

УДК 547.372

ПРОПАРГИЛОВЫЕ ЭФИРЫ

С. Ф. Караяев, Ш. Б. Гараяева

Обобщены сведения по методам получения, свойствам и практическому применению пропаргильовых эфиров.

Библиография — 306 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1774
II. Пути синтеза пропаргильовых эфиров	1774
III. Физико-химические и спектроскопические свойства	1782
IV. Реакционная способность	1783
V. Практическое применение пропаргильовых эфиров	1791

I. ВВЕДЕНИЕ

Первый представитель простых пропаргильовых эфиров (ПЭ) — метил-ПЭ был получен Либерманом в 1865 г. из трибромгидрина глицерина¹; константы его определил Анри². Ближайший гомолог — этил-ПЭ синтезировал через год Байер³. Затем были получены изоамил-⁴, фенил-⁵, пропил-⁶ и бутил-ПЭ⁷. *C₈-Галогенированные* ПЭ были описаны еще в 1894 г.⁸ α -Галогенэфиры пропаргильового спирта впервые синтезированы в 1959 г.⁹ Спустя год появилось первое сообщение о ПЭ силанолов¹⁰; ПЭ силилалканолов еще не описаны.

К настоящему времени накопилось достаточное количество информации, касающейся способов получения и химического поведения ПЭ. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что ПЭ являются интереснейшими объектами исследования. Тенденция к перегруппировкам обуславливает своеобразие химических свойств ПЭ. Перспективность использования ПЭ в экспериментальной органической химии доказана синтезами на их основе малодоступных аллениловых эфиров¹¹, алленовых углеводов¹², производных циклопропана¹³, пиразолов¹⁴ и др. Установлено, что ПЭ входят в состав некоторых природных веществ. Судя по патентным данным¹⁵ они обладают высокой антибиотической активностью.

В последнее время ПЭ привлекают внимание в связи с широким спектром полезных свойств (ПЭ проявляют биологическую активность, способствуют торможению коррозии и содействуют флотации редких металлов, повышают энергоемкость сложных ракетных топлив).

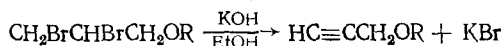
Однако до сих пор в литературе практически отсутствуют обобщающие обзоры по методам синтеза, физическим, химическим и прикладным свойствам этого класса гетероатомных ацетиленов (ср.¹⁶). Данная работа является попыткой рассмотрения и систематизации накопленных в литературе сведений о пропаргильовых эфирах.

II. ПУТИ СИНТЕЗА ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Общие способы синтеза ПЭ основаны на дегидрогалогенировании галогеналкиловых или галогеналкениловых эфиров^{6, 17, 18} и на других реакциях элиминирования^{19, 20}, действии α -хлоралкиловых эфиров на

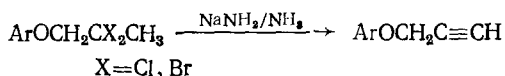
ацетилениды металлов²¹⁻²⁴, алкилировании алкоголятов пропаргилловых спиртов²⁵⁻²⁸, взаимодействии алкоголятов или фенолятов с пропаргилгалогенидами или пропаргилсульфонатами^{27, 29, 30}, изомеризации пропиновых³¹ или аллениловых³² эфиров.

Дегидробромированием β, γ -дибромпропиловых эфиров в присутствии КОН в этаноле получены алкил-, арил- и галогеналкил-ПЭ¹⁷:

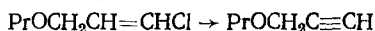


Метод не имеет препаративного значения ввиду очень низкого выхода ПЭ ($\leq 10\%$). Этим путем не удается получить этил-ПЭ из-за трудности отделения его от растворителя.

Разработан метод получения арил-ПЭ дегидрогалогенированием 1-арокси-2,2-дигалогенпропанов в присутствии амида натрия в жидком аммиаке³³:



Синтезирован¹⁸ ПЭ *n*-пропанола дегидрохлорированием пропилового эфира γ -хлораллилового спирта:



К препаративным методам синтеза ПЭ относится алкилирование пропаргилловых спиртов алкиларенсульфонатами в щелочной среде²⁵. Удобным метилирующим агентом является диметилсульфат; он обладает высокой реакционной способностью и достаточно дешев.



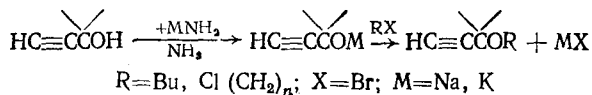
Аналогично получают этил-ПЭ³⁴.

Простым и удобным методом получения ПЭ является алкилирование пропаргилгалогенидами. Так, бутил- и фенил-ПЭ получены⁷ взаимодействием пропаргилбромида с бутилатом или фенолятом натрия в эфире; ацетилен-алленовой изомеризации здесь не наблюдается.



Сходным путем синтезирован толил-ПЭ³⁵ действием пропаргилбромида на *n*-крезол в ацетоне в присутствии K_2CO_3 , а также аллил-ПЭ³⁴ и винилоксиалкил-ПЭ³⁶. При алкилировании некоторых алкинолов бензилбромидом рекомендуют³⁷ использовать металлический натрий в жидком аммиаке.

Метод избирательного алкилирования²⁶⁻²⁸ ацетиленовых спиртов алкилгалогенидами, впервые примененный к α -ацетиленовым спиртам, был распространен на замещенные α - и β -ацетиленовые спирты³⁸:



Реакцию осложняет параллельно протекающее дегидрогалогенирование алкилгалогенида с образованием олефина. Выход ПЭ составляет 25—80%. На ход реакции оказывает влияние природа алкилгалогенида, спирта и щелочного металла; в случае применения LiNH_2 алкилируется ацетиленовый атом водорода, а не атом водорода гидроксильной группы.

По этому способу синтезированы этил- и бутил-ПЭ с выходом 30%³⁹ (с примесью алленовых изомеров), а также метил-ПЭ с выходом 10%⁴⁰. Способ был использован для синтеза арил-ПЭ³⁷, галогеналкил- и выс-

ших алкил-ПЭ^{41, 42}, а также ПЭ вторичных и третичных пропаргильных спиртов⁴³.

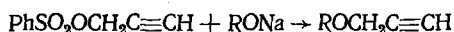
Недавно разработан⁴⁴ метод селективного алкилирования ацетиленовых спиртов в присутствии магнийорганических соединений в гексаметаноле. При взаимодействии EtMgBr , эквивалентного количества бутилбромида и пропаргильного спирта при $80-90^\circ\text{C}$ гидроксильная группа алкилируется на $80-90\%$. Применение молярного избытка EtMgBr и повышение температуры до 110° приводит к частичному С-алкилированию ($15-20\%$). Третичные пропаргильные спирты в этих условиях расщепляются с образованием кетонов. Различие в кислотности и реакционной способности атомов водорода групп OH и $\text{HC}\equiv\text{C}$ позволяет последовательно алкилировать обе функциональные группы или одновременно металлировать их с последующим избирательным алкилированием.

Получают ПЭ также алкилированием пропаргильного спирта алкилгалогенидами в присутствии KOH в диметилсульфоксиде или циклогексаноне⁴⁵. При синтезе ПЭ бензилового и фурфуриловых спиртов в качестве растворителя можно использовать бензол^{46, 47}. Получены ПЭ с длинной алифатической цепью алкилированием пропаргильного спирта в присутствии *трет*- BuOK в *n*-бутаноле⁴⁸:



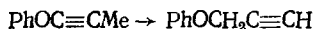
В патенте⁴⁹ описано получение ПЭ взаимодействием пропаргильных спиртов с алкилхлоридами в спиртовом растворе при $80-150^\circ\text{C}$.

Использование ПЭ ароматических сульфокислот позволяет в мягких условиях вводить пропаргильную группу в различные органические соединения (выходы продуктов $80-95\%$)⁵⁰. Исходные сульфонаты получают взаимодействием сульфохлорида с пропаргильным спиртом в присутствии порошкообразного KOH в абсолютном эфире⁵¹. При взаимодействии ПЭ бензолсульфокислоты с алкоголями образуются соответствующие алкил-ПЭ⁵²:

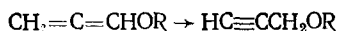


Реакцию можно проводить прибавлением алкоголя к спиртовому раствору сульфоната или по методу Кляйзена — добавлением поташа к раствору сульфоната и спирта; выход ПЭ составляет $59-60\%$ ⁵¹.

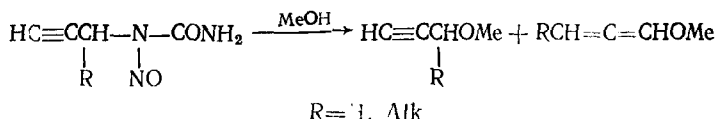
Изомеризация пропиниловых эфиров в ряде случаев приводит к ПЭ³¹. Так, при алкилировании фенола пропаргилбромидом в присутствии амида натрия образующийся эфир изомеризуется в фенил-ПЭ⁵³:



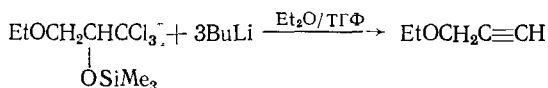
При металлизации аллениловых эфиров амидом лития в жидком аммиаке они изомеризуются в ПЭ³²:



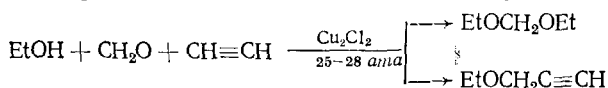
Показано¹⁹, что для синтеза ПЭ можно использовать диазоалкины. *N*-Нитрозо-*N*-пропинилкарбамида при метанолизе в щелочной среде превращаются в смесь аллениловых и пропаргильных эфиров метанола, причем выход ПЭ на порядок выше.



При разложении 1,1,1-трихлор-2-триметилсилокси-3-этоксипропана бутиллитием образуется этил-ПЭ²⁰:



Аналогично синтезируют фенил-ПЭ (выход 25%). Попытка получения этил-ПЭ из «структурных компонентов» (этанол, параформ и ацетилен) в присутствии хлористой меди под давлением не увенчалась успехом³⁹:

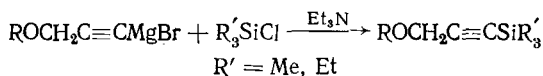


При 80° реакция не идет, а при 140° образуется диэтилформаль.

Согласно патентным данным³⁰, ароматические ПЭ образуются при действии пропаргилловых эфиров ароматических сульфокислот на фенолы в присутствии оснований. В⁵⁴ ПЭ алкилфенолов синтезированы по методу Кляйзена; авторы считают, что продолжительность реакции сильно влияет на выход целевого продукта, который достигает максимума через 48 час.

Одним из общих методов синтеза ПЭ является реакция взаимодействия алкил-, арил- и аралкилмагнийгалогенидов с α-хлоралкил-ПЭ⁵⁵. В серии работ⁵⁶⁻⁵⁸ показаны возможности этого метода для синтеза ПЭ арилалканолов.

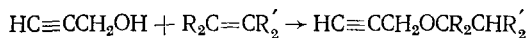
С_{sp}-Силилированные ПЭ алканолов, фенолов и диолов получают, исходя из реактивов Йоичи и триалкилхлорсиланов^{55, 56, 59, 60}:



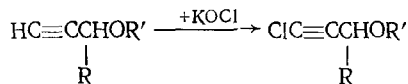
γ-Алкоксиметилзамещенные ПЭ можно синтезировать из димагнийдибромацетилен и α-галогенэфиров по схеме²¹:



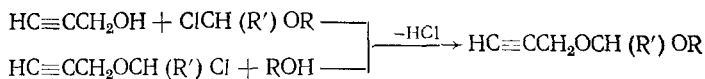
Многообещающим и пригодным для промышленной реализации методом синтеза ПЭ является присоединение пропаргилового спирта к замещенным олефинам в кислой среде; возможности метода еще полностью не раскрыты вследствие ограниченного числа использованных в этой реакции олефинов (фторолефины⁶¹, изобутилен⁶², норборнены^{63, 64}).



Пропаргилловые эфиры с атомом галогена у тройной связи получают при галогенировании гипогалогенидами^{65, 66}:



Пропаргиллоксиалкиловые эфиры (формали, ацетали) обычно получают взаимодействием α-хлоралкиловых эфиров с пропаргилловым спиртом в присутствии третичных аминов^{67, 68}, либо встречным путем — из α-хлоралкил-ПЭ и алкоholes^{69, 70}:

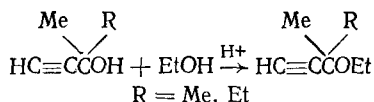


Пропаргиллоксиалкиловые эфиры пропаргиллового спирта можно также

получать из пропарилового спирта и альдегидов в присутствии водоотнимающих средств⁷¹.

Распространенным методом синтеза пропаргилоксиалкиловых эфиров является также кислотнo-катализируемое присоединение пропаргиловых спиртов к виниловым эфирам⁷² и дигидропирану⁷³. Метод применим также для синтеза пропаргилоксиалкиловых эфиров кремнийорганических спиртов⁶⁰.

Методы получения третичных ПЭ отличаются от таковых для первичных ПЭ. При нагревании (10 час, 100°С) третичных пропаргиловых спиртов с этанолом в присутствии концентрированной H₂SO₄ получены третичные этил-ПЭ⁷⁴:



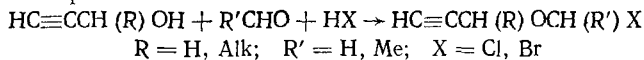
Метод применим и для синтеза третичных гомопротаргиловых эфиров⁷⁵.

По патентным данным⁷⁶, третичные ПЭ образуются при действии хлоридов третичных ацетиленовых спиртов на алколюаты:



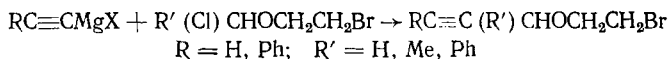
При реакции алколюатов третичных ацетиленовых спиртов с алкилбромидом в жидком аммиаке выход ПЭ существенно повышается⁷⁷. Аналогично синтезирован третичный бензил-ПЭ; реакция осуществляется также в присутствии натрия или амида натрия в жидком аммиаке^{57, 58}. Третичные ПЭ образуются и при щелочном расщеплении эфиров тетраалкилбугиндиолов⁷⁸ (ретрореакция Фаворского).

Галогенсодержание ПЭ синтезируют различными способами. α-Хлоралкил-ПЭ получают с удовлетворительными выходами по методу Анри—Литтершайда при действии хлористого или бромистого водорода на смесь альдегида и спирта⁹:

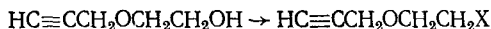


Метод применим для получения C_{sp}-силилированных^{79–81} и хлорметилированных^{82, 83} ПЭ. Показано⁸⁴, что в качестве хлорирующего агента можно использовать треххлористый бор; при этом выход α-хлорэтил-ПЭ повышается до 71%. Предложено⁸⁵ три модификации этого способа получения α-галогеналкиловых эфиров первичных и вторичных пропаргиловых спиртов.

β-Бромалкил-ПЭ можно синтезировать исходя из реактивов Иоцича и α-хлор-β-бромалкиловых эфиров⁸⁶:

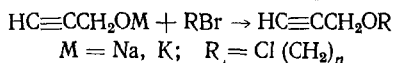


Синтез β-галогенэтил-ПЭ можно осуществлять исходя из пропаргилоксиэтанола и хлорирующих агентов (PBr₃, SOCl₂)^{87, 88}:



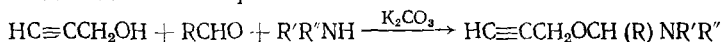
Аналогично синтезируют ПЭ 1-галоген-2,2,2-трихлорэтанолов^{89, 90}.

Для синтеза ПЭ, содержащих галоген в γ-, δ- и более удаленных положениях, пропаргиловый спирт алкилируют алкилендигалогенидами в присутствии амидов щелочных металлов в жидком NH₃²⁸, используя большую поляризуемость связи C—Br по сравнению со связью C—Cl.



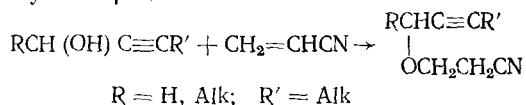
Гомопропаргилалкоксилатные эфиры^{91, 92} получают действием α -хлоралкиловых эфиров на терминальные β -ацетиленовые спирты в присутствии N,N-диметиланилина.

Аминоалкил-ПЭ образуются при взаимодействии пропаргильного спирта с альдегидами и вторичными аминами⁹³.

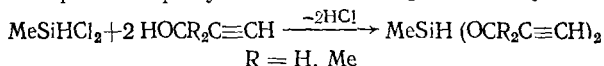


Аминофенолы имеют два активных центра (NH_2 , OH), что делает невозможным прямой синтез их ПЭ взаимодействием с пропаргилгалогенидами. Аминоарил-ПЭ получают из N-ацилированных аминофенолов действием бромистого пропаргила в ацетоне в присутствии поташа с последующим щелочным гидролизом⁹⁴.

При реакции пропаргильных спиртов с акрилонитрилом в присутствии MeONa образуются β -цианэтил-ПЭ⁹⁵:

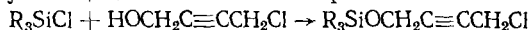


Пропаргильные эфиры силанолов (пропаргилалкоксилаты) чаще всего получают взаимодействием триалкилхлорсиланов с пропаргильными спиртами в присутствии органических оснований. Первое сообщение⁹⁶ о получении третичных ПЭ триалкилсиланолов не было подтверждено^{97, 98}. В ряду ПЭ силанолов соединения, содержащие у атома кремния одну пропаргилалкоксигруппу, впервые синтезированы в 1960 г.¹⁰ взаимодействием пропаргильного спирта с монохлорсиланами в присутствии пиридина. Дипропаргилалкоксилаты получены исходя из метилдихлорсилана и ацетиленовых спиртов в присутствии PhNMe_2 ⁹⁹ или Et_3N ¹⁰⁰.



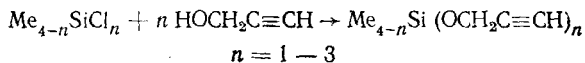
Пропаргилалкоксилаты с ароматическими заместителями у атома кремния синтезированы по сходной методике¹⁰¹⁻¹⁰³.

C_{37} -Хлорметилированные ПЭ силанолов получены взаимодействием хлоргидрина 2-бутин-1,4-диола с монохлорсиланами¹⁰⁴:



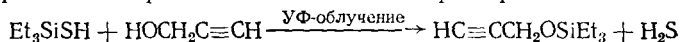
При взаимодействии хлорметилдиметилхлорсилана с пропаргильными спиртами образуются ПЭ силанолов, содержащие хлорметильный заместитель при атоме кремния¹⁰⁵.

Получены¹⁰⁶ ПЭ метилсиланолов из соответствующих метилхлорсиланолов и пропаргильного спирта в присутствии мочевины (выход 70%):



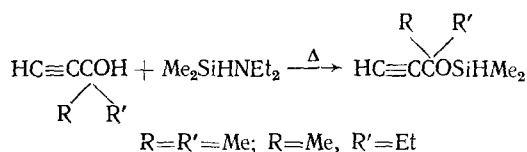
Тетрапропаргилалкоксилан получен переэтерификацией тетраметоксисилана значительным избытком пропаргильного спирта в присутствии *n*-толуолсульфокислоты, что позволяет избежать образования трудноразделимой смеси метоксипропаргилалкоксиланов¹⁰⁶.

Пропаргильный эфир триэтилсиланола можно получать с выходом 60—70% реакцией триэтилсилантиола с пропаргильным спиртом¹⁰⁷:

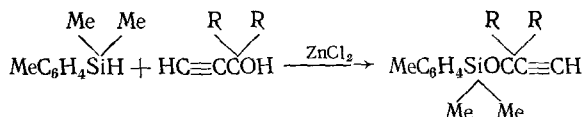


Описан¹⁰⁸ также способ получения третичных ПЭ силанолов взаимодействием пропаргильных спиртов с аминсиланами в отсутствие

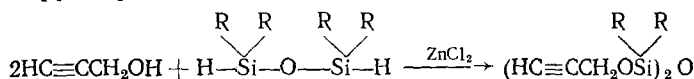
катализатора; в отличие от реакции с алканолами здесь разрывается связь Si—N



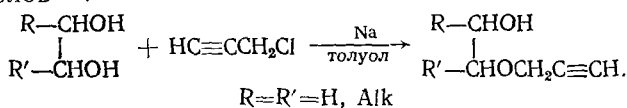
Дегидроконденсация пропаргильовых спиртов с алкил(арил) — гидрид-силанами также приводит к ПЭ силанолов¹⁰⁹:



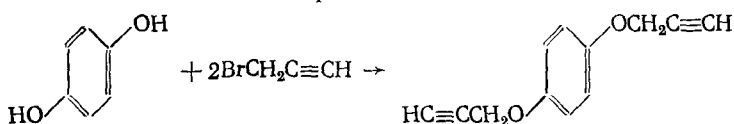
Дегидроконденсацией пропаргильового спирта с тетраалкилдисилоксанами в присутствии хлористого цинка в бензоле получены ПЭ с силосановой группировкой типа $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OSi} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} \text{OSi} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array} \text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ¹¹⁰:



Пропаргильовые эфиры гликолей могут быть синтезированы различными путями. Один из общих методов получения неполных ПЭ гликолей основан на взаимодействии пропаргилхлорида с моносодиевыми диолами¹¹¹:

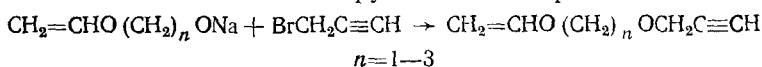


Из соответствующих фенолов и пропаргилбромидов в щелочной среде получают ПЭ многоатомных фенолов¹¹².

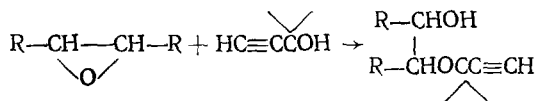


Варьированием количества щелочного компонента и арилгалогенида можно получать моно- и ди-ПЭ гидрохинона¹¹².

В работе³⁶ ПЭ с винильной группой синтезированы по схеме:

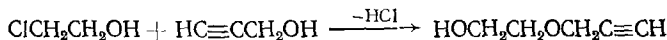


Реакции пропаргильовых спиртов с симметрично замещенными^{111, 113-119} оксиранами в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса — удобный путь синтеза моно-ПЭ вицинальных гликолей:

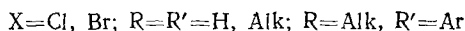
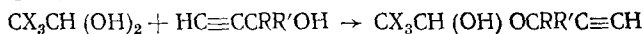


В качестве катализаторов реакции можно использовать эфират BF_3 ¹²⁰, триалкилфосфиты¹²¹ и SnCl_4 ¹²²⁻¹²⁴. Метод ограничен в применении к несимметричным оксиранам вследствие неизбирательности раскрытия эпиксидного цикла^{125, 126}. Вместе с тем эпихлоргидрин почти количественно и селективно раскрывается с образованием первичных моно-ПЭ^{122-124, 127}.

Монопропаргильовый эфир этиленгликоля получают исходя из пропаргильового спирта и этиленхлоргидрина в присутствии KOH¹²⁰ или NaOH¹²⁸:

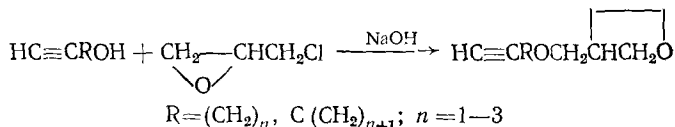


Этот эфир можно также синтезировать из пропаргилбромиди и этиленгликоля¹²⁹. Моно-ПЭ 2,2,2-тригалогенэтандиолюв легко получают при реакции хлораль- или бромальгидрата с различными пропаргильовыми спиртами в присутствии соляной кислоты^{89, 130}:

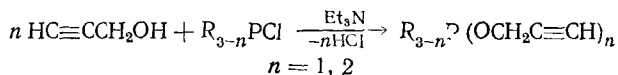


Расщепление 2,2-замещенных 1,3-диоксоланов фенилэтинил- и винилэтинилмагнийбромиди¹³¹, а также пропаргилмагнийбромидом¹³² приводит к образованию γ-замещенных третичных ПЭ этиленгликоля. При этом реакция пропаргилмагнийбромиди с 1,3-диоксоланими сопровождается трансформацией концевой тройной связи в дизамещенную.

Пропаргильовые эфиры глицидола получают путем взаимодействия ацетиленовых спиртов с эпихлоргидрином в присутствии щелочи¹³³ или эфирата BF₃¹²⁷:

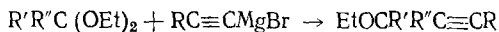


Фосфорсодержащие ПЭ обычно получают из соответствующих хлорангидридов кислот фосфора в присутствии третичных аминов^{134, 135}:

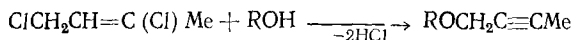


При стоянии ПЭ превращаются в изомерные аллениловыи и пропиниловыи эфиры¹³⁶.

C_{sp}-Замещенныи ПЭ синтезируют взаимодействием реактивов Иоцича, полученных из ПЭ с алкил-,¹³⁷ арил- и гетарилгалогенидами¹²⁷, а также алкилированием ПЭ алкилгалогенидами в присутствии амида натрия в жидком аммиаке^{138, 139}. К общим методам синтеза C_{sp}-замещенных ПЭ относится реакция ацеталей с реактивами Иоцича, полученными из монозамещенных алкинов¹⁴⁰:

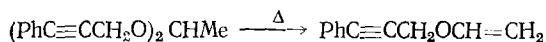


γ-Алкилзамещенныи ПЭ удается получать взаимодействием спиртов с 1-алкил-1,3-дихлор-1-пропенами в ДМСО при 130—140°С¹⁴¹:



Действием алкилмагнийгалогенидов на γ-бромметилзамещенныи ПЭ также получены γ-алкилзамещенныи ПЭ¹⁴².

γ-Фенилзамещенный винил-ПЭ образуется с высоким выходом¹⁴³ при перегонке в вакууме бис-(фенилпропаргил) ацетали в присутствии NH₄H₂PO₄:



α,γ-Дифенилзамещенныи ПЭ можно с хорошими выходами получать^{144, 145} нагреванием ацеталей ароматических или гетероциклических альдегидов с фенилацетиленом в присутствии ZnCl₂.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Температуры кипения индивидуальных разветвленных гомологичных ПЭ, в отличие от соответствующих спиртов, растут в порядке: первичный ПЭ < вторичный ПЭ < третичный ПЭ. В противоположность соответствующим галогенпроизводным дипольные моменты у ПЭ больше, чем у аллиловых и пропиловых эфиров, что объясняется обращением направления диполя¹⁴⁶.

Значение индуктивной константы σ^* пропаргилоксигруппы ($\sigma^*(\text{OSn}_2\text{C}\equiv\text{CH}) = 2,18$) почти в три раза превышает таковое для пропаргильной группы¹⁴⁷. Квантовохимические модели пропаргильного спирта и пропаргилокси-аниона дают наглядное представление о распределении зарядов по атомам и прочностях связей¹⁴⁸.

Основность ПЭ меньше, чем у соответствующих аллиловых и пропиловых эфиров вследствие убывания $+I$ -эффекта: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 < \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 < \text{HC}\equiv\text{CCH}_2$. Центром наибольшей основности в ПЭ является атом кислорода. Если сравнивать основность О-атома в изоструктурных эфирах типа $\text{HC}\equiv\text{CS}\text{ЭMe}_2\text{OMe}$, где $\text{Э}=\text{C}$ или Si , то при $\text{Э}=\text{Si}$ она несколько выше, что объясняется эффектом $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия, направленным противоположно индуктивному эффекту¹⁴⁹. Основность О-атома в ПЭ силанолов ниже, чем в предельных аналогах, что обусловлено $-I$ -эффектом пропаргильной группы и ее π -электроноакцепторной способностью. Основность ПЭ β,β -дихлорвинилового спирта выше, чем основность аллильного аналога¹⁵⁰.

Благодаря наличию характеристических интенсивных полос поглощения¹⁵¹⁻¹⁵⁵ ПЭ могут быть надежно идентифицированы или обнаружены в смеси неопределенных соединений с помощью ИК-спектроскопии. Спектры этих соединений содержат полосы поглощения, характеристичные для связей $\equiv\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ ^{156, 157}. К первым относится полоса поглощения в области $3295-3320\text{ см}^{-1}$, вызванная валентными колебаниями связи $\equiv\text{C}-\text{H}$; полоса в области 600 см^{-1} , обусловленная деформационными колебаниями (обертон 1200 см^{-1}), мало пригодна для аналитических целей, так как в этих областях могут поглощать и другие функциональные группы. По этим же причинам следует быть осторожным при интерпретации структуры с помощью полосы при $1325-1336\text{ см}^{-1}$, которая приписывается¹⁵⁸ угловым колебаниям группы HCN в метиленовой группе пропаргильного фрагмента. Более существенное значение имеет малоинтенсивная полоса поглощения связи $\text{C}\equiv\text{C}$, которая обычно проявляется в интервале частот $2110-2130\text{ см}^{-1}$.

Проведенное в последние годы изучение ИК-спектров ПЭ позволило получить прямые доказательства отсутствия сопряжения неподеленной электронной пары атома кислорода с π -электронами тройной связи через CH_2 -мостик¹⁵⁹. К выводу об отсутствии $p-\pi$ -сопряжения приводят также результаты изучения КР-, УФ- и ЯМР-спектров¹⁶⁰.

В отличие от α -алкоксиацетиленов, сигналы ацетиленовых протонов в спектрах ПМР алкил-ПЭ проявляются в более слабых полях. В спектрах ПМР¹⁶¹⁻¹⁶³ пропаргильных эфиров, содержащих фрагмент $\text{OSn}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, наблюдаются триплет в области $\delta = 1,4-2,2\text{ м.д.}$ ($\equiv\text{CH}$ -протоны) и дублет при $4,05-4,25\text{ м.д.}$ (протоны группы $\equiv\text{CCH}_2$); характерная величина константы спин-спинового взаимодействия составляет $2-3\text{ Гц}$ ¹⁶⁴.

В целях исследования возможности образования водородной связи измерены химические сдвиги сигнала ацетиленового протона в спектрах ЯМР алкил-ПЭ и их бескислородных аналогов в концентрированных растворах и при разбавлении инертными или протонодонорными раствори-

телями¹⁶⁵. Установлено, что наличие кислорода обуславливает значительный сдвиг сигнала $\equiv\text{CH}$ -протона, вызванный образованием водородной связи с атомом кислорода.

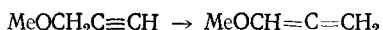
Изучена зависимость масс-спектрометрической фрагментации замещенных фенил-ПЭ от природы заместителей в ядре¹⁶⁶. Следует отметить, что в некоторых ПЭ (например, в фенил-ПЭ) под воздействием электронного удара протекают скелетные перегруппировки с выделением окиси углерода и образованием иона $[\text{M}-\text{CO}]^+$; они еще не получили теоретического обоснования¹⁶⁷. В этом аспекте интересно отметить, что молекула CO относится к наиболее часто встречающимся стабильным нейтральным частицам, отщепляющимся при перегруппировке ароматических соединений. Изучены¹⁶⁸ масс-спектры третичных ПЭ этанола.

IV. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Пропаргиловые эфиры способны вступать в различные реакции с участием ацетиленового атома водорода, тройной связи, а также атома кислорода эфирной группировки. Реакционная способность ПЭ обусловлена не только самой природой ацетиленовой связи, но и присутствием электроноакцепторной эфирной группы^{169, 170}.

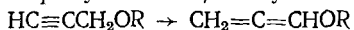
1. Перегруппировки

Пропаргиловые эфиры претерпевают разнообразные перегруппировки с образованием изомерных соединений. Так, при нагревании с твердым едким кали метил-ПЭ изомеризуется в метилаллениловый эфир¹⁷¹. Аналогичная картина наблюдается при действии на метил-ПЭ метилата натрия в ДМСО¹⁷²:

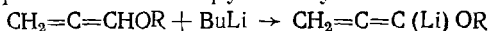


С помощью спектров ЯМР показано, что в смеси не наблюдается даже следов метилпропинилового эфира. При действии MeONa на последний в присутствии ДМСО не образуется метилаллениловый эфир. Это означает, что метилпропиниловый эфир стабильнее, чем метил-ПЭ¹⁷². Надо отметить, что перегруппировка не происходит при получении простых эфиров из соответствующих ацетиленовых хлоридов и спиртов в присутствии щелочей^{173, 174}, а также при замещении галогена в различных пропаргилгалогенидах алкоголями⁷.

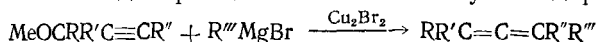
В основе разработанного в¹¹ метода синтеза аллениловых эфиров лежит изомеризация ПЭ в присутствии *трет*-бутилата калия:



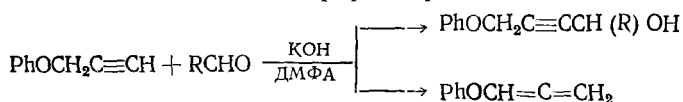
Аллениловый эфир легко металлируется бутиллитием:



При алкилировании эфира алкилгалогенидами в жидком NH_3 образуется смесь аллениловых эфиров и ПЭ, в то время как при алкилировании в смеси ТГФ — эфир образуются лишь α -алкилаллениловые эфиры. Действие магниорганических соединений на пропаргиловые эфиры в присутствии бромистой меди приводит к алленовым углеводородам¹²:

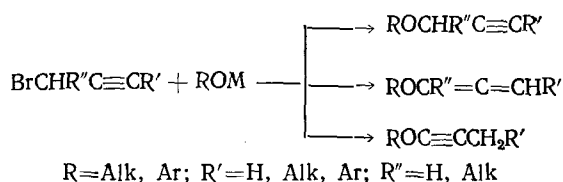


Алкил- и арил-ПЭ при действии альдегидов или кетонов в присутствии КОН дают смеси ацетиленовых эфироспиртов и аллениловых эфиров¹⁷².



Подобная изомеризация ПЭ в щелочной среде обнаружена в ряде работ^{175, 176}.

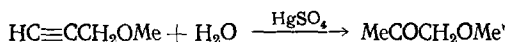
Показано, что β-бромалкилалкиниловые эфиры при дегидробромировании в присутствии $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ частично перегруппировываются в соответствующие ПЭ. Однако некоторые авторы¹⁷⁷ подвергают сомнению факт изомеризации терминальных ацетиленовых соединений под действием $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$. Склонность арил-ПЭ к прототропной изомеризации наблюдалась и под влиянием спиртовой щелочи³³ или *трет*-БуОК¹⁷⁸. Так, например, при синтезе ПЭ из пропаргилбромидов образуется смесь пропаргиловых, аллениловых и пропиниловых эфиров:



Попытки провести перегруппировку фенил- и нафтил-ПЭ в условиях реакций Кляйзена не увенчались успехом¹⁷⁹.

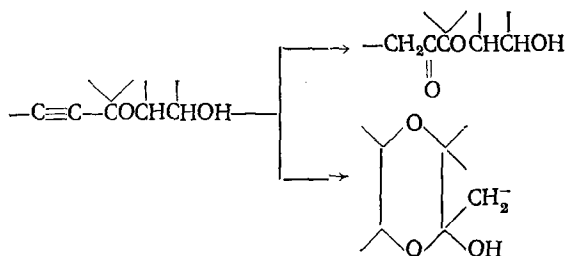
2. Реакции присоединения

Наиболее характерным свойством ПЭ является их способность легко и количественно гидратироваться в кетоэфиры. Так, при слабом нагревании метил-ПЭ с водой в присутствии HgSO_4 образуется метоксиацетон²⁵:

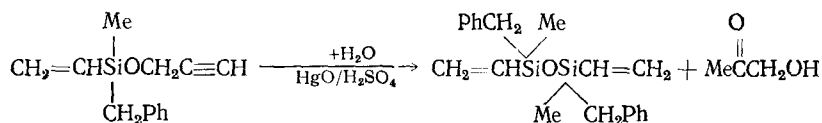


Разработан⁴⁵ быстрый и удобный метод каталитической гидратации ПЭ в соответствующие эфиры оксиацетона. Гидратацию ПЭ проводили также на примерах других алкил-ПЭ и эфиров, содержащих ароматические, алициклические и гетероциклические радикалы^{17, 37, 129}.

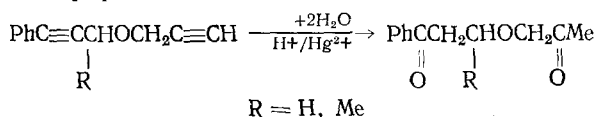
Гидратация моно-ПЭ α-гликолей протекает в двух направлениях и определяется полярными и пространственными эффектами заместителей, в основном в пропаргильном фрагменте¹⁸⁰⁻¹⁸²:



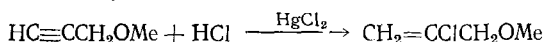
Гидратация ПЭ силанолов в присутствии смеси HgO и H_2SO_4 сопровождается разрывом связи Si—O , причем образуются соответствующий дисилоксан и оксиацетон¹⁰³:



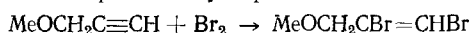
При гидратации ПЭ фенилпропаргилловых спиртов образуются фенацилалкиловые эфиры оксиацетона¹⁸²



При действии концентрированной соляной кислоты в присутствии HgCl_2 на метил-ПЭ получен моноаддукт¹⁸³:

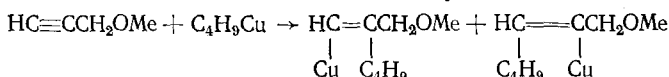


Каталитическое действие HgCl_2 объясняется образованием комплексов с HCl , а не промежуточных ртутьорганических соединений. Кинетика присоединения элементарного брома к метил-ПЭ¹⁸⁴ позволяет рассматривать этот процесс как тримолекулярный.

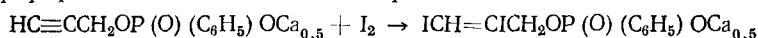


Изучена также кинетика присоединения HgCl_2 к метил-ПЭ в присутствии хлористого лития¹⁸⁵.

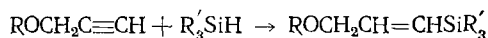
Присоединением алкилмеди к ПЭ¹⁸⁶ получена смесь изомеров:



Фосфорорганические ПЭ гладко присоединяют иод¹⁸⁷:

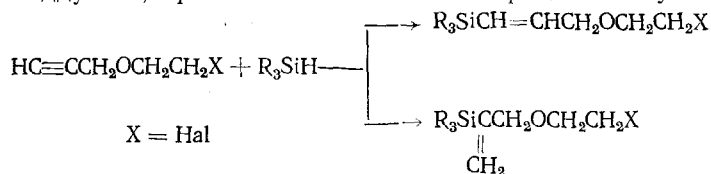


В присутствии катализатора Слайера ПЭ легко подвергаются гидросилилированию¹⁸⁸:



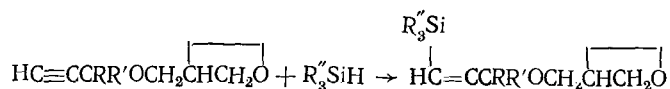
В этих условиях гидросилилирование гидроксилсодержащих ПЭ органилсиланами протекает без дегидроконденсации, т. е. без затрагивания группы OH ⁷⁵.

При гидросилилировании галогенсодержащих ПЭ образуются смеси изомерных аддуктов, причем атом галогена в процессе не участвует¹⁸⁹.



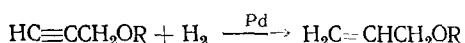
Однако при гидросилилировании третичных ПЭ хлоральгидрата наряду с продуктами присоединения по кратной связи выделены продукты обмена атомов хлора трихлорметильной группы на триорганилсилильный радикал¹⁹⁰.

При гидросилилировании ПЭ глицидола эпоксидный цикл сохраняется^{124, 127, 191-193}.



Пропаргилловые эфиры легко гидрируются в присутствии никеля Ренея¹³⁷, палладиевых¹³⁹, а также платиновых⁵⁷ катализаторов. Скорость гидрирования зависит в основном от активности катализатора.

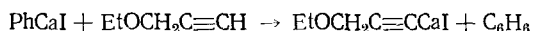
Так, например, замечено ¹⁹⁴, что при гидрировании моно-ПЭ этиленгликоля на никель-молибденовом катализаторе скорость реакции в 13 раз выше, чем в тех же условиях при использовании никеля Ренея. Показано ⁵⁷, что для исчерпывающего гидрирования третичного ПЭ бензильного спирта можно использовать платиновую чернь. В присутствии палладиевого катализатора, дезактивированного ацетатом свинца, тройная связь гидрируется до двойной связи ¹⁹⁵



3. Реакции замещения

Склонность ПЭ к реакциям замещения проявляется прежде всего при взаимодействии с металлами и металлоорганическими соединениями. Ацетиленовый атом водорода в ПЭ легко замещается атомами тяжелых металлов. При действии аммиачных растворов AgNO_3 выпадают соли серебра в виде белых осадков. При обработке ПЭ раствором хлористой меди образуются медные закисные соли (желтые осадки).

Приготовление натриевых производных ПЭ рекомендуется осуществлять в $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ ¹⁹⁶. Литийзамещенные ПЭ получают из бутиллития и ПЭ в среде эфира ¹⁹⁷. Кальцийорганические производные ПЭ синтезированы ¹⁹⁸ с выходом 90% по схеме:



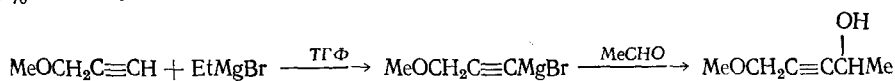
Магнийпроизводные ПЭ (реактивы Июича) гладко образуются в эфире или ТГФ ¹⁹⁹ и могут реагировать практически со всеми реагентами, вступающими в реакции магнийорганического синтеза ^{137, 197-201}.

а) Реакции с карбонильными соединениями

Наиболее хорошо изучены реакции магниевых производных ПЭ. Показано ¹⁶⁹, что по реакционной способности в реакциях с магнийорганическими соединениями метил-ПЭ почти в 12 раз активнее, чем 1-гексин, что объясняется способностью атома кислорода притягивать электроны и тем самым увеличивать подвижность ацетиленового атома водорода.

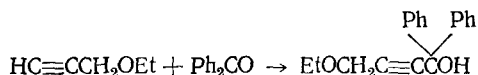
Магнийорганические производные ПЭ широко применяются для синтеза ацетиленовых эфироспиртов. При взаимодействии полученных из ПЭ реактивов Июича с альдегидами и кетонами образуются соответствующие вторичные и третичные эфироспирты. Реактивы Июича алкил-ПЭ образуют спирты с выходом 60—70% ¹⁹⁹.

Метил-ПЭ с альдегидами образует эфироспирты с выходом 60% ^{199, 202}:



Аналогично из фенил-ПЭ, иодистого этила и ацетальдегида получен 1-фенокси-4-окси-2-пентин (выход 50%) ²⁰¹.

Пропаргильные эфиры могут реагировать с альдегидами и кетонами и в условиях реакции Фаворского. Этил-ПЭ конденсируется с дифенилкетонами в присутствии КОН в ТГФ уже при комнатной температуре ²⁰³.



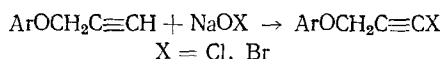
Пропил- и бутил-ПЭ гладко вступают в реакции конденсации с различными кетонами ^{18, 39, 204, 205} и кетоспиртами ^{29, 206}.

Конденсация ПЭ с карбонильными соединениями протекает и в жидком аммиаке²⁰⁷. Так, при взаимодействии метил-ПЭ с бензальдегидом образуется 1-фенил-2-бутин-1,4-диол с выходом 68%.

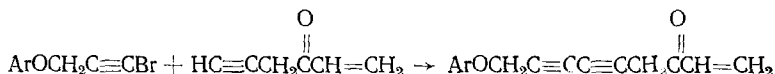
б) Другие реакции замещения

Магнийорганические производные алкил-ПЭ карбоксилируются с помощью диалкилкарбонатов^{208, 209} и оксалатов⁴⁰ в эфирных растворителях, превращаясь в соответствующие эфиры алкокситетраоловых кислот. При реакциях магнийпроизводных ПЭ с α -хлоралкиловыми эфирами образуются γ -замещенные алкоксиалкил-ПЭ¹⁹⁷, с ортоэфирами образуются ацетали⁷³. В жидком NH_3 реактивы Июича из алкил-ПЭ легко алкилируются алкилбромидами^{137, 138}.

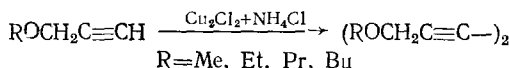
Ацетиленовый атом водорода ПЭ при действии гипогалогенитов в диоксане замещается на атом галогена^{8, 66}:



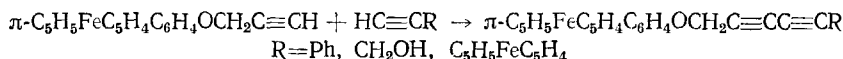
Галоген в полученных соединениях может легко замещаться⁶⁶:



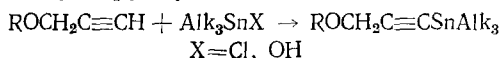
При действии закисной медной соли и хлористого аммония на ПЭ образуются бис-ПЭ²¹⁰ типа «голова к голове»:



Дегидродимеризация протекает и при окислительной конденсации ПЭ *n*-ферроценилфенола²¹¹ в смеси эфира, пиридина и метанола (2:2:1) в присутствии солей меди²¹²:

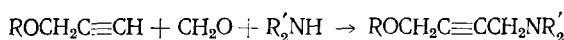


Станнилхлориды¹⁹⁶ и станнанола²¹³ в определенных условиях реагируют с алкил-ПЭ, образуя продукты замещения ацетиленового H-атома на триалкилстаннильную группу:



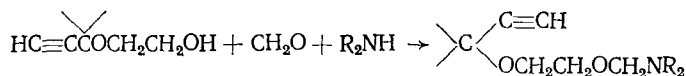
в) Аминометилирование

Пропаргилловые эфиры реагируют с формальдегидом и вторичными аминами, образуя аминометил-ПЭ в условиях реакции Манниха^{25, 35, 47, 53, 139, 214, 215, 216}.



Обычно реакцию проводят в присутствии Cu_2Cl_2 в диоксане. В качестве катализатора предложена также уксуснокислая медь¹³⁹.

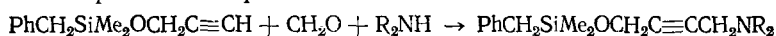
При аминометилировании гидроксилсодержащих ПЭ в отсутствии катализатора в реакцию вступает H-атом гидроксильной группы²¹⁷:



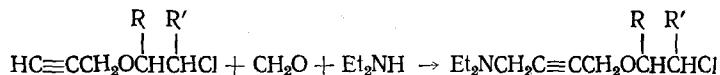
Предварительная химическая защита гидроксильной группы позволяет подавить этот нежелательный процесс и получать целевые продукты²¹⁸.

Аминометилирование моно-ПЭ этиленгликоля в присутствии Si_2Cl_2 протекает с участием этинильного атома водорода без затрагивания Н-атома гидроксильной группы²¹⁹.

Имеются данные¹⁰¹, указывающие на возможность получения C_{sp} -аминометилированных производных ПЭ силианолов:

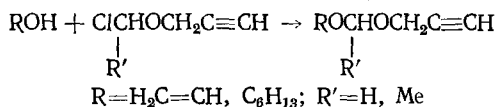


При аминометилировании галогенсодержащих ПЭ атом галогена не участвует в реакции²⁰⁵.



г) Реакции галогенсодержащих ПЭ с участием атома галогена.

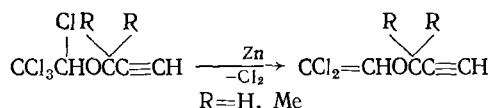
Атомы галогена в галогенсодержащих ПЭ могут в определенных условиях замещаться на различные группы. Так, при реакции хлоралкилпропаргиловых эфиров со спиртами в присутствии аминов образуются пропаргиловые ацетали альдегидов²²⁰⁻²²².



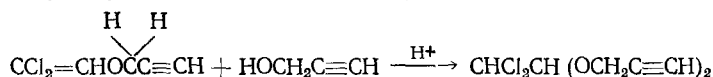
α - и β -галогеналкил-ПЭ легко реагируют с реактивами Иоцича, полученными из монозамещенных ацетиленов⁸⁶, а также с алкоголями щелочных металлов²²³.

В результате исследования поведения моно- и дигалогенсодержащих ПЭ в реакциях с различными нуклеофилами экспериментально обоснован и предложен ряд активности атомов галогена в зависимости от полярных и пространственных факторов, который можно использовать в направленных синтезах технически ценных продуктов²²³.

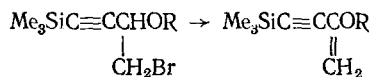
Третичные ПЭ 1,2,2-тетрахлорэтанола дегалогенируются в присутствии цинка с образованием дихлорвинил-ПЭ²²⁴:



Последующее присоединение пропаргилового спирта приводит к образованию дипропаргилацетала 2,2-дихлоруксусного альдегида:



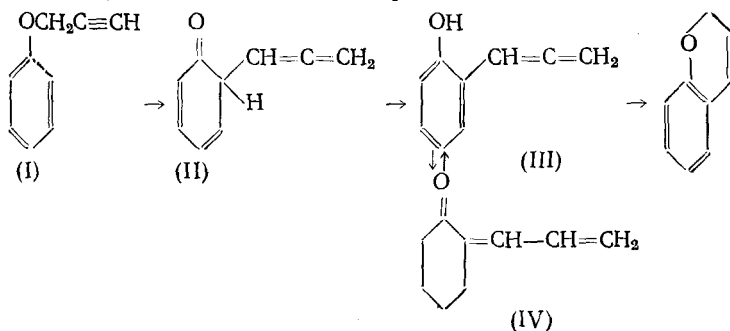
Дегидрогалогенированием γ -силилированных ПЭ, содержащих α -бромметильную группу, получены кремнийорганические алкоксисены²²⁵:



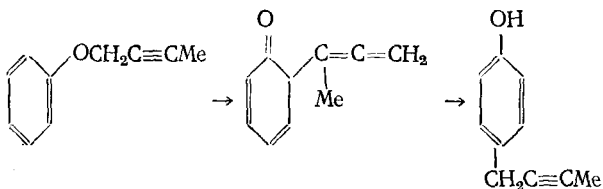
4. Реакции циклизации

Особая синтетическая ценность ПЭ заключается в возможности перехода к разнообразным труднодоступным карбоциклическим и гетероциклическим соединениям.

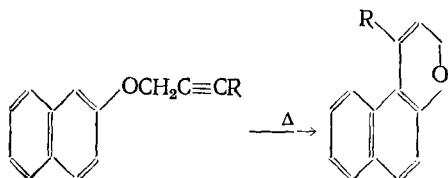
Для циклизации арил-ПЭ предложена ²²⁶ единая схема превращений на примере фенил-ПЭ (I), включающая образование алленилдиенона (II) (стадия, определяющая скорость реакции), затем быструю енолизацию (II) в алленилфенол (III), сигматропный H-сдвиг с превращением последнего в (IV) и циклизацию в хромен:



В случае фенил- γ -метил-ПЭ промежуточный метилалленилдиенон перегруппировывается в бутинилфенол:

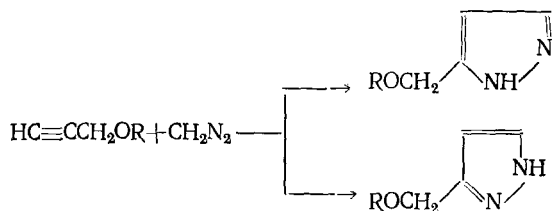


При термической циклизации γ -феноксиметилзамещенного фенил-ПЭ образуется феноксиметилбензопиран ²²⁷. Показано ²²⁸, что C_{sp} -замещенные нафтил-ПЭ циклизуются в присутствии $PhNEt_2$ в соответствующие нафтопираны.



Реакция включает перегруппировку Кляйзена. Фенил-ПЭ при нагревании также претерпевает сигматропную перегруппировку с образованием соответствующих хроменов ²²⁹. Описана циклизация алифатических пропаргиловых эфиров ²³⁰⁻²³³.

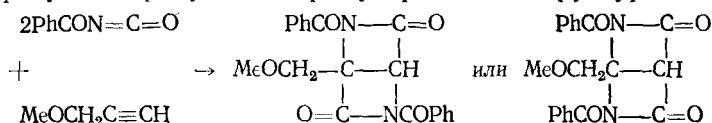
Известны примеры циклизации при реакциях ПЭ с различными типами диполей. Так, на взаимодействии ПЭ с диазоалканами основан метод получения алкоксизамещенных пиразолов ¹⁴:



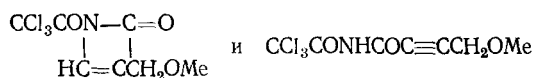
Реакция протекает с образованием промежуточного биполярного иона $RC^-=CHCH_2N_2^+$, равномерное разделение зарядов в котором подтвер-

ждается отсутствием влияния природы растворителя на соотношение образующихся изомеров.

Осуществлена межмолекулярная циклизация ПЭ с бензоил- и трихлорацетилизотиоцианатами¹⁷⁰. Из бензоилизотиоцианата и метил-ПЭ в эфире (0°С) образуется продукт, которому приписана структура бис-аддукта:

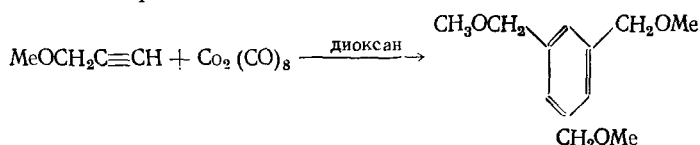


Трихлорацетилизотиоцианат реагирует гораздо медленнее; в жестких условиях получается смесь изомеров циклического и линейного строения:

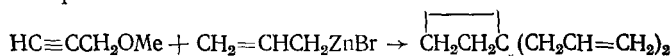


Описана²³⁴ циклизация метил-ПЭ в алкоксиметилгидрохиноне под действием карбониллов железа.

Аналогичным образом при нагревании в органических растворителях в присутствии металлкарбонильных соединений метил-ПЭ тримеризуется с образованием производного мезитилена²³⁵:

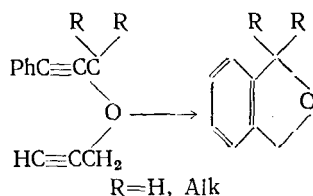


Присоединением аллилцинкабромида к метил-ПЭ синтезирован гем-диаллилциклопропан¹³:



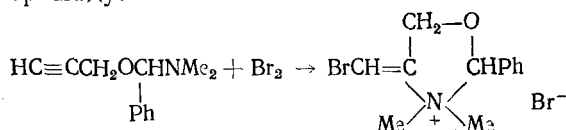
Замена метильной группы на фенильную облегчает циклизацию и увеличивает выход целевого продукта.

Внутримолекулярная циклизация ПЭ фенилпропаргильных спиртов в *n*-ксилоле приводит к нафтотетрагидрофуранам²³⁶:



При термической циклизации C_{sp} -замещенных ПЭ образуются Δ^3 -хромены (выход 60%)²³⁷.

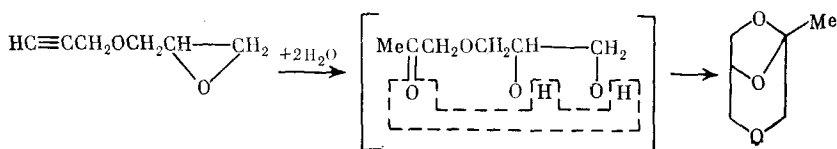
Бромциклизация *N,N*-диметиламинофенилметилового эфира пропаргильного спирта приводит к 3-метил-2,3-метилфенил-4-бромметил-1,3-оксазолидинийбромиду:



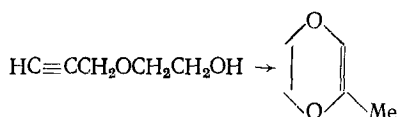
β -Галогеналкил-ПЭ используются в синтезе труднодоступных пропаргилзамещенных 1,4-диоксанов²³⁸. При фотохимическом присоедине-

нии метил-ПЭ к виниленкарбонату образуется производное циклобутена²³⁹. Каталитическая олигомеризация бутадиена с ПЭ алкинолов приводит к образованию 4,5-дизамещенных 1,4,7-циклодекатриенов²⁴⁰.

При циклизации ПЭ глицидола образуется триоксабициклооктан²⁴¹. Предполагается, что интермедиатом является ацетониловый эфир глицерина, который циклизуется по типу внутримолекулярного ацеталеобразования.

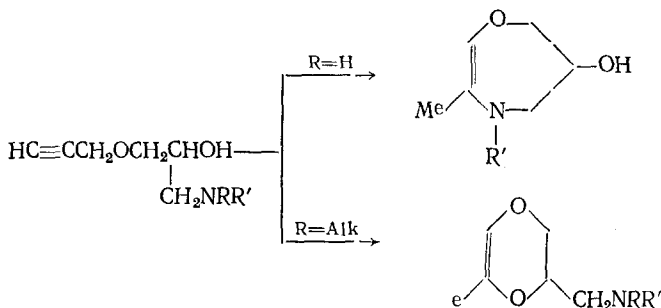


Изучена циклизация ПЭ вицинальных диолов^{111, 120, 129}. Из пропаргил-оксиэтанола в целлозольве в присутствии КОН образуется 2-метил-1,4-диоксен¹²⁰:



При циклизации ПЭ алкилзамещенных этиленгликоля образуются смеси алкилзамещенных 1,4-диоксенов, изомерных гетероциклов с экзоциклической двойной связью и винилзамещенных 1,3-диоксоланов^{111, 129}. В этих условиях циклизация пропаргил-оксициклогексанола приводит к геометрическим изомерам циклогексанодиоксена.

Направление катализируемой основаниями внутримолекулярной циклизации моно-ПЭ аминоалкилзамещенных α-гликолей определяется степенью замещения у атома азота²⁴². Третичные аминооксиэфиры циклизуются с участием группы OH в аминоалкил-1,4-диоксены, а вторичные с участием группы N—H в производные оксазепина



V. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ПРОПАРГИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Помимо использования в органическом синтезе, ПЭ находят все новые области практического применения. Они могут быть использованы в качестве стабилизаторов ацетата целлюлозы и изделий на его основе (ацетатный шелк, кинофотоленки, пластические материалы и т. д.), которые в процессе эксплуатации под действием света, температуры и т. п. подвергаются старению, что приводит к ухудшению их физико-химических свойств, преждевременному разрушению и износу²⁴³. Для увеличения светостойкости ацетата целлюлозы в качестве стабилизатора предложено применять бензил-ПЭ²⁴⁴. Низкомолекулярные хлорирован-

ные углеводороды также приобретают устойчивость к действию света при добавлении пропил-бутил-, изобутил-, изоамил- и фенил-ПЭ совместно со стабилизатором ²⁴³.

Найдено, что ПЭ с арильными и диарильными радикалами могут служить мономерами для синтеза теплостойких полимеров ¹¹². Олигомерные ПЭ типа $\text{HO}[\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCR}(\text{OH})]_n\text{R}'$, ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Alk}$) используют как энергоемкие добавки к ракетным топливам, улучшающие баллистические свойства композиций ²⁴⁵.

Некоторые окси-ПЭ находят применение для синтеза вспомогательных веществ в текстильной и бумажной промышленности ²⁴⁶. Продукты гидросилилирования ПЭ силанолов используются в качестве аппретов для текстильных материалов ²⁴⁷. Моно-ПЭ этилен- и пропиленгликоля могут найти применение в гальванотехнике в качестве блескообразующих добавок ²⁴⁸. Дибензциклогептатриены, полученные на основе ПЭ, применяются в фармацевтической промышленности в качестве инертных носителей ²⁴⁹.

1. Биологические свойства

Многие ПЭ обладают биологической активностью и могут быть использованы в сельском хозяйстве как в качестве ядохимикатов, так и в ветеринарной практике для уничтожения паразитов и борьбы с желудочноыми заболеваниями сельскохозяйственных животных ²⁵⁰⁻²⁵².

В качестве ядохимикатов предложены препараты на основе ПЭ, которые уничтожают паутинного клещика, листовую тлю ²⁵³, жука и крыс ²⁵², комнатных мух ²⁵⁴, нематод и других червей, паразитирующих в почве ²⁵⁰. Найдено, ²⁵⁵ что $\text{I}_2\text{C}\equiv\text{CClCH}_2\text{OR}$ — препарат, полученный взаимодействием ПЭ, HCCl_3 и I_2 — является стимулятором роста домашней птицы. Этот же препарат рекомендован к использованию в ветеринарной практике для лечения диареи, а его изомер — для лечения желудочноых заболеваний у свиней ²⁵².

Обнаружено, что ПЭ также обладают сильными бактерицидными и гербицидными свойствами ²⁵⁶; по своему бактерицидному действию ПЭ, 2,4,6-триод 2,4-динитроазофенола активнее, чем левомицитин ²⁵⁷. γ -Хлорметил-ПЭ *m*-хлорфенилкарбаминовой кислоты (препарат под названием «Барбан») — гербицид для послевсходовой обработки мелкозернистых злаков с целью борьбы с овсягом ²⁵⁸. Хлорсодержащие C_{60} -силилированные ПЭ общей формулы $\text{ClCH}_2\text{SiMe}_2-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OCHRMe}$ превосходят по бактериальной активности известные эталонные вещества (хлорамин, риванол, нитрофунгин) ²⁵⁹.

Имеются основания считать ²⁵⁶, что ПЭ могут служить исходными веществами для синтеза разнообразных бифункциональных ацетиленов и amino-ПЭ, проявляющих противогрибковую активность. Некоторые производные ПЭ являются фармакологически активными соединениями ²⁶⁰. Третичный ПЭ карбаминовой кислоты («Обливон-К») применяется в качестве умеренного гипно-седативного средства и обладает противосудорожным действием ²⁶¹. В отличие от ПЭ ²⁶² гомо-ПЭ аминокислот обладают сильным снотворно-антиконвульсивным видом психотропной активности ²⁶³⁻²⁶⁵.

C_{60} -Иодзамещенный-ПЭ 2,4,5-трихлорфенола известен в терапевтической практике как антимикотик и антисептик ²⁶⁶. Мускариноподобное действие пропаргилхолинового эфира в два раза превышает таковое для аллильного и пропильного аналогов ²⁶⁶. C_{60} -Аминотетилированные производные моно-ПЭ этиленгликоля ²⁶⁴ и дипропаргилаталя ²⁶⁵ обладают умеренным гипно-седативным действием, сочетающимся с миорелаксantным эффектом, при слабой выраженности противосудорожных свойств. К веществам с общим гипно-седативным профилем действия относятся и

ПЭ силанолов^{267, 268}. Показано, что ПЭ глицерина обладают спазмолитическими²⁶⁹, а ПЭ тетрагидропирана — гипнотическими свойствами²⁶⁸.

Отмечено, что α -алкилзамещенные ПЭ с длинной цепью $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OR})\text{R}'$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, C_8H_{17} и т. д.) благотворно влияют на процесс кроветворения²⁶⁹. Имеются данные о том, что ПЭ арилзамещенных пиранола являются пестицидами²⁷⁰. Третичный ПЭ монохлоргидрина глицерина $\text{HC}\equiv\text{CMe}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ (аналог мефенезина) обладает способностью расслаблять мускулатуру¹²². Предположение о вероятной противоопухолевой активности соединений, имеющих в структуре пропаргильную и оксирановую группировки, не подтвердилось при исследовании C_{sp} -замещенных ПЭ глицидола¹²³. Однако C_{sp} -аминометилированные третичные ПЭ общей формулы $\text{ROCR}'\text{R}''\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$ проявляют противоопухолевую активность²⁷¹. Некоторые представители окси-ПЭ являются душистыми веществами²⁷².

2. Защитный эффект при коррозии металлов

Проблема ингибиторов кислотной коррозии заслуживает большого внимания, так как скорость коррозионного разрушения и связанный с ним материальный ущерб особенно велики для большинства металлов именно при контакте с кислыми средами^{273–280}. В последние годы в связи с возникающей потребностью в высокотемпературных ингибиторах коррозии стали в соляной кислоте возросло внимание к ацетиленовым соединениям, в связи с чем вопросы получения новых функционально-замещенных ацетиленовых соединений снова заняли одно из первых мест в работах по тонкому органическому синтезу.

Следует отметить, что и механические смеси известных азотсодержащих ингибиторов с некоторыми ацетиленовыми соединениями показали себя достаточно надежными ингибиторами коррозии при высоких температурах^{281, 282}. Положение тройной связи в молекуле ацетиленового соединения очень сильно сказывается на его защитном действии. Оно наиболее велико, когда тройная связь терминальная²⁸³. Защитный эффект ацетиленовых соединений понижается в ряду: вторичные спирты > первичные спирты > эфиры > тиоэфиры > третичные спирты > углеводороды²⁸⁴. Диацетиленовые соединения представляются более перспективными в сравнении с винилацетиленовыми²⁸⁵.

Длительные испытания ацетиленовых ингибиторов в 28%-ном растворе технической HCl показали стабильность пропаргильового спирта и его эфиров^{286, 287}. Эффективными ингибиторами проявили себя ПЭ алкилциклоалкилфосфоновых кислот типа $\text{AlkC}_6\text{H}_{10}\text{PO}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})_2$, которые защищают металл при температуре до 100° и выше^{288–290}; при этом защитное действие изменяется в зависимости от величины и строения радикала²⁸⁴. Сильным антикоррозионным действием обладает и дипропаргилсульфид, который сравнительно легкодоступен²⁹¹. Дипропаргильовый эфир является ингибитором коррозии черных металлов и никеля в неокисляющих кислотах²⁷⁶.

Найдено, что ПЭ фенолов также проявляют защитный эффект; например, ПЭ *m*-крезола ингибирует коррозию стали в соляной кислоте более эффективно, чем пропаргильовый спирт. Замещение этинильного водорода ПЭ *m*-крезола на алкил приводит к уменьшению защитного действия эфира^{292, 293}. Среди ПЭ ароматического ряда наиболее эффективными ингибиторами коррозии и наводораживания стали в соляной кислоте проявили себя ПЭ α - и β -фенилалканолов и γ -фенилпропаргильового спирта^{294–296}; коэффициент торможения коррозии прогрессивно возрастает с повышением температуры агрессивной среды. В ряду ПЭ фенолов и нафтолов введение в бензольное (нафталиновое) кольцо

сульфогруппы приводит к снижению ингибирующих свойств соединений²⁹⁷.

Защитный эффект ПЭ силанолов определяется в основном действием продуктов кислотного гидролиза²⁹⁵. В ряду полных и неполных ПЭ и пропаргилоксиалкиловых эфиров гликолей наиболее эффективными и стабильными свойствами обладают дипропаргилловые эфиры, в частности ди-ПЭ этиленгликоля^{298, 299}. Как ингибиторы коррозии, ПЭ жирных кислот менее эффективны, чем ПЭ спиртов и фенолов³⁰⁰. Введение аминных радикалов в ПЭ приводит к значительному снижению ингибиторного эффекта^{299, 300}.

Выяснение механизма ингибирующего действия ацетиленовых соединений на кислотную коррозию занимают многие исследователи³⁰¹⁻³⁰⁶. Из возможных механизмов защитного действия ацетиленовых соединений установленным зависимостям не противоречит адсорбционно-полимеризационный механизм. Большинство исследователей показано, что защитное действие терминальных ацетиленов обусловлено полимеризацией за счет раскрытия тройной связи, что приводит к образованию на поверхности металла защитной полимерной пленки^{301, 304}. Однако японские ученые³⁰⁵ считают, что защитный эффект ацетиленовых соединений объясняется скорее адсорбцией, чем образованием полимерной пленки.

В работе²⁷⁸ показано, что ацетиленовые соединения адсорбируются на железе за счет тройных связей, образуя π -комплексы с металлом, что приводит к смещению потенциала металла в положительную сторону по *I*-шкале потенциалов.

Поскольку вопрос о механизме защитного действия ацетиленовых соединений при кислотной коррозии металлов остается пока открытым, необходимо дальнейшее изучение влияния структуры ацетиленовых соединений на их ингибиторный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Liebermann, Lieb. Ann., 135, 287 (1865).
2. L. Henry, Ann. chim., 14, 81 (1878).
3. A. Bayer, Lieb. Ann., 138, 196 (1866).
4. L. Henry, Ber., 6, 729 (1873).
5. C. Liebermann, A. Krecshmer, Lieb. Ann., 158, 230 (1871).
6. L. Henry, Compt. rend., 96, 1235 (1883).
7. M. Gaudemar, Ann. chim., 1, 161 (1956).
8. R. Lespieau, Bull. soc. chim. France, 13, 629 (1894).
9. M. R. Golse, Bull. Soc. Pharm. (Bordeaux), 98, 113 (1959).
10. В. Ф. Миронов, Н. Г. Максимова, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 2059.
11. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 87, 916 (1968).
12. J. L. Moreau, M. Gaudemar, J. Organomet. Chem., 108, 159 (1976).
13. Y. Frangin, M. Gaudemar, Compt. rend., 280, 1389 (1975).
14. E. Stephan, L. Vo-Quang, Y. Vo-Quang, Bull. soc. chim. France, 1975, 1793.
15. Пат. США 2994706 (1961); С. А., 55, 8026 (1961).
16. С. Ф. Караев, VI Всесоюз. конф. по химии ацетилена и его производных, Тезисы докл., т. 1, Баку, 1979, стр. 12.
17. В. М. Введенский, Укр. хим. ж., 25, 203 (1959).
18. С. А. Вартамян, А. О. Госунян, Л. М. Косточка, Арм. хим. ж., 21, 397 (1968).
19. W. Kirmse, J. Heese, Chem. Commun., 1971, 258.
20. J. Villieras, C. Bacquet, J. F. Normant, J. Organomet. Chem., 97, 355 (1975).
21. G. Gauthier, Ann. chim., 16, 334 (1909).
22. G. J. Josiesch, B. P. Orelkin, Bull. soc. chim. France, 10, 172 (1911).
23. R. Epsztein, Там же, 1956, 158.
24. H. Normant, P. Montione, Compt. rend., 259, 1347 (1964).
25. W. Reppe, Lieb. Ann., 596, 74 (1955).
26. M. Duchon, M. Miocque, J. Gautier, Compt. rend., 257, 2657 (1963).
27. M. Duchon, M. Miocque, J. Gautier, Bull. soc. chim. France, 1964, 2471.
28. M. Duchon, Thes. doct. sci., Phys. Fac. Sci. Univ. Paris, 1964.
29. J. Colonge, R. Gelin, Bull. soc. chim. France, 1954, 797.

30. Пат. США 2931836 (1960); С. А., 54, 15317 (1960).
31. J. J. Van Daalen, A. Kraak, J. F. Arens, Rec. trav. chim., 80, 810 (1961).
32. S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Там же, 87, 1179 (1968).
33. А. Х. Филиппова, А. И. Борисова, Г. С. Ляшенко, Н. А. Иванова, М. Г. Воронков, Ж. орг. химии, 10, 177 (1974).
34. J. P. Quertmont, Bull. soc. chim. France, 20, 386 (1953).
35. A. Habich, R. Barner, R. M. Roberts, H. Schmidt, Helv. Chim. Acta, 45, 1943 (1962).
36. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, В. И. Лавров, Б. А. Трофимов, ДАН СССР, 171, 1355 (1966).
37. В. П. Федулов, Е. М. Глазунова, В. И. Никитин, в сб. Химия в Таджикистане, «Дониш», Душанбе, 1974, стр. 35.
38. M. Duchon, M. Miosque, J. Gautier, Bull. soc. chim. France, 1968, 201.
39. А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, Ж. орг. химии, 8, 1569 (1972).
40. И. И. Лапкин, Ю. С. Андрейчиков, Я. М. Виленчик, И. В. Крылова, Р. Ф. Сараева, Тр. Уральского ун-та, орг. химия, 2, 121 (1973).
41. В. И. Никитин, Е. М. Глазунова, И. М. Потапова, ДАН Тадж. ССР, 13, 29 (1970).
42. Е. М. Глазунова, И. М. Потапова, Л. Л. Коренская, Х. К. Хафизов, И. И. Раки-тин, Там же, 21, 29 (1978).
43. D. Plouin, R. Glenat, Compt. rend., 272, 89 (1971).
44. J. S. Combret, L. Horaud, Y. Leroux, Там же, 274, 1404 (1972).
45. Р. С. Варганян, Ж. В. Казарян, В. Ф. Кучеров, Арм. хим. ж., 27, 295 (1974).
46. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, С. З. Алиева, Г. А. Юрьева, Ж. орг. химии, 11, 2134 (1975).
47. Л. И. Верещагин, Л. П. Кириллова, А. В. Речкина, Н. М. Куимова, Там же, 7, 907 (1971).
48. A. E. Rosenthal, G. M. Kosolapoff, R. P. Geyer, Rec. trav. chim., 83, 1273 (1964).
49. Пат. ФРГ 804569 (1951); С. А., 45, 8027 (1951).
50. О. А. Приб, М. С. Малиновский, Ж. общ. химии, 33, 653 (1963).
51. F. Hahn, H. Walter, Ber., 54, 1540 (1921).
52. Р. В. Визгерт, Р. В. Сендега, Ж. орг. химии, 5, 488 (1969).
53. А. Х. Филиппова, А. И. Борисова, М. Ф. Шостаковский, в сб. Химия ацетилена, «Наука», М., 1968, стр. 64.
54. А. Б. Кучкаров, Ф. К. Курбанов, К. М. Садыков, Х. Новрузов, Тр. Ташкентского политехн. ин-та, 91, 140 (1973).
55. И. А. Шихиев, Д. С. Джафаров, С. Ф. Караев, Ж. общ. химии, 45, 1340 (1975).
56. С. Ф. Караев, С. Т. Казиева, И. А. Шихиев, Ц. М. Найберг, Ж. орг. химии, 14, 556 (1978).
57. Т. А. Фаворская, О. В. Сергеевская, Ж. общ. химии, 28, 3232 (1958).
58. Е. М. Глазунова, В. П. Федулов, К. Х. Хайдаров, М. Р. Джавадова, V Всесоюзн. конф. по химии ацетилена, Тезисы докл., Тбилиси, 1975, стр. 146.
59. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, А. К. Хабибова, Ш. В. Гараева, Ж. общ. химии, 45, 346 (1975).
60. С. Ф. Караев, Там же, 47, 2546 (1977).
61. D. C. England, L. R. Melby, M. A. Dietrich, R. V. Lindsay, J. Am. Chem. Soc., 82, 516 (1960).
62. R. Mantione, Bull. soc. chim. France, 1969, 4523.
63. О. Г. Яшина, Л. Д. Гаврилов, С. А. Руднев, Л. И. Верещагин, Ж. орг. химии, 6, 971 (1970).
64. А. И. Феоктистов, О. Г. Яшина, Л. Д. Гаврилов, Л. И. Верещагин, Там же, 8, 2066 (1972).
65. Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 846.
66. М. Усманов, Х. П. Ибрагимов, А. Г. Махсумов, Узб. хим. ж., 1977, № 3, 53.
67. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, С. Т. Казиева, Э. А. Ахундов, З. М. Цаликова, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1975, № 5, 80.
68. М. М. Мовсумзаде, С. Ф. Караев, Э. М. Гусейнзаде, Изв. вузов, химия и хим. тех-нол., 17, 67 (1974).
69. С. Н. Мустафаев, И. А. Шихиев, Р. М. Мустафаев, М. И. Шихиева, Ж. общ. хи-мии, 47, 1812 (1977).
70. М. М. Мовсумзаде, С. Ф. Караев, М. Э. Аскеров, Изв. вузов, химия и хим. технол., 16, 1689 (1973).
71. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Г. Г. Балежина, Ж. орг. химии, 2, 2257 (1966).
72. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, И. Т. Исмаилова, Азерб. хим. ж., 1968, № 3, 69.
73. R. G. Jones, M. J. Mann, J. Am. Chem. Soc., 75, 4048 (1953).
74. Х. В. Бальян, А. С. Соловьева, Тр. Ленинградск. технол. ин-та, 42, 5 (1957).
75. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, М. Э. Аскеров, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1975, № 7, 89.
76. Яп. пат. 20450 (1964); РЖХим., 1970, 13Н66.
77. В. И. Никитин, Е. М. Глазунова, Л. А. Кондратьева, И. М. Потапова, ДАН Тадж. ССР, 14, 30 (1971).

78. А. П. Чигогидзе, Тр. Ин-та химии АН Груз. ССР, 13, 207 (1957).
79. И. А. Шихиев, В. А. Ибрагимов, С. Ф. Караев, Ж. общ. химии, 41, 622 (1971).
80. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, Ш. О. Гусейнов, С. Ф. Караев, Там же, 48, 1368 (1978).
81. С. Ф. Караев, Я. А. Дадашева, И. А. Шихиев, Там же, 48, 1775 (1978).
82. И. А. Шихиев, С. С. Абдулрагимова, Э. А. Ахундов, С. Ф. Караев, Я. Ф. Насиров, Ж. орг. химии, 12, 513 (1976).
83. С. Ф. Караев, С. С. Абдулрагимова, М. Э. Аскеров, Э. А. Ахундов, Азерб. хим. ж., 1978, № 5, 47.
84. D. C. Black, S. K. Landor, J. Chem. Soc., 1965, 225.
85. М. Ф. Шостаковский, Р. Г. Мирсков, В. Г. Чернова, В. М. Власов, Ж. орг. химии, 4, 1161 (1968).
86. P. Cresson. Compt. rend., 261, 1707 (1965).
87. И. А. Шихиев, З. М. Цаликова, С. Ф. Караев, Ж. общ. химии, 42, 866 (1972).
88. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, З. М. Цаликова, Там же, 43, 109 (1973).
89. Б. М. Гусейнзаде, Канд. дисс., ИНХП АН Азерб. ССР, Баку, 1965.
90. А. С. Атавин, А. Н. Мирскова, Э. Ф. Зорина, Ж. орг. химии, 3, 804 (1967).
91. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, М. Г. Мирзаханова, Изв. вузов, химия и хим. технол., 12, 1537 (1969).
92. И. А. Шихиев, В. А. Ибрагимов, С. Ф. Караев, Г. Ф. Аскеров, Ж. орг. химии, 6, 2045 (1970).
93. Ю. В. Мелика, В. И. Станинец, Укр. хим. ж., 39, 280 (1973).
94. Ф. К. Курбанов, К. Д. Алябберганов, А. В. Кучкаров, Изв. вузов, химия и хим. технол., 19, 653 (1976).
95. Е. С. Лагучева, К. Д. Петров, Ж. общ. химии, 23, 1347 (1953).
96. А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, Ю. П. Егоров, ДАН СССР, 93, 293 (1953).
97. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев, Н. В. Комаров, Там же, 109, 344 (1956).
98. А. Д. Петров, Л. Л. Шуковская, С. И. Садыхаде, Ю. П. Егоров, Там же, 115, 522 (1957).
99. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, М. И. Шихиева, Ж. общ. химии, 37, 2778 (1967).
100. И. А. Шихиев, Г. А. Аббасова, Р. Ю. Гасанова, Азерб. хим. ж., 1974, № 2, 33.
101. К. А. Андрианов, И. А. Шихиев, С. З. Алиева, С. Ф. Караев, ДАН СССР, 226, 332 (1976).
102. И. А. Шихиев, Э. М. Мовсумзаде, Д. А. Шабанова, Т. И. Расулбекова, Ж. общ. химии, 43, 614 (1973).
103. К. А. Андрианов, С. Ф. Караев, Д. С. Джафаров, И. А. Шихиев, ДАН СССР, 229, 1117 (1976).
104. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев, Ж. общ. химии, 27, 1535 (1957).
105. И. А. Шихиев, Г. А. Аббасова, Р. Ю. Гасанова, III Респ. научно-техн. конф. по нефтехимии, Гурьев, 1974, стр. 20.
106. М. Г. Воронков, З. И. Дубинская, Е. О. Цетлина, С. Ф. Павлов, И. М. Коротаяева, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 2856.
107. М. М. Данина, А. С. Медведева, Н. И. Процук, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 47, 2292 (1977).
108. И. М. Гвердцители, Л. В. Барамидзе, М. И. Джелія, Там же, 42, 2019 (1972).
109. И. А. Шихиев, Р. Ю. Гасанова, Г. Ф. Аскеров, С. А. Рзаева, Там же, 40, 317 (1970).
110. И. А. Шихиев, Г. Ф. Аскеров, Ш. В. Гараева, Там же, 38, 639 (1968).
111. R. Faure, G. Descotes, Bull. soc. chim. France, 1966, 1569.
112. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1343.
113. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, А. К. Хабибова, Ж. общ. химии, 43, 612 (1973).
114. М. М. Мовсумзаде, С. Ф. Караев, М. Э. Аскеров, Н. А. Агамирзоев, Азерб. хим. ж., 1973, № 1, 37.
115. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, Ж. общ. химии, 44, 131 (1974).
116. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, З. М. Цаликова, II Всесоюз. конф. по эпиксидным мономерам и эпиксидным смолам, Тезисы докл., Днепрпетровск, 1974, стр. 130.
117. К. Д. Петров, Е. С. Лагучева, Ж. общ. химии, 21, 1247 (1951).
118. Е. С. Лагучева, Там же, 24, 2207 (1954).
119. К. Д. Петров, Е. С. Лагучева, Там же, 25, 1111 (1955).
120. Пат. США 3048598 (1962); С. А., 59, 2828 (1963).
121. Пат. ФРГ 2241157 (1972); РЖХим., 1975, 11Н64.
122. V. Petrov, O. Stephenson, A. Wield, J. Pharmacy Pharmacol., 12, 37 (1960).
123. R. B. Fugitt, L. C. Martinelli, J. Pharm. Sci., 62, 1894 (1953).
124. И. М. Гвердцители, Е. С. Гелашвили, Э. А. Топчиашивили, Т. М. Гогиашивили, Тр. Тбилисск. ун-та, А9 (57), 107 (1975).
125. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1972, № 3, 65.
126. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, Н. А. Агамирзоев, А. С. Кязимов, Азерб. хим. ж., 1974, № 3, 69.

127. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, М. Э. Аскеров, Н. А. Агамирзоев, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1976, № 5, 61.
128. С. А. Рзаева, И. А. Шихиев, М. Э. Аскеров, Г. Ф. Аскеров, Азерб. хим. ж., 1971, № 6, 89.
129. A. T. Bottini, F. P. Corson, E. F. Bottner, J. Org. Chem., 30, 2988 (1965).
130. М. М. Насирова, Канд. дисс., АЗИНЕФТЕХИМ, Баку, 1967.
131. С. Е. Коростова, Автореф. канд. дисс., ИГУ, Иркутск, 1969.
132. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, А. К. Хабибова, Азерб. хим. ж., 1977, № 2, 61.
133. Пат. США 2986569 (1961); РЖХим., 1963, 1Н315.
134. Г. Камай, Е. А. Герасимов, Тр. Казанского химико-технол. ин-та, 23, 138 (1957).
135. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. Н. Яковенко, Ж. общ. химии, 33, 3443 (1963).
136. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Там же, 33, 707 (1963).
137. O. Riobe, L. Gouin, Compt. rend., 252, 1330 (1961).
138. R. Couffind, M. Gaudemar, P. Perriot, Bull. soc. chim. France, 1967, 3909.
139. J. A. Gautier, M. Miosque, H. Moskowitcz, M. Loisy, Compt. rend., 270, 440 (1970).
140. A. Kranzfelder, R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., 60, 1714 (1938).
141. А. С. Атавин, А. И. Михалева, Е. Г. Чеботарева, Н. П. Васильев, Б. А. Трофимов, Ж. прикл. хим., 48, 1826 (1975).
142. С. Troyanowsky, A. Tsamantakis, Compt. rend., 279, 175 (1974).
143. Э. А. Мирзабаев, К. А. Лутфиллин, Узб. хим. ж., 1972, № 5, 52.
144. В. Б. Мочалин, Н. Г. Иванова, Ж. общ. химии, 32, 1493 (1962).
145. С. В. Васильев, В. Б. Мочалин, В. И. Лихошерстов, Там же, 34, 3180 (1964).
146. M. T. Rogers, M. B. Panish, J. Am. Chem. Soc., 77, 3684 (1955).
147. M. Charlton, J. Org. Chem., 29, 2122 (1964).
148. А. В. Шелкунов, К. А. Аялбергенов, М. Г. Финоева, М. Г. Мулдахметов, Спектроскопия и ее применение, Докл. IX Сибирского совещания по спектроскопии, Красноярск, 1974, стр. 342.
149. М. Г. Воронков, Н. И. Шергина, О. Г. Ярош, Н. В. Строшников, З. Г. Иванова, Ж. общ. химии, 45, 2194 (1975).
150. Э. Ф. Зорина, Автореф. канд. дисс., ИГУ, Иркутск, 1971.
151. S. W. Charles, F. C. Cullen, G. I. Jones, N. O. Owen, Faraday Trans., 70, 758 (1974).
152. J. P. Tollenaere, H. Meeusen, F. Hoffer, Spectrochim. Acta, A30, 193 (1974).
153. A. Bjozseth, J. Gustavsen, J. Mol. Struct., 23, 301 (1974).
154. S. W. Charles, F. C. Cullen, N. C. Owen, Faraday Trans., 72, 351 (1976).
155. С. Ф. Караев, ДАН Азерб. ССР, 33, 43 (1977).
156. N. Sheppard, D. M. Simpson, Quart. Rev., 6, 1 (1952).
157. R. A. Nyquist, W. Potts, Spectrochim. Acta, 16, 419 (1960).
158. J. J. Mannion, T. S. Wang, Там же, 17, 990 (1961).
159. Н. А. Иванова, Ю. Л. Фролов, Г. С. Лященко, А. Х. Филиппова, А. А. Борисова, М. Г. Воронков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 84.
160. Р. И. Кругликова, Б. К. Берестевич, Л. Г. Бабаева, А. И. Чернышев, В. В. Ястребов, Б. В. Ункоавский, Ж. орг. химии, 10, 2479 (1974).
161. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, З. М. Цаликова, А. К. Хабибова, Ф. Мухтаров, Изв. вузов, химия и хим. технол., 17, 1035 (1974).
162. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, Д. С. Джафаров, А. И. Нагиев, Э. М. Исаев, Уч. зап. АЗИНЕФТЕХИМ, 1975, № 6, 123.
163. M. Charlton, J. Org. Chem., 37, 3684 (1972).
164. D. H. Williams, J. Fleming, Spectr. Methoden in der organischen Chemie, Springer Verlag, Stuttgart, 1966, S. 3016.
165. W. E. Benth, L. D. Colebrook, Canad. J. Chem., 47, 2473 (1969).
166. C. Bogentoft, C. Lindberg, U. Svensson, Acta Chem. Scand., B30, 85 (1976).
167. В. В. Тахистов, Практическая масс-спектрометрия органических соединений, ЛГУ, Л., 1977, стр. 138.
168. P. E. Butler, J. Org. Chem., 29, 3024 (1964).
169. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsmorth, R. Dessy, Там же, 20, 1545 (1955).
170. Б. А. Арбузов, Н. И. Зобова, Ф. Б. Балабанова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1570.
171. F. Montohari, Gazz. chim. Ital., 86, 420 (1956).
172. J. Hine, L. G. Mahone, C. L. Liotta, J. Org. Chem., 32, 2600 (1967).
173. G. F. Hennion, D. E. Maloney, J. Am. Chem. Soc., 73, 4735 (1951).
174. А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 21, 1462 (1951).
175. B. Gredy, Ann. chim., 4, 5 (1935).
176. Дж. Ф. Арнс, в сб. Успехи органической химии, т. 2, «Мир», М., 1964, стр. 119.
177. T. H. Vought, R. Vogt, J. A. Newland, J. Am. Chem. Soc., 86, 2120 (1964).
178. G. Pourcelot, P. Cadot, Bull. soc. chim. France, 1966, 3016.
179. O. Yakutaro, J. Pharm. Soc. Japan, 80, 318 (1960).
180. С. Ф. Караев, М. М. Мовсумзаде, М. Э. Аскеров, Ж. орг. химии, 11, 654 (1975).
181. С. Ф. Караев, Д. С. Джафаров, Там же, 14, 2618 (1978).

182. С. Ф. Караев, ДАН Азерб. ССР, 9, 33 (1976).
183. R. Gelin, D. Pigasse, Bull. soc. chim. France, 1971, 1840.
184. R. Gelin, D. Pigasse, Там же, 1971, 2186.
185. Г. Ф. Дворко, Е. А. Шилов, Укр. хим. ж., 28, 833 (1962).
186. J. F. Normant, A. Alexakis, J. Villieras, J. Organomet. Chem., 57, C99 (1973).
187. E. Cherbuliez, Sl. Colak-Antie, M. Gowhari, G. Weber, J. W. Rabinowitz, Helv. Chim. Acta, 47, 1602 (1964).
188. И. А. Шихиев, В. А. Ибрагимов, С. Ф. Караев, Уч. зап. Азерб. ин-та химии, сер. хим., 1972, № 4, 36.
189. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, С. Т. Казиева, З. М. Цаликова, Азерб. хим. ж., 1975, № 6, 43.
190. И. А. Шихиев, Б. М. Гусейнзаде, М. И. Алиев, М. А. Салимов, С. А. Рзаева, М. М. Насирова, Ж. общ. химии, 34, 1218 (1964).
191. Р. А. Султанов, Ш. А. Тарвердиев, Ш. М. Новрузов, С. И. Садыхзаде, Там же, 42, 1058 (1972).
192. Р. А. Султанов, Ш. А. Тарвердиев, О. В. Аскеров, С. И. Садыхзаде, Там же, 42, 2707 (1972).
193. С. И. Садыхзаде, Р. А. Султанов, Я. М. Исрафилов, И. А. Худаяров, Там же, 43, 2243 (1973).
194. С. Ф. Караев, М. Э. Аскеров, И. А. Шихиев, С. С. Джиенбаев, Уч. зап. АЗИНЕФ-ТЕХИМ, 1973, № 2, 52.
195. V. Prelog, K. Schenker, H. Gunthard, Helv. Chim. Acta, 35, 1598 (1952).
196. В. С. Завгородний, Э. С. Сивенков, В. И. Шипкова, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 40, 2257 (1970).
197. R. Mantione, A. Alves, P. P. Montish, G. A. Wildschut, H. J. T. Bos, L. A. Brandsma, Rec. trav. chim., 89, 97 (1970).
198. Л. Л. Иванов, В. П. Непочатых, Н. А. Смылова, Ж. орг. химии, 7, 2623 (1971).
199. Y. Tachibashi, T. Matsumoto, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 84, 145 (1963).
200. M. Gaudemar, P. Perriot, Compt. rend., 264, 1492 (1967).
201. G. Frater, H. Schmid, Helv. Chim. Acta, 53, 269 (1970).
202. P. Perriot, M. Gaudemar, Bull. soc. chim. France, 1968, 3239.
203. W. Chodkiewicz, Ann. chimie, 2, 819 (1957).
204. В. И. Лавров, А. С. Атавин, IV Всесоюз. конф. по химии ацетилен, Докл., т. 1, Алма-Ата, 1972, стр. 168.
205. З. М. Цаликова, Канд. дисс., АЗИНЕФТЕХИМ, Баку, 1974.
206. Л. А. Кондратьева, И. М. Потапова, И. Н. Григина, Е. М. Глазунова, В. И. Никитин, IV Всесоюз. конф. по химии ацетилен, Докл., т. 1, Алма-Ата, 1972; стр. 158.
207. V. Franzen, Chem. Ber., 88, 717 (1955).
208. J. F. Gillespie, C. C. Price, J. Org. Chem., 22, 780 (1957).
209. J. T. Harrison, R. J. Taylor, I. H. Fried, Tetrahedron Letters, 1975, 1165.
210. Г. М. Мкрян, Н. А. Папазян, Н. С. Арутюнян, Ш. П. Мнджоян, Арм. хим. ж., 21, 295 (1968).
211. H. J. Lorkowski, J. pract. Chem., 27, 6 (1965).
212. А. Г. Махсумов, Т. Ю. Насриддинов, Ж. орг. химии, 7, 568 (1971).
213. М. Ф. Шостаковский, В. М. Власов, Р. Г. Мирсков, Авт. свид. СССР № 173757 (1963); Бюлл. изобр., 1965, № 16.
214. А. Гапуров, У. А. Абидов, Н. Мадиханов, А. Г. Махсумов, IV Всесоюз. конф. по химии ацетилен, Докл., т. 1, Алма-Ата, 1972, стр. 145.
215. И. Н. Азербай, Г. Н. Кондауров, И. А. Поплавская, Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., 1976, № 3, 48.
216. Р. И. Кругликова, Б. К. Береставич, Л. Г. Бабаева, Б. В. Унковский, Изв. вузов, химия и хим. технол., 17, 1824 (1974).
217. Е. С. Лагучева, Ж. общ. химии, 27, 1528 (1957).
218. H. Huggel, J. Rose, J. Chem. Soc., 1950, 335.
219. И. А. Шихиев, М. Э. Аскеров, С. Ф. Караев, С. А. Рзаева, Изв. вузов, химия и хим. технол., 15, 534 (1972).
220. Ш. М. Мамедов, М. И. Шихиева, И. А. Шихиев, Азерб. хим. ж., 1968, № 2, 85.
221. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, Л. Д. Мамедова, Ж. общ. химии, 47, 788 (1977).
222. И. А. Шихиев, Ш. В. Гараева, Л. Д. Мамедова, С. Ф. Караев, Ж. орг. химии, 13, 512 (1978).
223. С. Ф. Караев, ДАН Азерб. ССР, 1, 61 (1979).
224. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, А. Н. Мирскова, Э. Ф. Зорина, Химия ацетилен, Тр. III Всесоюз. конф. по химии ацетилен, ред. А. А. Петров, «Наука», М., 1972, стр. 29.
225. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Л. П. Вахрушев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2579.
226. J. Zsindely, H. Schmidt, Helv. Chim. Acta, 51, 1510 (1968).

227. B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian, R. B. Rao, *Tetrahedron*, **23**, 1893 (1967).
228. J. Iwai, *Chem. Pharm. Bull. Japan*, **10**, 926 (1962).
229. J. Iwai, Там же, **11**, 1742 (1963).
230. R. B. Woodward, R. Hofmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2511 (1965).
231. H. J. Hausen, B. Sutter, H. Schmidt, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 828 (1968).
232. D. K. Bleack, S. R. Landor, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3563.
233. E. R. H. Jones, J. D. Landor, M. C. Whitting, *Proc. Chem. Soc.*, **1960**, 180.
234. W. Reppe, H. Vetter, *Lieb. Ann.*, **582**, 133 (1953).
235. W. Hübel, C. Hoogzand, *Chem. Ber.*, **93**, 103 (1960).
236. С. Е. Мацюян, Л. А. Акопян, А. А. Саакян, *Арм. хим. ж.*, **29**, 436 (1976).
237. W. K. Anderson, E. J. La Voie, *J. Org. Chem.*, **38**, 3832 (1973).
238. С. Ф. Караев, Д. С. Джафаров, *Ж. орг. хим.*, **13**, 2620 (1977).
239. R. H. Grubbs, T. A. Panscoast, R. A. Grey, *Tetrahedron Letters*, **1974**, 2425.
240. K. Ploner, P. Heinbach, *Lieb. Ann.*, **1976**, 54.
241. И. А. Шихиев, Н. А. Азамизоев, С. Ф. Караев, Э. А. Ахундов, М. Н. Шинтемирова, *Ж. орг. химии*, **13**, 661 (1977).
242. С. Ф. Караев, М. Н. Шинтемирова, М. Э. Аскеров, *ДАН Азерб. ССР*, **11**, 25 (1978).
243. Пат. США 2838851, (1959); *РЖХим.*, **1960**, 97551.
244. К. М. Маканов, Ю. Е. Саркисов, В. И. Соболев, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилену и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 212.
245. Пат. США 2941010 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 15183.
246. Пат. ФРГ 2241155 (1972); *РЖХим.*, **1975**, 11Н55.
247. М. Г. Воронков, В. М. Макарская, Аппретирование текстильных материалов мономерами и олигомерами, «Наука», 1978, стр. 19.
248. Пат. ФРГ 2241156 (1972); *РЖХим.*, **1975**, 11Н63.
249. Швейц. пат. 443281 (1964); *РЖХим.*, **1969**, 11Н327.
250. Пат. США 2906661 (1959); *РЖХим.*, **1961**, 1Л374.
251. Пат. США 2865801 (1958); *РЖХим.*, **1960**, 62681.
252. Пат. США 3859362 (1972); *РЖХим.*, **1975**, 23О21.
253. Пат. ФРГ 1063148 (1960); *РЖХим.*, **1961**, 23Л446.
254. J. Fellig, I. B. Barnes, A. J. Rachlin, J. P. O'Brieh, A. Focella, *J. Agr. Food Chem.*, **18**, 78 (1970).
255. Пат. США 3932668 (1974); *РЖХим.*, **1976**, 19О5.
256. О. Г. Яшина, Л. И. Верещагин, *Успехи химии*, **47**, 557 (1978).
257. А. Шукуров, С. И. Аминов, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилену и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 220.
258. Г. Майер-Бодэ, Гербициды и их остатки, «Мир», М., 1972, стр. 209.
259. С. Ф. Караев, Я. А. Дадашева, С. Н. Гусейнова, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилену и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 150.
260. J. A. Gautier, M. Miocque, C. Fauran, C. Douzon, G. Huguet, G. Raynaud, M. Sergeant, C. Gouret, *Chim. therapeut.*, **2**, 189 (1967).
261. Ф. Швец, *Фармакодинамика лекарств*, т. 1, «Словакия», Братислава, 1963, стр. 174.
262. С. Ф. Караев, З. М. Цаликова, К. Ф. Караева, И. А. Шихиев, *Азерб. мед. ж.*, **1974**, № 7, 79.
263. С. Ф. Караев, Ю. И. Вихляев, Т. А. Клыгуль, И. А. Шихиев, Там же, **1971**, № 5, 19.
264. С. Ф. Караев, Ю. И. Вихляев, Д. Я. Гусейнов, Там же, **1973**, № 5, 16.
265. С. Ф. Караев, Т. А. Клыгуль, Д. Я. Гусейнов, Там же, **1972**, № 7, 69.
266. K. E. Schulte, G. Rucker, *Fortschritte der Arzneimittelforschung*, **14**, 387 (1970).
267. С. Ф. Караев, Г. А. Аббасова, Т. А. Клыгуль, К. Ф. Караева, Ю. И. Вихляев, И. А. Шихиев, *Азерб. мед. ж.*, **1976**, № 1, 76.
268. И. А. Шихиев, С. Ф. Караев, Э. А. Ахундов, М. Э. Аскеров, II Всесоюзн. симп. по биологической активности соединений элементов IV группы, Иркутск, 1977, стр. 54.
269. В. И. Никитин, Е. М. Глазунова, И. М. Потапова, К. К. Хайдаров, Т. М. Тухгаев, в сб. по химии ацетилену, «Наука», М., 1972, стр. 73.
270. Швейц. пат. 572406 (1973); *РЖХим.*, **1976**, 20О330.
271. М. А. Поплавская, Г. Н. Кондауров, К. А. Абдуллин, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилену и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 188.
272. Ш. Мамедов, Простые эфиры гликолей, Изд. АН Азерб. ССР, Баку, 1961.
273. T. Baba, T. Yoshino, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc.*, **63**, 1373 (1960).
274. J. J. Funkhouser, *Corrosion*, **17**, 109 (1961).
275. E. J. Diwell, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1013 (1962).
276. R. M. Hunson, K. J. Riedy, *Metall Finish*, **62**, 42 (1964).
277. Н. И. Подобаев, С. А. Бализин, А. Г. Воскресенский, Г. Ф. Семиколонов, в сб. Ингибиторы коррозии металлов, «Судостроение», Л., 1965, стр. 103.

278. Н. И. Подобаев, С. А. Балезин, И. А. Шихиев, М. И. Алиев, С. З. Исрафилова, Ф. К. Курбанов, Авт. свид. СССР № 179406 (1965); Бюлл. изобр., 1966, № 5.
279. В. Е. Новиков, Автореф. канд. дисс., МГПИ им. В. И. Ленина, М., 1973.
280. Е. С. Иванов, VI Всесоюзн. конф. по химии ацетилен и его производных, Тезисы докл., т. 2, Баку, 1979, стр. 149.
281. Н. И. Подобаев, Ф. К. Курбанов, Нефт. хоз., 1965, № 7, 33.
282. С. А. Балезин, Ф. К. Курбанов, Н. И. Подобаев, Защита металлов, 1, 337 (1965).
283. А. С. Садыков, Ф. К. Курбанов, А. Н. Денисов, А. Б. Кучкаров, ДАН СССР, 201, 655 (1971).
284. Н. И. Подобаев, В. В. Васильев, Уч. зап. МГПИ им. В. И. Ленина, 1969, № 3, 30.
285. Н. И. Подобаев, Э. Д. Гаспарян, Там же, 1971, 47.
286. А. Г. Воскресенский, Н. И. Подобаев, С. Ф. Семиколонов, Там же, 1971, 130.
287. З. М. Цаликова, С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, А. Ф. Асадуллаев, Азерб. хим. ж., 1978, № 3, 83.
288. С. А. Балезин, И. А. Шихиев, Н. И. Подобаев, Авт. свид. СССР № 131632 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 3.
289. С. А. Балезин, И. А. Шихиев, Н. И. Подобаев, Авт. свид. СССР № 131633 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 8.
290. С. А. Балезин, И. А. Шихиев, И. И. Алиев, Авт. свид. СССР № 182826 (1966); Бюлл. изобр., 1966, № 10.
291. А. И. Алцыбеева, С. З. Левин, Ингибиторы коррозии металлов, «Химия», Л., 1968, стр. 54.
292. Р. Н. Гафурова, Ф. К. Курбанов, А. Б. Кучкаров, Изв. вузов, химия, и хим. техн., 19, 325 (1976).
293. Ф. К. Курбанов, К. М. Садыков, А. Б. Кучкаров, Коррозия и защита в нефт. пром., 1973, № 9, 8.
294. С. Ф. Караев, С. Т. Казиева, И. А. Шихиев, Там же, 1978, № 2, 10.
295. С. Ф. Караев, С. А. Балезин, Е. С. Иванов, С. З. Алиева, И. А. Шихиев, Там же, 1976, № 7, 17.
296. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, Д. С. Джафаров, А. К. Хабибова, Н. И. Подобаев, Там же, 1976, № 7, 1.
297. Ф. К. Курбанов, К. Д. Аллебергенов, А. Б. Кучкаров, С. А. Саранкина, Изв. АН Туркм. ССР, сер. физ., техн., хим. и геол. наук, 1975, 121.
298. С. Ф. Караев, Н. И. Подобаев, З. М. Цаликова, И. А. Шихиев, Авт. свид. СССР № 487962 (1975); Бюлл. изобр., 1975, 38.
299. С. Ф. Караев, З. М. Цаликова, Н. И. Подобаев, И. А. Шихиев, Коррозия и защита в нефт. пром., 1974, № 10, 3.
300. С. Ф. Караев, И. А. Шихиев, Научно-технич. совещ. «Ингибиторы коррозии» (V Негреевские чтения), Тезисы докл., Баку, 1977, стр. 72.
301. A. Fischer, Symp. Europ. sevp. los Inhich de Corrosion, 5, 31 (1961).
302. И. Н. Путилова, Н. В. Руденко, А. П. Терентьев, Ж. прикл. химии, 38, 494 (1964).
303. И. Н. Путилова, А. М. Долуа, Защита металлов, 1968, № 4, 4.
304. Н. И. Подобаев, В. И. Котов, Ж. прикл. химии, 42, 1569 (1969).
305. T. Kato, H. Sakai, T. Mirakawa, Corros. Eng., 18, 307 (1969).
306. И. Л. Розенфельд, Ингибиторы коррозии, «Химия», М., 1977, стр. 152.

Азербайджанский институт
нефти и химии
им. М. Азизбекова, Баку