

1. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей, Изд. «Наука», М., 1970, стр. 126
2. А. П. Головина, Л. В. Леваши, Химический люминесцентный анализ неорганических веществ, Изд. «Химия», М., 1978, стр. 189.
3. Л. А. Григорян, А. П. Погосян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 25, 931 (1972).
4. В. К. Рунов, С. М. Сапежинская, А. Н. Бризгалов, А. П. Головина, ЖАХ, 38, 51 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 388—390 (1984 г.)

, УДК 543.422.4+546.683+546.264.31

СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМАРНОГО ТАЛЛИЯ С ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

Т. С. КУРТИКЯН и С. Г. КАЗАРЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 VII 1983

Координация молекулы CO_2 атомом металла в гетеролигандных комплексах переходных элементов в настоящее время является надежно установленным фактом [1, 2]. Спектрально охарактеризованы также существующие при низких температурах гомолигандные комплексы CO_2 с Ag [3] и Cu [4], полученные взаимодействием атомарных металлов с CO_2 . В отличие от переходных металлов реакция CO_2 с атомарным Li привела к оксалату Li [5].

В настоящей работе предпринята попытка обнаружения координации CO_2 атомарным Tl, для которого теоретические расчеты предсказывали существование комплекса с CO_2 более устойчивого, нежели с Cu [6].

Методика эксперимента отличалась от ранее описанной [4] лишь тем, что металлический Tl испаряли из титановой ячейки Кнудсена, помещенной в кварцевую печь, обеспечивающую температуру $\sim 600^\circ$.

Эксперименты с тщательно осушенным CO_2 не привели к взаимодействию Tl с CO_2 , тогда как наличие следов влаги приводило к образованию в процессе нагрева конденсата до комнатной температуры не растворимого в органических растворителях бесцветного кристаллического вещества. Водный раствор его дает полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра с максимумом поглощения при 213 м. μ .

В ИК спектре полученного вещества (рис. а) наблюдалось значительное число полос, наличие которых делало маловероятным отнесение их к координированной CO_2 . Отсутствие полос в области $> 1400 \text{ см}^{-1}$ говорит о том, что в случае предполагаемой координации молекула CO_2 сильно изогнута: иначе полоса антисимметричного валентного колебания CO_2 должна была бы лежать в области 2000 см^{-1} . Для изогнутой же молекулы CO_2 из-за присутствия тяжелого атома металла в исследованной области спектра ($400\text{—}3800 \text{ см}^{-1}$) надо было ожидать появления

трех полос нормальных колебаний ($2A_1 + B_2$), тогда как в нашем случае даже с учетом фактор-группового расщепления их по крайней мере четыре

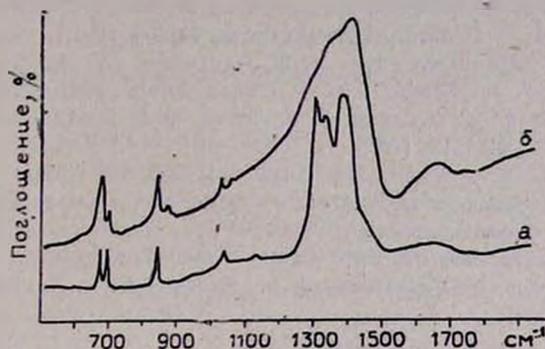


Рис. а. ИК спектр продукта взаимодействия атомарного Тl с CO_2 после откачки избытка CO_2 при комнатной температуре и повторного охлаждения до 80 К, б. ИК спектр Tl_2CO_3 в КВг таблетке.

Поэтому мы предположили, что в наших экспериментах происходит катализируемая водой реакция диспропорционирования CO_2 с образованием карбоната таллия— Tl_2CO_3 . ИК спектр Tl_2CO_3^* в КВг таблетке (рис. б) в общих чертах воспроизводит спектр полученного вещества, а наблюдаемые отличия вероятнее всего связаны с различиями в кристаллической структуре образцов. Однозначный ответ на этот вопрос мог бы дать спектр сублимированного образца Tl_2CO_3 . Однако получить его не представилось возможным вследствие разложения при нагреве в высоком вакууме Tl_2CO_3 с выделением CO_2 . Аналогичная картина наблюдалась в условиях масс-спектрометрических измерений, в которых получить молекулярный пик полученного вещества не удалось, в то время как наблюдался значительный рост, по сравнению с фоновой, интенсивности пика CO_2^+ .

В литературе мы не встретили интерпретации полного ИК спектра Tl_2CO_3 . В работе [7] рассматривалась лишь полоса при 1034 см^{-1} , отнесенная авторами к валентному симметричному колебанию ν_1 карбоната-иона. По аналогии с ИК спектрами большого числа других карбонатов [8] нами предлагается следующее отнесение наблюдаемых полос поглощения:

ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
1040	835	1318	675
	845	1352	695
		1392	

Отсутствие полосы поглощения карбонильной группы при 1700 см^{-1} и хорошая корреляция спектра со спектрами других карбонатов ионного строения [9] позволяют предположить, что в карбонате Тl связь металла с кислородом носит ионный характер. К такому же выводу относительно природы связи в карбоксилате Тl пришли авторы [10].

* Авторы выражают благодарность И. С. Коломникову за предоставление образца Tl_2CO_3 .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. С. Коломников, М. Х. Григорян, Усп. хим., 47, 603 (1978).
2. А. Л. Капидус, Ян Юн Бин, Усп. хим., 50, 111, (1981).
3. G. Ozin, H. Huber, McIntosh, Inorg. Chem., 17, 1472 (1978).
4. Т. С. Куртиян, С. Г. Казарян, Арм. хим. ж., 34, 375 (1981).
5. P. H. Nauge, J. L. Margrave, J. W. Kaufmann, N. A. Rao, M. M. Kanarski, J. P. Bell, W. E. Bellups, J. C. S. Chem. Comm., 1981, 1259.
6. Ю. А. Борисов, Ю. С. Некрасов, Т. В. Лысяк, И. С. Коломников, Ю. Я. Харитонов, Коорд. хим., 4, 1512 (1978).
7. J. Lousfert, C. R. hebdomadaire Seances. Acad. Sci., 233, 381 (1951).
8. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М., «Мир», 1966.
9. K. Buifjs, C. J. H. Schutte, Spectrochim. Acta, 17, 927 (1961).
10. Ю. Я. Харитонов, И. И. Олейник, Н. А. Князева, И. С. Коломников, Коорд. хим., 8, 1285 (1982).

Армянский химический журнал, т. 37, № 6, стр. 390—391 (1984 г.)

УДК 547.814

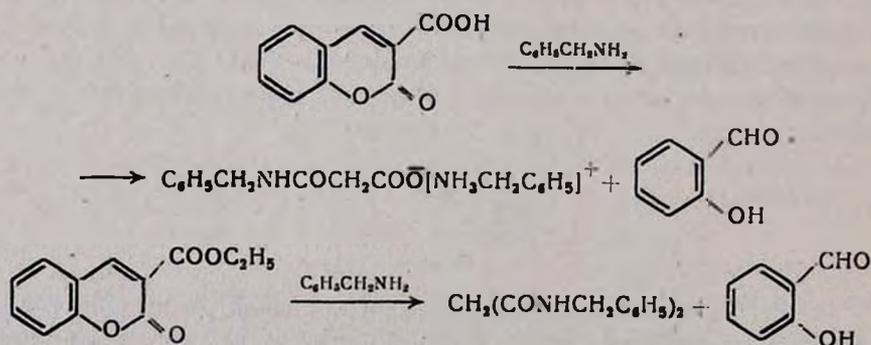
LXXXVIII. КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА 3-КАРБОКСИ- И 3-КАРБЭТОКСИКУМАРИНОВ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

А. А. АВЕТИСЯН, Э. В. ВАНЯН, Г. С. АЧАРЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 II 1983

Ранее нами было установлено, что 3-карбоксии- (I) и 3-карбэтоксикумарины (II) с первичными аминами в присутствии воды в зависимости от соотношения компонентов реагируют либо только по функциональной группе (1:1; 1:1,5; 1:2), либо с одновременным расщеплением кумаринового кольца (1:3; 1:4) [1].



В абсолютных органических растворителях реакция протекает только с функциональной группой с сохранением лактонного кольца [2].

В данной работе мы задались целью определить константы скоростей расщепления кумаринового кольца 3-функционально замещенных кумаринов.