

О рецензии С. Вартапяна на монографию „Купрокатализ“

В рецензии на книгу „Купрокатализ“ С. А. Вартапян приходит к заключению, что мне не удалось справиться с поставленной задачей. Основная причина заключения кроется в том, что у нас с т. Вартапяном различный подход к анализу экспериментальных данных и к выводам из них.

При исследовании химических явлений мы на основании макроскопических данных делаем заключения о микроскопических процессах, и, никогда не забывая этого, мы должны быть чрезвычайно осторожными в своих выводах и заключениях. Для этого требуется из совокупности экспериментальных данных по какой-либо области тщательно выделить самое существенное и однозначно доказанное или доказуемое количественными экспериментами или теоретическими расчетами. Если какое-либо положение не удовлетворяет этим требованиям, то следует примириться с мыслью, что этот вопрос для нас еще не ясен.

Другой подход у т. Вартапяна. Он считает, что если написать символ предполагаемого соединения, привлекая к этому условные обозначения, и качественно рассуждать о поведении такого соединения, то это вполне достаточное доказательство реальности написанной на бумаге структуры.

В моей книге разбирается в основном вопрос, каким образом молекула ненасыщенного соединения становится реакционноспособной при образовании соединения или комплекса с солью одновалентной меди. С самого начала нужно дать себе отчет, что детальный микроскопический механизм активации молекулы на современном уровне знаний дать пока невозможно. В монографии приведены и сопоставлены данные различных авторов, сделаны самые существенные выводы, однозначно вытекающие из совокупности опытных данных. Эти данные говорят и могут говорить только о следующем: ненасыщенные соединения способны образовывать с CuCl также аддиционные соединения, ненасыщенные соединения при сочетании с солями одновалентной меди становятся более реакционноспособными и присоединяют к своей молекуле отрицательные остатки. Эти данные приводят к выводу, что в аддиционном соединении под влиянием купроиона электронная плотность смещается, благодаря чему у одного или обоих С-атомов (точно нельзя сказать, не доказано и для данного вопроса несущественно) уменьшается плотность электронов. Различные способы выражения структуры аддиционного соединения на бумаге или доске, чему очень большое значение придает т. Вартапян, не меняют существа вопроса, т. к. нет данных, доказывающих реальное существование их (нет данных о статистическом весе резонансных структур,

об их энергии, об энергии суперпозиционной структуры, нет расчетов и сопоставления с экспериментально найденной энергией). Поэтому спор об этих структурах, с точки зрения современной химической науки, носит несколько схоластический характер.

С. А. Вартамян утверждает, что Вестин и сотрудники *экспериментально* (подчеркнуто здесь и далее мною — О. Ч.) доказали существование π -комплекса. Вряд ли сам Вестин возьмет на себя смелость утверждать это: по крайней мере в его статьях этого нет. Что же доказали Вестин и сотрудники экспериментально?

а) С помощью тщательно выполненных измерений растворимости они установили количественный состав купрохлорацетиленового соединения в сильноокислых растворах. Этот состав совпал с ранее определенным Маншо составом.

б) Вестин и сотрудники установили далее, что при переходе от сильноокислой среды к слабоокислой окраска раствора купрохлорацетиленового соединения меняется от бесцветной до желтой. Это очень полезное наблюдение использовано в монографии для обоснования предположения об обратимом переходе аддиционного соединения в полуацетиленидное. Вестин *предполагает*, что аддиционное соединение является π -комплексом, точно так же, как Эндрюс с сотрудниками *предполагают* о π -комплексном характере аддиционных соединений олефинов с CuCl .

Однако, по С. А. Вартамян, получается, что предположить и экспериментально доказать — это одно и то же. В таком же духе говорит т. Вартамян и о своих предположениях и объяснениях механизмов реакций: он искренне верит, что его предположения и объяснения равносильны доказательству.

В упомянутых предположениях Вестина, Эндрюса и других, как в в ранних предположениях о поляризации анионов и молекул в поле катионов (деформация электронной оболочки К. Фаянса) и в предположениях Херда, заложена в основном одна и та же идея: смещение электронной плотности в сторону катиона. В случае ненасыщенных соединений это смещение приводит к недостатку электронной плотности у С-атомов (одного или обоих, во многих местах монографии это подчеркивается с целью отметить, что этого мы дифференцировать не можем). Прибавление знака δ^+ к символам С-атомов ничего не изменяет в сущности предположения о смещении электронной плотности. Поэтому в монографии не приводятся рассуждения С. Вартамяна и С. Пиреняна по объяснению механизма купрокаталитических превращений: они существенно нового к имеющимся представлениям не добавляют.

Переоценка т. Вартамян роли предположений приводит его к заключению, что я недооцениваю его работы и приравниваю его представления к другим адекватным представлениям. То полезное, что сделано С. Вартамян и сотрудниками в области купрокатализа, отмечено в книге, приведены ссылки на них. Например, ими показано,

что внесение HCl или пропускание C_2H_2 в раствор CuCl и NH_4Cl повышает потенциал стеклянного электрода на 200 мв, а внесение дополнительного количества NH_4Cl только максимум на 32 мв. Эти данные подтвердили ранние наши наблюдения, о которых говорится в нашей статье (ЖОХ 18, 1633 (1948)); в статье указано, как измерены потенциалы, какие основные результаты получены, какие сделаны выводы. Однако табличный или графический материал не приведен, т. к. статья обзорного характера. Статья цитируется в монографии, но не в том абзаце, о котором пишет т. Вартанян. Но если бы я написал „ссылку“, то рецензент опять упрекнул бы меня, как он делает это в других местах.

Далее, в монографии отмечается положительная работа С. Вартаняна и сотрудников в деле увеличения активности купрокатализатора добавками сернистых соединений, что опять-таки подтвердило ранние наблюдения других исследователей. В третьем пункте рецензии т. Вартанян сплошь и рядом сам себе противоречит. С одной стороны, он пишет, что наши наблюдения — не наши, а Ньюланда, с другой стороны — что мы ссылаемся на Ньюланда как на первого наблюдателя повышения кислотности каталитического раствора при пропускании ацетилен в раствор. При внимательном и непредубежденном чтении монографии становится ясным, что нами не просто измерено приращение кислотности, а установлена зависимость между количеством растворенного ацетилена (и винилацетилена) и приращением кислотности (рис. 6, стр. 48). С. А. Вартанян не признает этого, потому что в нашей статье (см. ЖОХ 18, 1633 (1948)) график зависимости не приведен, а просто сказано о ней. Но, возражая против этих данных, он возражает заодно и против данных Ньюланда, Клебанского и своих собственных. При этом он упоминает об активном комплексе, имея в виду, очевидно, кинетически активный при димеризации ацетилена комплекс. Но т. Вартанян не занимался изучением кинетики димеризации ацетилена. Наши с Хажакяном кинетические исследования и данные Шмитца и Шумахера однозначно говорят о составе кинетически активного комплекса; об этом говорится и в монографии, но т. Вартанян больше верит написанным на бумаге предположительным формулам, чем выводам из количественных данных кинетических измерений. Эти данные говорят, что в кинетически активный комплекс входят одна молекула ацетилена и две молекулы CuCl , что он малоустойчив, образуется трудно и поэтому стадия его образования наиболее медленная, определяющая общую скорость реакции. Из этого неоспоримого факта следует необходимость допущения двумерно-ацетиленового комплекса, одной из возможных структур которого является наша „компромиссная“ формула.

И тут т. Вартанян заводит схоластический спор о деталях строения этого комплекса, на что я могу ответить: напишите, т. Вартанян, любую другую формулу, в общих чертах отражающую экспериментальные факты, — она будет в той же степени вероятна и предположи-

тельна, что и написанная мною. Написанная мною формула не противоречит ни законам химии, ни законам термодинамики.

Резюмируя, следует отметить, что рецензия С. Вартаняна недостаточно объективна, т. к. затрагивает в основном те вопросы, которые прямо или косвенно рассматривались в его работах. Между тем работы С. Вартаняна и других авторов, в той мере, в какой они относятся к разбираемой теме, приведены в соответствующих местах и в нужном объеме. Поэтому рецензию С. Вартаняна на книгу „Купрокатализ“ нельзя признать полезной.

Этим я не хочу сказать, что работа лишена недостатков. Я буду весьма признателен тем товарищам, которые своей критикой помогут мне и читателям в совместном исправлении этих недостатков.

При составлении монографии я поставил перед собой скромную задачу: обратить внимание химиков, работающих в области катализа, на некоторые самые существенные общие черты купрокаталитических процессов на основании имеющихся достоверных литературных и своих данных и возбудить интерес к этой области ионноорганического катализа. Я надеюсь, что книга принесет некоторую пользу химикам, что доставит автору моральное удовлетворение.