

1. Th. Herbertz, Chem. Ber., 85, 475 (1952).
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Химия диацетиленов, М., 1971, стр. 21.
3. М. Ф. Шостаковский, А. Х. Хоменко, Изв. АН СССР, 1960 1098.
4. Г. М. Мкрян, И. А. Паппзян, Э. С. Восканян, Н. С. Арутюнян, Арм. хим. ж., 18, 481 (1965).
5. А. Е. Калайджян, К. А. Кургиян, И. М. Гостомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 845 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 412—413 (1983 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.941.942.543.272.72 : 661.7321.661.8.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ. I

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Л. Н. МЕЛКОНЯН,
В. А. МАТОСЯН и Н. А. БАЛЮШИНА

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 24 II 1982

В ранее опубликованных работах нами впервые было показано, что сульфированные фосфиновые комплексы переходных металлов катализируют восстановление непредельных соединений в воде под действием муравьиной кислоты или ее соли как органических доноров водорода [1, 2]. В ряде случаев имеет место почти полное восстановление непредельных субстратов, однако процесс осуществляется в довольно жестких условиях (80—100°).

Известно, что облучение УФ светом облегчает ряд органических реакций и, в частности, окислительно-восстановительного характера. В продолжение ранее начатых работ представлялось интересным исследовать возможность каталитического восстановления непредельных соединений муравьиной кислотой в воде в более мягких условиях под действием УФ облучения.

В качестве водорастворимого катализатора использован комплекс $(dpin)_3RhCl \cdot 4H_2O$ [3]. Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице. Там же представлены данные по восстановлению этих соединений без облучения.

Полученные данные подтвердили возможность восстановления различных соединений в водной среде в присутствии металлоорганического комплекса в мягких условиях под действием УФ облучения. Следует отметить, что реакция имеет селективный характер. В процессе восстановления затрагивается только ненасыщенная $C=C$ связь, в то время как карбонильная группа восстановлению не подвергается. Реакция при

комнатной температуре в ряде случаев приводит к более полному восстановлению субстрата, чем в опытах без облучения при 80°.

Таблица

Восстановление непредельных соединений, инициируемое УФ облучением

Восстанавливаемый субстрат	Условия реакции	Время, ч	Т-ра, °С	Продукт восстановления	Выход продукта восстановления в различных средах, %		
					HCOOH	HCOOH + HCOONa	HCOONa
1-Гептен	без обл. с обл.	1,5	80	гептан	10	31	20
		12	25	гептан	10	67	50
		20	25	гептан	15	87	60
1-Гексен	без обл. с обл.	1,5	80	гексан	10	—	—
		20	25	гексан	40	—	—
Кротоновый альдегид	без обл.	1,5	80	маслян. альдегид	30	—	—
	с обл.	20	25	маслян. альдегид	50	—	—

Контрольными опытами показано, что облучение реакционной смеси в отсутствие катализатора не приводит к восстановлению непредельного соединения. В отсутствие муравьиной кислоты УФ облучение также не инициирует восстановление ненасыщенного субстрата, и, таким образом, вода не является донором водорода в условиях реакции.

Нами установлено, что при использовании в воде таких органических доноров водорода, как этанол и изопропиловый спирт под действием УФ облучения, непредельные органические соединения не восстанавливаются как в приведенных условиях, так и при нагревании каталитической системы.

Экспериментальная часть

а) В кварцевую пробирку помещали 0,05 г катализатора, муравьиную кислоту (формиат натрия) и непредельный субстрат в молярном соотношении 1 : 100 : 20 и 5 мл дистиллированной воды.

б) В кварцевую пробирку загружали 0,05 г катализатора, муравьиную кислоту, формиат натрия и непредельный субстрат в молярном соотношении 1 : 50 : 50 : 20 и 5 мл дистиллированной воды. Процесс осуществлялся при 25—30°. Облучение проводилось нефилтрованным светом лампы ПРК-4. По окончании реакции смесь анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием внутреннего стандарта.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. А. Балюшина, В. П. Куколев, Арм. хим. ж., 35, 445 (1982).
2. В. П. Куколев, Н. А. Балюшина, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 688 (1982).
3. A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, Nouveau J. Chemie, 2 (№ 2), 13: (1578).