

КРИТИКА И БИБЛИОГРАФИЯ

О книге „Купрокатализ“

Книга О. А. Чалтыкяна, занимающая 133 страницы, состоит из предисловия, введения и четырех глав. К ней приложен список литературы из 144 названий.

В главе I приводятся литературные данные, относящиеся к характеру связи между купроионом и разными анионами и свидетельствующие о том, что в кристаллической решетке купросолей связь между купроионом и анионом является частично ковалентной.

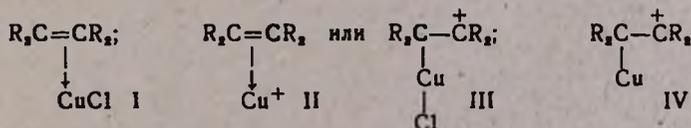
В главе II автор приводит данные по комплексообразованию солей одновалентной меди с ацетиленом и образованию ацетиленидов меди.

В главе III описывается образование комплексных соединений олефинов с однохлористой медью, далее характеризуются возможные соединения этой соли, образующиеся при растворении ацетилена в каталитическом растворе Ньюланда.

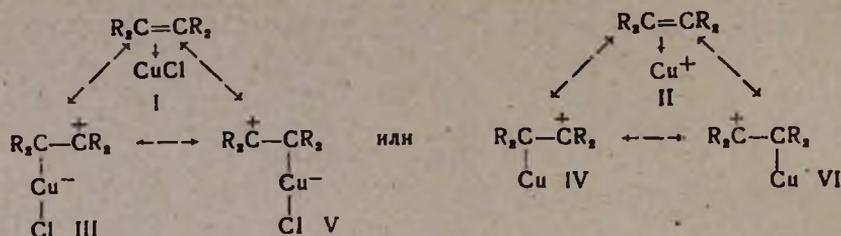
В главе IV приводятся некоторые реакции из органической химии и которые протекают в присутствии солей одновалентной меди. В конце главы описываются реакции гидрохлорирования, гидроцианирования, гидратации ацетилена с помощью каталитического раствора ( $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ).

Книга написана живым, доступным языком и читается с интересом. Однако в ней имеется много ошибок, неточностей и искажений литературных данных. Одним из недостатков работы следует считать то, что автор часто приписывает тем или иным авторам мысли, которых они не высказывали, делая на основании этого свои выводы. Так, например:

1. Остановливаясь на вопросе образования комплексов однохлористой меди с олефинами, автор пишет: „Упомянутые исследователи предполагают образование  $\pi$ -комплекса (I, II) и электрическую поляризацию молекулы (III, IV)“ — и приводит формулы (стр. 38):



Однако Эндрюс с сотрудниками [1], исходя из теории резонанса, представляют структуру образовавшегося комплекса следующим образом:

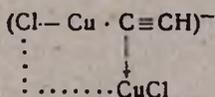


Из формул видно, что структуры (III) и (IV) являются резонансными: они не существуют в отдельности и не могут иметь физического смысла. О. Чалтыкян для удобства отделил часть резонансной формы и приписал ей так называемую „электрическую поляризацию молекулы“, что явно неверно.

2. При чтении книги часто создается впечатление, будто купрокатализом занимался лишь О. Чалтыкян. При разъяснении сущности той или иной работы получается, по О. Чалтыкяну, что она проделана им раньше других авторов, однако литературные ссылки говорят об обратном (стр. 38, 45, 48, 99, 115 и др.). На стр. 45 и 46 написано: „Совместно с Тарханияном нами сделано...“, однако в литературном списке такой ссылки нет.

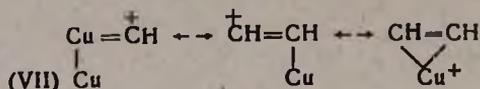
3. На стр. 48 О. Чалтыкян пишет: „Наши наблюдения были подтверждены другими авторами [2]“. Эти наблюдения относятся к повышению кислотности каталитического раствора Ньюланда при растворения в нем ацетилена. В книге Ньюланда, опубликованной в 1945 году [3], автор писал, что „...рН кислого раствора  $CuCl$  и  $NH_4Cl$  падает до неизмеримо низкой величины при насыщении раствора ацетиленом“. Это обстоятельство было положено О. Чалтыкяном в основу толкования механизма полимеризации ацетилена в винилацетилен и образовавшихся при этом побочных продуктов. В своей статье (ЖОХ 18, 1626 (1948)) О. Чалтыкян повторил работу Ньюланда и пришел к выводу, что повышение кислотности каталитического раствора связано с образованием ацетиленидов меди. Он писал: „Максимальное приращение концентрации водородных ионов составляло 2 г-эквивалента на 1 моль растворенного ацетилена; в случае же винилацетилена только лишь 1 г-эквивалент на моль растворенного газа“; при этом цифровые данные не приводились. Таким образом, в статье не было экспериментальных данных, подтверждающих правильность изложенной автором точки зрения. Однако О. Чалтыкян, исходя из вышеприведенного, дал „схему ацетиленовых превращений в растворах купрокатализа“ с помощью ацетиленида меди по структуре  $ClCuC\equiv CH$  и  $(CuCl)_2C^2$ . Надо отметить, что эти же данные приводятся в рецензируемой книге в иной форме (стр. 48—49) и автор по существу отказывается от прежней точки зрения. Авторы [2], которые, по мнению О. Чалтыкяна, подтверждали его наблюдения, детально изучали, как меняется кислотность каталитического раствора как в процессе его приготовления, так и при полимеризации ацетилена, и на основании

этих экспериментов пришли к заключению, что в каталитическом растворе в активном комплексе ацетиленовые водороды, вопреки мнению О. Чалтыкяна, не подвергаются замещению, а остаются в комплексе и что изменение рН каталитического раствора вовсе не связано с диссоциацией ацетилена, а является результатом других процессов. Исходя из этого (см. подробно [2]), авторы предложили механизм реакции присоединения разных молекул к ацетилену с помощью купрокатализа. Согласно этому механизму, эти реакции протекают не через ацетиленид меди, как писал О. Чалтыкян, а через  $\pi$ -комплекс ацетилена, т. е. по нуклеофильному механизму. Аналогичные объяснения этих процессов были опубликованы и другими [4,5]. В книге „Купрокатализ“ толкование механизма указанной реакции также аналогично, но автор монографии не дает ссылок на первоисточники [2,4,5,6]. В конечном счете остается неясным, каким образом О. Чалтыкян отождествляет эти два явно противоположных объяснения. Кроме того, при объяснении механизма димеризации ацетилена остается не разъясненным, что О. Чалтыкян считает активным носителем для этой реакции. Он как будто, как и раньше, считает таким активным комплексом ацетиленид меди (стр. 46—48, 53); цитируя Больмана [7] (стр. 52) и критикуя Вестина [8] (стр. 110), он считает, что вообще ацетилен не должен давать  $\pi$ -комплекса, когда существование последнего общепризнано и доказано [2, 4,5,6,10]. Интересно отметить, что автор книги, признавая далее  $\pi$ -комплекс, пишет: „Купроион снижает электронную плотность  $\pi$ -связи путем образования  $\pi$ -комплекса“ (стр. 115). Далее—„Активация молекулы ацетилена заключается в оттягивании электронов  $\pi$ -связи купроионом и уменьшении электронной плотности у С-атомов (или у одного из них), благодаря чему отрицательный ион  $CN^-$  (так же, как и  $Cl^-$ ,  $OH^-$  и др. активные и потенциальные основания в широком смысле этого слова) присоединяется к молекуле ацетилена“ (стр. 120), т. е. по нуклеофильному механизму. Однако первоисточники опять-таки не приводятся [2,4,5,6]. Далее О. Чалтыкян идет на компромисс со своим прежним предположением и пишет нечто среднее: ацетиленид меди с  $\pi$ -комплексом следующего строения (стр. 53—55):



На каком принципе построен этот комплекс и каким образом оттягиванием электронов от тройной связи комплекс приобретает (—) знак, остается непонятным. Вообще в книге спутаны сущность и понятие  $\pi$ -комплекса, карбкатиона, ацетиленида меди и тройного комплекса (стр. 53—55, 106, 107, 113, 115, 120) При образовании комплексных соединений солей тяжелых металлов с молекулой ацетилена центральный атом комплексообразователя не может оттягивать  $\pi$ -электроны только к одному углеродному атому ацетилена, т. к. в резуль-

тате этого, как пишет сам Чалтыкян, происходит перемещение положительного заряда ко второму углероду ацетилена, что приведет к образованию структуры (VII) (стр. 113, 115, 120). Такое состояние молекулы энергетически невыгодно и не может существовать. При этом не должно произойти разрыва тройной связи. Следует отметить также, что структуру (VII) Вестин [10] справедливо считает резонансной формой и пишет таким образом:



Уместно вспомнить, что даже один из авторов теории резонанса Дж. Уэланд пишет: „Нужно постоянно следить за тем, чтобы не приписывать различным резонансным структурам физического смысла, которого они не имеют“ [9]. В книге часто встречаются неправильные (стр. 77, 78, 79) и непонятные заглавия (главы II и III, стр. 14, 33). На стр. 80 написано: „Каталитическое получение алифатических продуктов полимеризации ацетилена впервые было осуществлено Ньюландом и его сотрудниками“. Как известно, при этом получают винилацетилен, дивинилацетилен, ацетилендидивинил, тетрамеры и др. Следовательно, все они являются не алифатическими соединениями, а ацетиленовыми углеводородами.

4. Отождествление мнений Гарда и Вартапяна и Пиреняна (стр. 113) явно ошибочно. Последние еще в 1956 г. дали объяснение механизма реакции гидрохлорирования, гидроцианирования, гидратации и димеризации ацетилена в медном катализаторе с помощью  $\pi$ -комплекса [2]. Что касается высказываний Гарда, то образование винилацетилена он объясняет с помощью карбкатиона, а не  $\pi$ -комплекса. Гард при всем желании не мог объяснить этого явления с помощью  $\pi$ -комплекса, так как тогда, в 1937 г., понятия о  $\pi$ -комплексе не было.

Литературный список, являющийся одной из ценных частей любой монографии, составлен очень небрежно. В ссылках часто не указан номер тома или год издания журнала (№№ 51—56, 84, 102, 110, 113, 115, 137, 138, 139). Во многих ссылках указано loc. cit. (отмечено выше), что затрудняет ориентировку в источниках (№№ 12, 15, 22, 29, 30, 36, 64, 106, 117, 120). Во многих случаях не указаны номера патентов и откуда взяты эти ссылки (№ 77, 102, 110, 111, 113, 114, 115, 135). В ссылке № 119 написано: „смотри ссылки 54—57“, что неправильно. Не приведены инициалы многих авторов. Все эти недостатки лишают читателя возможности найти с помощью литературной ссылки первоисточники. Цитированная литература далеко не полна. Отсутствует полный перечень работ А. Клебанского, И. Долгопольского, Р. Флида, К. Кефнера, С. Вартапяна с сотрудниками и других. Творческий анализ при изложении материала почти полностью отсутствует, допущено большое количество неточностей, ошибок и искажений.

Вышеизложенное дает основание считать, что монография „Купрокатализ“, которая далеко не полно освещает затронутую тему, в целом не соответствует современным требованиям.

26 II 1964

С. А. ВАРТАНЯН

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *R. M. Keefer, L. J. Andrews, R. E. Kerper*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2381 (1949).
2. *С. А. Вартамян, С. К. Пиренян, Г. М. Мусаханян*, ДАН АрмССР **22**, 23 (1956); **27**, 81 (1958).
3. *J. A. Nieuwland, R. R. Vogt*, The Chemistry of Acetylene. 1945, 162.
4. *О. Н. Томкин, Р. М. Флид, Э. Д. Герман, Г. А. Онищенко*, Кинетика и катализ **2**, 205 (1961); *Р. М. Флид*, там же **2**, 66 (1961).
5. *Р. М. Флид*, Докт. диссертация. МИТХТ, Москва, 1959; *О. Н. Томкин*, Канд. диссертация. МИТХТ, Москва, 1962; *С. К. Пиренян*, Канд. диссертация. ИОХ АН АрмССР, Ереван, 1962.
6. *С. А. Вартамян, С. К. Пиренян*, ДАН АрмССР **22**, 23 (1956); ЖОХ **31**, 1269 (1961); Материалы научной конференции институтов химии АН Армянской, Азербайджанской и Грузинской ССР. Ереван, 1962, 192.
7. *F. Bohlman*, Angew. Chem. **69**, 82 (1957).
8. *R. Vestin*, Acta Chem. Scand. **3**, 650 (1949).
9. *Дж. Уэланд*, Теория резонанса. ИЛ, Москва, 1948, 49.
10. *R. Vestin, A. Somersalo, R. Mueller*, Acta Chem. Scand. **7**, 745 (1953); *J. S. Dewar*, The Electronic Theory of Organic Chemistry. Oxford, 1949.