. к. он не имеет экспериментального обоснования.

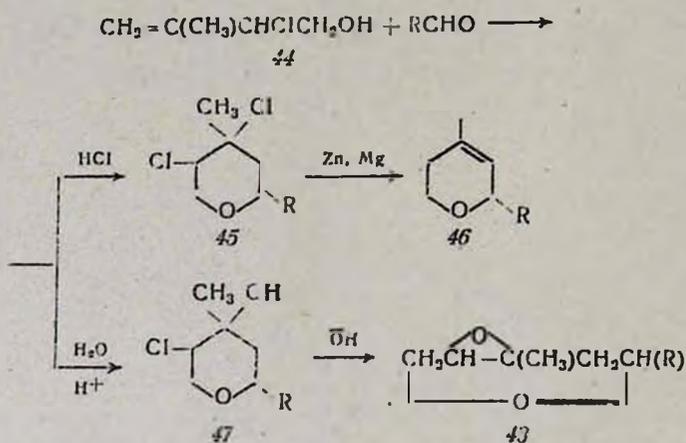
В этом отношении ценную информацию несет работа [117], авторы которой показали, что взаимодействие газообразного формальдегида с тщательно высушенным МАК (ИКС контроль) начинается стадией образования полуформала МАК 8. Далее последний дает тетрагидропиранильный карбокатион, стабилизирующийся либо депротонированием (образованием соединений 41 и 42), либо присоединением гидроксила (соединение 43).

Один из интереснейших этапов в химии МАК начинается с 1976 г., когда появились сообщения [118, 119] о взаимодействии МАК с альдегидами и кетонами в присутствии минеральных кислот — TsOH и HCl-приводящем к образованию производных ди- и тетрагидропирана. Образование указанных соединений, как и в работе [117], объясняется генерированием промежуточного тетрагидропиранильного

карбокатиона, стабилизирующегося депротонированием или присоединением аниона (хлор или гидроксид) [118, 120—122].

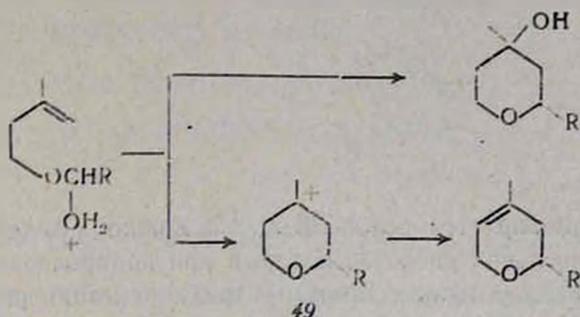
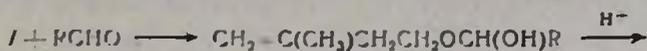
Практическая ценность реакции МАК с альдегидами и кетонами заключается в том, что многие из синтезированных производных ди- и тетрагидропирана оказались душистыми веществами [123—132].

Показано, что в эту же реакцию можно вместо альдегидов вводить ацетали [133, 134] или оксиды терпенов [135, 136]. Вероятней всего, в последнем случае реакции оксиранов с МАК предшествует их изомеризация в альдегиды. С другой стороны, если в реакцию хлоралкилирования с альдегидами вводить 3-хлорпроизводное МАК 44 и образующиеся 3,4-дихлортetraгидропираны 45 подвергать дегалогенированию, высокорегиоселективно образуются производные 3,6-дигидро-2H-пирана 46 [137]. Модификация условий проведения реакции (50% H₂SO₄ вместо HCl) приводит к тетрагидропиранолам 47, которые обработкой щелочью легко дают оксираны тетрагидропиранового ряда 48 [138].



Эти исследования в области химии ди- и тетрагидропиранов позволили сделать некоторые выводы относительно механизма реакции циклоалкилирования. Было замечено, что депротонирование промежуточного тетрагидропиранильного карбокатиона 49 протекает региоселективно в пользу 5,6-дигидропиранов [134]. Установлено, что при циклоалкилировании наиболее объемистые заместители положений 2-, 3- и 6- (но не 4-) образующегося тетрагидропиранового цикла предпочтительно фиксируются экваториальными связями [138]. С другой стороны, согласно [117], для получения тетрагидропиранолов необходимо использовать большой избыток водного раствора кислоты (катализатора). Однако установлено, что эквимольная смесь МАК и альдегида в присутствии каталитических количеств кислоты приводит к тетрагидропирансам с высокими выходами (до 80—85%). Это возможно, если допустить, что полуацетальная гидроксильная группа после протонирования не выделяется в виде воды, а перетягивается будущим тетрагидропиранильным карбокатионным центром. Если

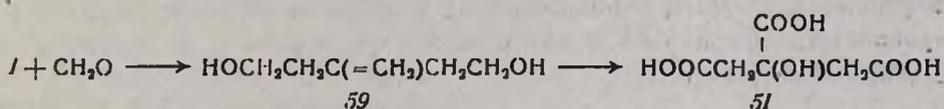
же образуется тетрагидропиранильный карбокатион, то он скорее депротонируется, чем присоединяет анион (гидроксид) [139].



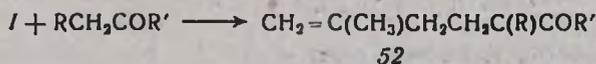
Исходя из этих данных, видимо, можно предполагать, что предлагаемый ранее механизм, включающий реакцию активированного альдегида по двойной связи МАК [115, 116], не реализуется вовсе.

Заслуживает особого внимания недавнее сообщение о возможности проведения циклоалкилирования МАК карбонильными соединениями даже в присутствии нейтральных и щелочных агентов [140].

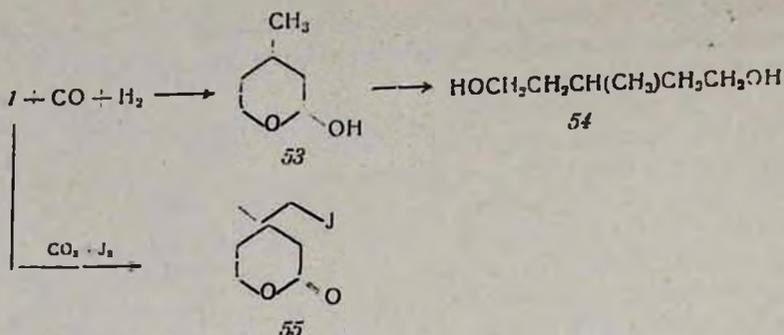
Кроме того, известно, что в зависимости от условий проведения реакции карбонильный электрофил может атаковать непосредственно двойную связь МАК [141—146]. Поиск условий реализации этого направления реакции обусловлен тем, что один из продуктов—3-метилтен-1,5-пентадиол 50—является исходным соединением для синтеза лимонной кислоты 51 [141].



Интересное направление реакции МАК с кетонами, в частности с ацетонем, замечено при нагревании смеси последних до 300° и давлении 220 ат [147—149]. При этом образуются алкеноны 52 с выходами 48—72%.



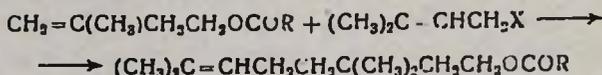
МАК карбонилируется в присутствии карбонил металлов с образованием либо 2-гидрокси-4-метилтетрагидропирана 53, либо 1,5-дигидрокси-3-метилпентана 54 с выходами до 82% [150, 151]. Аналогичная реакция с йодом в сочетании с диоксидом углерода приводит к 4-йодметил-4-метил-1,3-диоксанону-2 55 [113, 152].



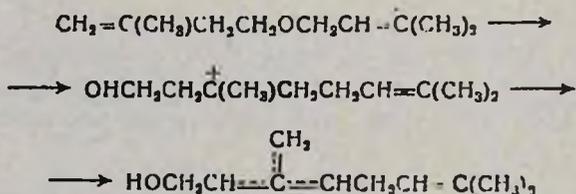
Реакция катализируется основанием. Возможно, промежуточно образуется эфир угольной кислоты, который при йодировании циклизуется. Если же диоксид углерода заменить трихлорацетонитрилом, то с выходом 90% получается 4-йодметил-4-метил-2-трихлорметил-5,6-дигидрооксазин 56 [153].

2.6 Другие реакции

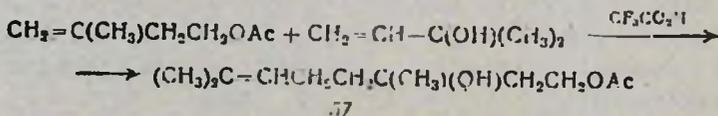
Как уже не раз указывалось выше, изопреноидное строение МАК часто обуславливает его использование в ряде реакций с целью введения C_5 -фрагмента. Таким синтезом, в частности, является конденсация сложных эфиров МАК с галогенидами пренила, проводимая в присутствии кислот Льюиса при $-10 \div -15^\circ$ [154].



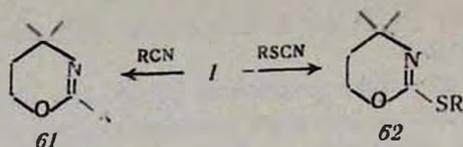
Внутримолекулярным вариантом этой реакции является изомеризация пренилового эфира МАК в смесь гераннола, перола и их изомеров с выходом 45% [155].



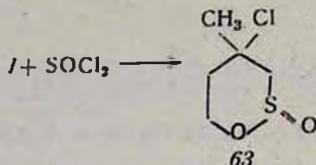
Ацетат МАК легко конденсируется с ДМВК в среде трифторуксусной кислоты, образуя моноацетат терпенового гликоля 57 с высокими выходами [156].



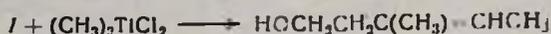
МАК может конденсироваться и по другой схеме—димеризоваться в 2-(β -гидроксиэтил)-2,4,4-триметилтетрагидропиранон. Лучший выход соединения 58 (65%) достигается при пропускании фтористого бора через раствор МАК в $\text{СН}_2\text{Сл}_2$ при -65° . Интересно отметить, что этот



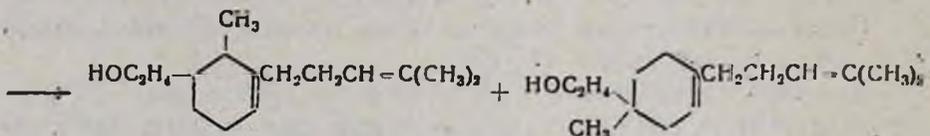
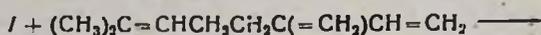
Интересная реакция МАК была обнаружена при попытке получения соответствующего хлорпроизводного действием на него (в общем случае на аллилкарбинолы) хлористого тионила—основным продуктом реакции (50%) оказался циклический эфир 63 [77].



Недавно была описана реакция аллилкарбинола, синтетическое значение которой, видимо, трудно переоценить. Оказалось, что аллилкарбинолы при взаимодействии с диметилдихлортитаном обменивают δ -атом водорода на метильную группу с образованием Е-3-метил-2-пентенола-5 стереоспецифично [167].



Однако для реакции еще не найдены оптимальные условия. Например, из МАК Е-3-метил-2-пентен-5-ол образуется с выходом всего лишь 6%. При нагревании до 225° с мирценом МАК выступает в роли диенофила [168].



Этот синтез был использован для получения исходного полупродукта с целью доказательства строения нананмоала—сесквитерпена, выделенного из моллюсков.

МАК и его ацетат использованы для получения полимеров этилена и винилацетата. Однако в эту реакцию МАК вовлекается с большим трудом [169, 170].

ЛИТЕРАТУРА

1. Огородников С. К., Идлис Г. С. — Производство изопрена. Л., Химия, 1973, 294 с.
2. Гудман М., Морхауз Ф. — Органические молекулы в действии. М., Мир, 1977, с. 154.
3. Navés Y. R. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, № 3, p. 886.
4. Братус И. Н. — Химия душистых веществ. М., Пищ. пром., 1979.
5. Levinson H. Z. — Riv. Parassitol, 1966, v. 27, № 1, p. 47.

6. Пат. 49-3506 (1974), Яп./Кё С., Ясуи А. — РЖХим., 1974, 20Н32.
7. Arundal E., Mikeska L. A. — Chem. Revs., 1952, v. 51, № 3, p. 505.
8. Пат. 1556915 (1967), Фр./British Petroleum Co LTD. — С. А., 1970, v. 72, 31213.
9. Пат. 122839 (1971), Англ./Chembros M., Aston G., Henry R., Forster G. — РЖХим., 1972, 1Н31.
10. Пат. 1205397 (1970), Брит./Foster G., Johnson P. — С. А., 1970, v. 73, 131809.
11. Авт. свид. 681059 (1978), СССР/Закошанский В. М., Блажин Ю. М., Гуфрейн Н. С., Идлис Г. С., Огородников С. К., Тимофеев Г. Т. — Бюлл. изобр., 1979, № 3.
12. Тренке К. М., Немцов М. С. — ЖПХ, 1963, т. 36, вып. 7, с. 1595.
13. Пат. 1279014 (1972), ФРГ/Muller H., Overwien H., Pommer H. — РЖ хим., 1973, 14Н33.
14. Kinzel R. B., Molloy A. B., Giraham D. W., Harding K. E. — Org. prep. Proced. Int., 1972, v. 4, № 1, p. 27.
15. Eggerer H., Lypen F. — Ann. Chem., 1960, Bd. 630, S. 58.
16. Пат. 3890404 (1975), США/Такаги К., Матсуда Т. — РЖХим., 1976, 6Н, 16П.
17. Фрейдлин Л. Х., Шарф В. В., Самохвалов Г. И., Миропольская М. А., Привалова И. М., Янатовский М. Ц. — Нефтехимия, 1963, т. 3, № 1, с. 104.
18. Авт. свид. 156948 (1963), СССР/Шарф В. В., Фрейдлин Л. Х., Самохвалов Г. И., Миропольская М. А., Привалова И. М., Янатовский М. Ц. — Бюлл. изобр., 1963, т. 17, № 18.
19. Шарф В. В., Фрейдлин Л. Х., Герман Е. Н., Опарина Г. К., Хейфиц В. И. — Нефтехимия, 1965, т. 5, № 3, с. 368.
20. Тренке К. М., Немцов М. С., Киселева М. М. — ЖОРХ, 1969, т. 5, № 2, с. 247.
21. Огородников С. К., Блажин Ю. М. — Химическая промышленность, 1974, № 2, с. 87.
22. Боткина С. С., Ганкин В. Ю., Рубинштейн Э. И., Синицын А. В., Скоп С. Л., Сухобокова В. Я., Федулова Л. В., Федченко Г. С. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 12, с. 2721.
23. Hellin M., Davidson M., Lumbrozo D., Coussemant F. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1964, № 4, p. 800.
24. Fischer W., Crob C. A. — Tetrah. Lett., 1975, v. 41, p. 3547.
25. Yndav J. S., Chawla H. P. S., Sukh D. — Tetrah. Lett., 1977, p. 201.
26. Шарф В. В., Герман Е. Н., Фрейдлин Л. Х., Опарина Г. К., Хейфец В. И. — ЖВХО, 1964, т. 9, № 6, с. 698.
27. Закошанский В. М., Блажин Ю. М., Идлис Г. С., Огородников С. К. — ЖОРХ, 1978, т. 14, вып. 7, с. 1359.
28. Слюнина В. М., Шапиро А. Л. — Шебеквино, 1984, 11 с., Деп. в ЦНИИТЭ Нефтехим., 1984, № 95яч-84 деп.
29. Аносов В. И., Савостин А. М., Пинес В. Т., Милоткина В. П., Миропольская М. А., Федотова Н. Н., Самохвалов Г. И. — ЖОХ, т. 31, вып. 4, с. 1154.
30. Miguet L., Lerer M. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, p. 4172.
31. Рахманкулов И. Л., Қажғор Е. А., Рахманкулов Д. Л. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 6, с. 1367.
32. Suggs W., Stoplanka M., Winkler D. — Angev. Chem., 1971, Bd. 83, № 22, p. 934.
33. Портнягин Ю. М., Павель Т. М. — ЖОРХ, 1973, т. 9, вып. 5, с. 890.
34. Пат. 52-139007 (1977), Яп./Кё С., Танака Х. — РЖХим., 1978, 18Н, 27П.
35. Пат. 52-139006 (1977), Яп./Танака Х., Кё С. — РЖХим., 1978, 17Н, 27П.
36. Suzuki S., Shiono M., Fujita J. — Synthesis, 1933, № 10, p. 84.
37. Веселовский В. В., Котенкова В. А., Моисенков А. М. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1989, № 10, с. 2296.
38. Пат. 2200108 (1972), ФРГ/Pander H. J. — С. А., 1973, v. 79, 915*1.
39. Пат. 48-112192 (1982), Яп./Кё С., Танака Х. — РЖХим., 1984, 15Н, 40.
40. Кё С., Танака Х. — J. Synth. Org. Chem. Jap., 1977, v. 35, № 10, p. 63. РЖХим., 1978, 9Н, 37.
41. Пат. 2029510 (1970), ФРГ/Muller H., Staebinger A. — С. А., 1972, v. 76, 59952.

42. *Рябова Р. С., Осипова Г. Ф., Винитин М. И.* — Изв. АН СССР, сер. хим., 1988, № 5, с. 1016.
43. *VanMiddlesworth F., Wang J. F., Zhou B., Di Tullio D., Sih C. J.* — Tetrah. lett., 1985, v. 26, № 8, p. 961.
44. Пат. 2048309 (1970), ФРГ/*Stuebinger A., Muller H., Overwien H.* — С. А., 1972, v. 77, 35971.
45. *Кё С., Танака Х.* — J. Synth. Org. Chem. Jap., 1977, v. 35, № 10, p. 863, — РЖХим., 1978, 9Н39.
46. Пат. 2031900 (1970), ФРГ/*Muller H., Koerning W., Koehl H.* — С. А., 1972, v. 76, 114489.
47. Пат. 2031921 (1970), ФРГ/*Muller H.* — С. А., 1972, v. 77, 115705.
48. Пат. 2116948 (1971), ФРГ/*Muller H.* — С. А., 1973, v. 78, 31159.
49. Пат. 83238 (1971), ГДР/*Stuebinger A., Muller H., Overwien H.* — РЖХим., 1972, 4Н12П.
50. Пат. 3809727 (1974), США/*Johnson M., Kuper D.* — РЖХим., 1975, 4Н, 6П
51. Пат. 2031900 (1979), ФРГ/*Muller H., Korning W., Kohl H.* — РЖХим., 1979, 22Н, 11П.
52. Пат. 2061803 (1979), ФРГ/*Muller H.* — РЖХим., 1980, 4Н, 16.
53. *Фрейдлин Л. Х., Шарф В. В., Абидов М. А.* — Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 609.
54. Пат. 4053536 (1977), США/*Hughes W. B.* — РЖХим., 1978, 11Н7.
55. Пат. 452478 (1977), США/*Hawkins H. M.* — РЖХим., 1978, 11Н6.
56. Пат. 2504151 (1976), ФРГ/*Mueller H.* — РЖХим., 1977, 14Н, 7.
57. *Сафаров М. Г., Исагулянц В. И., Сафарова В. Г.* — Каталитический синтез и превращения гетероциклических соединений. Рига, Зиганте, 1976, с. 225.
58. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В., Паносян Г. А.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 24.
59. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.* — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 10, с. 636.
60. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 6, с. 490.
61. Пат. 4560791 (1985), США/*Evers W. J., Slork G., Moosherjee B. D.* — РЖХим., 1986, № 23, Р7С6П.
62. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В., Паносян Г. А.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 12, с. 996.
63. *Julia M., Schmitz C.* — Bull. Soc. Chim. Fr., 1986, № 7—8, p. 637.
64. *Servus K. L., Roberts J. D.* — J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 6, p. 1331.
65. *Nelson J. L., Sidney M. H., Folka S., Ruth J. S.* — Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 1968, v. 59, № 1, p. 15; С. А., 1968, v. 68, 96095.
66. *Trost C. M., Kunz R. A.* — J. Am. Chem. Soc., 1975, v. 97, № 21, p. 7152.
67. *Wilson S. R., Cormack M., Novotny M., Jorgenson J. W., Whittten W. K.* — J. Org. Chem., 1978, v. 43, № 24, p. 4675.
68. *Kits J., Koka L., Bucna I.* — Proc. Symp., Vienna, 1966, p. 267; С. А., 1968, v. 67, 95035.
69. *Guttet E., Julie S.* — Synth. Comm., 1981, v. 11, № 9, p. 697.
70. *Sundt E., Winter M.* — Helv. Chim. acta, 1962, v. 45, p. 2212; С. А., 1963, v. 58, p. 3830.
71. *Louis M., Moise L.* — Bull. Soc. Chim. Fr., 1965, № 11, p. 3262.
72. *Maercker A., Weber K.* — Ann. Chem., 1972, B. 716, S. 43.
73. *Gerlach H., Kunzler P.* — Helv. Chim. acta, 1977, B. 60, № 2, S. 633.
74. *Sum P. E., Weller L.* — Can. J. Chem., 1979, v. 57, № 12, p. 1475.
75. *Ikan R., Marcus A., Bergmann E. D.* — Isr. J. Chem., 1971, v. 9, № 2, p. 259.
76. *Chesterton C. J., Kekwick R. G. O.* — Arch. Biochem. Biophys., 1968, v. 125, № 1, p. 76.
77. *Dunniger C., Poptak G.* — Biochem. J., 1967, v. 105, № 2, p. 545.
78. *Dhami K. S.* — Chem. Ind., 1968, № 30, p. 1104.
79. *Grob C. A., Wander A.* — Helv. Chim. acta, 1979, B. 62, № 6, S. 1854.
80. Пат. 2015709 (1970), ФРГ/*Muller H.* — С. А., 1972, v. 76, 13849.

81. Пат. 3429720 (1986), ФРГ/*Siegfrid B., Klaus B.* — РЖХим., 1986, № 24, p. 728.
82. *Gabel M., Leres M.* — *Chim. Ind. Gentle Chim.*, 1969, p. 101. № 11. p. 1458; С. А. 1969, в. 71. 70221.
83. *Sueiras J., Okamura W.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, № 20, p. 6255.
84. *Огородников С. К., Идлис Г. С.* — Производство изопрена. Л., Химия. 1973, с. 16.
85. Авт. свид. 181090 (1964), СССР/Тренке К. М., Немцов М. С., Огородников С. К. — Бюлл. изобр., 1988, № 9.
86. Пат. 1925197 (1970), ФРГ/*Muller H.* — С. А., 1972, в. 77, 47879.
87. Пат. 2056443 (1970), ФРГ/*Muller H.* — РЖХим., 1979, 7Н16П.
88. Пат. 15'4968 (1968), Фр./*Badische Anilin und Soda Fabric A.-G.* — С. А., 1971, в. 71, 63102.
89. Пат. 1643709 (1966), ФРГ/*Pommer H., Mueller H., Mangold D.* — С. А., 1971, в. 75, 80096.
90. Пат. 1901709 (1976), ФРГ/*Overwien H., Mueller H.* — РЖХим., 1976, 24Н, 36П.
91. Пат. 4219683 (1980), США/*Wu J.* — РЖХим., 1981, 9Н21П.
92. Пат. 2751766 (1979), ФРГ/*Rebafka W.* — РЖХим., 1980, 22Н17П.
93. Пат. 4122291 (1978), США/*Kuo S., Renge T., Tanaka H.* — РЖХим., 1979, 15Н, 31П.
94. Пат. 51-6790 (1977), Яп./*Кё С., Рэнгэ С., Танака Х.* — РЖХим., 1978, 22Н, 31П.
95. Пат. 54-95502 (1979), Яп./*Сигёси Я., Йосида Я., Нодзаки Т.* — РЖХим., 1980, 12Н, 20П.
96. Пат. 4117247 (1978), США/*Мори Ф., Омура Дж., Нишида Т., Итои К.* — РЖХим., 1979, 9О, 366П.
97. Пат. 55-2636 (1980) Яп./*Кё С., Ямамото Ф.* — РЖХим., 1980, 21Н, 24П.
98. Пат. 58-56910 (1984), Яп./*Йосимура Н., Токинина Я.* — РЖХим., 1985, 20Н, 41П.
99. *Милякина Т. Н., Кузнецова Е. В., Моржакова Т. М., Тараненко С. А., Кудинова Л. М., Баталин О. Е.* — Нефтехимия, 1984, т. 24, № 6, с. 822.
100. *Белянская Э. И., Захарова Н. В., Лиакумович А. Г., Мичуров Ю. И., Иванова К. П.* — Кинетические закономерности реакции гидратации 2-метилбутен-1-ола-3. В сб.: Достижения науки—нефтехим. произ.-вам. Уфа, 1975, с. 98.
101. Авт. свид. 791733 (1979), СССР/Крюков С. И., Иродов А. В., Смирнов В. А., Рыбаков В. А., Денисевич Л. Н. — Бюлл. изобр., 1980, № 48.
102. Пат. 48-34728 (1973), Яп./*Нома С., Ясуи А.* — РЖХим., 1974, 14Н, 54П.
103. *Houben-Weyl* — *Methoden Der Organischen Chemie.* Stuttgart, 1960, B. 7, T4 S. 169.
104. Пат. 8220808 (1984), Фр./*Константины М., Круменакер Л.* — РЖХим., 1985, 13Н, 46П.
105. Пат. 4110403 (1978), США/*Ичикава Дж., Кобаяшо О., Сома К., Наручи Т., Яманака Дж., Сузуки Н.* — РЖХим., 1979, 11Н, 41П.
106. Пат. 2331378 (1975), ФРГ/*Hoffmann W., Raust J., Frannberg K.* — РЖХим., 1975, 19Р392П.
107. Пат. 2715209 (1978), ФРГ/*Dudeck Ch., Dien H., Brunmuller F.* — РЖХим., 1979, 20Н35П.
108. *Cainelli G., Cardillo G., Sandri S., Orena M.* — *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, v. 98, № 21, p. 6737.
109. Пат. 2 41976 (1980), Ф. Г./*Meller H., Gutz N.* — РЖХим., 1981, 2Н36П.
110. *Brown H. C., Jadhav P. K.* — *Tetrah. Lett.*, 1984, v. 23, № 12, p. 1215.
111. *Минаян Т. Т., Бадаян Ш. О.* — Арм. хим. ж., 1972, т. 32, № 7, с. 542.
112. *Barner R., Schmid M.* — *Helv. Chim. Acta*, 1969, L. 62, № 7. S. 2384.
113. *Bongini A., Cardillo G., Orena M., Porzia G., Sandri S.* — *J. Org. Chem.*, 1982, v. 47, № 24, p. 4626.
114. *Wilkes J. B., Wall R. G.* — *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, № 2, p. 247.
115. *Davidson M., Pare G., Belguise K., Hellin M., Coussenant F.* — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, f. 4, p. 804.
116. *Фабберов М. И.* — ДАН СССР, 1956, т. 110, с. 1005.

117. *Закошанский В. М., Идлис Г. С., Огородников С. К., Баталин О. Е., Блажин Ю. М.* — ЖОРХ, 1974, т. 11, вып. 1, с. 152.
118. *Геворкян А. А., Аракелян А. С.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 12, с. 1033.
119. *Геворкян А. А., Аракелян А. С.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 3, с. 276.
120. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Хизанцян Н. М.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 9, с. 743.
121. *Геворкян А. А., Аракелян А. С.* — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 3, с. 276.
122. *Казарян П. И., Геворкян А. А., Баданян Ш. О., Аракелян А. С., Манукян А. А.* — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 1, с. 35.
123. Пат. 4192782 (1980). США/Hall J., Bruza Sr., Dembs E., Shuster E. — РЖХим., 1980, 22Р672П.
124. Пат. 4276220 (1981). США/Willis B. J., Dittrick J. W. — РЖХим., 1982, 9Р522П.
125. Авт. свид. 618374 (1977). СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Филатова Г. Г., Зананьянц В. Р. — Бюлл. изобр., 1978, № 29.
126. Авт. свид. 620487 (1978). СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Филатова Г. Г., Зананьянц В. Р. — Бюлл. изобр., 1978, № 31.
127. Авт. свид. 505643 (1973). СССР/Геворкян А. А., Фросин В. И., Аракелян А. С. — Бюлл. изобр., 1976, № 9.
128. Авт. свид. 539439 (1976). СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Зананьянц А. Р., Огородников С. К. — Бюлл. изобр., 1976, № 46.
129. Авт. свид. 638597 (1978). СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Филатова Г. Г., Зананьянц В. Р. — Бюлл. изобр., 1978, № 47.
130. Авт. свид. 777031 (1980). СССР/Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В., Филатова Г. Г., Зананьянц В. Р. — Бюлл. изобр., 1980, № 41.
131. Авт. свид. 1189860 (1982). СССР/Геворкян А. А., Идлис Г. С., Огородников С. К., Блажин Ю. М., Пыльникова В. И., Девекки А. Б., Пугач Л. М., Казакова С. В. — РЖХим., 1986, № 7, Н 170 П.
132. Пат. 4717506 (1986). США/Takeda H., Masuda Sh., Nafajima M. — РЖХим., 1988, 17Р561П.
133. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Мкртчян Р. С.* — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 6, с. 508.
134. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. И., Токмаджян Г. Г.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 685.
135. Пат. 4197246 (1980). США/Willis B. J., Dittrick J. W. — РЖХим., 1981, 9Р350П.
136. Пат. 4271046 (1981). США/Willis B. J., Dittrick J. W. — РЖХим., 1982, 9Р547П.
137. *Казарян П. И., Авакян О. В., Авакян С. В., Геворкян А. А.* — ХГС, 1985, № 9, с. 1189.
138. *Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян О. В.* — ХГС, 1986, № 11, с. 1457.
139. *Геворкян А. А., Аракелян А. С., Казарян П. И.* — ХГС, 1982, № 12, с. 1611.
140. *Ибатуллин У. Г., Павлов Ю. В., Сафаров М. Г.* — ХГС, 1990, № 2, с. 183.
141. Пат. 4139556 (1979). США/Wall R. G., Suzuki Sh. — РЖХим., 1979, 18Н 8П.
142. Пат. 1768666 (1976). ФГТ/Muller H., Overwien H., Romig H. — РЖХим., 1976, 24Н38П.
143. Пат. 4169961 (1979). США/Wall R. G., Wikes J., B., Suzuki Sh. — РЖХим., 1980, 8Н16П.
144. Пат. 3912785 (1975). США/Сузуки Ш. — РЖХим., 1976, 13Н, 37 П.
145. Пат. 52-75882 (1979). Яп./Ямада С., Кэ С. — РЖХим., 1980, 3Н, 27 П.
146. *Шарф В. Э., Жардин А. П., Вальдман Д. Н., Пикифлов Б. И., Вальдман А. И., Фрейдлин Л. К.* — Кип. и кет., 1978, т. 19, № 3, с. 788.
147. *Емельянов М. М., Залис В. М., Коваленко В. А.* — ЖОРХ, 1977, т. 13, вып. 7, с. 1390.
148. Пат. 150194 (1967). Фр./Badische Anilin und Soda Fabrik A.-G. — С. А., 1971, v. 74, 53047.
149. Пат. 1275049 (1969). ФГТ/Muller H., Overwien H., Romig H. — РЖХим., 1970, 7Н49П.
150. Пат. 55-45842 (1980). Яп./Мацумото М., Телура Э. — РЖХим., 1981, 3Н, 166 П.
151. *Fell W., Vast M.* — Chem. Ztg., 1917, Bd. 91, № 7-8, с. 343.

152. *Cardillo G., Orena M., Pozzi G., Sandri S.* — J. Chem. Soc. Comm., 1981, v. 10, p. 465.
153. *Cardillo G., Orena M., Pozzi G., Sandri S.* — J. Chem. Soc. Comm., 1982, № 22, p. 1308.
154. Пат. 49-20163 (1974), Яп./*Цума С., Ясуи А.* — РЖХим., 1975, 9 P, 489 П.
155. *Jamamura J., Umezumi K., Maruyama K., Yamamoto H.* — Tetrah. Lett., 1982, v. 23, № 18, p. 1933.
156. *Mare J., Lucien S.* — J. Chem. Res. Synop., 1978, № 8, p. 269.
157. *Platk-Eing S., Lurry W.* — Can. J. Chem., 1979, v. 57, № 12, p. 1475.
158. *Haslouin J., Roussac F.* — Bull. Soc. Chim. Fr., 1977, p. 2, № 11-12, p. 1242.
159. *Djuhanbini D., Cuses B.* — Tetrah., 1985, v. 41, № 5, p. 867.
160. *Джаскобсон М.* — Половые феромоны насекомых, Мир, М., 1976, с. 254.
161. *Garbers C. F., Scott F.* — Tetrah. Lett., 1976, № 19, p. 1625.
162. *Косян С. М.* — Новые данные по проявлению р-эффекта соседней группы в элиминировании протона и некоторые пути их использования для синтеза гомоаллиловых спиртов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1985.
163. *Cardillo G., Conteno M., Sandri T.* — Tetrah. Lett., 1974, № 25, p. 2215.
164. *Cardillo G., Conteno M., Sandri S., Panuzio M.* — J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1979, part 1, № 7, p. 1729.
165. Авт. свид. 2405859 (1979), СССР/Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г. — РЖХим., 1980, 6 Н, 219 П.
166. *Геворкян А. А., Токмаджян Г. Г., Саакян Л. А.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 8, с. 693.
167. *Fujita K., Moret E., Schlosser M.* — Chem. Letters, 1982, № 11, p. 1819. — РЖХим., 1983, 12Ж46.
168. *Ayer S. W., Hellou J., Tischer M., Andersen R J.* — Tetrah. Lett., 1934 d. 25, № 2, p. 141.
169. Пат. 1815328 (1968), ФРГ/*Trieschmann H. G., Pfanumeller H., Gropper H., Gierth V., Beck G.* — С. А., 1970, v. 73, 46212.
170. Пат. 3212748 (1983), ФРГ/*Ziegler W., Brandstetter F.* — РЖХим., 1984, 13С287.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 539—544 (1991 г.)

УДК 547.314:547.323

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ.

СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ ПРИ
C³ АТОМЕ 2-ЭТОКСИКАРБОНИЛ-3,4,4-ТРИМЕТИЛ-2-БУТЕН-4-ОЛИДА
В ФОРМИЛЬНУЮ И НОВЫЕ СИНТЕЗЫ
НА БАЗЕ ПОЛУЧЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. А. АВЕТИСЯН, Г. Г. ТОКМАДЖЯН, А. Б. ДАВТЯН и И. Г. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

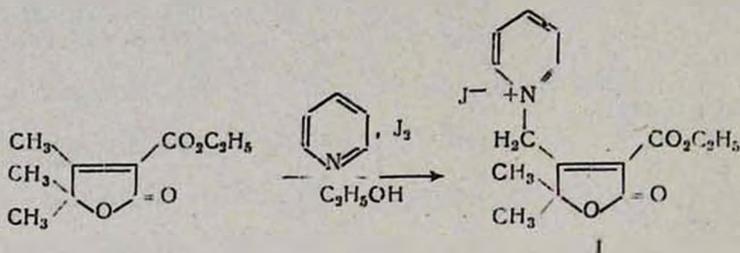
Поступило 4 II 1991

Осуществлен синтез 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида реакцией Крёнке исходя из 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида. Синтезирован ряд новых производных 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида взаимодействием последнего с мочевиной, тномочевиной и её арилзамещенными аналогами. Дегидратацией оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида хлорокисью фосфора получено 3-нитрильное производное, доказывающее анти-строение исходного оксима.

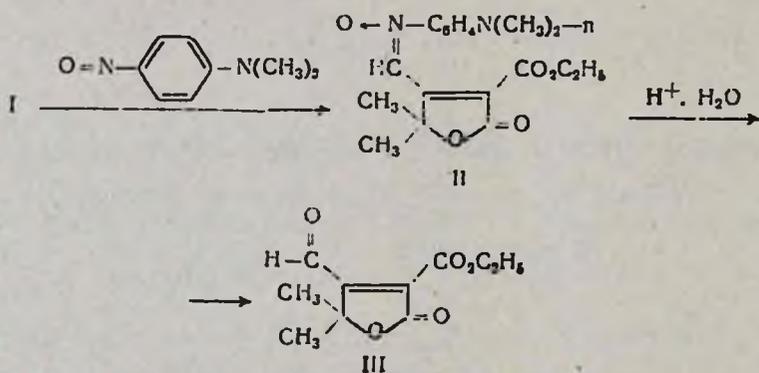
Библ. ссылки 3.

Ранее нами прямым воздействием диметилсульфоксида на 2-этоксикарбонил-3-бромметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид при 75—80° было осуществлено селективное окисление 3-бромметильной группы в формильную [1].

В продолжение проводимых исследований по изучению химических свойств 2-бутен-4-олидов, в частности, повышенной активности метильной группы при C³ атоме лактонного кольца, был осуществлен синтез 3-формильных производных реакцией Крёнке [2]. В первой стадии разработанной нами схемы последовательных превращений впервые на примере 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида была осуществлена реакция Кинга [3]. Взаимодействием указанного лактона с пиридином и кристаллическим йодом в этаноле при 65—70° в течение 3—4 ч синтезирован йодид 2-этоксикарбонил-3-пиридиний-метил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I) с выходом 70—75%.



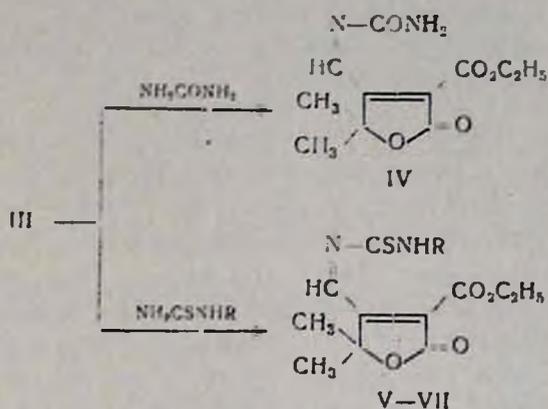
Далее взаимодействием йодпиридиниевой соли с *n*-нитрозодиметиланилином в присутствии пиперидина в этаноле синтезирован нитрон II, который под действием разбавленного раствора (1 *n*) соляной кислоты гидролизован до альдегида III.



Строение полученного альдегида было доказано ИК и ПМР спектральными данными и элементарным анализом и он оказался полностью идентичен альдегиду, полученному окислением 3-бромметильного производного диметилсульфоксидом по [1]. Были получены также оксим и 2,4-динитрофенилгидразон 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида и они также оказались идентичны ранее полученным оксиму и гидразону [1].

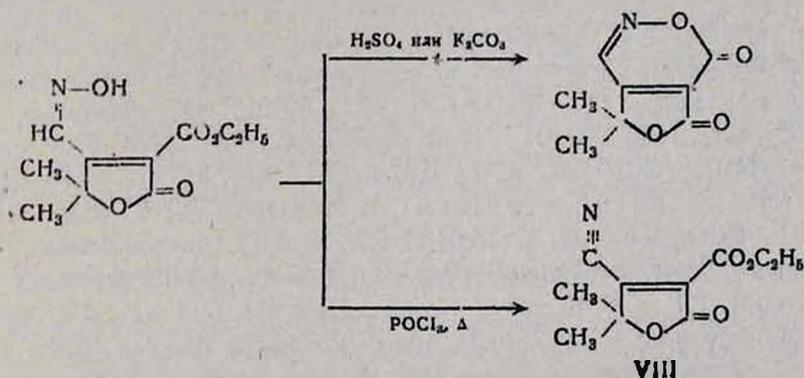
С целью синтеза новых потенциально биологически активных производных 2-бутен-4-олидов изучено взаимодействие 2-этоксикарбо-

нил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида с мочевиной, тиомочевиной и её арилзамещенными аналогами. Реакция осуществлена смешением эквимольных количеств исходных соединений в 50% водном этаноле в присутствии поташа при комнатной температуре.



V. R = H, VI. R = C₆H₅, VII. R = *o*-CH₃-C₆H₄.

С целью получения конденсированных циклов в ряду 2-бутен-4-олидов изучена возможность циклизации оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида под действием как кислотных, так и щелочных агентов. Установлено, что кипячение в присутствии хлорокси фосфора (POCl₃) приводит к дегидратации и образованию 3-цианпроизводного VIII, строение которого доказано ИК, ПМР и масс-спектральными данными.



Подобное превращение оксимной группировки в нитрильную говорит о том, что мы имеем дело с анти-изомером оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR-20» в вазелиновом масле, спектры ПМР—на спектрометрах «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц и «Tesla BS-497» с рабочей частотой 100 МГц с использованием в качестве внутреннего стандарта ТМС. Для ТСХ использованы пластинки «Silufol UV-254», элюент—ацетон-бензол, 1:2, проявление—парами йода или в УФ свете.

Подид 2-этоксикарбонил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (I). Смесь 3,96 г (0,02 моля) 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида, 5,08 г (0,02 моля) кристаллического йода, 20 мл сухого пиридина и 80 мл этанола кипятят 3—4 ч с обратным холодильником, затем выпавшие после стояния кристаллы отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 5,9 г (73,2%) соединения I с т. пл. 158—160° (из спирта). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (C=C), 1740 (C=O сл. эфир.), 1790 (C=O лакт.), 2500—2800 (группа полос). Спектр ПМР, (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1,20 т (3H, J=7,5 Гц); 1,70 с (6H); 4,05 с (2H); 4,25 к (2H, J=7,5 Гц); 8,50—9,50 м (5H). Найдено, % С 44,50; Н 4,32; N 3,65. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{IN}_4$. Вычислено, %: С 44,66; Н 4,47; N 3,47.

N-Оксид 2-этоксикарбонил-3-пиридинийметил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида (II). К смеси 0,6 г (1,5 ммоль) соединения I, 0,225 г (1,5 ммоль) *n*-нитрозодиметиланилина в 10 мл этанола при перемешивании прикапывают 0,16 мл (1,5 ммоль) пиперидина при комнатной температуре. После 24-часового стояния смесь обрабатывают 20 мл воды. Кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой. Получают 0,25 г (48,2%) соединения II с т. пл. 195°. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1530 (C=C аром.), 1620 (=CH), 1630 (C=C), 1730 (C=O сл. эфир.), 1790 (C=O лакт.). Спектр ПМР (ДМСО- d_6), δ , м. д.: 1,44 т (3H, J=7 Гц); 1,75 с (6H); 4,30 к (2H, J=7 Гц); 6,75 д (2H, J=9 Гц); 7,90 д (2H, J=9 Гц); 8,50 с (1H). Найдено, %: С 62,24; Н 6,48; N 8,04. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$. Вычислено, %: С 62,43; Н 6,36; N 8,09.

2-Этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (III). К раствору 0,2 г (0,58 ммоль) соединения II в 5 мл теплой воды прибавляют 1 мл 1 н HCl. Реакционную смесь нагревают до 70° на водяной бане в течение 1 ч. Экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. Отгоняют растворитель и получают 0,06 г (49%) соединения III с т. кип. 127—128°/2 мм, n_D^{20} 1,4900. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1690 (CHO), 1730 (C=O сл. эф.), 1785 (C=O лакт.). Спектр ПМР, (CCl_4), δ , м. д.: 0,87 т (3H, J=7,5 Гц); 1,10 с (6H); 3,95 к (2H, J=7,5 Гц); 10,0 с (1H). Найдено, %: С 56,9; Н 5,1. $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Вычислено, %: С 56,6; Н 5,7; R_f 0,85 (ацетон-бензол, 1:2).

2-Этоксикарбонил-3-уреидометилен-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (IV). К раствору 2,1 г (0,01 моля) соединения III в 5 мл 50% водного этанола прибавляют 0,6 г (0,01 моля) мочевины и 0,7 г (0,005 моля) поташа, растворенного в 5 мл 50% водного этанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 1,09 г (47%) соединения IV с т. пл. 170—172° (из этанола). ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (C=C), 1680 (C=N), 1710 (C=O сл. эф.), 1770 (C=O лакт.), 3130, 3420 (NH_2). Найдено, %: С 56,0; Н 5,76; N 12,0. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено, %: С 56,61; Н 5,98; N 11,96.

2-Этоксикарбонил-3-тиоуреидометилен-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (V). К раствору 2,1 г (0,01 моля) соединения III в 7 мл 50% водного этанола прибавляют 0,79 г (0,01 моля) тиомочевины и 0,7 г (0,005 моля) поташа, растворенного в 7 мл 50% водного этанола. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе. Получают 1,8 г (66%) соединения V с т. пл. 190° (из этанола). ИК спектр,

$\nu, \text{см}^{-1}$: 1640 (C=C), 1680 (C=N), 1710 (C=O сл. эф.), 1770 (C=O лакт.), 3130, 3420 (NH, NH₂). Спектр ПМР, (ДМСО-d₆), $\delta, \text{м. д.}$: 1,20 т (3H, J=7,5 Гц); 1,60 д (6H, J=10 Гц); 4,20 к (2H, J=7,5 Гц); 4,80 с (1H). 5,30 с (2H, NH₂). Найдено, %: С 48,30; Н 5,55; N 9,95. C₁₁H₁₄N₂O₄. Вычислено, %: С 48,89; Н 5,18; N 10,37.

2-Этоксикарбонил-3-(фенил)тиоуреидометилен-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (VI). Аналогично взаимодействием 0,64 г (0,003 моля) соединения III, 0,5 г (0,003 моля) фенилтиомочевины и 0,2 г (0,0015 моля) поташа получают 0,52 г (50%) соединения VI с т. пл. 170—175° (из этанола). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1610 (C=C аром.), 1640 (C=C), 1680 (C=N), 1710 (C=O сл. эф.), 1770 (C=O лакт.), 3140 (NH). Найдено, %: С 58,96; Н 5,20; N 8,09. C₁₇H₁₈N₂O₄. Вычислено, %: С 58,70; Н 4,90; N 8,45.

2-Этоксикарбонил-3-(о-толил)тиоуреидометилен-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (VII). Аналогично взаимодействием 1,48 г (0,07 моля) соединения III, 1,2 г (0,07 моля) о-толилтиомочевины и 0,4 г (0,0035 моля) поташа получают 1,3 г (52%) соединения VII с т. пл. 220—225° (из этанола). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1610 (C=C аром.), 1650 (C=C), 1675 (C=N), 1720 (C=O сл. эф.), 1770 (C=O лакт.), 3140 (NH). Найдено, %: С 59,75; Н 5,60; N 7,86. C₁₈H₂₀N₂O₄. Вычислено, %: С 60,0; Н 5,55; N 7,78.

2-Этоксикарбонил-3-циано-4,4-диметил-2-бутен-4-олид (VIII). К 6,7 г (0,025 моля) оксима 2-этоксикарбонил-3-формил-4,4-диметил-2-бутен-4-олида добавляют 7,25 мл (0,08 моля) POCl₃ и кипятят 1 ч с обратным холодильником. Реакционную смесь обрабатывают 20 мл ледяной воды, органический слой экстрагируют эфиром и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя получают 1,0 г (47,8%) соединения VIII с т. пл. 72—73° (из гексана). ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1660 (C=C), 1725 (C=O сл. эф.), 1790 (C=O лакт.), 2240 (C=N). Спектр ПМР, (ДМСО-d₆), $\delta, \text{м. д.}$: 1,55 т (3H, J=7 Гц); 1,80 (6H); 4,60 к (2H, J=7 Гц). Найдено, %: С 57,10; Н 5,00; N 6,35. C₁₀H₁₁NO₄. Вычислено, %: С 57,40; Н 5,12; N 6,69. M⁺=209.

ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ԶԱԳԵՑԱՄ ԼԱԿՏՈՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

2-էթօքսիկարբոնիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգոմեր C₃ ԱՏՈՄԻ ՄՈՏ ՄԵԹԻԼ ԵՄԻԻ ՍԵԼԵՏԻՎ ՕՔՍԻԿԱՑՈՒՄԸ ՄԻՆՁՆՎ ՅՈՒՄԻԼ ԵՌՈՄԲ ԵՎ ՍՏԱՅՎԱԾ ԱԾԱՆՑԱԼՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՆՈՐ ՄԻՆԹԵԶՆԵՐԻ ԻՐԱՎԱՑՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Գ. Գ. ԹՈՔՐԱԶՅԱՆ, Ա. Բ. ԳԱՎԹՅԱՆ Ե Ի. Հ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ելնելով 2-էթօքսիկարբոնիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգից կրկնկենդանակցությամբ հրատկանցվել է 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգի սինթեզը: Սինթեզվել են 2-էթօքսիկարբոնիլ-3,4,4-տրիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգի նոր ածանցյալներ միզանյութի, թիոմիզանյութի և նրա արիլտեղակալված անալոգների հետ վերջինիս փոխազդեցությամբ: 2-էթօքսիկարբոնիլ-3-ֆորմիլ-4,4-դիմեթիլ-2-բուտեն-4-օլիգի օքսիմը ֆոսֆորի քլորօքսիդով փոխդրատացնելով ստացվել է 3-նիտրիլային ածանցյալը, որը ապա-ցուցում է նրա յին օքսիմի անտի-կառուցվածքը:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED LACTONES

THE SELECTIVE OXIDATION OF METHYL GROUP AT C³ ATOM
IN 2-ETOXYCARBONYL-3,4,4-TRIMETHYL-2-BUTENE-4-OLIDE TO FORMYL GROUP,
AND THE NEW SYNTHESIS ON THE BASIS OF THE RESULTING DERIVATIVES

A. A. AVETISSIAN, G. G. TOKMAJIAN, A. B. DAVTIAN and I. H. AVETISSIAN.

The synthesis of 2-ethoxycarbonyl-3-formyl-4,4-dimethyl-2-butene-4-olide by Krönke reaction from 2-ethoxycarbonyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide has been carried out. The new derivatives of 2-ethoxycarbonyl-3,4,4-trimethyl-2-butene-4-olide by the reaction with urea, thiourea and its aryl substituted analogues have been obtained. Dehydration of 2-ethoxycarbonyl-3-formyl-4,4-dimethyl-2-butene-4-olide oxime by phosphorus oxychloride to 3-nitrile proves an anti-structure of the initial oxime.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Овсепян В. В., Токмаджян Г. Г. — ХГС, 1984, № 6, с. 740.
2. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции, М., Химия, 1976, с. 238.
3. Вацуро К. В., Мищенко Г. Л. — Именные реакции, М., Химия, 1976, с. 304.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 544—547 (1991 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XVIII. N,N'-(БУТИЛЕН-2)БИС[N-(АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛ)-
ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДЫ].

А. В. БАБАХАНЫЦ, Х. КАУАС и Р. С. АРУТЮНЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 4 VII 1991

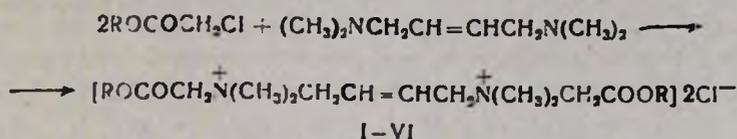
Взаимодействием 1,4-бис-диметиламинобутена-2 с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты с высокими выходами получены соответствующие N,N'-(бутилен-2)бис[N-(алкилоксикарбонилметил)диметиламмоний хлориды]. Изучены коллоидно-химические характеристики синтезированных соединений и установлена их бактерицидная активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

Табл. 1, библиографические ссылки 11.

Ненасыщенные поверхностно-активные четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), синтезированные на базе производных сопряженных диенов [1—3], обладают антимикробной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов [4—6]. Изучение поверхностно-активных и бактерицидных свойств синтезированных ЧАС подтвердило их зависимость от химического строе-

ния. Поверхностно-активные бисчетвертичные аммониевые соли, содержащие обеспечивающий поверхностную активность алкилоксикарбонилметильный радикал, представляют практический интерес в качестве эмульгаторов [7] и антимикробных средств [8].

В продолжение исследований в области синтеза и изучения свойств ЧАС нами взаимодействием 1,4-бис-диметиламинобутена-2, полученного на основе 1,4-дихлорбутена-2 [9] с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты, синтезированы с высокими выходами при комнатной температуре соответствующие N,N' -(бутилен-2)бис[N -(алкилоксикарбонилметил)диметиламмоний хлориды] I—VI (табл.).



I. $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13}$. II. $\text{R} = \text{C}_7\text{H}_{16}$. III. $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$. IV. $\text{R} = \text{C}_9\text{H}_{19}$. V. $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_{21}$. VI. $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Полученные соединения представляют собой хорошо растворимые в воде белые кристаллические вещества. Строение ЧАС подтверждено ИК спектрами.

Поверхностное натяжение (σ) водных растворов синтезированных ЧАС измеряли методом максимального давления в пузырьке [10] при $30 \pm 0,1^\circ$. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли из изотерм поверхностного натяжения, поверхностную активность (G) рассчитывали по формуле $G = (\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}})/\text{ККМ}$, где σ_0 — поверхностное натяжение воды, $\sigma_{\text{ККМ}}$ — поверхностное натяжение при ККМ. В изученном ряду соединений с удлинением R ККМ и σ уменьшаются, а G увеличивается (табл.). Пенообразующую способность определяли исходя из пеноустойчивости (h) 1% водных растворов ЧАС — отношением высоты столба пены через 5 мин после образования к начальной высоте [8]. Полученные результаты (табл.) свидетельствуют о сравнительно хорошей пенообразующей способности синтезированных мицеллообразующих поверхностно-активных ЧАС.

Исследования антимикробного действия соединений I—VI показали, что в зависимости от R они обладают бактерицидной активностью в отношении кишечной палочки и, особенно, золотистого стафилококка. Наибольшей активностью обладает соединение IV, 0,025% водный раствор которого вызывает гибель золотистого стафилококка и кишечной палочки в течение 10 и 15 мин, соответственно [11].

Экспериментальная часть

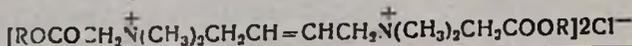
ИК спектры сняты на приборе «UR-20».

N,N' -(бутилен-2)бис[N -(гексилоксикарбонилметил)диметиламмоний хлорид] (I). Смесь 2,8 г (0,02 моля) 1,4-бис-диметиламинобутен-2 и 7,1 г (0,04 моля) гексилового эфира монохлоруксусной кислоты выдерживают при комнатной температуре в течение 20—24 ч. Образовавшуюся кристаллическую соль отфильтровывают, промывают эфиром

и высушивают в эксикаторе. Получают 9,8 г (98%) соли I. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620 (C=C), 1730 (COO—), 3010 (=CH—). Аналогично получены остальные соединения II—VI (табл.).

Таблица

Константы и некоторые коллоидно-химические характеристики соединений



Соединение	R	Выход, %	Т. плав. $\pm 1^\circ\text{C}$	Найдено, %		Вычислено, %		ККМ · 10 ³ , $\frac{\text{г}}{\text{моль} \cdot \text{м}^3}$	$\sigma_{\text{ККМ}} \cdot 10^3$, $\frac{\text{г}}{\text{м} \cdot \text{м}}$	G, $\frac{\text{г}}{\text{мм}^2 \cdot \text{кмоль}}$	h
				N	Cl ⁻	N	Cl ⁻				
I	C ₆ H ₁₃	98	130	5,79	14,08	5,61	14,19	73,0	44	0,4	0,6
II	C ₇ H ₁₆	98	128	5,30	13,43	5,31	13,44	39,0	39	0,8	0,7
III	C ₈ H ₁₇	97	122	5,09	12,87	5,04	12,76	19,8	37	1,7	0,7
IV	C ₉ H ₁₉	96	118	4,77	11,93	4,80	12,15	11,6	35	3,1	0,8
V	C ₁₀ H ₂₁	97	112	4,55	11,64	4,58	11,59	6,0	34	6,2	0,8
VI	C ₁₂ H ₂₅	97	108	4,23	10,99	4,19	10,62	1,6	33	23,8	0,8

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԱՅԻՆ ԱԿՏԻՎ ՉՀԱԳԵՑԱՍ ՉՈՐՐ.ՐԴԱՅԻՆ ԱՍՈՆՈՒՄԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԲՆԱԳԱՎԱՌՈՒՄ

XVIII. N, N'-(2-ԲՈՒՏԻԼԵՆ)ԲԻՍ [N-(ԱԿԻԼՕՔՍԻԿԱՐՈՆԻԼՄԵԹԻԼ) ԴԻՄԵԹԻԼԱՄՈՆԻՈՒՄ ԲԼՈՐԻՏՆԵՐ]

Ա. Վ. ԲԱԲԱԿԱՆԻԱՆ, Խ. ԿԱՌԻԱՍ և Ռ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ

1,4-բիս-դիմեթիլամինո-2-բուտենի և մոնոքլորջացախաթթվի ալկիլ-բիրնների փոխազդեցությամբ բարձր ելքով ստացված են համապատասխան N, N'-(բուտիլեն-2) բիս[N-(ալկիլօքսիկարբոնիլմեթիլ)դիմեթիլամոնիումի քլորիդներ]: Ուսումնասիրված են սինթեզված միացությունների կոլոիդ-քիմիական բնութագրումները և հաստատված է մանրէասպան ակտիվությունը բրամդրական և դրամբացասական միկրոօրգանիզմների նկատմամբ:

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF UNSATURATED SURFACE-ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS.

XVIII. N,N'-(2-BUTYLENE)BIS[N-(ALKYLOXYCARBONYLMETHYL)-DIMETHYLAMMONIUM CHLORIDES]

A. V. BABAKHANIAN, Kh. KAWASS and R. S. HAROUTYUNIAN

Corresponding N,N'-(butylene-2)bis[N-(alkyloxycarbonylmethyl)dimethylammonium chlorides] have been obtained by the reaction of 1,4-bis-dimethylamino-2-butene with alkyl monochloroacetates. Colloid-chemical characteristics of the synthesized compounds have been studied and their bactericidal activity with reference to gram-positive and gram-negative microorganisms have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 12, с. 766.
2. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 271.
3. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Саргсян А. Б., Григорян Дж. Д., Григорян Л. Г. — Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 1, с. 54.
4. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Биол. ж. Армения, 1987, т. 40, № 4, с. 328.
5. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Ж. exper. и клинич. мед., 1988, т. 28, № 1, с. 96.
6. Бабаханян А. В., Григорян Л. Г., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Биол. ж. Армения, 1990, т. 43, № 2, с. 148.
7. Сатушев С. А. — Топохимические и киветические закономерности эмульсионной полимеризации стирола в присутствии двучетвертичных солей аммония как катионактивных эмульгаторов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1978, 149 с.
8. Поверхностно-активные вещества. Справочник/под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. Л., Химия, 1979, с. 294, 342.
9. Гегелян Ж. Г., Нонезян Н. Г., Бошнякова М. И., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 2, с. 107.
10. Практикум по коллоидной химии/под ред. Р. Э. Неймафа. М., Высшая школа, 1972, с. 126, 136.
11. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Биол. ж. Армения, 1990, т. 43, № 2, с. 150.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 547—559 (1991 г.)

УДК 541.138:542.952

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

С. А. САРГИСЯН и К. С. МАРГАРЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 XI 1990

В последние годы электрохимические методы иницирования полимеризации начали бурно развиваться в связи с разработкой более экономичных методов получения полимеров. В основном электрохимический метод применяется для получения полимеров в объеме и на поверхности. Большое практическое значение имеет получение на поверхности (полимерные покрытия) полимеров с заданными свойствами, что представляет особый интерес для развивающихся отраслей народного хозяйства (электроники, радиотехники, медицины и т. д.).

Электрохимические методы получения полимерных покрытий непосредственно из растворов мономеров более экономичны, чем традиционные способы, поскольку исключаются такие технологические процессы, как синтез исходных полимеров или сополимеров, переработка их в вязко-жидкое состояние и нанесение на поверхность подложки. Кроме того, основными преимуществами электрохимического метода

получения полимерных слоев является регулирование массы и толщины покрытий такими параметрами, как плотность тока или потенциал рабочего электрода, что дает возможность иммобилизации различных ферментов и катализаторов в особо тонких пленках без потери активности этих ферментов и катализаторов, возможность исследования отдельных стадий формирования пленок, быстрота роста покрытий (в отдельных случаях покрытие можно получить за несколько секунд) и, наконец, полная автоматизация технологического процесса [1, 2].

Электрохимические методы иницирования делятся в основном на две группы: прямые—при которых мономеры непосредственно участвуют в электродных реакциях, например, восстановление с образованием анион-радикалов или окисление с образованием катион-радикалов, иницирующих реакцию полимеризации, и непрямые—при которых активные центры образуются за счет окисления или восстановления какого-нибудь компонента системы (электролита, растворителя и т. д.) [3, 4].

К настоящему времени для получения полимерных пленок и покрытий электрохимическим методом использованы многочисленные виниловые мономеры, среди которых особое место занимает акриламид и его производные, хорошо растворимые как в водных, так и органических растворителях.

Как видно из литературных данных [5—8], акриламид (АА) на катоде образует полимерные пленки при электрохимической иницированной полимеризации (ЭХИП) в системе АА—хлорид цинка—вода. Эти пленки образуются довольно быстро в течение 1—5 мин при плотности тока 1—8 Ma/cm^2 . Прозрачные, равномерные и гладкие пленки толщиной 5—30 μm получают при концентрации хлорида цинка 0,2—0,3 и АА 2—5 моль/л . При увеличении концентрации хлорида цинка и плотности тока пористость пленок увеличивается и ухудшается качество вследствие усиления газовыделения под пленкой. Полиакриламидные покрытия (ПАП) обладают биосовместимостью и тромборезистентностью, и такие пленки могут найти применение в медицине при создании конструкционных материалов, контактирующих с кровью [9]. Основным недостатком ПАП является то, что при выдержке в воде они набухают и теряют механическую прочность, а при нагревании растворяются.

В работе [10] изучены зависимости массы ПАП, получающегося при катодной поляризации стального электрода в растворе АА и хлорида цинка, от плотности тока, времени электролиза, концентрации АА и хлорида цинка. Установлено, что увеличение концентрации АА, хлорида цинка и плотности тока приводит к возрастанию массы и скорости образования ПАП. При этом показано, что скорость полимеризации (V) описывается уравнением-

$$V = K \cdot C_{\text{ZnCl}_2} \cdot C_{\text{AA}}^n, \quad \text{где } n > 2.$$

Для ЭХИП важным фактором является эффективность иницирования (i), которая, согласно [11], представляет отношение скорости

реакции иницирования (V_2) к скорости электрохимической реакции образования активных центров (V_0) $f = V_2/V_0$. Авторами работы [12] рассмотрена связь между эффективностью иницирования, выходом по току, молекулярной массой полимера и его массой. На основании полученных результатов определены зависимости от плотности тока, времени электролиза и концентрации мономера при образовании ПАП. В работе [13] приведено уравнение, позволяющее оценить величину эффективности иницирования для системы АА—хлорид цинка—вода и экспериментально показано, что она уменьшается при увеличении плотности тока и времени электролиза и возрастает при увеличении концентрации АА.

Интересные результаты получены в работе [14] при изучении процесса электрохимической полимеризации АА на иридиевом электроде методом циклических потенциодинамических импульсов. Рассмотрено влияние активации электрода, температуры раствора и концентрации АА на вид потенциодинамических кривых. Окисление АА наблюдается при потенциале выделения кислорода и хлора. Величина анодного пика при 0,7 В убывает в течение первых 3 или 4 циклов поляризации, а затем возрастает и его потенциал смещается в более анодную сторону. На катодном ходе кривых величина катодного пика непрерывно убывает с числом циклов. Предполагается, что на поверхности возможно химическое взаимодействие между АА и слоем поверхностного оксида и образование промежуточных частиц, участвующих в последующих циклах поляризации. Ингибирование реакции окисления объяснено действием хлор-ионов и образованием слоя полимера.

Потенциодинамический метод применялся в работе [15], в которой изучена электрополимеризация АА на стальном катоде в водном растворе при $\text{pH} = 5$ в присутствии хлорида цинка. Исследования в интервале потенциалов от $-0,4$ до -2 В отн. (н.к.э.) показали, что максимум значения тока при $-1,5$ В, линейно растет с увеличением концентрации хлорида цинка и падает с увеличением концентрации АА. С ростом полимерной пленки наблюдаются анодный сдвиг и одновременное уменьшение соответствующего анодного пика при $E^a = -0,8$ В.

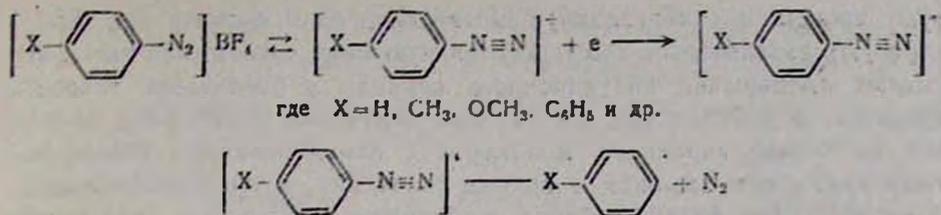
При формировании полимерных пленок большое влияние оказывают окисные слои, которые образуются при окислении материала подложки [16, 17]. В работе [16] показано, что при ЭХИП акриламида в водном растворе, содержащем 0,1 моль/л азотной кислоты, на иридиевом электроде в интервале температур от 10 до 60° истинными инициаторами полимеризации являются катион-радикалы АА. Полимеризация начинается при потенциале $E > 1,25$ В. Кроме того, в образовании активных центров принимают участие и оксиды иридия. Когда иридиевый электрод подвергается механической очистке, то полиакриламид (ПАА) не образуется. Выход ПАА повышается при перемешивании реакционной среды и с ростом температуры. При выключении тока полимеризация не прекращается, поскольку активные центры «живут» более 16 ч и гель постепенно осаждается на

поверхности электрода. Об участии в полимеризации оксида иридия указано и в работе [17], в которой изучена полимеризация АА в водном растворе нитрата натрия на иридиевом электроде при 40° в атмосфере азота или воздуха. Показано, что при потенциале $E \geq 0,85 \text{ В}$ АА окисляется и полимеризуется в растворе. Повышение температуры до 60° ускоряет полимеризацию, а после выключения тока наблюдается длительная постполимеризация.

Показана возможность электрополимеризации АА на поверхности углеродных волокон [18] при 20° в водном растворе в присутствии различных электролитов. В растворах трифторуксусной, соляной, серной, азотной и акриловой кислот имеет место катодная полимеризация, однако из этих кислот в процессе полимеризации участвует только акриловая кислота. Максимум выхода ПАА достигается при силе тока 2—3 Ма. Синтезированный на поверхности волокон ПАА охарактеризован методом ИК спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии и испытаниями на кручение. Авторами установлено, что в присутствии акриловой кислоты в изученных условиях образуется истинный сополимер АА и акриловой кислоты. Мол. масса образующегося сополимера равна $2 \cdot 10^5$. О возможности получения сополимера АА с акриловой кислотой на поверхности ряда металлов Fe, Pb, Cd, Zn, Al, Cu указано и в работе [19]. На этих металлах полимеризация имеет некоторый индукционный период и при образовании полимерных пленок этот период возрастает в следующей последовательности: $\text{Fe} < \text{Pb} < \text{Cd} < \text{Zn} < \text{Al} < \text{Cu}$.

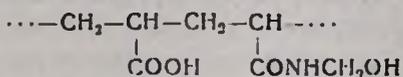
Важное значение для практики имеют полимерные композиционные покрытия, полученные с участием других веществ. Теоретически любое вещество, диспергированное в системе для электрохимически инициированной полимеризации, можно включить в структуру полимерного покрытия. В работе [20] показана возможность получения ПАП с содержанием графита. Добавление дисперсного графита в раствор мономера приводит к торможению процесса ЭХИП и снижению общего выхода покрытия по массе, что также наблюдалось при изучении ЭХИП метилметакрилата [21]. При этом методом математического планирования эксперимента оценено влияние основных технологических факторов на процесс ЭХИП. Установлено, что введение формалина в раствор АА приводит к ускорению ЭХИП и получению модифицированного полимера АА с помощью формальдегида. Полученная водостойкая полимерная пленка на основе АА и формальдегида с содержанием графита имеет более высокий коэффициент трения, чем полимерные пленки, полученные только на основе АА.

При получении полимерных пленок на токопроводящих подложках большое значение имеет выбор инициирующих систем, которые позволили бы при низких потенциалах получить качественные покрытия. Для получения ПАП в работе [22] в качестве инициирующей системы был выбран тетрафторборат фенилдиазония или его производные, электровосстановление которых при значении ниже $-0,5 \text{ В}$. (х.с.э.) приводит к образованию арильного инициирующего радикала.



Изучены основные закономерности формирования ПАП на поверхности медного электрода и показано, что полимерную пленку можно получить как на катоде, так и на аноде. Однако пленки, полученные на аноде, несколько уступают по своим показателям (по толщине и адгезии) пленкам, полученным в процессе катодной поляризации. Спектроскопические исследования показали идентичность составов пленок, полученных на катоде и аноде. Изучено влияние плотности тока и времени электролиза на массу покрытия и установлено, что оптимальным является ток с плотностью 17,5 А/м². С увеличением времени электролиза масса пленки линейно возрастает и этим можно регулировать ее толщину.

Цикл работ [23—34] посвящен синтезу, изучению механизма и исследованию физико-химических, физико-механических свойств полимерных пленок на различных электродных материалах на основе АА, акриловой кислоты и формальдегида. В работе [23] показано, что при электролизе системы АА—акриловая кислота—формальдегид—персульфат аммония—вода образуются полимерные пленки линейного строения:

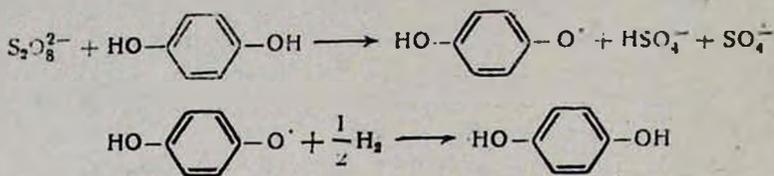


Полученные полимерные покрытия после сушки обладают высокой твердостью, хорошей адгезионной прочностью и не имеют пор, но отличаются высокой набухаемостью в воде. В работах [24, 25] показана возможность получения полиметилоламидных пленок сетчатой структуры при электролизе системы АА—формальдегид—хлорид цинка—вода. Электролиз проведен в гальвано- и потенциостатических условиях. Степень сшивания и скорость образования полимерных пленок зависят от концентрации АА и формальдегида, их соотношения, рН раствора, потенциала электрода и материала катода. Существенное влияние на формирование пленок оказывает природа катодного материала. Скорость образования пленок возрастает в ряду: Ti < Al < Cu < Fe. При исследовании механизма ЭХИП в этой системе авторы работы [27] пришли к выводу, что иницирующая система имеет радикальную природу, т. е. при потенциале ниже -1,1 В иницирование происходит за счет электровосстановления протонов водорода, а при E ≥ -1,1 В—за счет цинк-акриламидного комплекса.

Для увеличения скорости образования полимерного покрытия в систему, из которой предполагается получить полимерную пленку, вводятся некоторые добавки. Эти добавки, которые обычно ингиби-

руют процесс полимеризации, при введении их в систему для ЭХИП образуют окислительно-восстановительную пару с электролитом и вызывают уменьшение индукционного периода и увеличение скорости процесса. В работах [26, 28, 29] при получении полимерных покрытий на основе акриловых мономеров с иницированием персульфатами калия или аммония в водных растворах, в противоположность общезвестному факту, добавка гидрохинона приводит к увеличению скорости осаждения полимерного покрытия.

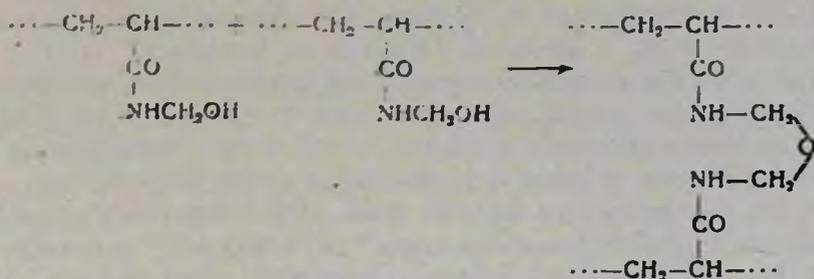
Показано, что при введении гидрохинона образуется дополнительное количество ион-радикалов за счет окислительно-восстановительного взаимодействия персульфата и гидрохинона с одновременной нейтрализацией семихиноидных радикалов электролизным водородом.



При оптимальной концентрации гидрохинона в растворе образуются полимеры с наибольшей молекулярной массой, что обеспечивает минимальный индукционный период и наибольшую скорость осаждения полимера на катоде [26]. Иницирующее действие гидрохинона максимально проявляется при $\text{pH} = 1-2$, а при $\text{pH} > 3,5$ полностью исчезает. Каждой концентрации гидрохинона в растворе соответствует своя минимальная плотность тока, обеспечивающая полную регенерацию семихиноидных радикалов. Рассмотренная система позволяет получать полимерные пленки на стали, Zn, Al, Ni, Pb, Cd, Fe, Cu, Ti. Эти пленки прозрачны, равномерны по толщине, эластичны, обладают хорошей адгезией к металлу, не растворимы в органических растворителях и в воде.

Полимерные пленки получены также из производных АА. Для сопоставления механизма пленкообразования и свойств родственных по составу покрытий, полученных при ЭХИП композиции АА в присутствии формальдегида, в работах [30—33] исследовано формирование полимерных пленок из N-метилолакриламида (N-МАО). Образование активных центров при ЭХИП N-МАО, как и в случае полимеризации системы АА—формальдегид—хлорид цинка—вода, протекает как бы в две стадии: в первой—иницирующие частицы, являющиеся радикалами, образуются при электровосстановлении водорода, во второй—при восстановлении цинк-мономерного комплекса. ЭХИП N-метилолакриламида в водном растворе в присутствии хлорида цинка в гальвано- и потенциостатических условиях электролиза позволяет получить за 2—10 мин на поверхности катода тонкие полимерные пленки, представляющие собой сшитый полимер. Такое сшивание (образование поперечных связей) подтверждается наличием в ИК спектре полимера полосы поглощения в области 1040 см^{-1} , свидетельст-

вующей о наличии $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ связей, которые образуются в процессе поликонденсации за счет метилольных группировок.



Следует отметить, что из N-ММА при ЭХИП в водном растворе, содержащем серную кислоту, на алюминиевом катоде удалось при напряжении 8 В (в течение 5 ч) получить белый осадок в виде порошка [34].

Для того, чтобы полимерное покрытие обладало определенными физико-механическими, защитными и специфическими свойствами, необходимо после проведения ЭХИП полимерное покрытие подвергать дополнительной обработке. В работе [35] исследовано влияние модифицирующих добавок (тиосульфата натрия и мочевины) и методов обработки полимерной пленки (УФ облучения, высокие плотности тока) на водопоглощающую способность и прочность сцепления набухших пленок с металлической подложкой (Al, Ti, Ni, Ст-3). Показано, что обработка полимерной пленки 1 м раствором тиосульфата натрия в течение 1—5 мин приводит к возрастанию прочности сцепления покрытия с подложкой. Увеличение времени воздействия тиосульфата натрия на полимер практически не меняет его сцепляемости с металлом, приводит к росту набухаемости пленки. Водопоглощающая способность этих пленок значительно снижается после их обработки ультрафиолетом (1—10 мин) либо током высокой плотности $3-5 \cdot 10^3 \text{ А/м}^2$. Эффект обусловлен дополнительным сшиванием полимера.

Для практического применения процесса ЭХИП важное значение имеет изучение механизма иницирования и определение лимитирующей стадии процесса. По изучению механизма иницирования АА в литературе имеются многочисленные работы [5, 7, 27, 36—44], однако нет единого мнения о механизме иницирования. В работе [5] иницирующей частицей считается радикал $[\text{Zn}(\text{OH})\text{AAN}]$; который образуется при электровосстановлении цинк-акриламидного комплекса. По данным работы [36], процесс образования ПАП—результат химической реакции АА с анионной частицей, содержащей ионы хлора, которые образуются в приэлектродном слое после выделения цинка из гидроксокомплекса.

Исследования влияния галогенид-ионов [37] на полярографическое восстановление АА в присутствии цинк-ионов показали, что галогенид-ионы не входят в состав разряжающегося комплекса, а влияют на последующую химическую реакцию полимеризации, которая приводит к появлению открытых токов на полярограммах АА. По

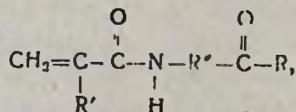
данным работ [38, 39], инициатором является анион $[AAOH]^-$, который опять образуется после восстановления цинк-акриламидного комплекса. Ионный механизм авторы подтверждают тем, что при ЭХИП АА в присутствии ингибитора радикальной полимеризации — гидрохинона — масса и качество покрытий не меняются.

В работе [40] методами классической полярографии, циклической вольтамперометрии и поляризационными измерениями на вращающемся дисковом электроде исследовано катодное восстановление АА в водном растворе, содержащем хлорид алюминия. Сделано предположение, что полимеризация АА, как и в случае применения в качестве инициатора хлорида цинка, протекает по анионному механизму. К такому же выводу пришли авторы работы [41], применяя в качестве инициатора хлорид олова.

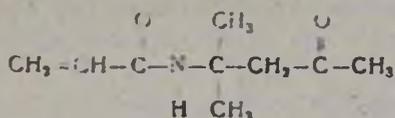
При обобщении этих результатов по полярографическому восстановлению АА в присутствии $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $PbCl_2$ в работе [42] выдвинут полярографический критерий электрохимического иницирования полимеризации АА на поверхности электрода. Этим критерием является снижение и полное подавление предельного тока АА при увеличении концентрации хлорида металла, отнесенное к известному явлению «скрытого предельного тока» по мономеру. Если принять, что полимеризацию на самом деле иницируют анионные частицы типа $[AAOH]^-$, то из данных, приведенных в работе [27], этого не следует, поскольку гидрохинон влияет на массу и скорость образования полимерных пленок. Если же принять, что иницирующая частица имеет радикальную природу, то при увеличении рН скорость ЭХИП должна монотонно возрастать, что не подтверждается экспериментом [27]. Авторы объясняют это тем, что при увеличении рН увеличивается и доля гидролизованной формы формальдегида, которая является электрохимически неактивной [43] и подавляет участие формальдегида в процессах метилолирования и сшивания.

Согласно работам [7, 44], иницирование вызывают активные частицы, образующиеся при электрохимическом восстановлении соединений цинка с молекулярным кислородом, что маловероятно, поскольку по данным работы [27], кислород снижает скорость образования пленки, но полностью процесс полимеризации не подавляется в его отсутствие.

Особый интерес представляют другие производные АА, например, N-3-оксоалкиламиды следующей формулы, на основе которых можно получить полимерные покрытия [45]—



где R и R' — водород или алкильный радикал (метил, этил, пропил и т. д.), R'' — остатки этиленовых углеводородов (метилэтиленовый, 1,1-диметилэтиленовый, 1,1,2-триметилэтиленовый и т. д.). Из таких производных АА наибольшее применение нашел N-3-оксо-1,1-диметилбутилакриламид [46], так называемый диацетонакриламид:



ЭХИП диацетонакриламида проводилась в водных растворах в присутствии минеральных кислот (серной, азотной, соляной) и их солей при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ до 0,25 моль/л. Концентрацию мономера можно варьировать в широких пределах от 10^{-3} до 10 моль/л. Полимерные покрытия при этом получают на катоде, изготовленном из различных металлов (стали, железа, алюминия, никеля, меди, цинка, кадмия, хрома, титана и т. д.). Иницирование происходит прямым электровосстановлением диацетонакриламида, и электролиз проводят в интервале температур $0-60^\circ$, при напряжении $1-150 \text{ В}$, с продувкой инертным газом. Время образования полимерных покрытий зависит от напряжения и состава системы и резко меняется. Масса полимерного покрытия в основном зависит от напряжения и прямо пропорциональна количеству электричества, пропущенного через ванну [47, 48]. Внешний вид полидиацетонакриламидного покрытия зависит от его толщины и материала катода. Тонкие полимерные покрытия образуются на графите, цирконии, меди и серебре, толстые покрытия—на алюминии. После получения полимерных покрытий их термически обрабатывают при 200° в атмосфере азота. Тонкие полимерные покрытия на основе диацетонакриламида после термической обработки по своим диэлектрическим характеристикам превосходят покрытия, полученные химическим способом. Поскольку эти покрытия имеют высокие диэлектрические характеристики, они считаются перспективными для применения в электротехнической и радиоэлектронной промышленности.

АА легко образует сополимеры с N,N' -метиленабисакриламидом в водных растворах в присутствии хлорида цинка. Полимерные пленки образуются при плотностях тока $3-5 \text{ Ма/см}^2$ на катодах из меди, стали и никеля через 1—2 мин после включения тока. Для интенсификации процесса в работе [49] методом математического планирования эксперимента уточнен состав электролита, при котором получают качественные полимерные покрытия. Оптимальным составом является следующий (моль/л): АА—4,5, N,N' -метиленабисакриламид—0,09, хлорид цинка—0,27. Толщина покрытий зависит от ряда факторов электролиза и находится в пределах $5-100 \text{ мкм}$. В отличие от ПАП они имеют большую механическую прочность и слабо набухают в воде. Твердость покрытий зависит от содержания в системе N,N' -метиленабисакриламида и от продолжительности процесса.

Сшитые полимерные пленки на основе этих мономеров перспективны для получения физиологически активных покрытий [50]. Электрохимическая сополимеризация смеси мономеров с физиологически активным веществом—трипсином—позволяет получить равномерные покрытия требуемой толщины. Процесс проводят при концентрации трипсина 1 г/л, плотности тока $6 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Электрохимический процесс сополимеризации в отличие от химической проводится в мягких

условиях—комнатная температура, отсутствие катализатора, что позволяет сохранить структуру иммобилизованных веществ и их максимальную активность.

Показана возможность [51] включить в полимерное покрытие на основе АА и N,N'-метиленабисакриламида глюкозооксидазу из водного раствора, содержащего в качестве инициатора и электролита хлорид цинка в потенциостатических условиях электролиза. Покрытия образуются на катоде при потенциалах от $-1,1$ до $-1,4$ В отн. (х.с.э) в течение 2 мин. В этом интервале потенциалов глюкозооксидаза электрохимически устойчива и хорошо адсорбируется, что способствует её включению в полимерное покрытие. При потенциале, меньшем, чем $-1,4$ В, происходят электровосстановление фермента и ингибирование процесса сополимеризации. Полимерные покрытия получены на металлах (никель, сталь и медь), на поверхности которых масса пленок уменьшается от $0,4$ до $0,2$ мг/см², и в этом же ряду ухудшается прочность сцепления с поверхностью металла. Поэтому целесообразно полимерную пленку с содержанием иммобилизованной глюкозооксидазы получать на никелевом электроде. Несмотря на малую толщину полимерных пленок, глюкозооксидаза включается в покрытие, при этом она сохраняет свою каталитическую активность, которая превышает активность фермента в пленках, полученных способом фотохимического иницирования.

Авторами работы [52] получены ПАП на электродах с иммобилизованной глюкозооксидазой, которые могут найти применение для спектроскопического и электрохимического анализа содержания глюкозы в биологических жидкостях. В ходе электрохимической иммобилизации наряду с захватом глюкозооксидазы в структуру полимерного гелевого покрытия происходит адсорбция фермента на частицах электролитического цинка, которые включаются в покрытие. Химическая модификация ПАП глутаровым альдегидом обеспечивает ковалентное связывание фермента, в результате чего ферментативная активность покрытия возрастает вдвое.

Кроме иммобилизации физиологически активных веществ, на основе сополимера АА и N,N'-метиленабисакриламида [53] получены тромборезистентные полимерные покрытия.

Полимерные пленки на основе этого сополимера могут быть использованы для фотокопирующих полимерных слоев [54]. Для получения таких слоев используют водорастворимые мономеры, в качестве инициатора—нитрат натрия и первичный ароматический амин, а также добавки желатина и поливинилпирролидона. ЭХИП протекает по свободно-радикальному механизму, причем источником свободных радикалов являются первичный амин и нитрат натрия. В качестве первичных аминов могут быть использованы: *p*-фенилендиамин, *p*-аминобензойная кислота, *p*-нитроанилин, анилин, бензидин, *o*-толуидин и т.д. Подложка изготавливается как из различных металлов, так и из картона и бумаги, на которых нанесено электропроводящее покрытие.

Цикл исследований по получению трехмерных ПП на основе АА и триакрилоилгексагидро-с-силь-триазина (ТГГТ) проведен авторами работы [55]. Показано, что при электролизе водных растворов АА и ТГГТ, содержащих в качестве электролита и инициатора хлорид никка, на ряде металлов Ti, Al, Cu, Ni, Ст-3, СУ-12, Pt получают трехмерные ПП, имеющие высокие физико-механические показатели. Исследовано влияние различных факторов (плотности тока, концентрации мономеров, времени электролиза, природы металла и т. д.) на качество, массу и толщину ПП. Для выяснения механизма процесса, где предполагается гетерогенный механизм иницирования, важное значение имеет оценка возможности адсорбции полимеризующихся мономеров. В работах [56, 57] подробно исследована адсорбция АА и ТГГТ на гладком платиновом электроде в области потенциалов от 0,0 до 3,0 В (н.в.э.). Для обоих веществ наблюдаются две характерные области адсорбции: область деструктивной адсорбции собственно на Pt-электроде в области потенциалов 0,0—1,5 В с максимумом при 0,4—0,7 В и область адсорбции на оксидном слое PtO₂ с максимумом при 2,2 В. При низких анодных потенциалах скорость адсорбции и адсорбируемость АА выше, чем ТГГТ, но при высоких потенциалах они меняются местами.

Высокая адсорбируемость АА и ТГГТ как в области низких, так и высоких анодных потенциалов, где возможно иницирование полимеризации, позволяет авторам предположить (как для платины, так и для других металлов восьмой группы), что стадия иницирования полимеризации и роста цепи локализована на поверхности, а не является гомогенной. Высокая же степень заполнения поверхности электрода мономером препятствует рекombинации активных центров и создает благоприятное условие для формирования макрорадикалов, т. е. плотных ПП.

При исследовании электродных процессов в работе [58] показано, что электровосстановление адсорбированной частицы АА на поверхности электрода является первой стадией зарождения полимерной цепи, второй и главной стадией является электровосстановление цинк-акриламидного комплекса.

Из вышесказанного следует, что в настоящее время уже созданы теоретические основы ЭХИП. Показана возможность синтеза полимерных пленок и покрытий на различных электродных материалах на основе АА, его производных и других виниловых мономеров. На наш взгляд, перспективны получение трехмерных полимерных покрытий на основе этих мономеров, подробное исследование электродных процессов, протекающих при ЭХИП, исследования и учет адсорбции как полимеризующихся мономеров, так и разных компонентов системы, изучение влияния природы электрода-подложки на прочность сцепления и скорость образования полимерных пленок. Эти вопросы в литературе очень слабо освещены.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Мышленникова В. А. — Электрохимические полимерные покрытия. Л., Химия, 1982, 128 с.

2. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Полимерные покрытия на металлах, М., Наука, 1976, 86 с.
3. Шаповал Г. С., Липатова Т. Э. — Электрохимическое инициирование полимеризации, Киев, Наукова думка, 1977, 236 с.
4. Шаповал Г. С., Городынский А. В. — Усп. хим., 1973, т. 42, № 5, с. 854.
5. Collins G. L., Thomas N. W. — J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1977, v. 15, № 8, p. 1819.
6. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Омельченко И. Ю., Журенков Э. Э. — ЖПХ, 1980, т. 53, № 3, с. 698.
7. Пат. США № 3464960 (1969). США/Sobleski J. F., Zerner M. C. — РЖХим., 1971, 18С285П.
8. Пат. США № 3554872 (1971). США/Hodes H. A., Sobleski J. F., Zerner M. C. — РЖХим., 1971, 18С309П.
9. Смунова Е. В. — Химия и технология высокомолекулярных соединений, М., 1976, т. 10, с. 30.
10. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Лебедева О. К. — Изв. вузов, Химия и хим. технология, 1980, № 12, с. 23.
11. Шаповал Г. С. — Электрохимическое инициирование полимеризации. Автореферат, дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Киев, 1963, 20 с.
12. Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — ВМС, 1980, т. 22А, № 11, с. 2612.
13. Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1980, Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 1980, с. 202.
14. Fernandez Otero T. — 33 Reum. Soc. Int. electrochim., Lyon. 6—10 Sept., 1982, Res. develop, v. 2, p. 669.
15. Svetkouska M., Greve G., Arson L. J., Mitrov G. J. — Int. Soc. Electrochem. 34th, Meet. Erlanger, Sept. 18—23, 1983. Extend. abst. 1983.
16. Otero T., Fernandez. — Makromol. Chem. Rapid. Commun. 1984, v. 5, № 3, p. 125.
17. Fernandez T., Larrocha M. S., Ugolda J. M. — JUPAC MACRO, 83, 5—9 Sept., 1983, Abstr. Sec. 1, p. 542.
18. Macculum James R., Mackerro: Duncan H. — Brit. Polym. J., 1932, v. 14, № 1, p. 14.
19. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Пласт. массы, 1974, № 5, с. 28.
20. Миронов В. С., Плескачевский Ю. М., Климанович А. Ф. — ЖПХ, 1981, т. 54, № 1, с. 87.
21. Miostafa J. B. — J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 2327.
22. Ковальчук Е. П., Миркин Л. А., Аксименцева Е. И., Плюснина Т. А., Яндкера П., Крупак И. Н. — ЛКМ и их применение, 1986, № 2, с. 33.
23. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Электрохимия, 1978, т. 14, № 6, с. 861.
24. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Всесоюзная конф. по электрохимии. Тезисы докладов, М., 1982, т. 2, с. 212.
25. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — ВМС, 1983, т. 25А, с. 1702.
26. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — ВМС, 1983, т. 25Б, с. 468.
27. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Электрохимия, 1984, т. 20, № 2, с. 154.
28. Авт. свид. № 876198 (1981), СССР/Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — Бюлл. изобр, 1981, № 40
29. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1980, Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 1980, с. 195.
30. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — ВМС, 1985, т. 27А, № 11, с. 2370.
31. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я., Новичкова Л. М. — ВМС, 1986, т. 28А, № 2, с. 227.
32. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я., Новичкова Л. М. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1986, Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Москва—Львов, с. 1986, с. 278.

33. Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я., Новичкова Л. М. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1986, Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Москва—Львов, 1986, с. 286.
34. Subramanian R. W., Raff A. V., Gorg B. K. — Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1976, v. 17, № 2, p. 485.
35. Кулагина И. Ю., Колзунова Л. Г., Коварский Н. Я. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1986, Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Москва—Львов, 1986, с. 285.
36. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Хабарова Е. В., Тихонов К. И. — Электрохимия, 1981, т. 17, № 7, с. 880.
37. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Козлова В. Н., Тихонов К. И. — Электрохимия, 1982, т. 18, № 8, с. 1110.
38. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1980, Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 1980, с. 197.
39. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — Тезисы докладов I Всесоюзной конф. по электрохимии, 1982, т. 2, с. 227.
40. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Соколова Л. А. — Электрохимия, 1982, т. 18, № 12, с. 1656.
41. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д. — Электрохимия, 1984, т. 20, № 2, с. 232.
42. Тихонова Л. С., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — Электрохимия, 1983, т. 19, № 12, с. 1652.
43. Гейрооский Я., Кута Я. — Основы полярографии. М., Мир, 1965.
44. Poulneil H. J. — Applications of rotopolymers. Society of potographic scientists and engineers. Ing Washington, D. C., 1970, p. 102.
45. Пат. № 3567612 (1971), США/Tsuk A. G. — РЖХим., 1971, 24С1387П.
46. Пат. № 3434345 (1969). США/Ehrig R. J., Kundell F. A. — РЖХим., 1970, 12:155611.
47. Bogenschutz A. F., Jostan J. L., Krusemark W. — Kunststoffe, 1970, Bd 69, № 2, s. 127.
48. Bogenschutz A. F., Jostan J. L., Krusemark W. — Galvanotechnik, 1969, Bd. 60, № 10, s. 750.
49. Тихонова Л. С., Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Костюшкина В. Ю., Тихонов К. И. — ЖПХ, 1981, т. 54, № 8, с. 1867.
50. Авт. свид. № 636393 (1980), СССР/Макаров К. А., Зытнер Я. Д. — Бюлл. изобр., 1980, № 9.
51. Зытнер Я. Д., Макаров К. А., Тихонова Л. С. — В кн. Новости электрохимии органических соединений, 1980, Тезисы докладов X Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Новочеркасск, 1980, с. 203.
52. Тихонова Л. С., Белозерова О. А., Зытнер Я. Д., Макаров К. А. — В кн.: Новости электрохимии органических соединений, 1986, Тезисы докладов XI Всесоюзного совещания по электрохимии органических соединений, Москва—Львов, 1986, с. 177.
53. Авт. свид. № 857198 (1981), СССР/Алесковский В. Б., Макаров К. А., Кольцов С. Н., Зытнер Я. Д., Островидова Т. У., Лебедкина О. К., Михайлов Н. Н. — Бюлл. изобр., 1981, № 31.
54. Пат. США № 3975243, (1976), США/Levinos S. — РЖХим. 1977, 10Т544.
55. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Погосян Г. М., Васильев Ю. Б. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 511.
56. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Погосян Г. М. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 11, с. 720.
57. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Васильев Ю. Б., Погосян Г. М. — Электрохимия, 1989, т. 25, № 6, с. 748.
58. Маргарян К. С., Саргисян С. А., Васильев Ю. Б., Погосян Г. М. — Электрохимия, 1990, т. 26, № 1, с. 3.

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ПЕРУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН и А. Г. АДАМЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 6 II 1991

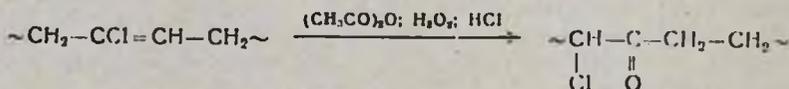
Разработан способ получения поли-(1-хлор-2-оксо-1,4-бутандиола, 2-хлор-1-бутен-1,4-диола) окислением полихлоропрена перуксусной кислотой, полученной *in situ* взаимодействием пероксида водорода с уксусным ангидридом или уксусной кислотой в присутствии хлористого водорода и хлорида кальция.

Табл. 3, библиограф. ссылки 6.

Синтез и исследование свойств функциональных полимеров являются одной из важнейших областей развития современной науки о полимерах [1]. Известно, что низкомолекулярные α -хлоркетоны являются важными исходными веществами для синтеза широкого круга соединений, в особенности, гетероциклов [2]. В литературе нет данных о полимерах, содержащих в основной цепи α -хлоркетонные группы. В этой связи разработка способа получения таких полимеров является интересной.

В качестве способа получения полимера, содержащего α -хлоркетонные группы, нами выбрана реакция α -хлорэтиленовых соединений с перуксусной кислотой [3], при этом окислению подвергался хлороформный раствор полихлоропрена. В отсутствие катализаторов реакция окисления протекает очень медленно, поэтому реакцию проводили в присутствии хлористого водорода или молибдата натрия при 36—40°. При использовании на моль хлоропреновых единиц 1,1 моля пероксида водорода окислению подвергаются максимум 75—80 мол% хлоропреновых единиц (табл. 1).

Количество остаточных хлоропреновых единиц определено методом бромирования [6], по которому определены неокисленные двойные связи.



Образование α -хлоркетонных групп доказывается наличием сильного поглощения в ИК спектре полимера при 1720—1730 см^{-1} . В не-

значительном количестве, по-видимому, образуются и $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2$ группы, т. к. в спектре имеются очень слабые поглощения при 1780 и 1380 см^{-1} (поглощение CH_2 -группы).

В данном случае на 1 мл пероксида водорода взято около 4 мл уксусного ангидрида, что с точки зрения практического применения невыгодно. Исходя из этого нами была исследована возможность получения полимера, содержащего α -хлоркетонную группу, из полихлоропрена

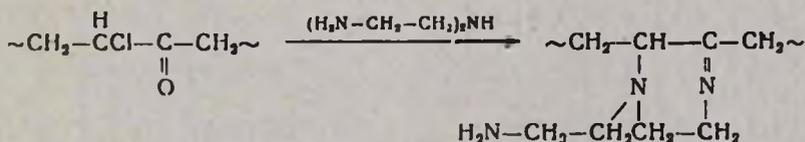
с использованием малого количества как уксусного ангидрида (табл. 1), так и уксусной кислоты (табл. 2). Из данных таблиц видно, что при использовании на 1 мл пероксида водорода 2 мл уксусного ангидрида глубина окисления немного уменьшается. В спектре полученного полимера имеются поглощения при 3200—3520 (ОН-групп), 1408—1120 (С—О-групп), 1720—1725 и плечо 1780 см^{-1} (С=О-групп).

Так как при уменьшении количества уксусного ангидрида в полимере, кроме α -хлоркетонных единиц, образуются α -оксикетонные единицы, т. е. протекает гидролиз или α -хлорэпоксидных, или α -хлоркетонных групп, то при использовании уксусной кислоты, вследствие увеличения количества воды, будет увеличиваться и скорость реакции гидролиза. С целью уменьшения количества α -гидроксикетонных групп в оксидате реакция окисления полихлоропрена проводилась смесью 30% пероксида водорода и уксусной кислоты в присутствии Cl^- -ионов. В качестве агента, дающего Cl^- -ион и одновременно являющегося катализатором, использован хлористый водород, а в некоторых случаях совместно с хлористым водородом использован и CaCl_2 . При использовании на 1 мл пероксида водорода 0,17—0,18 г хлористого водорода процент окисливания изменяется от 48 до 60 мол.%. Когда на 1 мл пероксида водорода берется 0,5 мл уксусной кислоты и 0,46 г хлористого водорода, процент окисливания составляет $63 \pm 7\%$. В этом случае в ИК спектре полимера имеется поглощение С=О связи при 1720 и плечо при 1780 см^{-1} и практически отсутствуют поглощения ОН-группы.

Замена части хлористого водорода хлористым кальцием немного уменьшает процент превращения хлоропреновых единиц.

С целью определения α -хлоркетонных единиц в оксидате нами исследовано его взаимодействие с диэтилентриамином и по анализу азота в продукте определено количество окисленных хлоропреновых единиц (табл. 3).

Реакция протекает, вероятно, по схеме:



В спектрах полученных продуктов отсутствует поглощение СО групп при 1700—1800 см^{-1} , имеются поглощения аминогрупп при 1610 (оч.с.), 1570 (сл.), и 775 см^{-1} (сл.), С=N и С=C двойных связей при 1650—1660 см^{-1} (ср.), CH_2 и СН-групп при 2860—2880 (ср.), 2930—2950 (с.), 1480—1500 (с.), 1360—1370 (оч.сл.), 1310—1320 (ср.) и 1140 см^{-1} (ср.).

При использовании диэтилентриаминна с небольшим избытком образуется нерастворимый сшитый полимер, который является слабоосновным ионитом с высокой обменной емкостью, которая по 0,1 н HCl равна 8,3 мэкв/г .

При расчете количества N-β-аминоэтилтетрагидропиразин-2,3-метиленовых единиц в полимере по проценту азота принимается, полимер, кроме этих единиц, содержит только хлоропреновые единицы.

Экспериментальная часть

Окисление полихлоропрена. В трехгорлую колбу, снабженную шалкой, термометром и газопроводной трубкой, загружают хлороформный раствор полихлоропрена [5], уксусный ангидрид или уксусную кислоту, 30% пероксид водорода и при перемешивании пропускают хлористый водород (в некоторых случаях до пропуска хлористого водорода к реакционной смеси добавляют хлористый калий). При необходимости реакционную смесь охлаждают, чтобы температура не повысилась от указанных в табл. 1 и 2 температур. При неомогенном протекании реакции (в случае уксусной кислоты) перемешивание продолжается до окончания окисливания (контролируется йодометрическим титрованием). После завершения реакции реакционной смеси прибавляют воду и отделяют хлороформный слой, который промывают водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушат сульфатом натрия. Затем под вакуумом удаляют растворитель, осаждают полимер спиртом и пересаждают его в хлороформный или бензольный раствор гексаном. Для анализа полимер сушат при 50°/2 кПа до постоянного веса (табл. 1, 2).

Таблица
Окисление полихлоропрена смесью уксусного ангидрида и пероксида водорода

№ п/п	Полихлоропрен		Пероксид водорода		Уксусный ангидрид, мл	Катализатор		Температура, °С	П-одолжительность		% превращения хлоропреновых единиц		
	формный раствор, г	количество мол. 10 ³	мл	мол. 10 ³		наименование	количество, г		время нагр. ванн, ч	общая продождж, сут	Выход, %	по методу браунера-вани	по % N
1	23	3,7	4,2	5,6	4,6	22,4	HCl Na ₂ MoO ₄	0,24 0,048	36-40	25	6	30	12,2
2	13 ^a	3,1	3,5	4,6	3,9	18,4	HCl Na ₂ MoO ₄	0,24 0,051	35-40	19	7	—	11
3	69	5,8	6,5	8,7	71	34,8	HCl	0,47	36-40	19	4	—	57
4	40	3,3	3,8	5,1	4,2	20,4	HCl	0,28	21-22	—	6	90	75-78
5	77	2,7	3,1	3,9	3,4	7,8	HCl	0,2	20-22	—	7	95	65 ^г
6	48	12,2	13,8	9,1 +5,3 ^г	15,2	30,7	HCl	1,5	20-23	21 ^б	4	92	69

а) Бензольный раствор; б) Время перемешивания; в) Найдено, %; С 48,5; Н 5,1; г) 6,3 мл пероксида водорода прибавлено после 24 ч протекания реакции.

Реакция оксидата полихлоропрена с диэтилентриамином. К спиртовому раствору диэтилентриаминна (1,3 г диэтилентриаминна в 1 мл спирта) прибавляют бензольный раствор оксидата полихлоропрена [поли-(1-хлор-2-оксотетраметилена, хлоропрена)], хорошо перемешивают.

вают и оставляют при комнатной температуре на сутки, затем с обратным холодильником кипятят на водяной бане в течение 16—17 ч. После охлаждения реакционной смеси добавляют поташ, перемешивают, оставляют на один день и отфильтровывают. Продукт реакции осаждают эфиром, затем дважды переосаждают из спиртового раствора эфиром. Для анализа полимер сушат при 50°/2 кПа до постоянного веса (табл. 3).

Таблица 2

(Окисление полихлоропрена смесью уксусной кислоты и пероксида водорода при комнатной температуре)

№ п.п.	Полихлоропрен			Пероксид водорода		Уксусная кислота, мл	Катализатор		Продолжительность реакции		Выход, %	% превращения хлоропреновых единиц	
	хлороформный раствор, %	количество		мл	мол. лп		наименование	количество, г	время перемешивания, ч	общая продолжительность, сут		по методу бромирования	по % N
		г	мол. лп										
1	39	1,4	1,6	1,9	1,76	3,8	HCl	0,33	9	1,5	97	—	51
2	61	4,0	7,6	5,3	5,1	10,6	HCl	0,93	15	2,5	98	50 ^a	53
3	147	6,4	7,2	9,9	8	19,8	HCl	1,9	9	1,5	97	50	60
4	42	6	7,7	9,4	8,5	4,7	HCl	4,0	10	1,5	95	62 ^b	—
5	158	6,9	7,8	10,6	8,6	5,3	HCl	4,5	9	1,5	95	66	56
6	31	2,8	3,2	4,0	3,5	8,0	HCl CaCl ₂	0,23 0,85	9	1,5	93	—	50
7	43	6	7,6	9,4	8,4	18,8	HCl CaCl ₂	0,5 1,7	16	3	94	42	—
8	74	4,9	5,5	6	6,1	12	HCl CaCl ₂	0,3 1,8	8,6	1,5	90	30	32

а) Найдено, %: С 49,5; Н 5,3. Вычислено, %: С 49,9; Н 5,2.

б) Найдено, %: С 48,7; Н 5,2. Вычислено, %: С 48,8; Н 5,1.

Таблица 3

Взаимодействие оксидатов полихлоропрена с диэтиленглицином

№ табл. и соответ. вещества	Оксидат		Количество диэтиленглицина, г	Выход, г	% N в продукте реакции	Содержание N,β-аминотетрагидропирозин-2,3-диметиленовых единиц в полимере
	количество раствора, г	количество оксидата в растворе, г				
1; 4	2,6	0,30	1,30	0,26	23,2	76
2; 1	0,73	0,18	0,55	0,19	17,2	51
2; 2	4,8	0,65	1,90	0,60	18,1	63
2; 3	6,0	0,89	2,66	1,38	19,2	60
2; 5	2,0	0,44	1,32	0,44	18,8	56
2; 6	1,25	0,17	0,51	0,19	17,0	50
2; 8	3,5	0,47	1,40	0,50	12,2	32

Получение слабоосновного ионита. 0,31 г диэтилентриамина растворяют в 0,3 мл спирта и при охлаждении медленно добавляют 2 мл бензольного раствора 80% оксидированного полихлоропрена, содержащего 0,3 г оксидата. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 2 дня, затем нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 8 ч. Содержимое колбы отфильтровывают, промывают спиртом, обрабатывают раствором поташа, промывают водой до нейтральной среды, в конце промывают спиртом и сушат при 50°/2 кПа. Выход 0,4 г. Найдено, %: С 58,05; Н 8,23; N 21,90. Обменная емкость по 0,1 н HCl равна 8,3 мэкв/г. Их спектры сняты на приборе «UR-20», обменная емкость определена по [6].

ՊՈԼԻՔԼՈՐՊՐԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑԻՄՄԸ ՊԵՐՔԱՑԱԽԱՔԻՎՈՎ

Ա. Հ. ԴՈՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱԿԵԼԻԱՆ Ե Լ. Հ. ԱԴԱՄՅԱՆ

Մշակվել է պոլի-(1-քլոր-2-օքս-1,4-բուտանդիլի, 2-քլոր-1-բուտեն-1,4-դիլի) ստացման եղանակ պոլիքլորոպենը օքսիդացնելով ջրածնի քլորիդի կամ կալցումի քլորիդի ներկայությամբ պերօքսացախաթթվով, որը ստացվել է in situ ջրածնի պերօքսիդի և քացախաթթվի անհիդրիդի կամ քացախաթթվի փոխազդեցությունից:

Քլորոպրենային միավորների փոխարկման տոկոսը կախված ռեակցիայի պայմաններից և ռեագենտներից փոփոխվում է 11—78-ի սահմաններում: Վտայված օքսիդատը փոխազդեցության մեջ է դրվել դիէթիլենտրիամինի հետ և ստացվել է թույլ հիմնային անիոնիտ, որի ստատիկ փոխանակային տաղողունակությունը ըստ 0,1 ն HCl հավասար է 8,3 մէկվ/գ:

POLYCHLOROPRENE OXIDATION BY PERACETIC ACID

A. H. DURGARIAN, R. H. ARAKELIAN and H. H. ADAMIAN

The method of preparation of poly(1-chloro-2-oxo-1,4-butandiyl, 2-chloro-1-butene-1,4-diyl) by of oxidation polychloroprene with peracetic acid, obtained in situ by the reaction of hydrogen peroxide with acetic anhydride in the presence of hydrogen chloride and calcium chloride has been worked out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Полимеры специального назначения/под ред. Н. Исэ и И. Табус, М., Мир, 1933, с. 7.
2. Джоул, Дж., Смит Г.— Основы химии гетеродикаческих соединений. М., Мир, 1975, с. 214, 279, 346.
3. Дургарян А. А., Есян Г. Е.— Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 7, с. 592.
4. Вайбель С.— Идентификация органических соединений, М., ИЛ, 1957, с. 236.
5. Серенсон У., Кемпбел Т.— Препаративные методы химии полимеров. М., ИЛ, 1963, с. 274.
6. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Татос В. С.— Ионобменные высокомолекулярные соединения, М., Госхимизд, 1930, с. 39.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫЕ КАНИФОЛИ

Г. В. АКОЦЯН, Н. Ж. ЗУРАБЯН, С. С. АРУСТАМЯН и А. К. ШЕРЕНЦ

Научно-производственное объединение «Полимерклея», Кировакан

Поступило 12 IV 1990

Рассмотрены некоторые особенности окисления клеев-расплавов на основе сополимера этилена с винилацетатом, содержащих производные канифоли. Показано, что окисление сопровождается увеличением массы, исчезновением основного максимума в УФ спектре при $\lambda \approx 240$ нм, присущего канифольсодержащим продуктам, накоплении в структуре клеевых композиций гидроксильных, гидроперекисных и перекисных групп. Установлено, что для стабилизации клеев-расплавов эффективным является введение антиоксидантов, использование в клеевых композициях в качестве адгезионной добавки производных канифоли с минимальным содержанием ненасыщенных связей, а также улучшение совместимости компонентов клеев-расплавов.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылки 9.

Клеи-расплавы (КР) на основе сополимера этилена с винилацетатом (СПЛ ЭВА), содержащие производные канифоли, находят широкое применение в народном хозяйстве. Одним из недостатков КР является ограниченная жизнеспособность: при их хранении в течение длительного времени (6—10 месяцев) наблюдается падение эластичности, образование неплавкой фазы (осадка), что в конечном итоге приводит к ухудшению эксплуатационных свойств КР.

Окисление КР на основе СПЛ ЭВА, содержащих производные канифоли, исследовано рядом авторов [1—4]. Однако не все аспекты этого процесса освещены в литературе.

В связи с этим целесообразно было изучить процессы, протекающие в КР при их хранении в естественных условиях с целью разработки способов устранения отрицательных последствий их старения.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны КР на основе СПЛ ЭВА марки «Миравител Д47ХА» с количеством винилацетатных групп до 35 мас.%. В качестве адгезионных добавок в КР использовались канифоль и ее эфиры: глицериновый эфир канифоли (эфир Парлуса), канифоль сосновая, глицериновый эфир гидрированной канифоли (элан А-120). В составе КР для придания необходимой текучести использовались парафин и церезин. С целью обеспечения термостойкости использовалась смесь стабилизаторов Irga-лох-1010 и TNPP (фирма «Сибз Гейги», Швейцария) в соотношении 1:4 мас.ч.

Количественный состав исследованных клеев приведен в табл. 1.

Состав клеевых композиций

Наименование компонентов	№ композиции, масс. %					
	1	2	3	4	5	6
Глицериновый эфир канифоли (эфир Гарпиуса)	47	47	—	—	—	47
Канифоль сосновая	—	—	47	—	47	—
Элкан А-120	—	—	—	47	—	—
СПЛ ЭВА марки „Миравитен“ Д47хА	25	28	28	28	28	28
Парафин	25	—	25	25	—	24,6
Церезин	—	25	—	—	25	—
Стабилизатор	—	—	—	—	—	0,4

Пленки толщиной 200 мкм получали в вакуум-шкафу при температуре 150—200° при давлении 1 кгс/см² в течение 3 ч и выдерживали на воздухе при комнатной температуре. Количество поглощенного кислорода определяли гравиметрически. УФ спектры пленок толщиной 30 мкм, нанесенных из растворов образцов в четыреххлористом углероде на кварцевые стекла, снимали на спектрофотометре «Spesord JV Карл-Цейс-Иена». ИК спектры в области 400—4000 см⁻¹ снимали на пленках, нанесенных на пластины из КВг на приборе «JR-75, Карл-Цейс-Иена». Для всех исследований применяли образцы толщиной ~ 30 мкм. Количество пероксидных и гидропероксидных групп в образцах определяли по содержанию активного кислорода [5], кислотное число определяли по известной методике [6]. Относительное удлинение определяли по методу испытания на растяжение ГОСТ 11262-80 ПМ (СТ СЭВ 1199-78). Ускоренное старение проводили УФ облучением лампой «ПРК-4» в течение 1—5 суток.

Обсуждение результатов

Хранение клеевых композиций при естественных условиях сопровождается увеличением их массы. Для клеевых композиций, содержащих глицериновый эфир канифоли, увеличение массы достигает ~ 4% от исходного (рис. 1) в течение 7 месяцев. Сравнение кривых показывает, что стабильными композициями являются образцы 3, 4, 5, в состав которых входят канифоль и смола элкан-120.

С другой стороны, сама канифоль в естественных условиях сильнее подвержена окислению, чем глицериновый эфир канифоли (рис. 2). Наибольшее увеличение массы наблюдается у канифоли; оно достигает своего максимального значения ~ 5% за 4—5 месяцев.

По стабильности к составам 3, 4, 5 близка композиция, содержащая антиоксидант (обр. № 6).

Дальнейшая выдержка клеевых композиций в течение 8 месяцев не приводит к заметному увеличению массы образцов.

Предполагается, что при выдержке образцов на воздухе увеличение массы происходит за счет присоединения кислорода. При этом

принимается, что при этих условиях на начальной стадии окисления отщепления газообразных продуктов не происходит. Кислотное число при экспозиции образцов в естественных условиях оставалось практически неизменным.

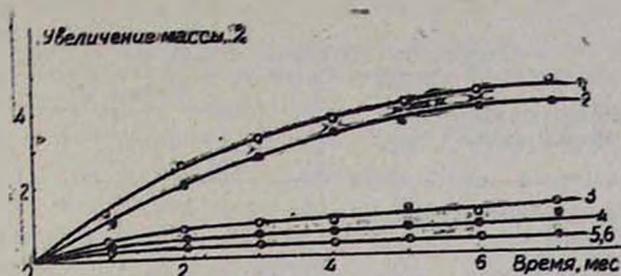


Рис. 1. Зависимость прироста массы образцов от времени: 1—1; 2—2; 3—5; 4—4; 5—3; 6—6. Номер кривой соответствует номеру клеевой композиции.

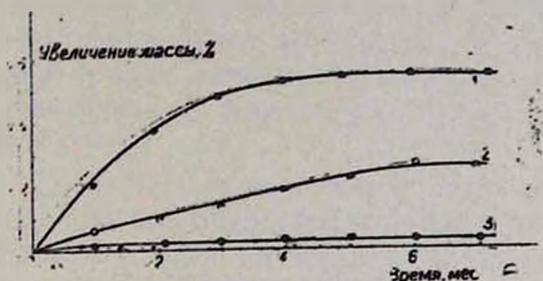


Рис. 2. Зависимости прироста массы образцов от времени: 1 — канифоль, 2 — ганцериновый эфир канифоли, 3 — экан А-120

Хранение образцов в течение 7—8 месяцев сопровождается увеличением концентрации перекисных и гидроперекисных групп.

Выдержка образцов в естественных условиях в течение длительного времени сопровождается исчезновением максимума при $\lambda \approx 240$ нм, присущего канифольсодержащим продуктам [7].

Анализ ИК-спектров показывает, что хранение образцов при комнатной температуре на воздухе сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения в области $3500\text{—}3400$ см⁻¹, что связано с увеличением концентрации гидроксильных и гидроперекисных групп в структуре образца.

Таким образом, при хранении образцов в естественных условиях протекают окислительные процессы, приводящие к химическим изменениям в структуре клеевых композиций, сопровождающиеся увеличением массы, ростом концентрации гидроперекисных, перекисных и гидроксильных групп.

Известно, что канифоль и ее производные легко окисляются кислородом воздуха [8—9]. С другой стороны, остальные компоненты, входящие в состав клеевых композиций, — стабильные вещества, сохраняющие свои свойства в течение длительного времени.

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что окисление клеевых композиций на основе СПЛ ЭВА, содержащих произ-

водные канифоли, обычно протекает за счет ненасыщенных связей канифольсодержащих соединений. Попытка оценить изменение концентрации двойных связей по определению йодного числа и по ИК спектрам привела к неоднозначным результатам.

Таблица 2

Содержание активного кислорода

Наименование компонента. № клеевой композиции	Время, мес.			
	0	1	3	6
Глицериновый эфир канифоли (эфир Гарлиуса)	0,125	0,22	0,28	0,64
Канифоль сосновая	0,24	0,48	0,64	1,32
Элкан А-120	0,3	0,28	0,32	0,32
1	0,14	0,28	0,33	0,44
2	0,16	0,26	0,28	0,33
3	0,11	0,12	0,15	0,21
4	0,13	0,16	0,17	0,22
5	0,13	0,15	0,16	0,22
6	0,12	0,18	0,24	0,28

Проведенные исследования показали, что в том интервале времени, который мы рассматриваем, у образцов при старении меняется эластичность.

Изменение относительного удлинения при естественном старении и при облучении показано в табл. 3.

Таблица 3

Относительное удлинение клеевых композиций (%)

№ композиции	Естественное старение, мес.				УФ облучение, сутки		
	0	1	6	12	1	2	5
1	60	0	0	0	25	0	8
2	50	0	6	0	15	0	0
3	200	300	200	200	250	200	200
3	150	120	140	120	160	150	150
5	220	150	150	150	100	100	100
6	200	200	150	150	200	150	150

Из таблицы видно, что среди рассмотренных клеевых композиций лучшую эластичность во времени показывают КР на основе канифоли и смолы элкан А-120. Введение антиоксиданта в композицию с использованием последней приводит к улучшению эластичности. Среди исследованных клеевых композиций самые низкие показатели по эластичности у клеев-расплавов, содержащих глицериновый эфир канифоли. Необходимо отметить, что при экспозиции на воздухе при

комнатной температуре наблюдается появление осадка в образцах 1, 2 через 6 месяцев, в то время как в образцах 3—6 осадка нет.

Анализ проведенных исследований показывает, что из рассмотренных образцов наименее подвержена окислению композиция, в состав которой входит канифоль.

Возможным объяснением стабильности клеевой композиции, содержащей канифоль, может быть ее лучшая совместимость с остальными компонентами по сравнению с глицериновым эфиром канифоли. Результатом этого является образование сравнительно стабильной клеевой композиции, в которой канифоль лучше защищена от кислорода воздуха, вследствие чего замедлены окислительные процессы. Видимо, межмолекулярные взаимодействия между полярной канифолью и остальными компонентами клеевых композиций сильнее, чем в случае глицеринового эфира канифоли. Фазовый распад несовместимых систем протекает во времени. С этим, вероятно, связано образование осадка в клеевых композициях при их старении.

Таким образом, для стабилизации таких систем эффективным является введение антиоксидантов, использование в качестве адгезионной добавки производных канифоли с минимальным содержанием ненасыщенных связей, а также улучшение совместимости компонентов клеевых композиций.

ԿԱՆԻՖՈՒԻ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԸ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԷԹԻԼԵՆ-ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՍԱՏԻՆ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻ ԶԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ՀԱԼՈՒՑԹ-ՍՈՍԻՆՁՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Հ. Վ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ, Ն. Ժ. ԶՈՒՐԱԲՅԱՆ, Ս. Ս. ԱՐՈՍՏԱՄՅԱՆ Ե Ա. Կ. ՇԵՐԵՆՏ

Քննարկված են կանիֆոլի ածանցյալները պարունակող էթիլեն-վինիլա-ցետատային սոպոլիմերի հիման վրա ստացված հալույթ-սոսինձների օքսիդացման որոշ առանձնահատկությունները: Ցույց է տրված, որ օքսիդացումը ուղեկցվում է զանգվածի մեծացումով, սոսնձային համակցության կառուցվածքում հիդրօքսիլ, հիդրոպերօքսիդային և պերօքսիդային խմբերի կուտակմամբ, կանիֆոլ պարունակող ներհատուկ $\lambda \approx 240$ նմ արժեքի դեպքում հիմնական մաքրումի վերացումով:

Հաստատված է, որ հալույթ-սոսինձների կայունացման համար արդյունավետ է համարվում հակաօքսիդացիցիչների մուծումը, չհագեցած կապերի մինիմալ պարունակությամբ կանիֆոլի ածանցյալների օգտագործումը որպես ադհեզիոն խառնուրդ սոսնձային համակցության մեջ, ինչպես նաև հալույթ-սոսինձների բաղադրյալների համատեղության լավացումը:

THE PECULIARITIES OF OXIDATION OF HOT MELT ADHESIVES CONTAINING DERIVATIVES OF ROSIN BASED ON ETHYLENE—VINYL ACETATE COPOLYMER

H. V. HAKOBIAN, N. Zh. ZOURABIAN, S. S. AROUSTAMIAN
and A. K. SHERENTS

Some peculiarities of oxidation of hot melt adhesives containing derivative of rosin based on ethylene—vinyl acetate copolymer (EVA).

have been discussed. It has been shown that oxidation is accompanied by accumulation of hydroperoxides, peroxides and hydroxyl groups in structure of the adhesive compositions, disappearance of the maximum at $\lambda = 240 \text{ nm}$ characteristic for the products containing rosin. It has been shown that for stabilization of hot-melt adhesives the introduction of antioxidants and of rosin derivatives with minimal content of unsaturated bonds as additives, are effective as well as the improvement of the compatibility of the compounds of hot-melt adhesives.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nitzl K. u. a. — Sonderdokumentation der Adhaston, 1977, № 11, p. 16.
2. Dipl. Chem. Jurgen Arnold — Holztechnologie, 1986, v. 27, № 2, p. 74.
3. Hinsken H. — Angewandte Makromol. Chem., 1985, v. 137, S. 135.
4. Потиевская С. А., Кондратьев А. Н. — Пластмассы, 1983, № 7, с. 29.
5. Анализ полимеризационных пластмасс. Практическое пособие. Л., Химия, 1967.
6. Сейна С., Ханна Дж. Г. — Количественный органический анализ по функциональным группам, М., Химия, 1983.
7. Вышинский А. Н., Спиридонова Г. Н. — Сб. трудов ЦНИЛХИ (Теоретические и практические вопросы производства и переработки канифоли и скипидара), Горький, 1982, с. 110.
8. Комишлов Н. Ф. — Канифоль, М., Лесная промышленность, 1965.
9. Jordan R. — Sonderdocumentat on, 1983, № 16, p. 143.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 570—576 (1991 г.)

УДК 678.56+678.744

ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, ПОЛУЧЕННОГО В ВОДНО- МЕТАНОЛЬНЫХ СМЕСЯХ ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ КОНВЕРСИИ

А. Г. ХОРОЗЯН, Р. В. ЕГОЯН, Г. Э. САФАРЯН,
В. А. ДАНИЕЛЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет
Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 10 XII 1990

Исследованы влияние воды на процесс радикальной полимеризации винилацетата в метаноле до глубоких степеней конверсии, макромолекулярные параметры полученного поливинилацетата и продуктов его полимераналогичных превращений — поливинилового спирта и поливинилбутираля. Установлено, что введение воды в реакционную среду приводит к увеличению как скорости полимеризации, так и молекулярных масс поливинилацетата и соответствующих полимераналогов. Показано, что степень разветвленности поливинилацетата почти не меняется при введении воды в реакционную систему.

Рис. 3, табл. 3, библиографический список 5.

Ранее было установлено, что при радикальной полимеризации винилацетата (ВА) в метанольном растворе до небольших глубин превращения мономера в полимер введение воды в реакционную

среду приводит к увеличению как скорости процесса, так и молекулярной массы полученного полимера [1]. На основе подробного изучения кинетики полимеризации и определения констант скоростей элементарных актов реакции было установлено, что указанные эффекты являются следствием конформационных факторов, заключающихся в компактизации растущих макрорадикалов под воздействием воды, и, как следствие этого, уменьшения константы скорости их обрыва при почти неизменном значении константы скорости роста цепей [2, 3].

Полученные результаты могли бы иметь важное значение для производственных процессов синтеза поливинилацетата (ПВА) и для дальнейших полимераналогичных превращений ПВА в поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилацетали, т. к. макромолекулярные параметры последних определяются структурными параметрами ПВА. Однако, кроме интенсификации указанных процессов и модификации макромолекулярных параметров полученных продуктов, не менее важными являются ожидаемые эффекты технологического и экономического характера, такие, как улучшение теплообмена в реакторах синтеза ПВА, облегчение перемешивания реакционной среды, уменьшение энергозатрат и экономический эффект от замены части метанола на воду.

Однако указанные исследования проводились при небольших глубинах конверсии, часто на стационарных стадиях процесса полимеризации. Доведение этих исследований до технологической завершенности и возможности практического применения в промышленных масштабах требует их продолжения в условиях, близких к промышленным, т. е. в первую очередь при глубоких конверсиях.

Исходя из вышесказанного мы поставили перед собой цель—исследование кинетики полимеризации ВА вплоть до практически полной глубины конверсии мономера в полимер, а также определение динамики изменения макромолекулярных параметров и ММР по ходу полимеризации и соответствующих характеристик продуктов метанолиза ПВА в ПВС и полученных из ПВС поливинилбутиралей (ПВБ). Полученные результаты обобщены в настоящей работе.

Мы стремились к максимальной приближенности рецептурных, концентрационных и температурных условий полимеризации ВА и полимераналогичных превращений ПВА к соответствующим промышленным параметрам. Лабораторные процессы полимеризации ВА велись при $[VA]=6,4$ моль/л. концентрации инициатора—динитрила азонизомасляной кислоты $[ДАК]=1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при температуре 55° . Опыты проводились в колбе, в атмосфере воздуха, при содержании воды в водно-метанольных смесях 0, 10, 15 и 20 масс.%. Надо отметить, что гомогенность среды сохраняется до порога осаждения ПВА водой (15%), а при 20% процесс полимеризации ВА протекает гетерогенно. Полученные в указанных условиях образцы ПВА были превращены в ПВС основным метанолизом в соответствующей метанольной или водно-метанольной среде после разбавления до $[PVA]=1,27$ моль/л и при концентрации $NaOH$ $5 \div 9$ масс.% от ПВА. В табл. 1 приве-

дены макромолекулярные параметры ПВА и ПВС—характеристические вязкости, соответствующие значения \bar{M}_η , рассчитанные по формуле $[\eta] = 1,88 \cdot 10^{-4} \bar{M}_\eta^{0,63}$ (ацетон, 25°) для ПВА [4], и $[\eta] = 6,66 \cdot 10^{-4} \bar{M}_\eta^{0,64}$ (вода, 37°) для ПВС [5], а также среднечисловые значения молекулярных масс \bar{M}_n , определенные осмометрическим методом, и среднемассовые значения \bar{M}_w , определенные методом светорассеяния.

Далее образцы ПВС ацеталировались масляным альдегидом в воде в присутствии H_2SO_4 в качестве катализатора, при $[ПВС] = 2,3$ моль/л, $[C_3H_7CHO] = 1,22$ моль/л, при концентрации $[H_2SO_4] = 20$ масс. % от ПВС. Содержание ацетальных групп (масс. %) и значение $[\eta]$ (дл/г) соответственно составляли: при 0% H_2O —43,3 и 1,20; при 10% H_2O —43,3 и 1,56; при 15% H_2O —45,3 и 1,79; при 20% H_2O —41,1 и 1,8. Для сравнения ПВБ японского производства, использованный для производства пленки «Бутвель», содержал 43,6 бутиральных групп при $[\eta] = 1,6$.

Таким образом, показана возможность использования полученных поливинилбутиралей взамен указанного продукта японского производства при полимеризации ВА в водно-метанольных средах.

Таблица 1

Макромолекулярные характеристики ПВА и ПВС

[H ₂ O]		ПВА				ПВС		Содерж. ацетатных групп масс. %
о/о	о/о кон-версии	$[\eta]$, дл/г	$M_\eta \cdot 10^{-5}$	$M_n \cdot 10^{-5}$	$M_w \cdot 10^{-5}$	$[\eta]$, дл/г	$M_\eta \cdot 10^{-4}$	
0	65,9	0,61	1,23	1,83	3,30	0,53	3,41	3,9
10	65,5	1,1*	3,07	2,80	4,15	0,78	6,20	3,7
15	90,0	1,12	2,96	2,88	3,61	0,85	7,13	3,7
20	73,5	1,08	2,80	2,46	4,96	0,90	7,79	2,3

Анализ данных табл. 1 показывает, что введение воды в реакционную среду значительно увеличивает молекулярные массы ПВА и соответственно также полученного из него ПВС. При этом следует отметить, что эти данные не сильно отличаются друг от друга при разных содержаниях воды в системе, особенно в гомогенной области реакционной среды. Кроме того, переход к гетерогенной области несколько снижает как средневязкостную, так и среднечисловую молекулярную массу ПВА, что согласуется с нижеприведенными кривыми ММР ПВА, где наблюдается значительное обогащение ПВА низкомолекулярными фракциями при содержании воды 20%. Об этом говорят также коэффициенты полидисперсности \bar{M}_w/\bar{M}_n ПВА, которые при содержаниях воды 0, 10, 15 и 20% составляют соответственно 1,75; 1,48; 1,24 и 2,01. Такое влияние содержания воды в системе, по-видимому, объясняется следующим. Вода как осадитель ПВА приводит к свертыванию растущих макрорадикалов с преобладанием уменьшения константы скорости их обрыва [2]. Однако при

максимальной компактизации макрорадикалов, по-видимому, возникают большие затруднения диффузии молекул мономера к центрам роста, что в итоге приводит к уменьшению молекулярной массы полимера.

Кинетические кривые полимеризации ВА до исчерпывающих степеней конверсии в метанольной и водно-метанольной (15% H₂O) средах приведены на рис. 1. Эти кривые построены на основе опытов, проведенных в ампулах. Они указывают на значительное сокращение времени, необходимого для достижения степеней конверсии 98—99%, представляющих интерес в промышленных условиях, в случае проведения процессов в водно-метанольной среде.

Таблица 2
Средневязкостные молекулярные массы ПВА при разных степенях конверсии
а) Среда полимеризации ВА—метанол

Конверсия, %	2,2	18	24	33,5	47	55	63	67
$[\eta]$, дл/г	0,74	0,69	0,73	0,76	0,74	0,67	0,73	0,67
$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-5}$	1,65	1,46	1,59	1,68	1,62	1,40	1,59	1,40

б) Среда полимеризации ВА—метанол + вода (15% H₂O)

Конверсия, %	5,9	13	20	27	37	45	81	99
$[\eta]$, дл/г	1,01	1,07	1,07	0,97	1,06	1,03	0,93	1,01
$\bar{M}_\eta \cdot 10^{-5}$	2,55	2,77	2,77	2,29	2,70	2,62	2,22	2,55

В табл. 2 приведены интегральные значения $[\eta]$ и \bar{M}_η для ПВА, полученного при разных конверсиях по ходу полимеризации ВА как в метанольной, так и в водно-метанольной (15% H₂O) средах. Как видно из приведенных данных, значения $[\eta]$ ПВА, полученного в смеси метанола с водой, значительно выше аналогичных данных в метаноле, однако эти значения почти не меняются по ходу полимеризации в обоих случаях. Это обстоятельство, а также вид кинетических кривых на рис. 1 позволяют предположить отсутствие заметного гель-эффекта в ходе процесса и его влияние на макромолекулярные параметры полученного полимера. Это позволяет прийти к заключению, что в данном случае размеры макромолекул и среднестатистические молекулярные массы ПВА в процессе их формирования определяются в основном качеством растворителя и конформационными параметрами макрорадикалов, а не макровязкостью полимеризационной системы.

Интересно было также определить и сравнить степени разветвленности ПВА при проведении полимеризации ВА в метаноле и водно-метанольной смеси, а также значения этих параметров при разных степенях конверсий в обоих случаях. Степени разветвления оценивались по двум параметрам:

$$Q = \frac{\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}} \cdot \bar{P}_{\text{ПВС}}}{\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}} - \bar{P}_{\text{ПВС}}}$$

который определяет количество мономерных звеньев ВА в макромолекулах ПВА между двумя узлами ветвления ($\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}}$ и $\bar{P}_{\text{ПВС}}$ — средние степени полимеризации, соответственно ПВА и полученного его омылением ПВС) и

$$\varphi = \frac{\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}} - \bar{P}_{\text{реаци}}^{\text{ПВА}}}{\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}}}$$

показывающий среднее количество ветвлений на одну макромолекулу ПВА ($\bar{P}_{\text{исх}}^{\text{ПВА}}$ и $\bar{P}_{\text{реаци}}^{\text{ПВА}}$ — средние степени полимеризации исходного ПВА, и ПВА — полученного реакетилированием ПВС, полученного из исходного ПВА). В табл. 3 приведены указанные данные. Поскольку $\bar{P}_{\text{реаци}} = \bar{P}_{\text{ПВС}}$, эти величины определялись как из данных \bar{M}_n для ПВС, так и реакетилированием последнего.

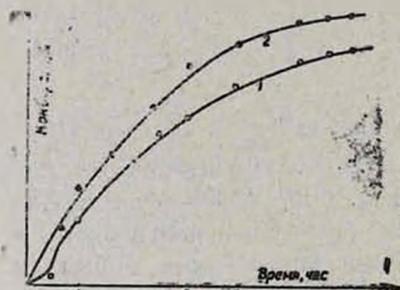


Рис. 1. Кинетика полимеризации винилацетата при глубокой степени конверсии мономеров в отсутствие (1) и в присутствии (2) воды: $[VA] = 6.4$; $[ДАК] = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; H_2O 15 масс. %.

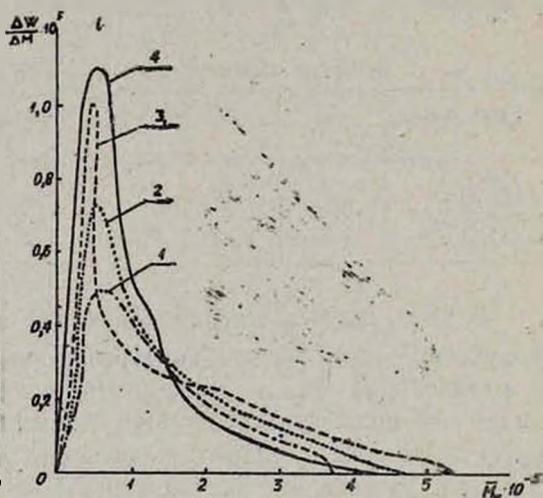


Рис. 2. Кривые ММР ПВА, полученного в метаноле и водно-метанольных смесях при содержаниях воды, %: 1—0, 2—10, 3—15, 4—20.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что степень разветвленности (φ) ПВА по ходу полимеризации примерно на постоянном уровне как в метаноле, так и в водно-метанольной смеси. Разветвленность ощутимо меньше лишь в смешанной среде при малой степени конверсии. Что касается значительно больших значений межузловых отрезков Q в случае ПВА, полученного в водно-метанольной среде, это лишь следствие больших значений молекулярных масс ПВА, полученного в этой среде.

На рис. 2 приведены определенные методом температурного осаждения кривые ММР ПВА, полученного в метаноле и водно-метанольных смесях, с применением *n*-бутанола в качестве θ -растворителя, а на рис. 3—кривые ММР ПВС, полученных из соответствующих образцов ПВА (θ —растворитель—этиленгликоль). Как для ПВА, так и для ПВС, характерна растянутость этих кривых в сторону высокомолекулярной области с увеличением содержания воды в системе. Кроме того, заметно уширение кривой ММР ПВА в сторону низких молекулярных масс при переходе к гетерогенной области полимеризации (20% H_2O), что согласуется с вышеприведенным фактом увеличения значения $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ до 2,01 в случае указанного содержания воды в системе.

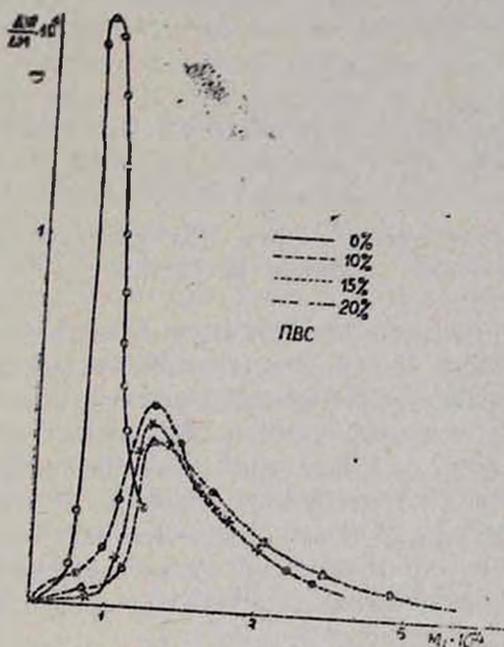


Рис. 3. Кривые ММР ПВС, полученного из соответствующих образцов ПВА при содержаниях воды, %: 1—0, 2—10, 3—15, 4—20.

Таблица 3

Параметры разветвленности ПВА, полученного в метаноле и смеси метанол + вода (15% H_2O)

Среда полимеризации	CH_2OH				$CH_2OH + H_2O$		
	38,5	47	63	87	20	46	99
Конверсия, %							
$\overline{P}_{вск}$ ПВА	1960	1895	1850	1450	3220	3050	2960
$\overline{P}_{реак}$ ПВА	1135*	1130*	1140	886	2330	1840*	1770*
Q	2700	2840	2970	2250	3390	4650	4400
φ	0,42	0,40	0,38	0,39	0,27	0,39	0,40

* Данные получены из значений $\overline{M}_w/\overline{M}_n$.

ՀՈՒՐ-ՄԵԹԱՆՈՒԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ՄԻՆՋԵՎ ԽՈՐԸ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄ
ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՆԱԼՈՐ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ

Ա. Գ. ԽՈՐՈՋՅԱՆ, Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Գ. Է. ՍՍՅԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ և Ե. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրի ազդեցութիւնը վինիլացետատի ռադիկալային պոլիմերման պրոցեսի վրա մինչև խորը փոխարկում, ստացված պոլիվինիլացետատի մակրոմոլեկուլային պարամետրերը և նրա պոլիմերաանալոգ փոխարկման արգասիքները՝ պոլիվինիլսպիրտը և պոլիվինիլուտիրալը: Հաստատված է, որ ջրի ներմուծումը ռեկացիոն միջավայրում բերում է ինչպես պոլիմերման արագութեան, այնպես էլ պոլիվինիլացետատի և համապատասխան պոլիմերանալոգների մոլեկուլային մասսաների մեծացմանը: Յույց է տրված, որ պոլիվինիլացետատի ճյուղավորման աստիճանը համարյա թե չի փոխվում ռեակցիոն միջավայրում ջուր ներմուծելիս:

POLYMERANALOGOUS CONVERSIONS OF POLYVINYLACETATE
OBTAINED IN WATER-METHANOL SYSTEMS IN HIGH DEGREES
OF CONVERSION

A. G. KHOROZIAN, R. V. EGHOYAN, G. E. SAFARIAN, V. H. DANIELIAN
and N. M. BEYLERIAN

The influence of water on radical polymerization of vinyl acetate in methanol solutions up to high degrees of conversion as well as on macromolecular parameters of the obtained polymer and the products of its polymeranalogous conversion—poly-(vinyl alcohol) and poly-(vinyl butyral) has been studied. It has been shown that introduction by waters into the reaction mixture leads to the increase both the polymerization rate and molecular weight of polyvinylacetate and the corresponding polymeranalogues as well. It has been shown that degree of branching of polyvinylacetate on introduction of water does not change significantly.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Бейлерян Н. М., Егоян Р. В., Мармарян Г. А. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 6, с. 442.
2. Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Арамян П. В., Фарадян С. А., Даниелян В. А. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 2, с. 88.
3. Егоян Р. В., Григорян В. В., Симосян Л. Х. — ВМС, Б., 1988, т. 30, № 1, с. 8.
4. Chimal S. N., Scherer P. C., Levi D.W. — J. Polymer Sci., 1955, v. 17, p. 117.
5. Накадзима Акио-Кобунси Кагаку, 1948, т. 6, с. 460.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.724.3

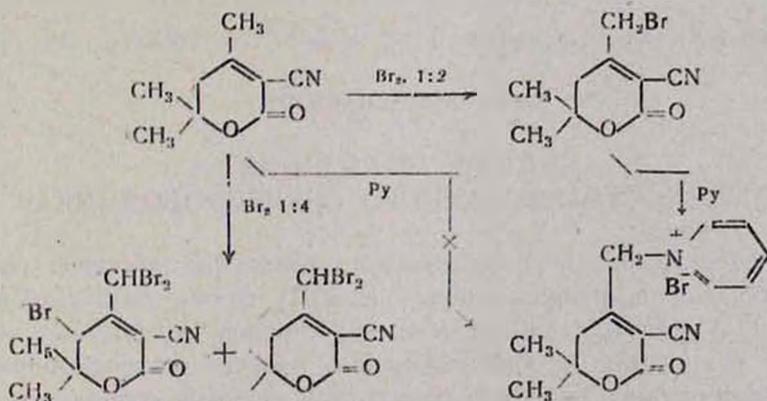
ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЛАКТОНОВ.
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КИНГА
ДЛЯ 3-ЦИАН-4-МЕТИЛПИРОНА-2

А. А. АВЕТИСЯН, Р. И. ГЕЗАЛЯН и Г. С. МЕЛИКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 VII 1991

Ранее было найдено, что бромирование 3-циан- и 3-карбэтокси-4,5,5-триметил- Δ^3 -бутенолидов в зависимости от условий реакции приводит к 4-бромметил- или 4-дибромметил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолидам [1, 2]. При бромировании их 6-членного структурного аналога—3-циан-4,6,6-триметилпирона-2 [3] 2-кратным избытком молекулярного брома в растворе хлороформа при 75° в течение 4 ч, в присутствии перекиси бензоила выделен продукт монобромирования при С-4—3-циан-4-бромметил-6,6-диметилпирон-2. При проведении указанной реакции в аналогичных условиях при 4-кратном избытке брома нами выделена трудноразделимая смесь 3-циан-4-дибромметил-6,6-диметилпирона-2 и 3-циан-4-дибромметил-5-бром-6,6-диметилпирона-2. Продукты реакции Кинга на примере γ -лактонов привели к соединениям с антибактериальной активностью. Указанная реакция Кинга не имела место для 3-циан-4,6,6-триметилпирона-2. Необходимый бромид 3-циан-4-пиридилиумметил-6,6-диметилпирона-2 был получен нами нагреванием 3-циан-4-бромметил-6,6-диметилпирона-2 с пиридином в растворе спирта при 70° в течение 20 ч.



Строение полученных соединений доказано данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров.

ИК спектры сняты на спектрофотометре «UR-20» в вазелиновом масле, ПМР—на «Tesla BS-497» 100 МГц, внутренний стандарт—ГМДС.

3-Циан-4-бромметил-6,6-диметилпирон-2. 1,65 г (0,01 моля) 3-циан-4,6,6-триметилпирона-2, 0,001 г перекиси бензоила, 3,2 г (0,02 моля) молекулярного брома в 20 мл безводного четыреххлористого углерода нагревали при 70—75° до прекращения выделения бромоводорода (4 ч). После удаления растворителя остаток перекристаллизовывали из этанола. Получили 1,7 г (70%) вещества, т. пл. 162—163°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2250 (C≡N), 1760 (C=O), 1640 (C=C). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,46 с (6H, 2CH₃), 2,83 с (2H, CH₂), 4,33 с (2H, CH₂Br). Найдено, %: С 44,51; Н 4,20; N 5,44; Br 33,06. C₉H₁₀NO₂Br. Вычислено, %: С 44,28; Н 4,14; N 5,74; Br 32,74.

Бромид 3-циан-4-пиридиனுиметил-6,6-диметилпирона-2. 2,44 г (0,01 моля) 3-циан-4-бромметил-6,6-диметилпирона-2, 10 мл безводного пиридина и 60 мл безводного этанола кипятили 20 ч. После отгонки растворителей остаток перекристаллизовывали из воды. Получили 1,68 г (52%) вещества, т. пл. 124—125°. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2240 (C≡N), 1755 (C=O), 1645 (C=C), 1590 (C₅H₅). Найдено, %: С 51,89; Н 4,91; N 9,02; Br 24,55. C₁₄H₁₅N₂O₂Br. Вычислено, %: С 52,02; Н 4,69; N 8,67; Br 24,72.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Аветисян А. А., Овсепян В. В., Токмаджян Г. Г.—ХГС, 1984, № 6, с. 740.
2. Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 4 с. 257.
3. Аветисян А. А., Каграманян А. А., Меликян Г. С.—Арм. хим. ж., 1989, т. №2, № 11, с. 708.

Армянский химический журнал, т. 44, № 9—10, стр. 578—579 (1991 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА

Исследована возможность синтеза различных составов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) систем Bi-Sr-Ca-Cu-O и Y-Ba-Cu-O [1] исходя из гомогенных растворов, содержащих металлические компоненты, стабилизированные за счет комплексообразования с органическим амином в присутствии добавок специального поверхностно-активного вещества (ПАВ). У₂O₃ и CuO или Bi₂O₃ и CuO растворяли в азотной кислоте, добавляли 33% водный раствор диметиламина для осаждения соответствующей смеси гидроксидов металлов в виде мелкодисперсных порошков. BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃ растворяли в водном растворе уксусной кислоты, при этом указан-

ные карбонаты превращались в карбоксилаты. Промытые дистиллированной водой порошки растворяли в ацетатном растворе с добавлением соответствующего комплексообразователя, *N,N*-диметилаллиламина и ПАВ—поли(диметилдиаллиламмония хлористого). С целью получения мелкодисперсных порошков и пленок ВТСП растворы упаривались при 120—180°, затем подвергались длительной ступенчатой термообработке и отжигу на воздухе и в токе кислорода при 450—950°.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кауль А. Р.—ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1989, т. 34, № 4, с. 492.

С. Г. ГРИГОРЯН, А. Л. МАНУКЯН, Н. Б. МАРАБЯН,
А. А. ТРОЗЯН, А. Г. АЙРАПЕТЯН

Армянский филиал ИРЕА
НПО „ИРЕА“, Ереван

Поступило 4 VII 1991

ՀԵՂԻՆԱԿՆԵՐԻ ԵՎ ՀՈԳՎԱԾՆԵՐԻ ՑԱՆԿ

Աբրահամյան Գ. Մ., Կնյազյան Ն. Բ. — Ձտոր պարունակող սարսնցիկավորած առյուծների հետազոտությունը	5—283
Ազադյան Հ. Հ., տե՛ս Դուրգարյան Ա. Հ.	566
Աբաշյան Ս. Մ., տե՛ս Շամամյան Է. Հ.	355
Ալեքսանյան Մ. Ա., տե՛ս Կուտոյան Ռ. Հ.	152
Ազարբայան Ս. Ն., տե՛ս Օվչիյան Վ. Ն.	344
Ազրայան Ս. Գ., տե՛ս Գրիգորյան Գ. Վ.	438, 479
Միքայելյան Գ. Ս.	186
Առափելյան Ռ. Հ., տե՛ս Դուրգարյան Ա. Հ.	560
Առուստամյան Ս. Ս., տե՛ս Հակոբյան Հ. Վ.	565
Ասատրյան Ռ. Ս., տե՛ս Խառատյան Վ. Հ.	321
Ավանեսովա Լ. Մ., տե՛ս Օվչիյան Վ. Ն.	344
Ավետիսյան Ա. Ա., տե՛ս Արզումանյան Մ. Հ.	310
Մելիք-Օհանջանյան Լ. Գ.	380
Մեսրոպյան Է. Գ.	383
Ավետիսյան Ա. Ա., Գյոզալյան Ռ. Ի., Մելիքյան Գ. Ս. — Ուսումնասիրություններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: Կինզի պեպտիդի ուսումնասիրությունը 3-ցիան-4-մեթիլպիրոն-2-ի համար	9—10—577
Ավետիսյան Ա. Ա., Թոքմաչյան Գ. Գ., Դավթյան Ա. Բ., Ավետիսյան Ի. Հ. — Հետազոտություններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: 2-էթոքսիկարբոնիլ-3,4,4-արիմեթիլ-3-բուտեն-4-ոլիգոմեր C ³ ատոմի մոտ մեթիլ խմբի սեղեկիով օքսիդացում մինչև ֆորմիլ խումբ և ստացված ածանցյալների հիման վրա նոր սինթեզների իրականացում	9—10—539
Ավետիսյան Ա. Ա., Հախնազարյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս. — Ցիան-4-դիբրոմմեթիլ-5,5-դիմեթիլ-Δ ³ -բուտենոլիդի սինթեզը	4—257
Ավետիսյան Ա. Ա., Հախնազարյան Ա. Ա., Մելիքյան Գ. Ս., Շապուղնիկովա Գ. Ն. — Հետազոտություններ չհազեցած լակտոնների բնագավառում: 3-Ցիան-4-(N-պիրիդինիլ)մեթիլ-5,5-դիմեթիլ-Δ ³ -բուտենոլիդի ներքին ազի սինթեզը և նրա որոշ անալիտիկ հատկությունների ուսումնասիրումը	5—293
Ավետիսյան Ի. Հ., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	539
Արզումանյան Ա. Մ., տե՛ս Մատեղյան Հ. Ա.	459
Արզումանյան Մ. Հ., Հակոբյան Զ. Ա., Հովհաննիսյան Ա. Հ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Ազոտ պարունակող մակրոցիկլիդի սինթեզը	5—310
Ավոյան Ա. Կ., Հարությունյան Գ. Ա., Բեյրության Վ. Մ., Գասպարյան Ա. Հ., Հովհաննիսյան Գ. Ռ. — Հեզիբացումը ֆոսֆորի գոլորտներով դադ ֆազից ամորֆ սիլիցիումի նստեցման ժամանակ	3—183
Բաբախանյան Ա. Վ., տե՛ս Չափրյան Մ. Հ.	173
Բաբախանյան Ա. Վ., Բաբայան Վ. Հ. — 1-Դիալիլիլամինո-3-քլոր-5-ալիլիօքսի-2-պենտենների ստացումը	3—170
Բաբախանյան Ա. Վ., Կառուս Խ., Հարությունյան Ռ. Ս. — Ուսումնասիրություններ մակերևութային ակտիվ չհազեցած չորրորդային ամոնիումային միացությունների բնագավառում: XVIII, N,N'-[2-բուտիլեն]բիս[N-ալիլիօքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլամոնիումի քլորիդներ]	9—10—544
Բաբախանյան Ա. Վ., Հարությունյան Ռ. Ս., Սարգսյան Հ. Բ., Գրիգորյան Զ. Գ., Գրիգորյան Լ. Գ. — Ուսումնասիրություններ մակերեսային ակտիվ չհազեցած չորրորդային ամոնիումային միացությունների բնագավառում: XVI. Ալիլիօքսիկարբոնիլմեթիլդիմեթիլ(5-մեթիլ-3,4-հեքսադեկենիլ)ամոնիումի քլորիդներ	1—54
Բարսյան Ա. Բ., տե՛ս Գյուլնազարյան Ա. Խ., Գրիգորյան Զ. Վ.	219, 223
Կարապետյան Վ. Ե.	245
Գուրգուրյան Է. Հ.	234
Չոպչյան Է. Հ.	241
Փոշարյան Ս. Տ.	229

Գյուլեազարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., Մարգարյան Ն. Հ., Եվստրոպով Ա. Ն., Գրիշչենկո Լ. Ն., Շալաուրով 0. Վ., Յավորովսկայա Վ. Ե., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամիններէ և ամոնիումային միացութիւններէ բնագաղառում: CCXIII. Տարածական գործոնների ազդեցութիւնը 2,3-դիբրոմբուտիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի զինիդրոբրոմացման ռեզիդուիմայի վրա: 2,2,3-Տրիբրոմպրոպիլ խումբ պարունակող աղերի սինթեզը և հակալիբուտային ակտիվութիւնը	4—223
Գյուլեազարյան Ա. Խ., Սահակյան Տ. Ա., Մարգարյան Ն. Հ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամիններէ և ամոնիումային միացութիւններէ բնագաղառում: CCVI: I. N-(2,3-Գրիբրոմպրոպիլ)պիրիդինիում բրոմիդի զինիդրոբրոմացման ռեզիդուիմային	4—219
Գրիգորյան Ա. Շ., տե՛ս Բարենկովա Լ. Վ.	197
Գրիգորյան Գ. Ս., Տամախ Ա. Ի., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., Հակոբյան Լ. Ո. — 1,4-Դիբրուր-3-բուտենի իզոմերումը 3,4-դիբրուր-1-բուտենի ռազիկայային ռեակցիաների ներկայութեամբ	9—10—491
Գրիգորյան Ա. Գ., Տամարտ Ա. Ի., Մալխասյան Ա. Յ., Մարտիրոսյան Գ. Թ., Հակոբյան Լ. Ո. — Դիբրուրբուտենների օքսիդացման արգասիքների ազդեցութիւնը նրանց կատալիտիկ իզոմերման և օքսիդացման վրա	9—10—496
Գրիգորյան Գ. Վ., Աղբալյան Ս. Գ. — 1-Ամին-1,3,4-տրիազոլի ստացման նոր եղանակներ	7—8—479
Գրիգորյան Գ. Վ., Լուսկայան Վ. Վ., Աղբալյան Ս. Գ. — Առաջնային և երկրորդային ենամինների փոխազդեցութեան առանձնահատկութիւնները մալինիաթթվի, ցիտրակոնիաթթվի և բրոմալինիաթթվի անհիդրիդների հետ	7—8—438
Գրիգորյան Է. Ա., տե՛ս Գեղեցյան Ա. Ն.	105, 163
Գրիգորյան Լ. Ա., Գրիգորյան Ռ. Ա., Բաբայան Հ. Գ. — Շպինելի կառուցվածք ունեցող բարդ օքսիդների սինթեզը ցածր ջերմաստիճանային պայմանում: III. Zn _{2-x} Tl _{1-x} Fe _{2x} O ₄ բաղադրութեան միացութիւններէ սինթեզը և հետազոտութիւնը	5—279
Գրիգորյան Լ. Գ., տե՛ս Բարխանյան Ա. Վ.	54
Գրիգորյան Ն. Պ., տե՛ս Կուտոյան Ռ. Հ.	152, 158, 364
Գրիգորյան Զ. Գ., տե՛ս Բարխանյան Ա. Վ.	54
Գրիգորյան Զ. Վ., Հովհաննիսյան Ն. Ռ. — Ա. Թ. Բաբայանի «Ճեղքման-վերախմբավորման» ռեակցիայի միջոցով ընթացող ենամինների և իմինների սինթեզը	4—209
Գրիգորյան Զ. Վ., Հովհաննիսյան Ն. Ռ., Բաբայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագաղառում CCXV. Ազոտի մոտ գտնվող ալիլի խմբերի բնույթի ազդեցութիւնը α-նաֆթիլմեթիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի ճեղքման-վերախմբավորման ռեակցիայի վրա	4—245
Գրիգորյան Ռ. Ա., տե՛ս Գրիգորյան Լ. Ա.	279
Գրիգորյան Ռ. Ռ., Ղարիբյան Թ. Ա. — Մեթանոլի խոր օքսիդացումը Pt/Al ₂ O ₃ և γ-Al ₂ O ₃ կատալիզատորների վրա	1—3
Գրիգորյան Ս. Գ., Մանուկյան Ա. Լ., Մարաբայան Ն. Բ., Տրոպյան Ա. Ա., Հայրապետյան Ա. Գ. — Բարձր ջերմաստիճանային զերհաղորդիչի ստացման եղանակ	9—10—578
Գրիգորյան Վ. Վ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Վ.	202
Քաչարյան Ս. Տ.	229
Գրիշչենկո Լ. Ն., տե՛ս Գյուլեազարյան Ա. Խ.	223
Գեորգիան Ա. Ա., Ղազարյան Փ. Ի. — 4-Հիդրօքսի-2-մեթիլ-1-բուտենի: Սինթեզի մեթոդները և ռեակցիաները	9—10—519
Գեորգիան Ա. Ա., Մարգարյան Մ. Ս., Մանուկյան Ա. Թ., Խիզանցյան Ն. Ռ., Մկրտումյան Ս. Ա. — 1,3- և 1,4-Դիօքսանների օքսիդացումը ազոտական թթվով	7—8—443
Գեորգյան Ա. Յ., տե՛ս Մովսիսյան Մ. Ս.	140, 501
Գեորգյան Զ. Ա., տե՛ս Կարախանյան Ս. Ս.	79

Իտրանա Վ. Վ., տե՛ս Փիլոսոփայան Ս. Գ.	481
Իսահաբուլյան Գ. Հ., տե՛ս Զալիկյան Մ. Գ.	189
Իսահաբուլյան Գ. Հ., Բալասանյան Ն. Գ., Տերեմոն Գ. Բ., Զալիկյան Մ. Գ. — Որոշ տեղափոխված պիբրիմիդինիլամինոթիթուների սինթեզը և նրանց մասս-սպեկտրայ ու սումմանիթուլոթյունը	5—200
Իսահաբուլյան Գ. Հ., Սանտոկյան Լ. Գ., Տերեմոն Գ. Բ., Զալիկյան Մ. Գ. — Սին- թեզներ 2-բենզիլ-4-հիդրոզիննապիբրիմիդինի հիման վրա	7—8—440
Իսանիկյան Վ. Հ., տե՛ս Խորոզյան Ա. Գ.	570
Իսավթյան Ա. Ռ., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	539
Իսավթյան Մ. Ու., տե՛ս Գալսեպյան Գ. Ս.	359
Իսարբիկյան Է. Գ., տե՛ս Խառատյան Վ. Հ.	321
Իռավարյան Վ. Վ., տե՛ս Համբարձումյան Է. Ն.	113, 117
Իռավարյան Վ. Վ. — Միջֆազային կատալիզի օգտագործմամբ կարբոնային թիթուների բարդ եթերների սինթեզի և մեթոզի արգոլունարբազան կի- բատման առաջնություն հարցի շուրջը	6—387
Իռլանդյան Ա. Հ., Առսբեկյան Ռ. Հ., Աղամյան Հ. Հ. — Գոլիթլորոպրենի օքսի- դացումը պերքացախաթիվով	9—10—560
Իռլանդյան Ա. Հ., Բեկլինյան Ռ. Ս. — Ե-նիտրոֆուրֆուրոլի և Գ-մեթիլսուլֆուրի փոխազդեցությունը	7—8—400
Ազուրենկով Ա. Ա., տե՛ս Ստեփանյան Մ. Մ.	178
Աղոյան Ռ. Վ., տե՛ս Խորոզյան Ա. Գ.	570
Ավստրալով Ա. Ն., տե՛ս Գյուլենազարյան Ա. Խ. Սահակյան Տ. Ա.	223 84
Արիցյան Մ. Լ. տե՛ս Զախրյան Մ. Հ.	173
Զալիկյան Մ. Գ., տե՛ս Իսահաբուլյան Գ. Հ.	299, 448
Զալիկյան Մ. Գ., Իսահաբուլյան Գ. Հ., Բալասանյան Ն. Գ., Միրզոյան Ս. Հ., Թովի- չյան Հ. Վ., Բալասանյան Մ. Գ. — Գամմա-ամոնիոկարբազաթիվի որոշ տե- ղափոխված 4-բուռանոլիդ-4-կարբոքսիլատների ստացումը և կենսաբա- նական հատկությունները	3—180
Զուլումյան Ն. Հ., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Գ.	19
Զուրարյան Ն. Ժ. տե՛ս Հակոբյան Հ. Վ.	565
Թառոյան Ա. Կ., տե՛ս Կալպակյան Ա. Մ.	15
Թավադյան Լ. Ա. — Քիմիական ռեակցիայում միջավայրի բեկուցման դերի մա- սին	1—8
Թորոսյան Գ. Հ., տե՛ս Ստեփանյան Մ. Մ.	178
Թովչյան Հ. Վ., տե՛ս Զալիկյան Մ. Գ.	189
Թովսիզյան Վ. Օ., տե՛ս Նեսունց Ն. Ս.	454
Թովսիզյան Վ. Օ., Խաչվանքյան Գ. Յու. — 1-(Էթօքսիկարբոնիլօքսի)բենզոպրի- ազոլի սինթեզն ու հատկությունները	5—316
Թոմմարյան Գ. Գ., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	439
Ինեիկյան Մ. Հ., տե՛ս Խաչատրյան Ռ. Հ.	49
Իսրայելյան Վ. Ռ. — Ծաղիտիկեն լցանյութի քիմիական ակտիվություն հաշվա- ռումը բետոնի կազմի ընտրություն փուլում	9—10—515
Իվանով Ա. Ս., Փաշայան Ա. Ա., Գյուլխանդանյան Գ. Վ., Ռաբայան Ժ. Շ., Ստե- փանյանց Ռ. Ս. — N-Ացետիլ-DL-մեթիոնինի նաարիումական աղի ֆեր- մենտատիվ հիդրոլիզի արգասիքներում L-մեթիոնինի որոշման բեկու- չափական մեթոդ	5—300
Լինդեման Ս. Վ., տե՛ս Կոտոյան Ռ. Հ.	152
Լիավիցե Ի. Յու., տե՛ս Ստեփանյան Մ. Մ.	178
Լուրվկյան Կ. Կ., տե՛ս Գրիգորյան Գ. Վ.	438
Խանամիրյան Ա. Խ., տե՛ս Վարդանյան Ռ. Ս.	259
Խաչատրյան Ա. Խ., տե՛ս Կոնկովա Ս. Գ.	305

Խաչատրյան Հ. Գ., տե՛ս Գալթրակյան Գ. Ս.	422
Խաչատրյան Ն. Գ., տե՛ս Միխայելյան Գ. Ս.	186
Խաչատրյան Ռ. Հ., Հովսեփյան Ս. Ա., Փանոսյան Հ. Ա., Իննիկյան Մ. Հ. — Ֆոֆինային թթուների 2-պրոպիլիլային էթերների առաջացումը երկրորդային ֆոֆինօքսիդների 2-պրոպիլիլբրոմիդների փոխադրեցումը	1—49
Խաչվաճեղյան Գ. Յու., տե՛ս Թովուզյան Վ. Օ.	316
Խառատյան Վ. Հ., Մախիլյան Ն. Շ., Ասատրյան Ռ. Ս., Գինոյան Յ. Ս., Հասարայան Գ. Վ., Դարբինյան է. Գ., Մացոյան Ա. Գ. — 1-Մեթիլ-5-վենիլառաքաղի և օգիլալային համապոլիմերացումը ստերոլի հետ	3—321
Խնթաճեղյան Ն. Մ., տե՛ս Գևորգյան Ա. Ա.	443
Խորազյան Ա. Գ., Եղոյան Ռ. Վ., Սաֆարյան Գ. է., Դանիլյան Վ. Հ., Բեյլիբյան Ն. Մ. — Գոլիվինիլացետատի պոլիմերանալոգ փոխարկումը, ստացված ջուր-մեթանոլային միջավայրում, մինչև խորը փոխարկում	9—10—570
Կազիբյան Ա. Ա., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Գ.	406
Կալպակյան Ա. Մ., Թառոյան Ա. Կ. — Ալյուսիների քլորիդը՝ որպես ազոտրենոզազային քրոմատոգրաֆիայում	1—13
Կարախանյան Ս. Ա., Գևորգյան Ջ. Ա., Սահարունյան Ս. Ա. — Կրիոլիտի և նատրիումի հիդրօքսիդի փոխադրեցումը ջրային հեռազուտումը	2—79
Կարապետյան Ջ. Տ., տե՛ս Մելիք-Օճանջանյան Լ. Գ.	330
Կարապետյան Հ. Ա., տե՛ս Կոտայան Ռ. Հ.	152
Կարապետյան Վ. Ե., տե՛ս Վարդանյան Ս. Վ. Քոչարյան Ս. Տ.	202 229
Կարապետյան Վ. Ե., Գոչարյան Ս. Տ., Հակոբյան Ա. Ն., Ռաբայան Ա. Թ. — Հետազոտություններ ամինների և ամոնիումային միացությունների բնագավառում: CLXXXVI. 3,4,5-Տրիքլորթինիլ խումը պարունակող ամոնիումային աղերի ստիվենային վերախմբավորումը	4—234
Կասասա Խ., տե՛ս Բարսեղյան Ա. Վ.	544
Կեյազյան Ն. Բ., տե՛ս Աբրահամյան Գ. Մ.	283
Կեյազև Վ. Դ., տե՛ս Հարությունով Վ. Ս.	71
Կոնկովա Ս. Գ., Խուչատրյան Ա. Խ., Սաֆարյան Ա. Ա., Զրադացպետյան Մ. Ա., Բաղանյան Շ. Հ. — 1,4-Ացետիլենային դիկլոլեններից ծայրային դիալեպիլենների ստացման ձևափոխված եղանակ	5—305
Կուռոյան Ռ. Հ., Պողոսյան Ս. Հ., Գրիգորյան Ն. Պ. — 2-Օքսո-1-օքսասպիրո[4,5]-դեկան-4-կարբոնաթթվի սինթեզը և որոշ փոխարկումները	3—158
Կոստանյան Կ. Ա., տե՛ս Բարսեղյան Ն. Ս.	146
Կոռոյան Ռ. Հ., Պողոսյան Ս. Հ., Գրիգորյան Ն. Պ. — 2-Օքսո-1-օքսասպիրո[4,4]-նոնան-4-կարբոնաթթվի սինթեզը և որոշ փոխարկումները	6—364
Կոռոյան Ռ. Հ., Պողոսյան Ս. Հ., Գրիգորյան Ն. Պ., Ալեքսանյան Մ. Ս., Կարապետյան Հ. Ա., Լինդեման Ս. Վ., Ստրուչկով Յու Յ. — 7,7-Դիմեթիլ-2-օքսո-1,8-դիօքսասպիրո[4,5]դեկան-3,4-դիկարբոնաթթվի էթիլենթերի սինթեզը և կառուցվածքը	3—152
Կուրտիկյան Տ. Ս., տե՛ս Մաղակյան Վ. Ն.	369, 375
Կուրտիկյան Տ. Ս., Գասպարյան Ա. Վ. — Զբի ցածրջերմաստիճանային իզոնիտրիլային կոմպլեքսը	7—8—477
Հախնազարյան Ա. Ա., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	257, 293
Հախնազարյան Ա. Հ., տե՛ս Արզումանյան Մ. Հ.	310
Հակոբյան Ա. Ն., տե՛ս Կարապետյան Վ. Ե.	234
Հակոբյան Ջ. Ա., տե՛ս Արզումանյան Մ. Հ.	310
Հակոբյան Հ. Վ., Զուրարյան Ն. Ժ., Առուստամյան Ս. Ս., Շերննց Ա. Կ. — Կանիֆոլի ածանցյալներ պարունակող էթիլենվինիլացետատային սոսուլիմերի հիման վրա ստացված հալույթ-սոսիանների օքսիդացման առանձնահատկությունները	9—10—565
Հակոբյան Լ. Ա., տե՛ս Հայրապետյան Ս. Մ.	123

Հակոբյան Լ. Ո., տե՛ս Իրիզորյան Գ. Ս.	491, 496
Հակոբյան Ռ. Հ., տե՛ս Մաղակյան Վ. Ն.	369, 375
Հակոբյան Ռ. Մ., տե՛ս Սիմոնյան Գ. Ս.	336, 340
Հակոբյան Ս. Կ., տե՛ս Գեռլեցյան Ա. Ն.	105
Ղազարյան Հ. Յ.	93
Համբարձումյան Գ. Բ., տե՛ս Մեսրոպյան Է. Գ.	363
Համբարձումյան Է. Ն., Որսիսնյան Ա. Ա., Դովլաբյան Վ. Վ. — <i>Քլարայամիդներէ և քլարալիզրագիւնների ուսկցեան իզոցիտանատներէ հետ</i>	2—113
Համբարձումյան Է. Ն., Որսիսնյան Ա. Ա., Դովլաբյան Վ. Վ. — <i>Արիլուֆոն- ամիդներէ և արիլուֆոնիզրագիւնների նոր ածանցյալներէ սինթեզը</i>	2—117
Հայրապետյան Ա. Գ., տե՛ս Իրիզորյան Ս. Գ.	578
Հայրապետյան Ա. Մ., Փարթիւլյան Գ. Վ., Հակոբյան Լ. Ա. — <i>Գոլիէվիէյայցեատարի հիման վրա կազմով լցոնված կոմպոզիտների ֆիզիկամեխանիկական հատկութիւնները</i>	2—123
Հասարայան Գ. Վ., տե՛ս Խառատյան Վ. Հ.	321
Հատրոյունյան Ա. Գ., տե՛ս Սաֆարյան Գ. Է.	400
Հատրոյունյան Գ. Ա., տե՛ս Ափոյան Ա. Կ.	183
Բեյրության Վ. Մ.	272
Հատրոյունյան Ռ. Ս., տե՛ս Ռաբախանյան Ա. Վ.	54, 544
Մելիք-Սմանջանյան Լ. Գ.	280
Հարութունով Վ. Ա., Վեդենիս Վ. Ի., Կնյազև Վ. Գ. — <i>Խթվածնի ատոմների էթի- լենի հետ փոխադրեցութեան ուսկցիայի ուղիների հարաբերակցութիւնը</i>	2—71
Հովկյան Գ. Ա., տե՛ս Ղազարյան Ա. Վ.	472
Հովնանէիսյան Գ. Ռ., տե՛ս Ափոյան Ա. Կ.	183
Հովնանէիսյան Է. Տ., տե՛ս Յրանկովսկի Վ. Ա.	350
Հովնանէիսյան Մ. Կ., Ղուկասյան Պ. Ա. — <i>Վոլֆրամի կարբիդի վրա պրոպանի ակախիտայման մեխանիզմի մասին</i>	5—367
Հովնանէիսյան Հ. Ռ., տե՛ս Օվչիյան Վ. Ն.	344
Հովնանէիսյան Ն. Ռ., տե՛ս Իրիզորյան Զ. Վ.	209, 245
Հովնանէիսյան Վ. Ա., տե՛ս Սաֆարյան Գ. Է.	400
Հովսէփյան Ե. Ռ., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Գ.	19
Հովսէփյան Ս. Ա., տե՛ս Խաչատրյան Ռ. Հ.	49
Ղազարյան Ա. Վ., Սոցկի Ս. Պ., Քոչարյան Կ. Մ., Հովկյան Գ. Ա., Սուրիսայան Լ. Վ., Սարգսյան Ն. Ա., Չոխոսթյան Գ. Ա., Ղազարյան Շ. Հ. — <i>Լինկոմբիւն պարունակող երկչրտ ինքնաոսոսնձիւղ պոլիմերային թաղանթի սանիտա- րա-քիմիական հետազոտութիւնը</i>	7—8—472
Ղազարյան Հ. Յ., տե՛ս Գեռլեցյան Ա. Ն.	105, 163
Ղազարյան Հ. Յ., Գեռլեցյան Ա. Ն., Կոնեկյան Ն. Գ., Հակոբյան Ա. Կ., Մարտի- րոսյան Գ. Թ. — <i>Ռ-Ֆենոլիայրիդիներէ ալկիլուէր յուսադիւնով կառու- ցիտիկ քանակութեամբ նատրիումի ներկայութեամբ</i>	2—93
Ղազարյան Շ. Հ., տե՛ս Ղազարյան Ա. Վ.	472
Ղազարյան Ռ. Կ., տե՛ս Մաղակյան Վ. Ն.	369, 375
Ղազարյան Փ. Ի., տե՛ս Կեռզյան Ա. Ա.	519
Ղարիբյան Թ. Ա., տե՛ս Իրիզորյան Ռ. Ռ.	3
Ղուկասյան Պ. Ս., տե՛ս Հովնանէիսյան Ք. Կ.	267
Փոլաղյան Ե. Ս.	397
Հրմարիտյան Զ. Հ., Միլոսկիան Զ. Ա., Ստեփանյան Ա. Ա. — <i>Ջրում և շուրջի- մեթիլսուլֆոքսիդ խառնուրդում սղոննի ամինապեպտատային կոմպլեքսի յազագրութեան մասին</i>	9—10—513
Պաղտկյան Վ. Ն., Ղազարյան Ռ. Կ., Մանուկյան Շ. Մ., Կուրտիկյան Տ. Ս., Հա- կոբյան Ռ. Հ., Երիզորյան Հ. Ա., Օրդյան Մ. Ռ. — <i>Նոր Ռ-կվատերնիզաց- ված ոչ սինթարիկ մեղր-տեղեկայլած պոլիֆիրիններ</i>	6—375
Պաղտկյան Վ. Ն., Ղազարյան Ռ. Կ., Մանուկյան Շ. Մ., Կուրտիկյան Տ. Ս., Ստե- փանյան Ա. Ա., Հակոբյան Ռ. Հ., Յրդյան Մ. Ռ. — <i>Նոր մակերեւոյթի ալ- տիվ մեղր-տեղեկայլած պոլիֆիրիններ</i>	6—369
Պալիյան Ն. Շ., տե՛ս Խառատյան Վ. Հ.	321

Մալաթայան Ա. Յ., տե՛ս Գրիգորյան Գ. Ս.	491, 496
Մանուկյան Ա. Ք., տե՛ս Գևորգյան Ա. Ա.	445
Մանուկյան Ա. Լ., տե՛ս Գրիգորյան Ս. Գ.	575
Մանուկյան Շ. Մ., տե՛ս Մադակյան Վ. Ն.	369, 375
Մատենիշյան Հ. Ա., Արզումանյան Ա. Մ. — 4-Ֆենիլազո-1,2-դիօքսիբենզոլի նոր իզոմերային ձևերի մասին	7-8-459
Մարգարյան Ն. Բ., տե՛ս Գրիգորյան Ս. Գ.	576
Մարգարյան Շ. Ա., տե՛ս Սեֆերյան Գ. Մ.	333
Մարգարյան Կ. Ս., տե՛ս Սարգսյան Ս. Հ.	547
Մարգարյան Ն. Հ., տե՛ս Գյուլնազարյան Ա. Խ. Սանակյան Տ. Ա.	219, 223 84
Մարտիրոսյան Գ. Գ., Զուլումյան Ն. Հ., Սարկիզովա Յու. Ա., Լուսինյան Ե. Բ. — Ճտոր պարունակող սիլիկադիլ-թափոնի և կրակաթի փոխազդեցության մեխանիզմի ուսումնասիրությունը	1-19
Մարտիրոսյան Գ. Գ., Կազիբյան Ա. Ա., Ֆինկելշտեյն Բ. Ի. — Ակտիվացված բեն- տոնիտի արտադրության թափոնի՝ զիպսային արգասիքի ուսումնասի- րումը որպես ցեմենտի կլինկերի հավելույթ	7-8-106
Մարտիրոսյան Գ. Ք., տե՛ս Գեղեցյան Ա. Ն. Գրիգորյան Գ. Ս. Ղազարյան Հ. Ց.	105, 163 491, 496 93
Մարտիրոսյան Է. Վ., տե՛ս Մեսրոպյան Է. Գ.	383
Մացոյան Ս. Գ., տե՛ս Խառատյան Վ. Հ.	321
Մելիքյան Գ. Ս., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	257, 294, 577
Մելիք-Օհանջանյան Լ. Գ., Հարությունյան Խ. Ա., Ներսեսյան Կ. Ա., Կարա- պետյան Զ. Տ., Բելլերյան Ն. Մ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Գոլիթրոպրենի թեթմիկ օքսիդացման ուսումնասիրումը 2-ալիլ-2-կարբէթօքսի-4-բուտա- նոլիդի ներկայութեամբ	3-380
Մելիքեյան Զ. Ա., տե՛ս Պարսեղիյան Ե. Գ.	250
Մելիումով Մ. Ա., տե՛ս Բարենկովա Լ. Վ.	197
Մեսրոպյան Է. Գ., Մարտիրոսյան Է. Վ., Համբարձումյան Գ. Բ., Գալստյան Կ. Հ., Ավետիսյան Ա. Ա. — Պիրազոլի նոր ածանցյալները	6-383
Միսարյան Ս. Հ., տե՛ս Գեղեցյան Ա. Ն.	105
Միրզոյան Ս. Հ., տե՛ս Զալինյան Մ. Գ.	190
Միրջաբյան Գ. Ս., Խաչատրյան Ն. Գ., Աբրալյան Ս. Գ. — β-Ամինոսպիրտների սեպտիկան բրոմի հետ	3-186
Միքայելյան Զ. Ա., տե՛ս Ճըմարիտյան Զ. Հ.	512
Մկրտչյան Գ. Մ., տե՛ս Գալստյան Դ. Ս.	359
Մկրտչյան Հ. Պ., տե՛ս Նալբանդյան Գ. Կ.	431
Մկրտումյան Ս. Ա., տե՛ս Գևորգյան Ա. Ա.	443
Մովսիսյան Մ. Ս., Գևորգյան Ա. Յ. — Քիմիապես ակտիվացված բովախառնուրդի հետազոտությունը ֆիզիկո-քիմիական մեթոդներով, Լ. Բովախառնուրդի հետազոտությունը ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիկ մեթոդով	3-140
Մովսիսյան Մ. Ս., Գևորգյան Ա. Յ. — Ապակու բովախառնուրդի պատրաստման մամանակակից սեսական հայացքները	9-10-801
Յավարովսկայա Վ. Ն., տե՛ս Գյուլնազարյան Ա. Խ. Սանակյան Տ. Ա.	223 84
Նալբանդյան Գ. Կ., Մկրտչյան Հ. Պ., Նորավյուն Ա. Ա. — Կետոնների α-կլորօքսի- լացման մեթոդներ	7-8-431
Նեսունց Ն. Ա., Քոփուզյան Վ. Օ. — N-Տեղակայված ամինաթթուների իոլինային էսթերներ, IV. 2-(Դիմեթիլամինա)-1-էթանոլի 2-ֆենիլ-4-բենզալ-5-օր- ոսպրոնոլ Օ-ացնյացման սեպտիկայի ուսումնասիրումը	7-8-454
Ներսեսյան Կ. Ա., տե՛ս Մելիք-Օհանջանյան Լ. Գ.	380
Նիկողոսյան Հ. Ա., տե՛ս Մադակյան Վ. Ն.	375
Նունեզյան Ն. Գ., տե՛ս Ղազարյան Հ. Ց. Գեղեցյան Ա. Ն.	93 163

Նորավյան Ա. Ա., տե՛ս Նարեկյան Գ. Կ.	431
Պարունիկյան Ե. Գ.	250
Փիլոսոփայան Ս. Գ.	481
Շանխարանի Գ. Գ., տե՛ս Չոխաչյան է. Հ.	241
Շախաուրովա Ս. Վ., տե՛ս Գյուլնագարյան Ա. Խ.	223
Շամամյան Է. Հ., Աբաղյան Ս. Ս., Ոսկանյան Մ. Գ. — Ածխածնի և շրածնի որոշումը հայոցենի և հեռերոտտոմ պարունակող օրգանական միացութիւններում փակ համակարգում. IV.	6—355
Շապոնցիկովա Գ. Ն., տե՛ս Ավետիսյան Ա. Ա.	293
Շերենց Ա. Կ., տե՛ս Հակոբյան Հ. Վ.	565
Ոսկանյան Մ. Գ., տե՛ս Շամամյան է. Հ.	355
Որսկանյան Ա. Ա., տե՛ս Համբարձումյան է. Ն.	113, 117
Չարիկյան Ռ. Հ., տե՛ս Սաֆարյան Գ. է.	400
Չարբյան Մ. Հ., Բարխանյան Ա. Վ., Արիցյան Մ. Ն. — 1,3-Դիալիլ-, 1,3-դի,2-մեթիլ-2-պրոպիլնիլ(-5)-2-հիդրօքսի-3-դիալիլյամինոպրոպիլիդոցիտանուրատները ստացումը.	3—173
Չոխաչյան Գ. Ա., տե՛ս Գագարյան Ա. Վ.	472
Չոխաչյան Է. Հ., Շանխարունի Գ. Գ., Չոխաչյան Էլ. Հ., Բարբայան Ա. Թ. — Հետադոտոթյուններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագավառում. CCXIV. Գիսյակիլմեթալիլ(3-2-նաֆթիլպրոպարդիլ)ամոնիումային աղերի վարքը ջրա-հիմնային միջավայրում.	4—241
Չոխաչյան Էլ. Հ., տե՛ս Չոխաչյան է. Հ.	241
Պարունիկյան Ս. Գ., Սիրականյան Ս. Ն., Նորավյան Ա. Ա., Մեյրոնյան Ջ. Ա. — 3-Օրսոթիոպիրանոն(3,4-Շ)պիրիդինների ածանցյալների սինթեզը, որոշ փոխարկումները և հակացնցումային ակտիվութիւնը.	4—250
Պոդոսյան Ս. Հ., տե՛ս Կոտոյան Ռ. Հ.	152, 158, 364
Ջափարիձե Կ. Ջ., տե՛ս Գայրակյան Գ. Ս.	359
Ջրադազպանյան Մ. Ա., տե՛ս Կոնկովա Ս. Գ.	305
Ռագինա Տ. Լ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Վ.	202
Ռագինա Տ. Լ. — Ամոնիումային իլիդների ջրմիա. II.	1—25
Ռոստոմյան Հ. Բ., տե՛ս Ռեյբորյան Վ. Մ.	272
Սահակյան Լ. Գ., տե՛ս Դանազուլյան Գ. Հ.	448
Սահակյան Տ. Ա., տե՛ս Գյուլնագարյան Ա. Խ.	219, 228
Ստեփանյան Տ. Ա., Գյուլնագարյան Ա. Խ., Մարգարյան Ն. Հ., Փանոսյան Հ. Ա., Բարբայան Ա. Թ., Նվարոպով Ա. Ն., Յավորովսկայա Վ. Ս. — Ուսումնասիրություններ ամինների և ամոնիումային միացութիւնների բնագավառում. CCX. Պրոպան-2-իլ կամ պենտ-4-են-2-ինիլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի բրոմացումը հրորոգային ամինների ներկայութեամբ. 2,3,4,5-Տետրաբրոմպենտեն-2-իլ կամ 4,5-դիբրոմպենտեն-2-իլ խումբ պարունակող ամոնիումային աղերի սինթեզը և հակավիրուսային ակտիվութիւնը որոշումը.	2—84
Սահարունյան Ս. Ա., տե՛ս Կարախանյան Ս. Ս.	79
Սապունով Վ. Ն., տե՛ս Ստեփանյան Մ. Մ.	178
Սարգսյան Ս. Հ., Մարգարյան Կ. Ս. — Էլեկտրաքիմիական պոլիմերային ծածկույթների ակրիլամիդի և նրա ածանցյալների հիման վրա.	9—10—547
Սարգսյան Հ. Ռ., տե՛ս Բարխանյան Ա. Վ.	54
Սարգսյան Կ. Ա., տե՛ս Սաֆարյան Գ. է.	400
Սարգսյան Մ. Ս., տե՛ս Գեորգյան Ա. Ա.	443
Սարգսյան Յ. Ա., տե՛ս Ղազարյան Ա. Վ.	472
Սարկիզիյան Վ. Ա. տե՛ս Գասպարյան Ս. Ն.	417
Սարկիզովա Տու. Ս., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Գ.	19

Սաֆարյան Ա. Ա., տե՛ս Կոնկովա Ս. Գ.	305
Սաֆարյան Գ. Է., տե՛ս Խորոզյան Ա. Գ.	570
Քաֆարյան Գ. Է., Գալթիկյան Ռ. Հ., Բեյլերյան Ն. Մ., Հովհաննիսյան Վ. Ա., Ստրգոյան Կ. Ա., Հարությունյան Ա. Գ. — Ոչ զծային երկույթներ բարձր ինտենսիվությամբ նառարայթների ազդերից ստրուտերոնիտրիլի հետ զոտի-ազդեցություն մամռանի	7—8—400
Սեֆերյան Գ. Մ., Մարգարյան Շ. Ա. — Տրիբլորբացաթաթթվի և զիմեթիլսուլֆ-օքսիդի միջև բնթացող առաջնային կինետիկան և մեխանիզմը	6—333
Սիմոնյան Գ. Ա., Հակոբյան Ռ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Գերօքսիդ-ակրիլոնիտրիլի և ակրիլամիդի հետ դեկթանոլամիդի առաջնային կինետիկան և մեխանիզմը	6—336
Սիմոնյան Գ. Ա., Հակոբյան Ռ. Մ., Բեյլերյան Ն. Մ. — Զրային և զիմեթիլֆորմա-միդի լուծույթներում ակրիլոնիտրիլ-պրոպիլիդի և ակրիլոնիտրիլ-մոր-ֆրիլի առաջնային կինետիկան	6—340
Սիրախանյան Ա. Ն., տե՛ս Պարոնիկյան Ե. Գ.	250
Սոցկի Օ. Պ., տե՛ս Ղազարյան Ա. Վ.	472
Ստեփանյան Ա. Ա., տե՛ս Ճշմարտյան Զ. Հ.	512
Ստեփանյան Ա. Ս., տե՛ս Մաղակյան Վ. Ն.	369
Ստեփանյան Մ. Մ., Վարդանյան Վ. Դ., Թորոսյան Գ. Հ., Եղորենկով Ա. Ա., Լի-վինցև Ի. Յու., Սապունով Վ. Ն. — Գլխիցիդի եթերների սառցման եղա-նակներ	3—178
Ստեփանյան Յ. Ռ., տե՛ս Օվլիյան Վ. Ն.	344
Ստեփանյանց Բ. Ս., տե՛ս Իվանով Ա. Ս.	290
Ստրուկով Զու. Տ., տե՛ս Կուտյան Ռ. Հ.	152
Սուխասյան Լ. Վ., տե՛ս Ղազարյան Ա. Վ.	472
Վարդանյան Ռ. Ա., Դյուլբուրգոյան Ա. Լ., Խոնամիրյան Լ. Խ. — Գրպերիդազինի ածանցյալները V. 1,2-Բիս-այլօքսիդաբոնիլհիստիդրոպիլիդազին-6-օնների սինթեզը	4—289
Վարդանյան Ս. Վ., Ռազիմա Տ. Լ., Կարապետյան Վ. Ե., Գրիգորյան Վ. Վ., Բո-չարյան Ս. Տ., Բաբայան Լ. Թ. — 3-Գլխիցիդի-6-արիլբուտան-2-օնի օքսիմաները որպես սինալիտիկ առաջնային պրոպիլ ֆոսֆատների կորոշման համար	4—202
Վարդանյան Վ. Գ., տե՛ս Ստեփանյան Մ. Մ.	173
Վեդենև Վ. Ի., տե՛ս Հարությունով Վ. Ս.	71
Տամոևա Ա. Ի., տե՛ս Գրիգորյան Ի. Ս.	491, 496
Տերենև Գ. Բ., տե՛ս Դանագոյան Գ. Հ.	299, 449
Տրոզյան Ա. Ա., տե՛ս Գրիգորյան Ս. Գ.	578
Փաշայան Ա. Ա., տե՛ս Իվանով Ա. Ս.	290
Փաշայան Աս. Ա. — XVIII—XIX դարերի ռուսական ժիմբախան գրականությունը	3—135
Փանասյան Հ. Ա., տե՛ս Խաչատրյան Ռ. Հ.	49
Փանասյան Տ. Ա.	84
Փիլյոն Ս. Գ., Դարախ Վ. Վ., Նորալյան Ա. Ա. — 7,7-Գլխիցիդի-3-թիո-3-լիտան-1,2,7-Ց-տեխարակիրոն-5H-պիրանո (թիոպիրանո) / 4,8-Նյուրիդիդիդի-նեթի սինթեզը	7—8—431
Փոյադյան Ի Ս., Կուկույան Գ. Ս. — Ածխածնի մոնօքսիդի հիդրոլիզ իրազմի սպիրտների միջոցով	7—8—597
Փոֆրիկյան Գ. Վ., տե՛ս Հաչատրյան Ս. Մ.	123
Փինոյան Յ. Ա., տե՛ս Խաչատրյան Վ. Հ.	321
Փոշարյան Կ. Մ., տե՛ս Ղազարյան Ա. Վ.	472
Փոշարյան Ս. Տ., տե՛ս Վարդանյան Ս. Վ.	202
Փառապետյան Վ. Ե.	234

Գոլարյան Ս. Տ., Թեյրոն Ա. Մ., Կարապետյան Վ. Ե., Գրիգորյան Վ. Վ., Բա- րայան Ա. Թ. — Հետազոտութիւններ ամինների և ամոնիումային միա- ցութիւնների բնագագառում: CCXVI. Գրույարգիւ և ալիլային տիպի իմեր պարունակող ամոնիումային ազերի ստիվենայան վերախմբա- վորումը	1—226
Սյուն Ա. Մ., տե՛ս Գալստիան Ս. Տ.	229
Օվսիյան Վ. Ն., Հովնանեիսյան Հ. Ռ., Ալվանսովա Լ. Մ., Աղաբաբյան Ս. Ե., Ստե- փանյան Յ. Ռ. — Լիզերացված պողպատների մակերևոք էլեկտրաքիմիական մշակումը որպէս կոռոզիոն կայունութիւն բարձրացման նոր եղանակ . .	6—344
Սրոյան Մ. Բ., տե՛ս Մաղակյան Վ. Ն.	369, 375
Յինկելշեյն Ռ. Ի., տե՛ս Մարտիրոսյան Գ. Գ.	406
Ներանկովսկի Վ. Ա., Իոնգարեևկո Մ. Ս., Հովնանեիսյան Է. Տ. — Ամոնիումի սուլ- ֆատի ջրային լուծույթ—ացետոն—հեքսան եռաֆազ համակարգում մե- թիլային կարմրի վինակը և բաշխումը	6—350

УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ И СТАТЕЙ

<i>Абрамян Г. М., Князян Н. Б.</i> — Исследование фторсодержащих стронций-боратных стекол	5—23
<i>Аванесова Л. М., см. Овчян В. Н.</i>	344
<i>Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов, Синтез 3-циано-4-дибромметил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида	4—257
<i>Аветисян А. А., Ахназарян А. А., Меликян Г. С., Шапошникова Г. Н.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Синтез и изучение некоторых аналитических свойств внутренней соли 3-циано-4-(N-пиримидинил)метил-5,5-диметил- Δ^3 -бутенолида	5—293
<i>Аветисян А. А., Гезалян Р. И., Меликян Г. С.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Изучение реакции Кинга для 3-циано-4-метилпирома-2	9—10—5773
<i>Аветисян А. А., Токмаджян Г. Г., Давтян А. Б., Аветисян И. Г.</i> — Исследования в области ненасыщенных лактонов. Селективное окисление метильной группы при C^3 -атоме 2-этоксикарбонил-3,4,4-триметил-2-бутен-4-олида в формильную и новые синтезы на базе полученных производных	9—10—539
<i>Аветисян А. А., см. Арзуманян М. Г.</i>	310
<i>Мелик-Оганджанян Л. Г.</i>	380
<i>Месропян Э. Г.</i>	383
<i>Аветисян И. Г., см. Аветисян А. А.</i>	539
<i>Агабабян С. Е., см. Овчян В. Н.</i>	344
<i>Агбалян С. Г., см. Григорян Г. В.</i>	438, 479
<i>Микаелян Г. С.</i>	186
<i>Адамян А. Г., см. Дургарян А. А.</i>	560
<i>Айрапетян С. М., Покрикян Г. В., Акопян Л. А.</i> — Физико-механические свойства мелонаполненных композитов на основе поливинилацетата	2—123
<i>Айрапетян А. Г., см. Григорян С. Г.</i>	578
<i>Акопян А. Н., см. Карапетян В. Е.</i>	234
<i>Акопян Г. В., Зурабян Н. Ж., Арустамян С. С., Шеренц А. К.</i> — Особенности окисления клеев-расплавов на основе сополимера этилена с винилацетатом, содержащих производные канифолл	9—10—565
<i>Акопян З. А., см. Арзуманян М. Г.</i>	310
<i>Акопян Л. А., см. Айрапетян С. М.</i>	123
<i>Акопян Л. В., см. Григорян Г. С.</i>	491, 496
<i>Акопян Р. А., см. Мадакян В. Н.</i>	369, 375
<i>Акопян Р. М., см. Симоныян Г. С.</i>	336, 340
<i>Акопян С. К., см. Геолецыян А. Н.</i>	105
<i>Казирян А. Ц.</i>	93
<i>Алексиян М. С., см. Куроян Р. А.</i>	152
<i>Амбарцумян Г. Б., см. Месропян Э. Г.</i>	383
<i>Амбарцумян Э. Н., Ворсканян А. С., Довлатян В. В.</i> — Реакции хлоралламидов и хлоральгидразидов с изоцианатами	2—113
<i>Амбарцумян Э. Н., Ворсканян А. С., Довлатян В. В.</i> — Синтез новых производных арилсульфонамидов и арилсульфонгидразидов	2—117
<i>Алоян А. К., Арутюнян Г. А., Бейбутиян В. М., Гаспарян А. Г., Оганесян Г. Р.</i> — Легирование парама фосфора при осаждении аморфного кремния из газовой фазы	3—183
<i>Аракелян Р. А., см. Дургарян А. А.</i>	560
<i>Арзуманян А. М., см. Матнишян А. А.</i>	459
<i>Арзуманян М. Г., Акопян З. А., Ахназарян А. А., Аветисян А. А.</i> — Синтез макроциклов, содержащих атомы азота	5—310
<i>Арустамян С. С., см. Акопян Г. В.</i>	565

Вартамян Р. С., Гюльбудагян А. Л., Ханамирян А. Х. — Производные пиперидазина V. Синтез 1,2-бис-алкоксикарбонилгексагидропиперидазин-4-онов	4—259
Вартамян С. В., Разина Т. Л., Карапетян В. Е., Григорян В. В., Кочарян С. Т., Бабалян А. Т. — Оксимы 3-диметиламино-4-арлябутан-2-она в качестве аналитических реагентов для фотометрического определения меди	4—202
Веденев В. И., см. Арутюнов В. С.	71
Ворскаяян А. С., см. Амбарцумян Э. Н.	113, 117
Воскаян М. Г., см. Шамалян Э. Г.	355
Газарян А. В., Соцкий О. П., Кочарян К. М., Осаян Г. А., Сукиасян Л. В., Саркисян Ф. А., Чухаджян Г. А., Казарян Ш. А. — Самитико-мимическое исследование двухслойной самоклеющейся полимерной пленки, содержащей линкомицин	7—8—472
Гайбакян Д. С., Бабалян Э. Г., Хачатрян А. Г. — Исследование комплексообразования рения (VII), молибдена (VI), вольфрама (VI) и ванадия (V) с роданидом методом электрохроматографии	7—8—422
Гайбакян Д. С., Гайбакин Р. Д. — Концентрирование элементов методом препаративной тонкослойной хроматографии. I. Концентрирование рения и отделение его от молибдена на оксиде алюминия	7—8—411
Гайбакян Д. С., Мкртчян Г. М., Давтян М. У., Джакардидзе К. Дж. — Хромато-атомноэмиссионное определение микроколичеств рения (VII) на ионитовых слоях	6—359
Гайбакян Д. С., см. Гаспарян С. Е.	417
Гайбакян Р. Д., см. Гайбакин Р. Д.	411
Галоян К. А., см. Месропян Э. Г.	383
Гарибян Т. А., см. Григорян Р. Р.	3
Гаспарян А. В., см. Куртикян Т. С.	477
Гаспарян А. Г., см. Аюбян А. К.	183
Гаспарян С. Е., Саркезиян В. А., Гайбакян Д. С. — Ди-томит — как сорбент для тонкослойной хроматографии редких элементов	7—8—417
Геворкян А. А., Казарян П. И. — 4-Гидроксн-2-метил-1-бутен. Метод синтеза и реакции	9—10—519
Геворкян А. А., Саргсян М. С., Манукян А. Т., Хизанцян Н. М., Мкртчумян С. А. — Окисление 1,3- и 1,4-диоксанов азотной кислотой	7—8—443
Геворкян А. Ц., см. Мовсисян М. С.	140, 501
Геворкян Э. А., см. Караханян С. С.	79
Гезальян Р. И., см. Аветисян А. А.	577
Геолециян А. Н., Казарян А. Ц., Григорян Э. А., Нонезян И. Г., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование α -метил-N-бензилиденбензиламина бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия	3—163
Геолециян А. Н., Казарян А. Ц., Мисарян С. О., Григорян Э. А., Аюбян С. К., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование бутадиеном α -С-замещенных N-бензилалиминнов	2—105
Геолециян А. Н., см. Казарян А. Ц.	93
Григорян А. Ш., см. Бабенкова Л. В.	197
Григорян В. В., см. Вартамян С. В.	202
Кочарян С. Т.	229
Григорян Г. В., Агбалян С. Г. — Новые способы получения 1-амино-1,3,4-триазола	7—8—479
Григорян Г. В., Лулукян К. К., Агбалян С. Г. — Особенности реакций первичных и вторичных енаминов с маленнозым, цитраконовым и броммаленновым ангидридами	7—8—438
Григорян Г. С., Тамоева А. И., Малхасян А. И., Мартиросян Г. Т., Аюбян Л. В. — Изомеризация 1,4-дихлорбутена-2 в 3,4-дихлорбутен-1 в присутствии ингибиторов радикальных реакции	9—10—491

Дургарян А. А., Аракелян Р. А., Адамян А. Г. — Окисление полихлоро- прена перукс усной кислотой	9—10—56
Дургарян А. А., Бегиян Р. М. — Взаимодействие 5-нигрофуруола с α-метилстиролом	7—8—466
Евстропов А. Н., см. Саакян Т. А.	84
Гюльназарян А. Х.	223
Егоренков А. А., см. Степанян М. М.	178
Егоян Р. В., см. Хорозян А. Г.	570
Ерицян М. Л., см. Чакрян М. А.	173
Залинян М. Г., Данагулян Г. Г., Баласанян Н. Г., Мирзоян С. А., Топчян А. В., Баласанян М. Г. — Синтез и биологические свойства некото- рых замещенных 4-бутанолид-4-карбоксилатов гамма-аммонномасляной кислоты	3—189
Залинян М. Г., см. Данагулян Г. Г.	299; 448
Зулумян Н. О., см. Мартиросян Г. Г.	19
Зурабян Н. Ж., см. Акопян Г. В.	565
Иванов А. С., Пашаян А. А., Гюльханданян Г. В., Бабаян Ж. Ш., Сте- панянц Б. С. — Поляриметрический метод определения L-метионина в продуктах ферментативного гидролиза натриевой соли N-ацетил-DL- метионина	7—290
Инджикян М. Г., см. Хачатрян Ф. А.	49
Израелян В. Р. — Проектирование состава бетона с учетом химической активности пористых заполнителей	9—10—515
Казарян А. Ц., Геолециян А. Н., Нонезян Н. Г., Акопян С. К., Мартиросян Г. Т. — Алкилирование N-бензилальдиминол бутадиеном в присутствии каталитических количеств натрия	2—93
Казарян А. Ц., см. Геолециян А. Н.	105; 163
Казарян П. И., см. Геворкян А. А.	519
Казарян Р. К., см. Мадакян В. Н.	369, 375
Казарян Ш. А., см. Газарян А. В.	472
Казинян А. А., см. Мартиросян Г. Г.	406
Калпакян А. М., Гароян А. К. — Хлорид алюминия как адсорбент в газо- вой хроматографии	1—15
Карапетян А. А., см. Куроян Р. А.	152
Карапетян В. Е., Кочарян С. Т., Акопян А. Н., Бабаян А. Т. — Исследова- ния в области аминов и аммониевых соединений. CLXXXVI. Пере- группировка Ственса аммониевых солей, содержащих 3,4,5-трихлор- тенильную группу	4—234
Карапетян В. Е., см. Вартамян С. В.	202
Кочарян С. Т.	229
Карапетян З. Т., см. Мелик-Оганджян Л. Г.	380
Карахинян С. С., Геворкян З. А., Сигарунян С. А. — Исследование взаимо- действия крполита с гидроксидом натрия	2—79
Кауас Х., см. Бабахаян А. В.	544
Киноян Ф. С., см. Харатян В. Г.	321
Князев В. Д., см. Арутюнов В. С.	71
Князян Н. Б., см. Абрамян Г. М.	283
Конькова С. Г., Хачатрян А. Х., Сафарян А. А., Джэригацпанян М. А., Бадакян Ш. О. — Модифицированный метод синтеза терминальных диацетилепоов из ацетиленовых 1,4-гликолей	5—305
Костанян К. А., см. Бабаян Н. С.	146
Кочарян К. М., см. Газарян А. В.	472

<i>Месропян Э. Г., Мартиросян Э. В., Амбарцумян Г. Б., Гилоян К. А., Аветисян А. А.</i> — Новые производные пиразола	6—353
<i>Микаелян Г. С., Хачатрян Н. Г., Агбалян С. Г.</i> — Реакция β -аминоспиртов с бромом	3—186
<i>Микаелян Дж. А., см. Чимаритян Дж. Г.</i>	512
<i>Мирзоян С. А., см. Залиян М. Г.</i>	189
<i>Мисарян С. О., см. Геолецян А. Н.</i>	105
<i>Мкртумян С. А., см. Геворкян А. А.</i>	443
<i>Мкртчян А. П., см. Налбандян Г. К.</i>	431
<i>Мкртчян Г. М., см. Гайбалян Д. С.</i>	359
<i>Моссиян М. С., Геворкян А. Ц.</i> — Исследование химически активированной шихты физико-химическими методами. I. Исследование шихты ИК спектроскопическим методом	3—140
<i>Мовсисян М. С., Геворкян А. Ц.</i> — Современные взгляды на подготовку стекловых шихт	9—10—501
<i>Налбандян Г. К., Мкртчян А. П., Нораян А. С.</i> — Методы α -гидроксилпирования кетонов	7—8—431
<i>Нерсесян К. А., см. Мелик-Оганджянян Л. Г.</i>	380
<i>Несунц Н. С., Толузян В. О.</i> — Холиновые эфиры N-замещенных аминокислот, IV. Изучение реакции O-ацилирования 2-(диметиламино)-1-этанола 2-фенил-4-бензаль-5-оксазолоном	7—8—454
<i>Никогосян Г. А., см. Мадакян В. Н.</i>	375
<i>Нонезян Н. Г., см. Геолецян А. Н.</i>	163
<i>Казарян А. Ц.</i>	93
<i>Нораян А. С., см. Налбандян Г. К.</i>	431
<i>Пароникян Е. Г.</i>	250
<i>Пилосян С. Г.</i>	481
<i>Овезян Г. А., см. Газарян А. В.</i>	472
<i>Овсепян С. А., см. Хачатрян Р. А.</i>	49
<i>Овсепян Э. Б., см. Мартиросян Г. Г.</i>	19
<i>Овчиян В. Н., Оганесян А. Р., Аванесова Л. М., Агабабян С. Е., Степанян Ц. Р.</i> — Электрохимическая обработка поверхности легированных сталей—новый способ повышения их коррозионной стойкости	6—344
<i>Оганесян А. Р., см. Овчиян В. Н.</i>	344
<i>Оганесян В. А., см. Сафарян Г. Э.</i>	400
<i>Оганесян Г. Р., см. Апоян А. К.</i>	183
<i>Оганесян Н. Р., см. Григорян Дж. В.</i>	209; 245
<i>Оганесян Э. Т., см. Франковский В. А.</i>	350
<i>Оганесян Ц. К., Гукасян П. Т.</i> — К механизму активации пропана на карбиде вольфрама	5—267
<i>Ордян М. Б., см. Мадакян В. Н.</i>	369; 375
<i>Осян А. М., см. Кочарян С. Т.</i>	229
<i>Паносян Г. А., см. Саакян Т. А.</i>	84
<i>Хачатрян Р. А.</i>	49
<i>Пароникян Е. Г., Сиракянян С. Н., Нораян А. С., Мелконян Дж. А.</i> — Синтез, некоторые превращения и противосудорожная активность производных 3-оксотиипирано/3,4-с/пиридинов	4—250
<i>Пашаян А. А., см. Иванов А. С.</i>	290
<i>Пашаян Ас. А.</i> — Армянская химическая литература XVIII—XIX вв.	3—135
<i>Пилосян С. Г., Дабаева В. В., Нораян А. С.</i> — Синтез 7,7-диметил-2-тио-3-циано-1,2,7,8-тетрагидро-5Н-пирано(тиопирано)/4,3-в/пиридинов	7—8—481
<i>Погосян С. А., см. Куроян Р. А.</i>	152; 158; 364
<i>Покриакян Г. В., см. Айрапетян С. М.</i>	123
<i>Поладян Е. А., Гукасян П. С.</i> — Гидрирование с помощью спилловера водорода монооксида углерода	7—8—397

Разина Т. Л. — Химия аминных извлек. II	1-25
Разина Т. Л., см. Вартанян С. В.	202
Ростомян Г. Б., см. Бейбутян В. М.	272
Саякин А. Г., см. Данагулян Г. Г.	448
Саякин С. С., Гюльназарян А. Х., Маргарян Н. О., Памосян Г. А., Бабалян А. Т., Егстропов А. Н., Яворская В. Е. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХ. Бромирование аммониевых солей, содержащих пропен-2-ильную или пент-4-ен-2-ильную группу в присутствии третичных аминов. Синтез и определение антивирусной активности аммониевых солей, содержащих 2,3,4,5-тетрабромпентен-2-ильную или 4,5-дибромпентен-2-ильную группу	2-84
Саякин Т. А., см. Гюльназарян А. Х.	219; 223
Сагирумян С. А., см. Карахачян С. С.	79
Сапунов В. И., см. Степанян М. М.	178
Саркисян С. А., Маргарян К. С. — Электрохимически полимерные покрытия из окиси акрилата и его производных	9-10-547
Саркисян А. Б., см. Бабахачян А. В.	54
Саркисян М. С., см. Геворкян А. А.	443
Саркисян В. А., см. Гиспарян С. Е.	417
Саркисова Ю. С., см. Мартиросян Г. Г.	19
Саркисян К. А., см. Сафарян Г. Э.	400
Саркисян Ф. А., см. Газарян А. В.	472
Сафарян А. А., см. Конькова С. Г.	305
Сафарян Г. Э., Чалтыкян Р. О., Бейлерян Н. М., Оганесян В. А., Саркисян К. А., Арутюнян А. Г. — Нелинейные явления при взаимодействии высокоинтенсивного излучения с азбисизобутиронитрилом	7-8-40
Сафарян Г. Э., см. Хорозян А. Г.	570
Сеферян Г. М., Маргарян Ш. А. — Кинетика и механизм реакции трихлоруксусной кислоты с диметилсульфоксидом	6-333
Симомян Г. С., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — Система пероксид-продукты реакции диэтиламина с акрилонитрилом и акриламидом — инициатор радикальной полимеризации	6-336
Симомян Г. С., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. — Кинетика реакций акрилонитрил-пиперидин и акрилонитрил-морфолин в диметилформамиде и воде	6-340
Сиракянц С. Н., см. Пароникян Е. Г.	250
Соцкий О. П., см. Газарян А. В.	472
Степанян А. А., см. Чимаритян Дж. Г.	512
Степанян А. С., см. Мадакян В. Н.	369
Степанян М. М., Варданян В. Д., Торосян Г. О., Егоренков А. А., Литвинцев И. Ю., Сапунов В. И. — Способы получения гливидиловых эфиров	3-178
Степанян Ц. Р., см. Овчян В. Н.	344
Степаняц Б. С., см. Иванов А. С.	290
Стручков Ю. Т., см. Куроян Р. А.	152
Сукисян Л. В., см. Газарян А. В.	472
Таладин Л. А. — О роли поляризации среды в квантовой реакции	1-8
Тамова А. И., см. Григорян Г. С.	491; 496
Тароян А. К., см. Калпакян А. М.	15
Терентьев П. Б., см. Данагулян Г. Г.	299; 448
Токмаджян Г. Г., см. Аветисян А. А.	539
Топузян В. О., Хачаванян Г. Ю. — Синтез и свойства 1-эпоксикарбонил(оксид)бензотриазола	5-316
Топузян В. О., см. Несунц Н. С.	454
Топчян А. В., см. Заликян М. Г.	189
Торосян Г. О., см. Степанян М. М.	178

Трозян А. А., см. Григорян С. Г.	578
Финкельштейн Б. И., см. Мартиросян Г. Г.	406
Франковский В. А., Бондаренко М. С., Оганесян Э. Т. — Распределение и состояние метилового красного в трехфазной системе водный раствор сульфата аммония—ацетон—гексан	6—350
Ханаширян А. Х., см. Вартамян Р. С.	259
Харатян В. Г., Малиян Н. Ш., Асатрян Р. С., Киночян Ф. С., Асатрян Г. В., Дарбинян Э. Г., Мацюян С. Г. — Радикальная сополимеризация 1-метил-5-винилтетразола со стиролом	5—221
Хачатрян А. Г., см. Гайбабян Д. С.	122
Хачатрян А. Х., см. Конькова С. Г.	305
Хачатрян Н. Г., см. Микаелян Г. С.	186
Хачатрян Р. А., Овсепян С. А., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — Образование 2-пропилиловых эфиров фосфиновых кислот при взаимодействии 2-пропилилбромидов со вторичными фосфиноксидами в межфазных условиях в присутствии поташа	1—49
Хачванкян Г. Ю., см. Топузян В. О.	316
Хизанцян Н. М., см. Геворкян А. А.	443
Хорозян А. Г., Егоян Р. В., Сафарян В. Э., Данцелян В. А., Бейлерян Н. М. — Полимераналогичные превращения поливинилацетата, полученного в водно-метанольных смесях при глубоких степенях конверсии	9—10—570
Чакрян М. А., Бабаханян А. В., Ерицян М. Л. — Синтез 1,3-диаллил-, 1,3-ди (2-метил-2-пропенил)-5- (2-гидрокси-3-диалкиламминопропил) изоциануратов	3—173
Чалтыкян Р. О., см. Сафарян Г. Э.	400
Чухаджян Г. А., см. Тазарян А. В.	472
Чухаджян Э. О., Шахатуни К. Г., Чухаджян Эл. О., Бабалян А. Т. — Исследования в области аминов и аммониевых соединений. ССХIV. Поведение хлористых диалкилметаллил(3-2-нафтилпропаргил)аммониевых солей в водно-щелочной среде	4—241
Чухаджян Эл. О., см. Чухаджян Э. О.	241
Чшмаритян Дж. Г., Микаелян Дж. А., Степанян А. А. — О составе аминокислотного комплекса меди в воде и в смеси диметилсульфоксида с содой	9—10—517
Шалаурова О. В., см. Гюльназарян А. Х.	223
Шамамян Э. Г., Аташян С. М., Восканян М. Г. — Определение углерода и водорода в гадоген- и гетероатомсодержащих органических соединениях в закрытой системе. IV	6—355
Шапошникова Г. Н., см. Аветисян А. А.	293
Шахатуни К. Г., см. Чухаджян Э. О.	241
Шеренц А. К., см. Акопян Г. В.	565
Яворовская В. Е., см. Гюльназарян А. Х.	223
Саакян Т. А.	84

AUTHORS AND PAPER INDEX

<i>Abrahamian G. M., Klotzian N. B.</i> —A Study of Fluorocontaining Strontium-Borate Glasses	5—283
<i>Adamian H. H.</i> , see <i>Durgarian A. H.</i>	360
<i>Aghabekian S. E.</i> , see <i>Ovchian V. N.</i>	344
<i>Aghabekian S. G.</i> , see <i>Grigorian G. V.</i>	338, 479
<i>Alkhaellian G. S.</i>	186
<i>Alexanian M. S.</i> , see <i>Kuroyan R. H.</i>	152
<i>Aposyan A. K., Haroutyunian G. A., Beybutian V. M., Gasparian A. H., Hovhuneshtan G. B.</i> —Doping on Deposition of Amorphous Silicon from Gas Phase by Phosphorus Vapor	3—183
<i>Arakellian R. H.</i> , see <i>Durgarian A. H.</i>	360
<i>Aronstamian S. S.</i> , see <i>Hakobian H. V.</i>	565
<i>Arzoumanian A. M.</i> , see <i>Matnshian H. A.</i>	459
<i>Arzoumanian M. H., Hakopian Z. A., Hakhnazarian A. H., Avetisssian A. A.</i> —Synthesis of Macroyclic Diamides	5—310
<i>Assatrian R. S.</i> , see <i>Kharatlian V. H.</i>	321
<i>Atashian S. M.</i> , see <i>Shamamian E. H.</i>	325
<i>Avanesova L. M.</i> , see <i>Ovchian V. N.</i>	344
<i>Avetisssian A. A.</i> , see <i>Arzoumanian M. H.</i>	310
<i>Melik-Ohanjantian L. G.</i>	380
<i>Mesropian E. G.</i>	383
<i>Avetisssian A. A., Gezalian R. I., Melikian G. S.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. A Study of King Reaction for 3-Cyano-4-methylpyrone-2	9—10—577
<i>Avetisssian A. A., Hakhnazarian A. A., Melikian G. S.</i> —Investigation of the Field of Unsaturated Lactones. Synthesis of 3-Cyano-4-dibromomethyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -butenolide	4—257
<i>Avetisssian A. A., Hakhnazarian A. A., Melikian G. S., Schaposhnikova G. N.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. Synthesis and Investigations of Some Analytical Properties of the Internal Salt of 3-Cyano-4-(N-pyridinium)methyl-5,5-dimethyl- Δ^3 -butenolide	5—293
<i>Avetisssian A. A., Tokmajian G. G., Davtian A. P., Avetisssian I. H.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Lactones. The Selective Oxidation of Methyl Group at C^3 Atom in 2-Etoxycarbonyl-3,4,4-trimethyl 2-buten-4-olide to Formyl Group, and the New Synthesis on the Basis of the Resulting Derivatives	9—10—539
<i>Avetisssian I. H.</i> , see <i>Avetisssian A. A.</i>	539
<i>Babakhanlian A. V.</i> , see <i>Chakriian M. H.</i>	173
<i>Babakhanlian A. V., Babayan V. H.</i> —Synthesis of 1-Dialkylamino-3-chloro-5-alkyloxi-2-pentenenes	3—170
<i>Babakhanlian A. V., Harutyunian R. S., Sargsisian H. B., Grigorian J. D., Grigorian L. G.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Surface-Active Quaternary Ammonium Compounds. XIV. Alkyloxycarbonylmethyl(dimethyl(5-methyl-2,4-hexadienyl)ammonium Chlorides)	1—54
<i>Babakhanlian A. V., Kawass-Kh., Harutyunian R. S.</i> —Investigations in the Field of Unsaturated Surface-Active Quaternary Ammonium Compounds. XVIII. N,N'-(2-Butylene)bis[N-(alkyloxycarbonylmethyl)dimethylammonium Chlorides]	8—10—544
<i>Babayan A. T.</i> , see <i>Chukhajian E. H.</i>	241
<i>Grigorian J. V.</i>	245
<i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	219, 223
<i>Karapetian V. Ye.</i>	234
<i>Kocharian S. T.</i>	229
<i>Sahakian T. A.</i>	84
<i>Vardanian S. V.</i>	202
	599

<i>Babayan E. G.</i> , see <i>Gaybaktan D. S.</i>	422
<i>Babayan H. G.</i> , see <i>Grigorian L. A.</i>	279
<i>Babayan Zh. Sh.</i> , see <i>Ivanov A. S.</i>	290
<i>Babayan N. S.</i> , <i>Kostanian K. A.</i> — Modification of Natural Zeolites from Shirak Deposits of Armenia by Sulfuric Acid	3-146
<i>Babayan V. H.</i> , see <i>Babakhanlan A. V.</i>	170
<i>Babenkova L. V.</i> , <i>Blagoveshchenskaya I. N.</i> , <i>Melkumov M. A.</i> , <i>Grigorian A. Sh.</i> — The Dependence of Nickel-Black Activity in Benzene Hydrogenation Reaction on Hydrogen State on the Catalyst	4-197
<i>Badanlan Sh. H.</i> , see <i>Kon'kova S. G.</i>	305
<i>Balasanian M. G.</i> , see <i>Zalnlan M. G.</i>	189
<i>Balasanian N. G.</i> , see <i>Danagullan G. H.</i>	299
<i>Zalnlan M. G.</i>	189
<i>Beginian R. M.</i> , see <i>Dargarian A. H.</i>	456
<i>Beybutian V. M.</i> , see <i>Apoyan A. K.</i>	163
<i>Beybutian V. M.</i> , <i>Rostomian H. B.</i> , <i>Harutyunian G. A.</i> — Plasmochemical Vapour Deposition of Photosensitive Amorphous Silicon Films from Silane-Nitrogen Peroxide Mixture	5-272
<i>Beylerian N. M.</i> , see <i>Khorozian A. G.</i>	570
<i>Melik-Ohanjanian L. G.</i>	330
<i>Safarian G. E.</i>	400
<i>Simonian G. S.</i>	336, 340
<i>Blagoveshchenskaya I. N.</i> , see <i>Babenkova L. V.</i>	197
<i>Bondarenko M. S.</i> , see <i>Frankovskiy V. A.</i>	350
<i>Chakrian M. H.</i> , <i>Babakhanlan A. V.</i> , <i>Yeritsian M. L.</i> — Synthesis of 1,3-Diallyl-, 1,3-di(2-Methyl-3-Propenyl)-5-(2-hydroxy-3-dialkylaminopropyl)-izocyanurates	3-173
<i>Chalithian R. H.</i> , see <i>Safarian G. E.</i>	400
<i>Chshmarittan J. H.</i> , <i>Mikhaelian J. A.</i> , <i>Stepanian A. A.</i> — On the Composition of Copper(II) Glycinate Complex in Water and in Water-Dimethylsulfoxide Solutions	9-10-512
<i>Chukhajian E. H.</i> , <i>Shakhatuni K. G.</i> , <i>Chukhajian El. H.</i> , <i>Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXIV. The Behaviour of Dialkylmethyl(3- α -naphthylpropargyl)ammonium Salts in Aqueous Alkaline Medium	4-241
<i>Chukhajian El. H.</i> , see <i>Chukhajian E. H.</i>	241
<i>Chukhajian G. A.</i> , see <i>Ghazarian A. V.</i>	472
<i>Dabayava V. V.</i> , see <i>Piloslan S. G.</i>	481
<i>Danagullan G. H.</i> , see <i>Zalnlan M. G.</i>	189
<i>Danagullan G. H.</i> , <i>Balasanian N. G.</i> , <i>Terent'ev P. B.</i> , <i>Zalnlan M. G.</i> — Synthesis and Mass-Spectral Investigation of Some Substituted N-Pyrimidinylaminoacids	5-299
<i>Danagullan G. H.</i> , <i>Sahakian L. G.</i> , <i>Terent'ev P. B.</i> , <i>Zalnlan M. G.</i> — Syntheses on the Basis of 2-Benzyl-4-hydrazinopyrimidine	7-8-418
<i>Danielian V. H.</i> , see <i>Khorozian A. G.</i>	570
<i>Darbinlan E. G.</i> , see <i>Kharatian V. H.</i>	321
<i>Davtlan A. B.</i> , see <i>Avetislan A. A.</i>	539
<i>Davtian M. U.</i> , see <i>Gaybaktan D. S.</i>	359
<i>Devlatian V. V.</i> , see <i>Hambartsumian E. N.</i>	113, 117
<i>Devlatian V. V.</i> — On Priority of Synthesis of Esters Using Interface Catalysts and Its Industrial Application	6-567
<i>Dargarian A. F.</i> , <i>Arakelian R. H.</i> , <i>Adamian H. H.</i> — Polychloroprene Oxidation by Peracetic Acid	9-10-560
<i>Dargarian A. H.</i> , <i>Beginian R. M.</i> — The Reaction of 5-Nitrofurfural with α -Methylstyrene	7-8-466

<i>Ephoyan R. V.</i> , see <i>Khorozian A. G.</i>	570
<i>Eporenkov A. A.</i> , see <i>Stepanian M. M.</i>	178
<i>Finkelshane B. I.</i> , see <i>Martirosian G. G.</i>	406
<i>Frankovskiy V. A.</i> , <i>Bondarenko M. S.</i> , <i>Hovhanissian E. T.</i> — Distribution and the State of Methyl Red in Three-Phase System: Aqueous Solution of Ammonium Sulfate—Acetone—Hexane	6—360
<i>Galoyan K. H.</i> , see <i>Mesropian E. G.</i>	383
<i>Gasparian A. H.</i> , see <i>Apoyan A. K.</i>	183
<i>Gaspartan A. V.</i> , see <i>Kurtiklan T. S.</i>	477
<i>Gaspartan S. Ye.</i> , <i>Sarkezman V. A.</i> , <i>Gaybaklan D. S.</i> — Diatomites as Sorbent for Rare Elements Thin Layers Chromatography	7—8—417
<i>Gaybaklan D. S.</i> , see <i>Gasparian S. Ye.</i>	417
<i>Gaybaklan D. S.</i> , <i>Babayan E. G.</i> , <i>Khachatryan H. G.</i> — Study of Complex Formation of Re (VII), Mo (VI), V (V) and W (VI) with Rhodanide Ions by Electrochromatographic Method	7—8—422
<i>Gaybaklan D. S.</i> , <i>Gaybaklan R. D.</i> — Elements' Concentration by Preparative TLC Method. I. The Concentration of Rhenium and Its Separation from Molybdenum on Aluminum Oxide	7—8—411
<i>Gaybaklan D. S.</i> , <i>Mkrtychian G. M.</i> , <i>Davtlan M. U.</i> , <i>Japaridze K. J.</i> — Chromato-Atomic-Emission Determination of Microamounts of Re (VII) on Ion Exchange Layers	6—359
<i>Gaybaklan R. D.</i> , see <i>Gaybaklan D. S.</i>	411
<i>Geoletslan A. N.</i> , see <i>Kazarian H. Ts.</i>	93
<i>Geoletslan A. N.</i> , <i>Kazarian H. Ts.</i> , <i>Grigorian E. A.</i> , <i>Nonezian N. G.</i> , <i>Martirosian G. T.</i> — Alkylation of α -Methyl-N-benzylidenebenzylamine by butadiene in the Presence of Catalytic Amounts of Sodium	3—163
<i>Geoletslan A. N.</i> , <i>Kazarian A. Ts.</i> , <i>Misarian S. H.</i> , <i>Grigorian E. A.</i> , <i>Hakopian S. K.</i> , <i>Martirosian G. T.</i> — α -C-Substituted-N-Benzaldimines Alkylation by Butadiene	2—105
<i>Gevorklan A. A.</i> , <i>Kazarian P. I.</i> — 4-Hydroxy-2-methyl-1-butene Preparation and the Reactions	9—10—519
<i>Gevorklan A. A.</i> , <i>Sargsisian M. S.</i> , <i>Manoukian A. T.</i> , <i>Khizantstan N. M.</i> , <i>Mirtumian S. A.</i> — Oxidation of 1,3- and 1,3-Dioxanes by Nitric Acid	7—8—443
<i>Gevorklan A. Ts.</i> , see <i>Movsisian M. S.</i>	140, 501
<i>Gevorklan Z. A.</i> , see <i>Karakhanian S. S.</i>	79
<i>Gezalian R. I.</i> , see <i>Avetisian A. A.</i>	577
<i>Gharibian T. A.</i> , see <i>Grigorian R. R.</i>	3
<i>Ghazarian A. V.</i> , <i>Sotsky O. P.</i> , <i>Kocharian K. M.</i> , <i>Hoveyan G. A.</i> , <i>Suklassian L. V.</i> , <i>Sarkissian F. A.</i> , <i>Chukhajian G. A.</i> , <i>Ghazarian Sh. H.</i> — Sanitary and Chemical Investigation of Bilayer Self-Sticky Polymer Film Containing Lyncomycinum	7—8—472
<i>Ghukassian P. S.</i> , see <i>Hovhanissian Ts. K.</i>	267
<i>Poladian Ye. A.</i>	397
<i>Grigorian A. Sh.</i> , see <i>Babenkova I. V.</i>	197
<i>Grigorian E. A.</i> , see <i>Geoletslan A. N.</i>	105, 163
<i>Grigorian G. S.</i> , <i>Tamoyeva A. I.</i> , <i>Malkhasian A. Ts.</i> , <i>Martirosian G. T.</i> , <i>Hakopian L. V.</i> — Isomerization of 1,4-Dichloro-2-butene into 3,4-Dichloro-1-Butene in the Presence of Radical Reaction Inhibitors	9—10—496
<i>Grigorian G. S.</i> , <i>Tamoyeva A. I.</i> , <i>Malkhasian A. Ts.</i> , <i>Martirosian G. T.</i> , <i>Hakopian L. V.</i> — The Influence of Dichlorobutenes Oxidation Products on their Catalytic Isomerization and Oxidation	9—10—491
<i>Grigorian G. V.</i> , <i>Aghbalian S. G.</i> — New Methods of 1-Amino-1,3,4-triazole Preparation	7—8—479
<i>Grigorian G. V.</i> , <i>Lulukian K. K.</i> , <i>Aghbalian S. G.</i> — Peculiarities of Primary and Secondary Enamines Reactions with Maleic, Citraconic and Bromomaleic Anhydrides	7—8—438

<i>Grigorian J. D.</i> , see <i>Babakhanlan A. V.</i>	54
<i>Grigorian J. V.</i> , <i>Hovhannessian N. R.</i> — Synthesis of Enamines and Imines "Rearrangement-Splitting" Reaction <i>A. T. Babayan</i>	4-209
<i>Grigorian J. V.</i> , <i>Hovhannessian N. R.</i> , <i>Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXV. The Influence of Alkyl Group at Nitrogen Atom on the Reaction of Rearrangement- Cleavage of the Ammonium Salts Containing α -Naphthylmethyl Group	4-245
<i>Grigorian L. A.</i> , <i>Grigorian R. A.</i> , <i>Babayan H. G.</i> — Synthesis of the Complex Spinel-Type Oxides in the Low-Temperature Plasma, III. X-Ray Study of $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_xO_4$ Systems Prepared in the Low-Tempe- rature Plasma by the Ceramic Method	5-279
<i>Grigorian L. G.</i> , see <i>Babakhanlan A. V.</i>	54
<i>Grigorian N. P.</i> , see <i>Kuroyan R. H.</i>	152, 158, 364
<i>Grishchenko L. N.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	223
<i>Grigorian R. A.</i> , see <i>Grigorian L. A.</i>	279
<i>Grigorian R. R.</i> , <i>Gharibian T. A.</i> — The Deep Oxidation of Methanol on Pt/Al_2O_3 and $\gamma-Al_2O_3$ -Catalysts	1-3
<i>Grigorian S. G.</i> , <i>Manoukian A. L.</i> , <i>Marabian N. B.</i> , <i>Trozian A. A.</i> , <i>Hayra- petian A. G.</i> — A Method of Preparation of High-Temperature Super- conductor	9-10-578
<i>Grigorian V. V.</i> , see <i>Kochartan S. T.</i>	229
<i>Vartanlan S. V.</i>	202
<i>Gyulbudaghlan A. L.</i> , see <i>Vartanian R. S.</i>	259
<i>Gyulkhandanian G. V.</i> , see <i>Ivanov A. S.</i>	290
<i>Gyulnazarian A. Kh.</i> , see <i>Sahakian T. A.</i>	84
<i>Gyulnazarian A. Kh.</i> , <i>Sahakian T. A.</i> , <i>Markarian N. H.</i> , <i>Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCVIII. Regiochemistry of Dehydrobromination of N-(2,3-Dibromopro- pyl)Pyridinium Bromide	4-219
<i>Gyulnazarian A. Kh.</i> , <i>Sahakian T. A.</i> , <i>Margarian N. H.</i> , <i>Yevstropov A. N.</i> , <i>Grishchenko L. N.</i> , <i>Shalaurova O. V.</i> , <i>Yuvorovskaya V. E.</i> , <i>Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Com- pounds. CCXIII. The Influence of the Steric Factors on Regiochem- istry of Dehydrobromination of Ammonium Salts Containing 2,3-di- Bromobutyl Group. Synthesis and Antiviral Activity of Ammonium Salts Containing 2,2,3-Tribromopropyl Group	4-223
<i>Hakhnazarian A. A.</i> , see <i>Avetislian A. A.</i>	257, 293
<i>Hakhnazarian A. H.</i> , see <i>Arzumantlan M. H.</i>	310
<i>Hakobyan H. V.</i> , <i>Zourabian N. Zh.</i> , <i>Aroustamian S. S.</i> , <i>Sherents A. K.</i> — The Peculiarities of Oxidation of Hot Melt Adhesives Containing Deri- vatives of Rosin Based on Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer	9-10-565
<i>Hakopian A. N.</i> , see <i>Karapetian V. Ye.</i>	234
<i>Hakopian L. A.</i> , see <i>Hayrapetian G. M.</i>	123
<i>Hakopian L. V.</i> , see <i>Grigorian S. S.</i>	471, 496
<i>Hakopian R. H.</i> , see <i>Madakhan V. N.</i>	369, 375
<i>Hakopian R. M.</i> , see <i>Simontar G. S.</i>	336, 340
<i>Hakopian S. K.</i> , see <i>Geolitsian A. N.</i>	105
<i>Ghazartan G. Ts.</i>	93
<i>Hakopian Z. A.</i> , see <i>Arzumantlan M. H.</i>	310
<i>Hambartsumian E. N.</i> , <i>Vorshenian A. S.</i> , <i>Devlattan V. V.</i> — The Reactions of Chloralamides and Chloralhydrazides with Isocyanates	2-113
<i>Hambartsumian E. N.</i> , <i>Vorshenian A. S.</i> , <i>Devlattan V. V.</i> — The Synthesis of the new Derivatives of Arylsulfonamides and Arylsyl hydrazides	2-117
<i>Hambartsumian G. B.</i> , see <i>Meroutian E. G.</i>	383
<i>Haroutyunian A. G.</i> , see <i>Safarian G. E.</i>	400

<i>Haroutyanian G. A.</i> , see <i>Apoyan A. K.</i>	183
<i>Beybatian V. M.</i>	272
<i>Haroutyanian R. S.</i> , see <i>Babakhanian A. V.</i>	54, 544
<i>Melik-Ohanjanian L. G.</i>	350
<i>Harutyunov V. S.</i> , <i>Vedeneyev V. I.</i> , <i>Knyazev V. D.</i> — On the Ratio of the Channels in the Reaction of Oxygen Atoms with Ethylene	2-71
<i>Harrallian G. V.</i> , see <i>Kharatian V. H.</i>	321
<i>Hayrapetian A. G.</i> , see <i>Grlgortian S. G.</i>	578
<i>Hayrapetian S. M.</i> , <i>Pokrikhian G. V.</i> , <i>Hakopian L. A.</i> — Physico-Mechanical Properties of Chalk-Filled Composites Based on Polyvinylacetate	2-123
<i>Hovayan G. A.</i> , see <i>Ghazarian A. V.</i>	472
<i>Hovhannessian G. R.</i> , see <i>Apoyan A. K.</i>	183
<i>Hovhannessian N. P.</i> , see <i>Grlgortian J. V.</i>	209, 245
<i>Hovhannissian E. T.</i> , see <i>Frankovskiy V. A.</i>	350
<i>Hovhannissian H. R.</i> , see <i>Ovchian V. N.</i>	344
<i>Hovhannissian Ts. K.</i> , <i>Ghukaslian P. S.</i> — On Mechanism of Activation of Propane on Tungsten Carbide	5-267
<i>Hovhannissian V. A.</i> , see <i>Safarian G. E.</i>	400
<i>Hovsepian E. B.</i> , see <i>Martirosian G. G.</i>	19
<i>Hovsepian S. A.</i> , see <i>Khachatryan R. H.</i>	49
<i>Injikian M. H.</i> , see <i>Khachatryan R. H.</i>	19
<i>Israeliian V. R.</i> — The Selection of Concrete Composition According to the Chemical Activity of the Porous Filters	9-10-51*
<i>Ivanov A. S.</i> , <i>Pashayan A. A.</i> , <i>Gyulkhandanian G. V.</i> , <i>Babayan Zh. Sh.</i> , <i>Stepantants B. S.</i> — Polarimetric Method for L-Methionine Determination in Enzymatic Hydrolysis Products of Sodium Salt of N-Acetyl-D,L-Methionine	5-290
<i>Japaridze K. J.</i> , see <i>Gaybaktan D. S.</i>	359
<i>Jragatspuntian M. A.</i> , see <i>Kon'kova S. G.</i>	305
<i>Kalpakan A. M.</i> , <i>Taroyan A. K.</i> — Aluminum Chloride as an Adsorbent for Gas-Chromatography	1-15
<i>Karakhanian S. S.</i> , <i>Ginevorkian Z. A.</i> , <i>Saharounian S. A.</i> — A Study of the Reaction of Cryolite with Sodium Hydroxide	2-75
<i>Karapetian H. A.</i> , see <i>Kuroyan R. H.</i>	152
<i>Karapetian V. Ye.</i> , see <i>Kocharian S. T.</i>	229
<i>Vartunian S. V.</i>	202
<i>Karapetian V. Ye.</i> , <i>Kocharian S. T.</i> , <i>Hakopian A. N.</i> , <i>Babayan A. T.</i> — Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. C.I.XXXVI. Stevens' Rearrangement of a Ammonium Salts Containing 3,4,5-Trichlorophenyl Group	4-234
<i>Karapetian Z. T.</i> , see <i>Melik-Ohanjanian L. G.</i>	380
<i>Kawass Kh.</i> , see <i>Babakhanian A. V.</i>	544
<i>Kazarian H. Ts.</i> , <i>Geoletstan A. N.</i> , <i>Nonezian N. G.</i> , <i>Hakopian S. K.</i> , <i>Martirosian G. T.</i> — Alkylation of N-Benzyl Aldimines by Butadiene in the Presence of Catalytic Amounts of Sodium	2-93
<i>Kazarian H. Ts.</i> , see <i>Geoletstan A. N.</i>	105, 163
<i>Kazarian P. I.</i> , see <i>Gevorkian A. A.</i>	519
<i>Kazarian R. K.</i> , see <i>Madakian V. N.</i>	369, 375
<i>Kaznintan A. A.</i> , see <i>Martirosian G. G.</i>	406
<i>Khachatryan H. G.</i> , see <i>Gaybaktan D. S.</i>	422
<i>Khachatryan A. Kh.</i> , see <i>Kon'kova S. G.</i>	305
<i>Khachatryan N. G.</i> , see <i>Mikaelian G. S.</i>	186
<i>Khachatryan R. H.</i> , <i>Hovsepian S. A.</i> , <i>Panosian H. A.</i> , <i>Injikian M. H.</i> — The Formation of 2-Propynyl Ethers of Phosphonic Acids by Interaction of 2-Propynyl Bromides with Secondary Phosphinioxides in Interphase Catalysis Conditions in the Presence of Potassium Carbonate	1-49

<i>Khachvankian G. Yu.</i> , see <i>Topuzlan V. O.</i>	316
<i>Khanamirian A. Kh.</i> , see <i>Vartanlian R. S.</i>	259
<i>Kharatlian V. H.</i> , <i>Mallian N. Sh.</i> , <i>Assatrian R. S.</i> , <i>Kinoyan F. S.</i> , <i>Hasratian G. V.</i> , <i>Darbinlian E. G.</i> , <i>Matsoyan S. G.</i> —Radical Copolymerization of 1-Methyl-5-vinyltetrazole with Styrene	5-321
<i>Khizentsian N. M.</i> , see <i>Gevorkjan A. A.</i>	443
<i>Khorozlian A. G.</i> , <i>Eghoyan R. V.</i> , <i>Safarian G. E.</i> , <i>Danielian V. H.</i> , <i>Beylerian N. M.</i> —Polymeranalogous Conversions of Polyvinylacetate Obtained in Water-Methanol Systems at High Degrees of Conversion	9-10-570
<i>Kinoyan F. S.</i> , see <i>Kharatlian V. H.</i>	321
<i>Kniazian N. B.</i> , see <i>Abrahamian G. M.</i>	283
<i>Knyazov V. D.</i> , see <i>Haroutyunov V. S.</i>	71
<i>Kocharian K. M.</i> , see <i>Ghazarian A. V.</i>	472
<i>Kocharian S. T.</i> see <i>Karapetian V. Ye.</i>	234
<i>Vartanlian S. V.</i>	202
<i>Kocharian S. T.</i> , <i>Oslan A. M.</i> , <i>Karapetian V. E.</i> , <i>Grigorian V. V.</i> , <i>Babayan A. T.</i> —Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCXVI. Stevens' Rearrangement of Ammonium Salts Containing Propargyl and Allyl Type Groups	4-229
<i>Kon'kova S. G.</i> , <i>Khachatryan A. Kh.</i> , <i>Safarian A. A.</i> , <i>Jraghatspanian M. A.</i> , <i>Badianian Sh. H.</i> —The Modified Method of Synthesis of Terminal Diacetylenes from 1,4-Acetylenic Glycols	5-305
<i>Kostanian K. A.</i> , see <i>Babayan N. S.</i>	146
<i>Kuroyan R. H.</i> , <i>Poghossian S. H.</i> , <i>Grigorian N. P.</i> —Synthesis and Some Transformations of 2-oxo-1-oxaspiro[4,5]-decan-4-carboxylic Acid	3-158
<i>Kuroyan R. H.</i> , <i>Poghossian S. H.</i> , <i>Grigorian N. P.</i> —Synthesis and Some Transformations of 2-Oxo-1-oxaspiro[4,4]/nonane-4-carboxylic Acid	6-364
<i>Kurcayan R. H.</i> , <i>Poghossian S. H.</i> , <i>Grigorian N. P.</i> , <i>Alexanian M. S.</i> , <i>Karapetian H. A.</i> , <i>Lindeman S. V.</i> , <i>Struchkov Yu. T.</i> —Synthesis and Structure of Ethyl Ester of 7,7-Dimethyl-2-oxo-1,8-dioxaspiro[4,5]decan-3,4-dicarboxylic Acid	3-152
<i>Kurtiklan T. S.</i> , see <i>Madakian V. N.</i>	369, 375
<i>Kurtiklan T. S.</i> , <i>Gasparian A. V.</i> —A Low Temperature Isonitrile Complex of Water	7-8-477
<i>Lindeman S. V.</i> , see <i>Kuroyan R. H.</i>	152
<i>Litvinisev I. Yu.</i> , see <i>Stepanian M. M.</i>	178
<i>Liluzian K. K.</i> , see <i>Grigorian G. V.</i>	438
<i>Madakian V. N.</i> , <i>Kazarian R. K.</i> , <i>Manoukian Sh. M.</i> , <i>Kurtiklan T. S.</i> , <i>Stepanian A. S.</i> , <i>Hakopian R. H.</i> , <i>Ordian M. B.</i> —New Surface-Active Mezo-Substituted Porphyrins	6-369
<i>Mada'ian V. N.</i> , <i>Kazarian R. K.</i> , <i>Manoukian Sh. M.</i> , <i>Kurtiklan T. S.</i> , <i>Hakopian R. H.</i> , <i>Nikoghosian H. A.</i> , <i>Ordian M. B.</i> —New N-Quaternized Asymmetrically Mezo-Substituted Porphyrins	6-375
<i>Mallian N. Sh.</i> , see <i>Kharatlian V. H.</i>	321
<i>Malkhassian A. Is.</i> , see <i>Grigorian G. S.</i>	491, 496
<i>Manoukian A. L.</i> , see <i>Grigorian S. G.</i>	578
<i>Manoukian A. J.</i> , see <i>Gevorkjan A. A.</i>	443
<i>Manoukian Sh. M.</i> , see <i>Madakian V. N.</i>	369, 375
<i>Marabian N. B.</i> , see <i>Grigorian S. G.</i>	578
<i>Margarian K. S.</i> , see <i>Syrgitsian S. A.</i>	547
<i>Margarian N. H.</i> , see <i>Ggulnazarian A. Kh.</i>	219, 223
<i>Sahakian T. A.</i>	84
<i>Merkerian Sh. A.</i> , see <i>Seyfertian G. M.</i>	333
<i>Mesropian E. V.</i> , see <i>Mesropian E. G.</i>	393
<i>Mesropian G. G.</i> , <i>Zoutunian N. H.</i> , <i>Sarkizova Yu. S.</i> , <i>Housepian E. B.</i> —A Study of the Reaction Mechanism of Fluorine-Containing Silicagel Waste with Lime Milk	1-19

<i>Martirosian G. T.</i> , see <i>Geoletslan A. N.</i>	165, 163
<i>Grigorian G. S.</i>	491, 496
<i>Kazarian A. Ts.</i>	93
<i>Martirosian G. G.</i> , <i>Kazntian A. A.</i> , <i>Finkelshteyn B. I.</i> —Utilization of Gypsum by Product in Activated Bentonite Production as an Additive in Cement Clinker	7-8-406
<i>Mainitskian H. A.</i> , <i>Arzumanian A. M.</i> —About New Isomeric Forms of 4-Phenylazo-1,2-dicyanobenzene	7-8-459
<i>Matsyoyan S. G.</i> , see <i>Kharattian V. H.</i>	321
<i>Melikian G. S.</i> , see <i>Avetissian A. A.</i>	257, 293, 539
<i>Melik-Ohanjanian L. G.</i> , <i>Haroutjunian R. S.</i> , <i>Nerseslian K. A.</i> , <i>Karapellian Z. T.</i> , <i>Beylelian N. M.</i> , <i>Avetissian A. A.</i> —Thermoxidation of Polychloroprene in the Presence of 2-Allyl-2-carbethoxy-4-butanolide	6-380
<i>Melkonian J. A.</i> , see <i>Paronkian Ye. G.</i>	250
<i>Melkumov M. A.</i> , see <i>Bahenkova L. V.</i>	197
<i>Mesropian E. G.</i> , <i>Martirosian E. V.</i> , <i>Himbartsoumlian G. B.</i> , <i>Galoyan K. H.</i> , <i>Avetissian A. A.</i> —New Derivatives of Pyrazole	6-383
<i>Mitaelian G. S.</i> , <i>Khachatryan N. G.</i> , <i>Aghbalian S. G.</i> —The Reaction of β -Aminoalcohols with Bromine	3-186
<i>Mikhaeliani I. A.</i> , see <i>Chshmuritlan J. H.</i>	512
<i>Mirzoyan S. H.</i> , see <i>Zalintan M. G.</i>	189
<i>Misarian S. H.</i> , see <i>Geoletslan A. N.</i>	105
<i>Mkrtchian G. M.</i> , see <i>Gaybaklan D. S.</i>	359
<i>Mkrtchian H. P.</i> , see <i>Nalbandian G. K.</i>	431
<i>Mkrtumian S. A.</i> , see <i>Gevorklan A. A.</i>	443
<i>Mousissian M. S.</i> , <i>Guevorkian A. Ts.</i> —Study of Chemically Activated Batch by Physico-Chemical Methods. I. The Batch Study by IR Spectrum Analysis Method	3-140
<i>Mousissian M. S.</i> , <i>Gevorklan A. Ts.</i> —Contemporary Viewpoint on Glass Charges Preparation (Review of the Literature)	9-10-501
<i>Nalbandian G. K.</i> , <i>Mkrtchian H. P.</i> , <i>Noravian A. S.</i> —Methods of α -Hydroxylation of Ketones	7-8-431
<i>Nerseslian K. A.</i> , see <i>Melik-Ohanjanian L. G.</i>	380
<i>Nessunts N. S.</i> , <i>Topuzian V. O.</i> —Choline Esters of N-Substituted Amino Acids. IV. Investigation of O-Acylation Reaction of 2-(Dimethylamino)-1-Ethanol with 2-Phenyl-4-benzal-5-Oxazolone	7-8-454
<i>Nikoghosian H. A.</i> , see <i>Madaklan V. N.</i>	375
<i>Nonezian N. G.</i> , see <i>Geoletslan A. N.</i>	163
<i>Kazarian A. Ts.</i>	93
<i>Noravian A. S.</i> , see <i>Nalbandian G. K.</i>	431
<i>Paronkian Ye. G.</i>	250
<i>Pilosian S. G.</i>	481
<i>Ordian M. B.</i> , see <i>Madaklan V. N.</i>	369, 375
<i>Ossian A. M.</i> , see <i>Kocharian S. T.</i>	229
<i>Ouchlan V. N.</i> , <i>Hovhannistlan H. R.</i> , <i>Avanesova L. M.</i> , <i>Aghababian S. E.</i> , <i>Stepanian Ts. R.</i> —A New Method of the Increase of Corrosion-Resistance of the Alloyed Steels by Surface Electrochemical Treatment	6-344
<i>Panosian H. A.</i> , see <i>Khachatryan R. H.</i>	49
<i>Sahakian T. A.</i>	84
<i>Paronkian Ye. G.</i> , <i>Strakanian S. N.</i> , <i>Noravian A. S.</i> , <i>Melkonian J. A.</i> —Synthesis, Transformations and Anticonvulsant Activity of 3-Oxothio-pyrano/3,4-c/pyridine Derivatives	4-250
<i>Pashayan A. A.</i> , see <i>Ivanov A. S.</i>	290
<i>Pashayan As. A.</i> —Armenian Chemical Literature in XVIII—XIX Centuries	3-135

<i>Pilossian S. G., Dabayeva V. V., Noravian A. S.</i> —Synthesis of 7,7-Di-Methyl-2-thio-3-cyano-1,2,7,8-tetrahydro-5H-pyrano (thiopyrano) 1,3,4-b/-pyridines	7-8-481
<i>Poghosian S. H.</i> , see <i>Kuroyan R. H.</i>	152, 158, 364
<i>Pokrikian G. V.</i> , see <i>Hayrapetian S. M.</i>	173
<i>Poladian Ye. A., Ghukassian P. S.</i> —Carbon Monoxide Hydrogenation by Hydrogen Spillover Method	7-8-397
<i>Razina T. L.</i> , see <i>Vartanian S. V.</i>	202
<i>Razina T. L.</i> —The Chemistry of Ammonium Irides. II.	1-25
<i>Rostomian H. B.</i> , see <i>Beybutian V. M.</i>	272
<i>Sahakian L. G.</i> , see <i>Danaqullan G. H.</i>	448
<i>Sahakian T. A.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	219, 223
<i>Sahakian T. A., Gyulnazarian A. Kh., Margarian N. H., Panossian H. A., Babayan A. T., Yeustropov A. N., Yavorovskaya V. E.</i> —Investigations in the Field of Amines and Ammonium Compounds. CCX. Bromination of Ammonium Salts Containing Propen-2-yl or Pent-4-en-2-ynyl Groups in the Presence of Tertiary of Amines. Synthesis and Determination of Antiviral Activity of Ammonium Salts Containing 2,3,4,5-Tetrabromopenten-2-yl or 4,5-Dibromopentyn-2-yl Groups	2-84
<i>Safarian A. A.</i> , see <i>Kon'kova S. G.</i>	305
<i>Safarian G. E.</i> , see <i>Khorozian A. G.</i>	570
<i>Safarian G. E., Chalikian R. H., Beylerian N. M., Hovhannisian V. A., Sarkissian K. A., Harutyunian A. G.</i> —Nonlinear Phenomena at Interaction of High-Intensity Irradiation with Azobisisobutironitrile	7-8-400
<i>Saharounian S. A.</i> see <i>Karakhanian S. S.</i>	79
<i>Sapounov V. N.</i> , see <i>Stepanian M. M.</i>	178
<i>Sargislian S. A., Margarian K. S.</i> —Electrochemical Polymer Coatings on the Basis of Acrylamide and Its Derivatives	9-10-547
<i>Sargislian H. B.</i> , see <i>Babakhanian A. V.</i>	54
<i>Sargsian M. S.</i> , see <i>Gevorgian A. A.</i>	443
<i>Sarkejian V. A.</i> , see <i>Gasparian S. E.</i>	417
<i>Sarkissian F. A.</i> , see <i>Ghazarlan A. V.</i>	472
<i>Sarkissian K. A.</i> , see <i>Safarian K. A.</i>	400
<i>Sarkizova Yu. S.</i> , see <i>Martrossian G. G.</i>	19
<i>Seyferian G. M., Markarian Sh. A.</i> —The Kinetics and Mechanism of the Reaction between Trichloroacetic Acid and Dimethylsulfoxide	6-333
<i>Shakhatuni K. G.</i> , see <i>Chukhajian E. H.</i>	241
<i>Shalaurova O. V.</i> , see <i>Gyulnazarian A. Kh.</i>	223
<i>Shamamian E. H., Atashian S. M., Voskanian M. G.</i> —Microdetermination of Carbon and Hydrogen in Halogen and Heteroatom Containing Organic Compounds in a Closed System. IV	6-355
<i>Shaposhnikova G. N.</i> , see <i>Avetissian A. A.</i>	293
<i>Sharents A. K.</i> , see <i>Hakobian H. Y.</i>	569
<i>Simonian G. S., Hakopian R. M., Beylerian N. M.</i> —A System of Peroxide—the Products of the Reaction between Diethanolamine and Acrylonitrile or Acylamide as Initiators of Radical Polymerization	6-336
<i>Simonian G. S., Hakopian R. M., Beylerian H. M.</i> —The Kinetics of the Reactions Acrylonitrile-Piperidine and Acrylonitrile-Morpholine in Dimethylphormamide and Water Medio	6-340
<i>Strakanian S. N.</i> , see <i>Paronkian Ye. G.</i>	250
<i>Sotsky O. P.</i> , see <i>Ghazarlan A. V.</i>	472
<i>Stepanian A. A.</i> , see <i>Chshmaritian J. H.</i>	512
<i>Stepanian A. S.</i> , see <i>Madakian V. N.</i>	369
<i>Stepanian's B. S.</i> , see <i>Ivanov A. S.</i>	290

