

*К. х. н. В. П. КРУГЛЕНКО, д. т. н. И. Е. МАРОНЧУК,
д. х. н. М. В. ПОВСТЯНОЙ*

Украина, Херсонский гос. технический университет
E-mail: design@tlc.kherson.ua

Дата поступления в редакцию
15.03 2001 г. — 17.01 2002 г.

Оппоненты

*д. ф.-м. н. В. В. ОДИНЦОВ (ХГПУ, г. Херсон),
Ю. К. ГОРЕЛЕНКО (ЛНУ им. И. Франко, г. Львов)*

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ДИАПАЗОНА 472—600 нм

Разработана технология изготовления новых лазерных красителей класса имитринов, эффективно работающих в желто-зеленом спектральном диапазоне.

Практический интерес к активным средам для лазеров на растворах сложных органических соединений (ЛОС) стимулирован выходом в 1966 г. сообщения [1, с. 6] о получении лазерного излучения на красителе — фталоцианине хлористого алюминия. Постоянно совершенствуясь, ЛОС нашли широкое применение в различных отраслях науки и техники [1, 2]. В настоящее время разработана технология получения огромного числа лазерных красителей (ЛК), перекрывающих диапазон от 250 до 1280 нм, однако активных сред, эффективно генерирующих в зеленом диапазоне спектра, не было найдено [3—5]. В 1980 г. предложен новый класс лазерных красителей — имитринов (И), генерирующих излучение в желто-зеленом спектральном диапазоне [6, 7]. За прошедшее время синтезировано около ста представителей этого класса красителей, однако поиск новых соединений с улучшенными спектральными характеристиками остается актуальным.

Настоящая работа является продолжением модификации химической структуры имитринов, направленной на повышение их энергетической эффективности.

Ранее было показано, что присоединение к молекулам И электронодонорных заместителей благоприятно влияет на увеличение КПД генерации [8, 9]. С целью расширения ассортимента лазерных красителей, работающих в желто-зеленом спектральном диапазоне, нами разработана технология изготовления новых И, содержащих при атоме $C_{(3)}$ молекулы различные электронодонорные азотсодержащие группы.

Технологические процессы получения и очистки веществ осуществлялись в стандартных приборах, выполненных из стекла "пирекс" (США) с соединениями на шлифах.

Реагенты, применяемые в эксперименте, подвергались очистке до констант, описанных в литературе, а вновь полученные вещества — до хроматографической чистоты и точки плавления в пределах 1—2 °C. Твердые компоненты и продукты реакции (кроме PCl_5 квалификации "ХЧ") перекристаллизовывались из горячих растворов подобранных органических растворителей. Использова-

лись пировиноградная кислота и диэтиламин марки "Ч", хлорокись фосфора перегонялась при атмосферном давлении, метиловый и этиловый спирты, морфолин, пиперидин, диоксан очищались, а бензол и толуол обезвоживались согласно методикам, описанным в [10].

Индивидуальность соединений контролировалась хроматографически на пластинках "Silufol UV-254" в системе "толуол — изопропиловый спирт" 2:1.

Определение углерода, водорода и азота во всех впервые полученных соединениях проводилось ручным методом на установке, описанной в [11, с. 65, 129] (изготовитель ПО "Химлаборприбор", г. Клин, Россия).

Спектры протонного магнитного резонанса (ПМР) растворов имитринов в дейтерированном диметилсульфоксида записаны на приборе Brucker WH-90 (США) в шкале δ (внутренний стандарт — тетраметилсилан). ИК-спектры получены на спектрофотометре "UR-20" (ГДР) в таблетках с KBr, спектры поглощения и флуоресценции растворов красителей — на приборе "Hitachi EPS-3T" (Япония) с флуоресцентной приставкой G-3, а масс-спектры — на масс-спектрометре "МАТ-311 Varian" (США) при стандартном режиме работы [12]. Параметры лазерной генерации определяли по методу [7]. Для оптического возбуждения И применяли излучение второй гармоники (355 нм) неодимового лазера. Концентрация ЛК в активной среде составляла $(1,0\text{---}3,0)\times10^{-3}$ моль/л.

Получены соединения II (перекристаллизованное из диметилфлорамида), И109 (из метилового спирта), И111, И112 (из диоксана), И85, И86, И98 (из водного ацетона). Выход, температура плавления кристаллов ($T_{пл}$), показатель хроматографического распределения (R_f) и результаты элементного анализа полученных соединений приведены в **табл. 1**.

Для получения И с азотсодержащими заместителями при атоме $C_{(3)}$ в качестве исходных веществ были использованы известное соединение И31 [8] и вещества И109, И111, синтезированные нами впервые.

Получение красителя И109 проводилось в две стадии: синтез 4-Н-2-метил-6-(4-метилфенил)имидаzo[1,2-*b*]-1,2,4-триазин-3-она (II) и его хлорирование смесью хлорокиси фосфора с PCl_5 .

При синтезе вещества II в колбу объемом 0,5 л помещалось 18,8 г (0,1 моль) диамина I [13], 9,6 г (0,11 моль) пировиноградной кислоты, 350 мл метилового спирта и 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционная смесь кипятилась 1,5 ч, охлаждалась до комнатной температуры, выпавший в

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Таблица 1

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	R_f	Формула	Элементный состав, %					
					экспериментальный			расчетный		
					C	H	N	C	H	N
II	86	334—335	0,47	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$	65,1	5,1	23,1	65,0	5,0	23,3
I109	72	175—176	0,64	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{Cl}$	60,6	4,4	21,6	60,4	4,3	21,7
I111	56	221—223	—	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{N}_5\text{OCl}$	63,6	3,1	17,2	63,3	3,4	17,4
I85	55	193—194	0,44	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}$	65,1	6,0	23,5	65,1	6,0	23,7
I86	58	234—235	0,46	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}$	66,1	6,4	22,5	66,0	6,2	22,6
I98	65	178—180	0,70	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_5$	70,1	7,1	22,7	70,3	7,0	22,8
I112	63	184—186	0,42	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}$	70,3	6,2	19,3	70,2	5,9	19,5

процессе реакции осадок соединения II отфильтровывался на фильтре Шота, промывался горячим метиловым спиртом и высушивался в сушильном шкафу при температуре 75—80°C. Химическое строение соединения II подтверждено методом ИК-спектроскопии. Так, наблюдаемые в ИК-спектре бицикла II полосы поглощения с максимумами при 1645 и 3120 cm^{-1} доказывают присутствие в молекуле групп C=O и NH, а поглощение при 1600 и 1620 cm^{-1} подтверждает наличие в исследуемом соединении II кольцевых связей C=C и C=N, соответственно.

В качестве хлорирующих агентов в превращении вещества II в I109 были опробованы смесь тионилхлорида с диметилформамидом [8] и раствор PCl₅ в хлорокиси фосфора. В процессе отработки технологии синтеза I109 серией экспериментов было установлено, что максимальный выход целевого продукта (табл. 1) достигается при взаимодействии вещества II с PCl₅ в кипящей хлорокиси фосфора. Процесс получения I109 осуществлялся следующим образом. Раствор 4,8 г (0,02 моль) вещества II и 6,2 г (0,03 моль) пятихлористого фосфора в 100 мл хлорокиси фосфора помещался в колбу с обратным холодильником и кипятился 5 ч. Реакционная смесь охлаждалась до —5°C (выпавший осадок отфильтровывался), суспензировалась в воде, затем прибавлялся 10%-ный раствор карбоната натрия до pH=8. По истечении 5 ч осадок отфильтровывался, промывался водой и высушивался при 70—75°C.

Наличие в спектре ПМР полученного соединения сигналов от метинового (синглет, 7,75 м. д.), четырех ароматических (мультитплет, 7,25 м. д.) и шести протонов от двух метильных заместителей (при атоме C₍₂₎ — 2,54 м. д. и в фенильном радикале — 2,05 м. д.) свидетельствует о том, что реакция хлорирования не затрагивает эти атомные группировки. В то же время отсутствие в ИК-спектре красителя I109 поглощения в области 1645 и 3120 cm^{-1} , характерного для исходного соединения (II), и появление дополнительной полосы поглощения связи C—Cl при 720 cm^{-1} является прямым доказательством того, что в условиях реакции произошло замещение кислорода на атом хлора с образованием I109.

Следует отметить, что в отличие от процесса хлорирования аналогичного соединения при получении I31 [8] реакция вещества II со смесью PCl₅ и POCl₃ протекает только в одном направлении с образованием монохлорзамещенного имитрина I109.

Для получения I111 из соединения III [14] была применена та же технология, что и в случае синтеза I109, с тем отличием, что процесс проводился в течение 7 ч. Попытка замещения обоих атомов кислорода в молекуле вещества III путем увеличения количества смеси хлорокиси фосфора с пятихлористым фосфором не привела к успеху. При увеличении содержания в хлорирующющей смеси PCl₅ с 0,03 до 0,06 моль удалось лишь повысить выход I111 с 42 до 63%.

Химическое строение I111 установлено с помощью метода масс-спектрометрии. В масс-спектре I111 наблюдаются пики молекулярного иона (M^+) с отношением массы к заряду (m/z) 324 и 322 и соотношением интенсивностей 1:3. Значения $m/z M^+$, с учетом изотопного состава атома хлора, соответствуют рассчитанной молекулярной массе для этого соединения, а соотношение интенсивностей дублета подтверждает присутствие в молекуле одного атома хлора. Картина фрагментации M^+ под электронным ударом продиктована положением атома хлора, что позволяет легко установить его местонахождение в молекуле. Так, элиминирование на первых стадиях распада M^+ частицы $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{OCl}$ и образование иона дифенилацетилена с m/z 178 свидетельствует об отсутствии атома хлора в фенильных заместителях при атомах C₍₆₎ и C₍₇₎. Отщепление непосредственно из M^+ частицы HNCO (ионы Ф и Ф₁) с последующим образованием заряженного фрагмента $\Phi_2-[M-\text{HNCO}-\text{Cl}]^+$ является однозначным подтверждением того, что атом хлора в I111 находится в положении 3. Этот вывод основан на следующем: энергия связи N₍₁₎—N₍₈₎ (~40 ккал/моль) значительно меньше, чем связи N₍₄₎—C_(4a) (~73 ккал/моль), что предполагает ее первоначальный разрыв; в этом случае при электронном ударе отщепляющаяся частица R¹CN иллюстрирует структуру R¹; в случае изомерного I111 соединения, где R¹=Cl, вместо наблюдаемых в спектре ионов Ф, Ф₁ должны фиксироваться заряженные фрагменты [M—ClCN]⁺.

Масс-спектр I111, m/z (в скобках — отношение интенсивностей пиков ионов к максимальному пику в спектре, %): M⁺ — 324(29), 322(91), 321(9); Ф — 281(10); Ф₁ — 279(33); Ф₂ — 244(12), 178(16), 167(7), 149(32), 106(9), 105(100), 104(6), 77(33), 71(9), 70(9), 57(24), 56(6), 55(12), 42(15).

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Исследованием реакции хлорзамещенных веществ И31, 109 с морфолином и пиперидином было установлено, что подвижность атома хлора зависит от природы заместителя в пятизвенном цикле и уменьшается в ряду И31 — И109 — И111. Так, И85 с хорошим выходом (табл. 1) был получен за 2 ч кипячения И31 и морфолина в бензole. В этих условиях взаимодействие И109 с морфолином реализовалось об разованием красителя И86 лишь на 29%, а удовлетворительный выход целевого продукта (табл. 1) достигнут при проведении реакции (3 ч) в кипящем толуоле. Кипячением в течение 3 ч в толуоле люминофора И109 с пиперидином с хорошим выходом синтезирован и имитрин 98.

Образование И112 также протекает при кипячении И111 с диэтиламином в толуоле, однако время процесса удлиняется до 6 ч. Такая же закономерность наблюдается и в случае гидролиза атома хлора И31, И109, И111 при нагревании в водных растворителях.

Следует отметить, что применение безводных растворителей в технологии получения И85, И86, И98, И112 является обязательным условием. Согласно данным тонкослойной хроматографии, в присутствии воды происходит гидролиз атомов хлора бициклов И31, И109, И111 с образованием соответствующих кислородсодержащих соединений II, III или их аналога [14].

Таким образом, исследование взаимодействия хлорзамещенных красителей И31, И43 или И109 с аминами позволило предложить общую технологию изготовления новых имитринов, которая заключается в следующем. В колбу емкостью 150 мл помещалось 100 мл обезвоженного бензола или толуола, 0,01 моль хлорзамещенного соединения И31, И109 или И111, прибавлялось 0,015 моль морфолина или пиперидина (0,02 моль диэтиламина при получении вещества И112), и смесь кипятилась 3 ч (6 ч при синтезе И112). Реакционная масса охлаждалась, выделившийся осадок красителей отфильтровывался, промывался эфиром и высушивался при 60°C.

Предложенная химическая структура полученных красителей (рис. 1) подтверждена спектральными методами.

Так, наличие морфолинильного заместителя при атомах C₍₃₎ в И85 и И86 подтверждается в спектре ПМР сигналами от четырех протонов фрагмента (CH₂)₂N при 3,48 и 3,52, а также пиками с интегральной интенсивностью в четыре протона от группировок атомов (CH₂)₂O при 5,85 и 5,70 м. д., соответственно. Пиперидильный фрагмент И98 в спектре ПМР фиксируется сигналами 3,54 (4Н, квартет, (CH₂)₂N) и 1,44 м. д. (6Н, мультиплет, (CH₂)₃C), а диэтиламинный

радикал И112 — резонансными сигналами при 3,70 (4Н, квартет, 2CH₂N, константа спин-спинового взаимодействия между ядрами — J_{B,A}=8 Гц) и 1,40 м. д. (2CH₃CH₂, J_{B,A}=8 Гц). Во всех спектрах ПМР красителей сигналы от ароматических протонов образуют сложный мультиплет с центрами в области 7,30—7,56 м. д. Протоны метильных групп, расположенных при атоме C₍₂₎ в И85, И86, И98, проявляются в виде единичных пиков в области 2,50—2,70 м. д., а резонансные сигналы протонов групп CH₃ в фенильном радикале И86 и И98 смешены в сторону сильных полей и наблюдаются в виде синглетов при 2,05 и 2,10 м. д., соответственно. Протоны при атомах C₍₇₎ в И85, И86, И98 фиксируются в спектре синглетными слабопольными сигналами в области 7,80—8,05 м. д. Наличие группы C=O в молекуле И112 подтверждается полосой в ИК-спектре при 1650 см⁻¹ и свидетельствует о нахождении исследуемого вещества в лактамной тautомерной форме. Таким образом, совокупность приведенных спектральных данных однозначно подтверждает химическую структуру всех впервые полученных соединений.

С целью определения возможности применения полученных веществ в качестве активных сред для ЛОС были исследованы их спектральные свойства (табл. 2). В спектрах поглощения хлорсодержащих красителей И109, И111 длинноволновые полосы расположены в диапазоне 368—395 нм, а полосы флуоресценции смешены в красную область и лежат в диапазоне 478—510 нм. Смещение полос поглощения и испускания И111 в длинноволновую область, по сравнению с таковыми И109, объясняется вовлечением π-электронов дополнительного бензольного ядра в положении R⁴ в π-электронную систему основного хромофора молекулы. Замена метильной группы при атоме C₍₂₎ в И109 на гидроксильную (И111) ведет к батохромному смещению спектра генерации, однако ее эффективность уменьшается вдвое. Падение интенсивности свечения И111, скорее всего, связано не с менее значимым электронодонорным эффектом группы OH по сравнению с метильной в И109, а с уменьшением степени сопряжения фенильных заместителей в положениях C₍₆₎ и C₍₇₎ за счет пространственных препятствий. Это иллюстрируется увеличением значения стоксового смещения (с 90 нм у красителя И109 до 115 нм у соединения И111), что свидетельствует о потере молекулой структурной жесткости.

Сопоставление спектральных характеристик красителей И109, И111 и имитринов И85, И86, И98, И112 (табл. 2) показало, что присоединение к атому C₍₃₎ бицикла азотсодержащих заместителей благоприятно влияет на эмиссионные свойства активных сред. При этом наблюдается не только увеличение эффективности свечения, но и смещение максимумов спектров излучения в зеленую область (рис. 2). В случае И112, содержащего более сильную, чем хлор, электронодонорную гидроксильную группу, батохромное смещение спектра генерации еще значительнее.

Аномально высокий КПД (по сравнению с φ) активных сред на основе И112 объясняется увеличением вероятности излучательного перехода в молеку-

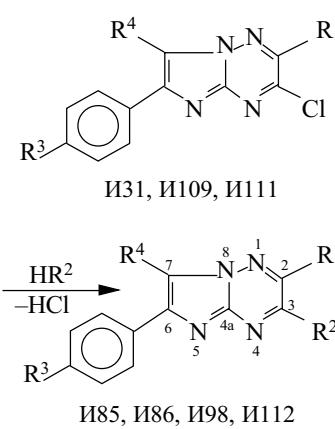


Рис. 1. Структура красителей

фиксируется сигналами 3,54 (4Н, квартет, (CH₂)₂N) и 1,44 м. д. (6Н, мультиплет, (CH₂)₃C), а диэтиламинный

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

Таблица 2

Длины волн в максимумах полос поглощения (λ_0), флуоресценции (λ_Φ), генерации (λ_r^{\max}), квантовый выход флуоресценции (ϕ), диапазон ($\Delta\lambda_r$) и КПД генерации имитринов

Активная среда	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	λ_0 , нм	λ_Φ , нм (ϕ , %)	$\Delta\lambda_r$, нм	λ_r^{\max} , нм (КПД, %)
И109, этанол	CH ₃	Cl	CH ₃	H	368	478 (29)	472—518	496 (19)
И111, этанол	OH	Cl	H	C ₆ H ₅	395	510 (12)	532—557	545 (9)
И85, диоксан	CH ₃		H	H	390	522 (49)	521—565	548 (39)
И86, диоксан	CH ₃		CH ₃	H	392	522 (46)	530—565	548 (36)
И98, этанол	CH ₃		CH ₃	H	—	—	538—586	567 (28)
И98, диоксан	CH ₃		CH ₃	H	395	520 (43)	525—562	536 (40)
И112, этанол	OH	(C ₂ H ₅) ₂ N	H	C ₆ H ₅	405	534 (8)	558—600	570 (17)
И112, диоксан	OH	(C ₂ H ₅) ₂ N	H	C ₆ H ₅	405	530 (17,5)	545—590	565 (24)

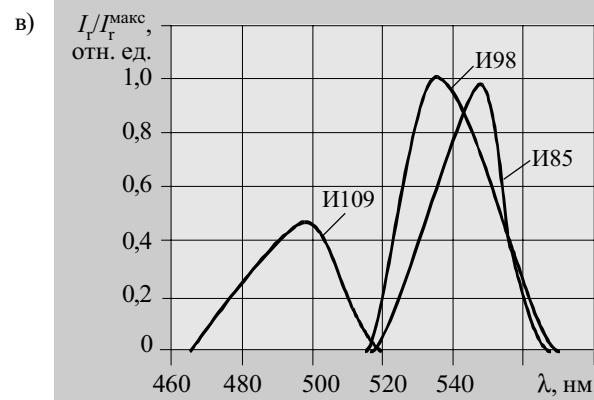
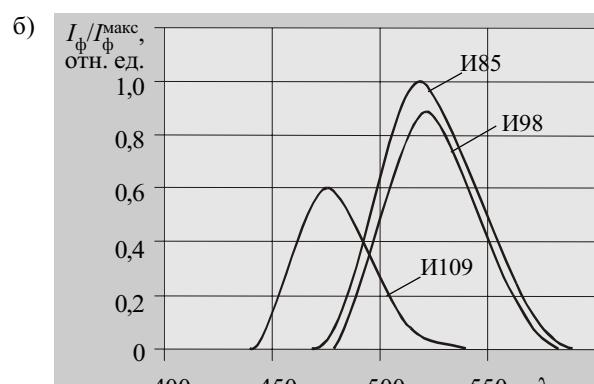
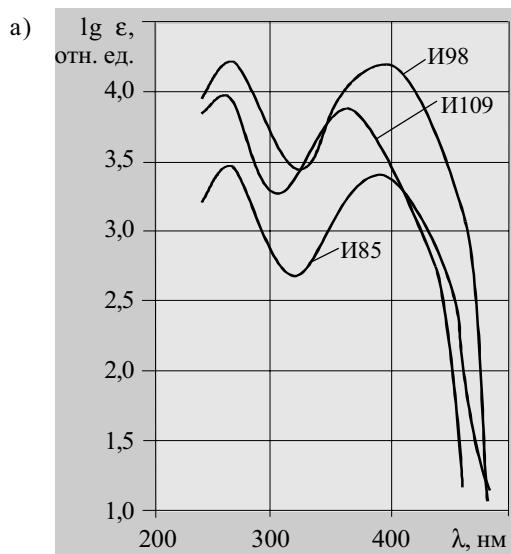


Рис. 2. Спектры поглощения (а), флуоресценции (б) и лазерной генерации (в) красителей И98, И109, И85 в растворе диоксана:
lgε — логарифм молекулярного коэффициента поглощения света;
 I_Φ , I_Φ^{\max} , I_r , I_r^{\max} — интенсивности флуоресценции и генерации, соответственно

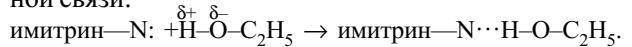
ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА

лах красителя под действием интенсивного поля лазерной генерации. Это связано с тем, что предельный квантовый КПД ЛОС, обладающих в возбужденном состоянии сечением индуцированного перехода σ_{31} и одновременно сечением поглощения генерации σ_{35} , определяется выражением $KPD = (\sigma_{31} - \sigma_{35})/\sigma_{31}$ и не зависит от квантового выхода флуоресценции [15].

Дальнейшие исследования показали, что излучательные характеристики активных сред на основе имитринов неразрывно связаны с концентрацией красителя и природой применяемого растворителя.

На примере двух красителей было продемонстрировано влияние концентрации раствора на параметры генерации. Так, при увеличении содержания И95 в диоксановом растворе с $0,2 \cdot 10^{-3}$ до $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдался рост квантового КПД с 28 до 39%. В интервале концентраций $(0,8-4,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л эффективность генерации не менялась, а дальнейшее насыщение раствора люминофором вело к снижению интенсивности излучения, вплоть до его полного исчезновения. Аналогичная картина наблюдалась и в случае И98, для которого значение оптимальной концентрации красителя активной среды составляет 1,0—4,0 моль/л. Примечательно, что изменение концентрации активной среды на основе имитринов не влияет на положение максимума и ширину полосы генерации.

Применение в качестве растворителя для И98 и И112 диоксана вместо этанола позволило увеличить КПД стимулированного излучения на 12 и 7%, соответственно. Это объясняется тем, что для этих имитринов в положении $R^2\text{P}-\pi$ -сопряжение, в отличие от $\pi-\pi$ -сопряжения, подавляется связыванием неподеленной пары электронов атома азота заместителей с молекулами этанола за счет образования водородной связи:



Подтверждением участия в образовании ассоциатов с этанолом именно азотсодержащих групп атомов красителей И98 и И112 являются практически одинаковые спектральные характеристики этанольных и диоксановых растворов И109 и И111, у которых в структуре такие группы отсутствуют.

Предложенная технология позволила на основе доступных исходных компонентов синтезировать ряд новых лазерных красителей класса имитринов, эффективно генерирующих лазерное излучение в зеленой области спектра, что позволяет рассчитывать на их применение в качестве активных сред для оптических квантовых генераторов.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Шеффер Ф. П. Лазеры на красителях.— М.: Мир, 1976.
2. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры.— Л.: Химия, 1976.
3. Денисов Л. К., Ужинов Б. М. Гетероциклические соединения — активные среды для лазеров // Химия гетероциклических соединений.— 1980.— № 6.— С. 208—221.
4. Грузинский В. В. Активные среды ОКГ на многоатомных органических молекулах. Общие сведения, КПД генерации излучения.— Минск, 1977 (препринт Ин-та физики АН БССР).— С. 133—135.
5. Mitsuo Maeda. Laser Dayes. Properties of organic compounds for dye lasers.— London: Acad. Press. inc., 1984.
6. Григорьянц В. В., Алиев В. А., Повстяной М. В., Кругленко В. П. Генерация конденсированных азотсодержащих систем на основе триазина при лазерной накачке // Квантовая электроника.— 1980.— Т. 7.— С. 1373—1375.
7. Кругленко В. П., Логунов О. А., Старцев А. В. и др. Имитрины. I. Новый класс лазерных красителей видимого диапазона // Там же.— С. 2136—2138.
8. Кругленко В. П., Тимошин А. А., Клюев Н. А. и др. Конденсированные имидазо-1,2,4-азины 14. Синтез и реакционная способность 3-хлорзамещенных имидазо[1,2-b]-1,2,4-триазина // Химия гетероциклических соединений.— 1986.— № 7.— С. 981—985.
9. Кругленко В. П., Клюев Н. А., Гнидец В. П. и др. Конденсированные имидазо-1,2,4-триазины 29. Синтез 3-аминозамещенных 1,2,4-триазино[1,2-f]ксантинов и их спектральные свойства // Там же.— 1998.— № 4.— С. 551—554.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.— М.: Мир, 1976.
11. Гельман Н. И. Методы количественного органического элементного микроанализа.— М.: Химия, 1987.
12. Повстяной М. В., Кругленко В. П., Тимошин А. А. и др. Синтез и спектральные характеристики новых производных имидазо[1,2-b]-1,2,4-триазина // Изв. Тимирязевской сельскохоз. академии.— 1984.— Вып. 5.— С. 155—159.
13. Beyer H., Hetzheim A., Honeck H., Pyl T. Synthesen neuer imidazol-derivate. Über reaktionen von α -halogenketonverbindungen mit dem guanidinen-system, I // Chemische Berichte.— 1968.— Bd 101.— S. 3151—3162.
14. Повстяной М. В., Кругленко В. П. Синтез 2,3-диоксо-1,2,3,4-тетрагидроимидазо[1,2-b]-1,2,4-триазинов // Украинский химический журнал.— 1976.— № 11.— С. 82—83.
15. Стойлов Ю. Ю. О предельной длине лазеров на сложных органических соединениях при перепоглощении генерации невозбужденными и возбужденными синглетными молекулами // Квантовая электроника.— 1979.— Т. 6.— С. 1655—1665.