

8. Соколов С. Н., Силин И. Н. — Нахождение минимумов функционалов невязок методом линеаризации. Препринт ОИЯИ, Д-810, Дубна, 1961.
9. Yamada Kazutoshi, Kohmoto Shigeo, Yamazaki Michio, Iiad Hitorada — J. Fac. Eng. Chiba Univ., 1974, vol. 26, № 49, p. 125.
10. Розина К. А., Шендерович М. Д., Никифорович Г. В., Шерман С. А., Галактионов С. Г. — Сб. «Исследование плазмохимических процессов и плазменных устройств». ИТМО АН БССР, Минск, 1975, с. 118.
11. Mirskaya K. V. — Tetrah., 1973, vol. 29, № 5, p. 679.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 544—553 (1986 г.)

УДК 543.422.4+543.424.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АЛЛИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Т. С. КУРТИҚЯН, Г. А. ПЕТРОСЯН, А. С. АЗИЗЯН и Э. С. АГАВЕЛЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

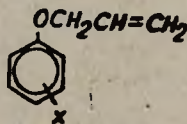
Поступило 30 IV 1985

Измерены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света аллилфенилового эфира и ряда его монозамещенных производных. Проведено отнесение спектральных полос к нормальным колебаниям молекул. Обнаружен новый спектральный критерий выявления изомерной формы дизамещенных бензолов.

Рис. 3, табл. 4, библиограф. ссылки 14.

В литературе отсутствуют работы, посвященные полному анализу колебательного спектра аллилфенилового эфира и его монозамещенных производных. Для некоторых арилэфиров обсуждалось влияние положения заместителя на частоту антисимметричных валентных колебаний эфирных связей и был обнаружен [1] некоторый ее рост для мета-замещенных изомеров. Поскольку аллиловые эфиры фенолов находят широкое применение в качестве различного рода пестицидов [2, 3], а также являются удобными исходными соединениями для синтеза разнообразных органических реактивов [4, 5], представлялось интересным детальное рассмотрение их колебательных спектров, полезное как в аналитических целях, так и в возможности обнаружения новых спектральных признаков идентификации изомерных форм.

Исследованные соединения являются бесцветными жидкостями



X = H, 2-Cl, 3-Cl, 4-Cl, 2-Br, 3-Br, 4-Br, 2-CH₃, 3-CH₃, 4-CH₃,
2-OCH₃, 3-OCH₃, 4-OCH₃

с содержанием основного вещества, определенном хроматографически, не менее 98%. ИК спектры измерялись на спектрофотометре UR-20 в виде раздавленной капли между пластинами из КВг. Коэффициенты экстинкции определялись из спектров, полученных в растворе CCl₄ в

стандартных кюветах толщиной 0,007 см. В пучке сравнения помещался растворитель. Коэффициенты экстинкции полос, попадающих в область интенсивного поглощения растворителя, оценивались исходя из соотношений интенсивностей полос в спектрах раздавленной капли. Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждались гелий-неоновым лазером ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) и снимались на спектрометре ДФС-24 с фотоэлектрической регистрацией спектра.

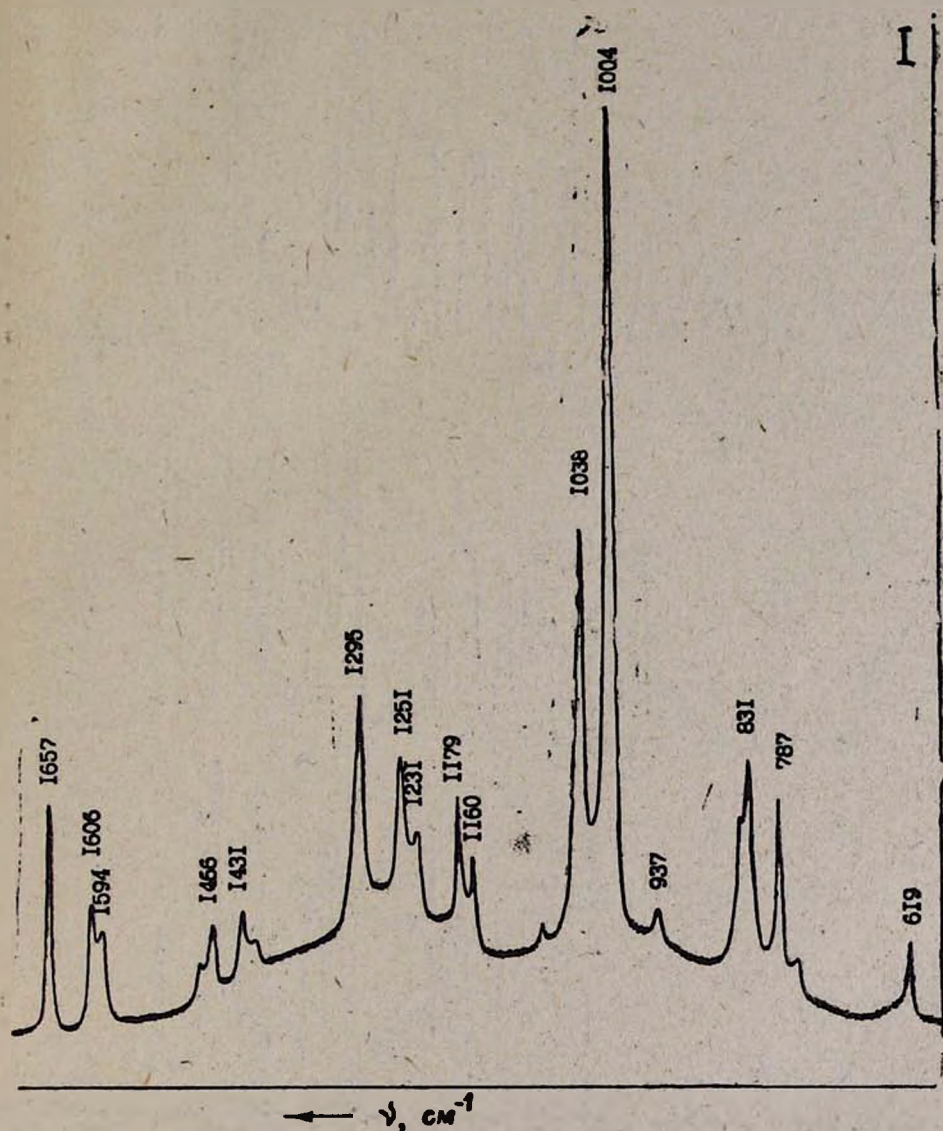


Рис. 1. КР спектр аллилфенилового эфира; I — интенсивность рассеянного излучения.

Анализ колебательного спектра аллилфенилового эфира показал, что полосы поглощения, ответственные за колебания фенильного фрагмента могут быть непротиворечивым образом интерпретированы на основании сопоставления со спектром простейшего монозамещенного бензола—толуола, спектр которого детально исследован [6, 7]. Плоские ко-

лебания бензольного фрагмента при этом с точностью до нескольких см^{-1} совпадают с соответствующими полосами толуола. Наибольшие отклонения от спектра толуола наблюдаются в области неплоских колебаний, лежащих в диапазоне $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$, однако и в этом случае преобладание спектров в смысле числа и относительной интенсивности полос заметна.

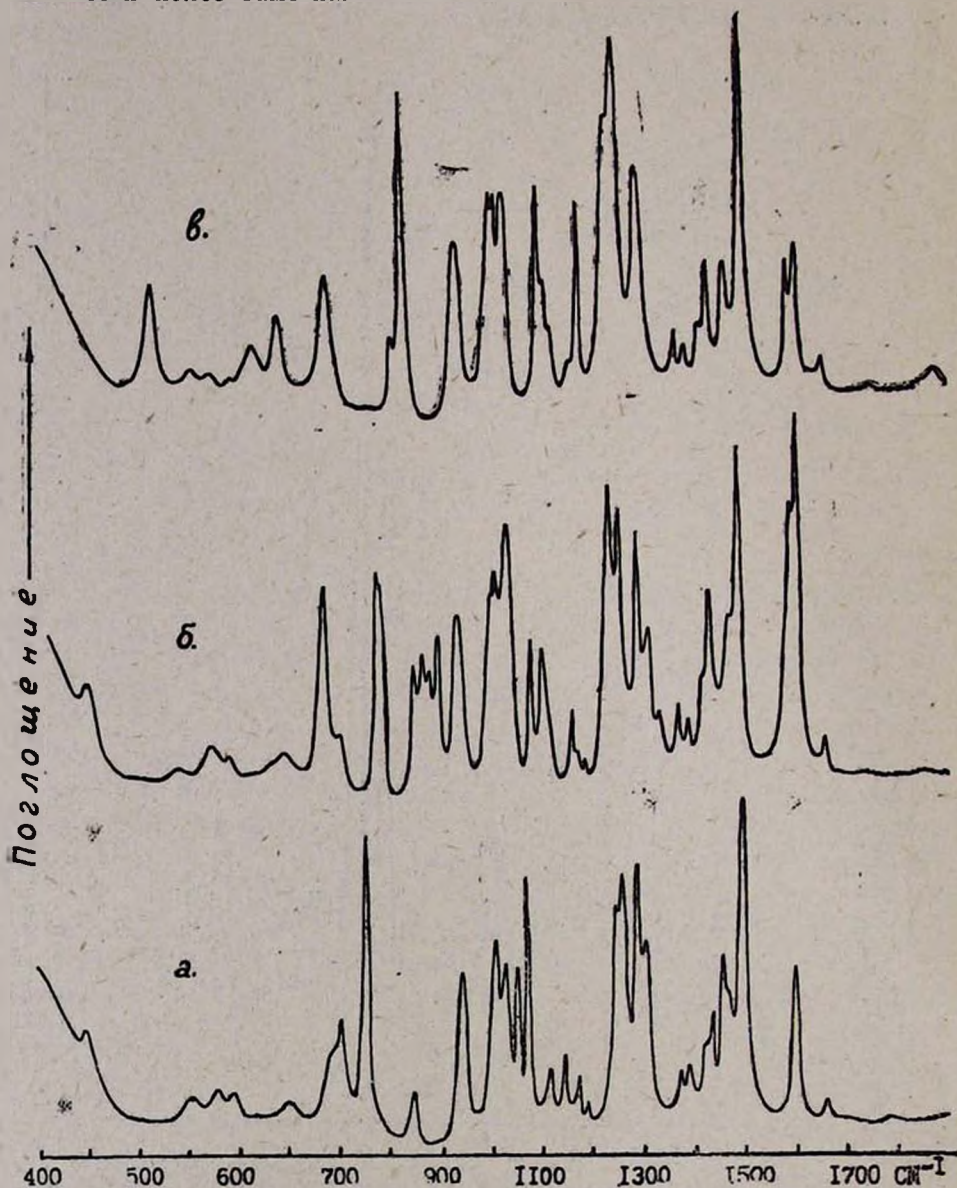


Рис. 2. ИК спектры хлорзамещенных аллилфениловых эфиров в *орто*- (а), *мета*- (б) и *пара*- (в) положениях.

Интерпретация полос, связанных с колебаниями фрагмента $\text{COSH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, не встречает значительных трудностей. Колебания его слабо связаны с колебаниями остальной части молекулы и в пре-

Интерпретация колебательного спектра аллилфенилового эфира



ИК спектр, см ⁻¹	$\frac{1}{\text{моль} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}}$	КР	Форма колебания
		423	γ (C=C—C) аллильной группы
515	41		γ (CCC) кольца
575	24	575	β (CCH) двойной связи
		619	
650	14		
690	184		ρ (CH), κ (CC) неплоское деформационное колебание монозамещенного бензольного кольца κ (CC), ρ (CH)
757	360		
785	30	787	β (CCH), Q (CC) плоское деформационное колебание угла CCH кольца, смешанное с валентным колебанием C=C связи
838	41	831	ρ (CH) кольца
850 пл.			
890	32		ρ (CH) кольца
933	141	937	ρ (=CH ₂) неплоские деформационные колебания концевой двойной связи
			χ (CCH)*, χ (=CH ₂)
995 пл.	66	1004	γ (CCC) кольца
1001	99		
1012 пл.	71		
1030	75		Q (CC) кольца
1042	177	1038	Q_s (C—O—C) симметричное валентное колебание эфирной группы
1088	45		β (CCH), Q (CC) кольца
1160	41	1160	β (CCH) кольца, β (OCH)
1180	163	1179	β (CCH) кольца, β (OCH)
1230	259	1231	Q (CC) кольца
1250	465	1251	Q_{as} (C—O—C) асимметричное валентное колебание эфирных связей
1295	75	1295	β (C=C—H) двойной связи
1308	98		
1341	25		φ (CH ₂) веерные деформационные колебания—CH ₂ —
1369	29		
1390	14		
1418	33		
1432	66		α (=CH ₂) ножничное деформационное колебание
1467	66		
		1431	α (CH ₂) ножничное деформационное колебание
		1466	Q (CC) кольца
1501	362		β (CCH) кольца
1594	140	1595	β (CCH), Q (CC)
1604	259	1606	β (CCH), Q (CC)
1659	18	1657	Q (C=C)
2880	41	2882	Q_s (CH ₂)
2930	37	2932	Q_{as} (CH ₂)
2995	45	2996	Q_s (=CH ₂)
2040	41	3033	Q (=CH)
3052	45		Q (CH) кольца
3088	42	3081	Q_{as} (=CH ₂)

* Крутильно-деформационное колебание, при котором два атома H и связь C—C при двойной связи движутся в одном направлении, а неконцевой атом H — в противоположном.

делах нескольких см^{-1} проявляются в спектрах всех исследованных соединений.

Колебательные спектры аллилфенилового эфира приведены в табл. 1 и на рис. 1. По поводу данных таблицы надо сделать несколько замечаний. Колебания, обозначенные греческими буквами, являются по форме деформационными, тогда как валентные колебания обозначены латинскими буквами. Фигурирующие в таблице значения ϵ представляют собой кажущиеся молярные коэффициенты экстинкции.

Расчет абсолютных интегральных интенсивностей полос поглощения для исследованных соединений, у которых наблюдается значительное перекрывание большинства полос, представляет значительные трудности и не входил в задачу нашего исследования.

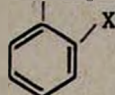
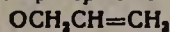
При переходе от аллилфенилового эфира к его монозамещенным в кольцо производным общая картина спектра резко меняется. При этом, как показал анализ спектров этих соединений, природа заместителя X влияет на спектр незначительно, в то время как положение его в кольце существенно (рис. 2). Оказалось, что спектры замещенных в одинаковых положениях соединений весьма схожи. Это позволило свести спектральные данные по *орто*-, *мета*- и *пара*-изомерам в отдельные таблицы, соответственно 2, 3, 4. Интерпретация спектров основана на сопоставлении с данными по спектрам соответствующих ксиололов. Спектры исследованных соединений в областях нормальных колебаний бензольного кольца оказались схожими со спектрами *орто* [8, 9], *мета*-[10, 11] и *пара*-[12, 13] ксиололов.

Колебания аллилоксильной группы, а также фрагментов C—Cl , C—Br , C—CH_3 , C—O—CH_3 соответствующих молекул рассматривались отдельно и, как показал анализ спектров, отнесение полос удается провести по аддитивной схеме, что говорит о слабом колебательном взаимодействии указанных структурных фрагментов.

В ИК спектроскопии существуют два независимых критерия определения изомерной формы дизамещенных бензолов [14]. Один из них основан на числе и месте расположения полос неплоских деформационных колебаний $\rho(\text{CH})$, другой—на характеристичной для различных изомеров картине спектра в области обертонов колебаний, лежащих в области $1600\text{—}2000\text{ см}^{-1}$. Первый из этих критериев полезен не во всех случаях, поскольку в области $650\text{—}850\text{ см}^{-1}$ могут лежать и другие колебания, затрудняющие интерпретацию спектра. Так, в случае исследованных нами соединений такая ситуация имела место для хлорпроизводных, поскольку валентные колебания C—Cl лежали именно в этой области. Что касается второго критерия, то он не очень практичен, поскольку требует повторного измерения со значительно большим количеством вещества на оптическом пути.

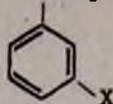
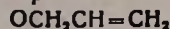
Анализ колебательных спектров большого числа дизамещенных бензолов позволил обнаружить новый признак выявления изомерной формы, основанный на резкой зависимости интенсивности полосы в области 1600 см^{-1} от местоположения заместителя. Как это видно из рис. 2 и данных табл. 2—4, полоса в области 1600 см^{-1} у *мета*-изомеров значительно интенсивнее, чем у *орто*- и *пара*-аналогов. Сказанное ил-

Интерпретация колебательного спектра орто-замещенных аллилфениловых эфиров



X=Cl			X=Br			X=CH ₃			X=OCH ₃			Форма колебания
ИКС	α	КР	ИКС	α	КР	ИКС	α	КР	ИКС	α	КР	
442	13		442	13		442	14		465	14		γ (C=C=C), ρ (CH), α (CC) γ (COC)
						500	13	508	545	4		
550	10		545	14		557	10		545	4		
575	10		575	21		570	14					
585	10	582	580	13		584	10		585	24	589	γ (CCC)
648	7					650	7		650	14		
			665	29	663							Q (CBr), Q (CC), γ (CCC)
680	32	688	677	52	676	715	51		695	14		ρ (CH), α (CC)
702	45	704							Q (CCl)			
755	280		750	293		755	248	754	752	241	758	ρ (CH), α (CC)
						775	27	775	775	73	778	
840	29	842	838	14	837	845	11		850	21	844	ρ (CH)
875	28					875	14					
939	150		935	178	939	932	150	937	936	147	935	β (=CH ₂) χ (CCH), χ (=CH ₂)
						998						
1005	139	1005	1005	165	1005	1008	112	1005	1005	126	1005	γ (CCC)
1026	122		1024	147					Q (CC)			
1050	124	1045	1040	257	1038	1035	138	1055	1035	218	1036	Q _s (C-O-C)
1070	254	1075	1058	211	1059	1060	97		1060	95		β (CCH), Q (CC)
1115	29	1108	1108	28								
1142	44		1136	52		1130	181		1132	241		α (CCH)
1171	21		1170	28	1160	1170	21	1170	1165	21	1167	β (OCH), β (CCH), β (C=CH ₂)
						1200	117		1187	184		β (OCH)
									Q (C-C)			
1245	230	1234	1240	241	1241	1232	215	1235	1232	313		Q (CC), Q _{as} (C-O-C)?
1258	246	1251	1257	249	1257	1250	487	1251	1262	606	1260	Q _{as} (C-O-C)
1286	215	126	1282	293	1295	1295	65	1297	1295	96	1292	β (C=C-H)
1301	97	1300	1300	177		1313	74					φ (CH ₂)
									1335	78	1336	
1371	25	1365	1370	28		1368	28		1370	36		
1391	21		1388	24		1388	36	1388	1390	14		
1419	40		1416	52		1415	37	1414	1418	40		α (=CH ₂)
1431	74	1427	1430	87	1429	1430	83	1430	1430	73	1432	α (CH ₂)
1455	123		1450	153		1445	57		1448	64		Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1465	92		1461	115		1468	117		1463	178	1464	α (CH ₂), (CH ₂)
1493	405		1486	491		1500	341		1511	511	1506	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1598	122	1587	1582	69	1582	1598	83	1599	1599	153	1602	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
		1601	1593	125	1596	1610	97	1613				Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1660	14	1655	1658	21	1656	1658	18	1657	1657	21	1657	Q (C=C)
									2845	86	2847	Q _s (CH ₂)
2885	32	2870	2880	40	2875	2875	49	2975	2878	40		Q _{as} (CH ₂ , CH ₂)
2940	29		2935	32	2930	2930	65	2929	2920	64	2932	Q _{as} (CH ₂)
							2960	49	2950	81		Q _{as} (CH ₂)
3000	14		3000	21	2998	2995	40	2995	3012	56	3013	Q _s (=CH ₂)
3035	18	3025	3032	24	3027	3038	56	3032				Q (=CH)
3085	36	3080	3080	40	3082	3089	40	3083	3078	52	3081	Q (=CH) кольца, Q _{as} (=CH ₂)

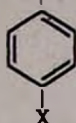
люстрируется графиком, приведенным на рис. 3. По оси ординат здесь приводится отношение коэффициентов экстинкции полос при 1600 и 1500 см⁻¹. Выбор такого параметра практичен тем, что не зависит от количества вещества на оптическом пути спектрофотометра (данные

Интерпретация колебательного спектра *мета*-замещенных аллилфениловых эфиров

X=Cl			X=Br			X=CH ₃			X=OCH ₃			Форма колебания
ИКС	ν	KP	ИКС	ν	KP	ИКС	ν	KP	ИКС	ν	KP	
448	15		443	23		448	20	442				γ (C—C=C)
									464	14	465	γ (COC)
540	8		540	8		544	14	532	551	10		
572	23	579	572	23	575	575	21		575	14		
645	8	648	640	8		650	17		648	7	638	γ (CCC)
685	176	690	684	150	685	695	178		683	294		ρ (CH), α (CC)
705	48	705										Q (CC)
												Q (CC), β (CCH)
		766			758	754	17	758			733	
											756	
775	163		772	163		777	204		770	218		β (CH)
848	94	842	842	84		850	24		852	125		
865	104		863	94		862	20					ρ (CH)
880	74		873	132	873	882	44					
897	127	895										
937	176	934	937	157		932	166	937	932	197		ρ (=CH ₂)
999	150		999	157		999	72		995	64		χ (CCH), χ (=CH ₂)
1011	163	996	1008	163	1003			1000	1005	101	1001	γ (CCC)
1035	237		1039	228	1035	1042	117		1052	249		Q _s (COC)
1080	104	1080	1072	84	1075	1092	13	1090	1090	60	1090	
1100	94	1104	1098	43		1105	20					
1164	46	1175	1165	51	1165	1166	256		1160	670	1163	β (OCH), β (CCH), β (C=CH ₂)
						1178	132	1180	1178	293		β (OCH)
									1209	455	1210	
1236	348	1237	1232	313	1234							
1255	324	1257	1251	262	1251	1266	300	1266	1271	293	1272	Q _{as} (C—O—C)
1290	228	1296	1290	190	1295	1295	184	1294	1293	266	1295	β (C=C—H)
1313	132		1312	126		1316	75					φ (CH ₂)
1332	56		1332	56		1335	31		1341	110	1343	
1371	52	1372	1371	66		1370	28		1370	60		
1391	31		1391	31		1388	21	1388	1390	29		
1419	70	1416				1417	39		1416	56		α (=CH ₂)
1432	160	1430	1430	163	1430	1430	84	1430	1431	110		α (CH ₂)
1470	126		1467	126		1465	102	1463	1461	211	1465	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
									1475	184		α (CH ₂)
1487	418		1483	402		1497	204		1500	472		Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1578	292	1590	1582	292	1581	1593	185	1591				Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1604	533	1606	1599	418	1597	1609	205	1608	1606	511	1606	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1658	31	1656	1658	27	1655	1657	21	1656	1658	26	1657	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
									2848	92	2845	Q (C=C)
2880	48	2880	2880	43	2878	2878	59	2879	2880	52		Q _s (CH ₂ , CH ₂)
2935	39	2025	2935	39	2943	2932	75	2931	2930	38	2916	Q _{as} (CH ₂)
						2960	43		2951	52	2952	Q _{as} (CH ₂)
3000	23	2995	3000	23	2997	2997	39		3015	64		Q _s (=CH ₂)
3035	23	3030	3033	23	3027	3035	47	3025			3028	Q (=CH)
3085	31	3085	3080	31	3080	3051	43	3065				Q (=CH) кольца, Q _{as} (=CH ₂)
3098	39		3098	35		3097	31		3090	40	3090	Q _{as} (=CH ₂), Q (=CH) мольца

табл. 2—4 показывают на относительное постоянство ε_{1600} в ряду исследованных соединений). Из рис. 3 видно, что *мета*-изомеры по обнаруженному признаку легко отличимы от *орто*- и *пара*-изомеров. Различие между *орто*- и *пара*-изомерами менее броское, хотя и в данном

Таблица 4.

Интерпретация колебательного спектра пара-замещенных аллилфениловых эфиров
 $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 

X=Cl			X=Br			X=CH ₃			X=OCH ₃			Форма колебания
ИКС	ν	КР	ИКС	ν	КР	ИКС	ν	КР	ИКС	ν	КР	
524	96		521	101		525	78		526	21		γ (COC)?, ρ (CH)
555	14		552	11		541	21					Q (CBr)
			602	59								γ (CCC)
630	36		634	11	633	628	7		630	14		
642	51	642	648	7	650	648	7	650	650	11	645	Q (CC), Q (CBr), γ (CCC)
			670	42	670							Q (CCI)
692	78	692							720	21	714	
									758	178	760	
					784	763	21	765				
810	40	807	810	50								
830	375	832	829	262	828	832	148	828	840	264	838	ρ (CH), α (CC)
						861	21	858			850	
						935	138	939	936	166	937	ρ (=CH ₂)
935	159	935	937	170	937	935	65		995	75		χ (CCH), χ (=CH ₂)
1005	171	1006	998	120	997	995	65		995	75		γ (CCC)
1015	153	1016	1008	197	1011	1006	96	1007	1003	133	1008	Q _s (COC)
1030	184		1030	204		1037	148		1035	185		Q _s (COC)
									1048	415		Q (CC), β (CCH)
1100	190	1102	1080	157	1082	1118	51					
1112	91		1110	46		1118	52		1116	98		
1122	40		1121	46		1128	40					
						1161	21		1160	20	1175	β (OCH)
1178	178	1180	1178	218	1178	1184	171	1192	1187	155	1194	β (OCH), β (CCH)
1235	345		1235	425		1230	250	1222	1224	445		Q _{as} (COC)?, Q (CC)
1251	554	1253	1250	583	1251	1248	455	1250	1240	810	1247	Q _{as} (COC)
						1270	136		1265	103	1268	
1294	198	1295	1290	243	1293	1296	120	1298	1295	98	1298	β (C=C-H)
1370	36		1366	38		1370	36		1370	39		
1391	21		1390	26		1388	29	1389	1390	21		
1415	36		1410	38		1415	40	1415	1415	52		α (=CH ₂)
1430	96		1430	101	1430	1432	78	1433	1432	107	1430	α (CH ₂)
1469	91		1465	101		1465	64		1452	112		Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
									1471	166	1462	α (CH ₂)
1500	636		1495	592		1520	511		1518	538		Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1579	91		1585	128	1586	1595	52	1596	1600	35	1597	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1604	105	1606	1597	91	1597	1621	91	1622	1620	17	1620	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
1659	21	1659	1656	26	1657	1658	24	1657	1656	24	1653	Q (CC), β (CCH), γ (CCC)
									2845	117	2840	Q (C=C)
2885	40	2882	2880	46	2883	2875	73	2875	2870	59		Q _s (CH ₂)
2930	36		2930	42	2925	2932	96	2932	2920	102	2942	Q _s (CH ₂ , CH ₃)
									2945	102	2942	Q _{as} (CH ₂)
2998	21	2998	2998	26	2993	2998	48	2998	3012	75	3017	Q _s (=CH ₂)
3032	17	3033	3033	22	3028	3042	64	3031	3060	35		Q (=CH)
		3083	3080	30	3081	3075	29	3080	3089	28	3083	Q (=CH) кольца, Q _{as} (=CH ₂)
3095	28		3096	38		3095	28		3097	28		Q _{as} (=CH ₂), Q (=CH) кольца

случае интервалы значений $\left(\frac{\varepsilon_{1600}}{\varepsilon_{1500}}\right)_0 = 0,25-0,3$ и $\left(\frac{\varepsilon_{1600}}{\varepsilon_{1500}}\right)_n = 0,08-0,17$ не перекрываются.

Обнаруженная закономерность не связана с присутствием кислородного атома, осуществляющего р-π-сопряжение с бензольным коль-

цом, поскольку аналогичная картина, как показал анализ литературных данных, имеет место и у соответствующих ксилолов. Наблюдаемое явление носит, по-видимому, общий характер и, учитывая высокую характеристичность полос в области $1470-1640\text{ см}^{-1}$ для соединений, содержащих бензольное кольцо, может служить полезным критерием, помогающим идентификации изомеров.

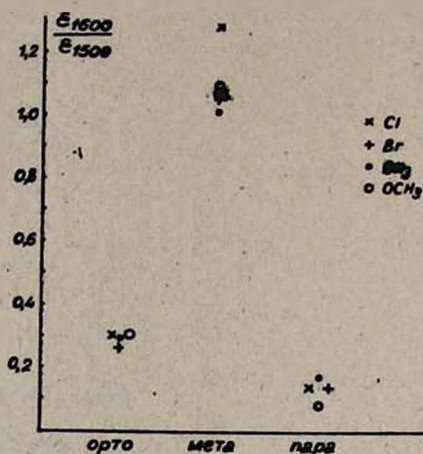


Рис. 3. Соотношение коэффициентов экстинкции ИК полос поглощения в области 1600 и 1500 см^{-1} в зависимости от положения заместителя.

ՄԵԿ ՏԵԴԱԿԱԼՎԱԾ ԱԼԻԼՖԵՆԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՏՍՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ՍՊԵԿՏՐԵՐԸ

Տ. Ս. ԿՈՒՐՏԻԿՅԱՆ, Հ. Հ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԱԶԻԶՅԱՆ և Է. Ս. ԱԳԱՎԵԼՅԱՆ

Զափված են ալիլֆենիլային եթերի և նրա օրթո-, մետա- և պարա-տեղակաված ածանցյալների տատանողական սպեկտրերը: Կառարված է կլանման լորտային ճնշման տակ, երբ բնական դադ: օդ հարաբերությունը եղել է 3:1-տեղակաված բենզոլների իզոմեր ձևի բացահայտման նոր սպեկտրալ շափանիշ:

THE VIBRATIONAL SPECTRA OF MONOSUBSTITUTED ALLYLPHENYL ETHERS

T. S. KURTICIAN, H. H. PETROSSIAN, A. S. AZIZIAN and E. S. AGHAVELIAN

The vibrational spectra (IR and Raman) of allylphenyl ether and its monosubstituted ortho, meta and para derivatives have been measured. The absorption bonds have been assigned to the normal vibrations of molecules. A new spectral model for the determination of isomeric forms of disubstituted benzene has been found.

1. Colthup N. B. — J. Am. Opt. Soc., 1950, vol. 40. p. 397.
2. Пат. 1.553.407 (1969); Фр./Rips R., Derappe C. — С. А., 1970, vol. 72, p. 66613.
3. Пат. 17.013 (1967) Яп./Tnaka T., Kitakata, Nagai Y. — С. А., 1868, vol. 68. p. 95560.
4. Пат. 6 921.217 (1969) Яп./Kumanotani, Tanaka K. — С. А., 1970, vol. 72, p. 56510.
5. Пат. 3.422.062 (1982) США/Segal Ch., Faurote Ph. — С. А., 1969, vol. 70, p. 58641.
6. Ковнер М. А., Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., 1960, т. 9, с. 170.
7. Перегудов Г. В., Ковнер М. А. — Опт. и спектр., сб. 2, Молекулярная спектроскопия, 1963, с. 155.
8. Ковнер М. А., Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1959, т. 7, с. 751.
9. Богомолов А. М. — Опыт и спектр., 1961, т. 10, с. 322.
10. Ковнер М. А., Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1958, т. 4, с. 301.
11. Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., сб. 2, Молекулярная спектроскопия, 1963, с. 104.
12. Богомолов А. М. — Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 186.
13. Снегирев Б. Н. — Опт. и спектр., 1962, т. 12, с. 696.
14. Наканиси К. — Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., Мир, 1965, с. 32.

Армянский химический журнал, т. 39, № 9, стр. 553—557 (1986г.)

УДК 541.1+542.943+547.211+542.945.27

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В. Р. БАГДАСАРЯН, О. М. НИАЗЯН и А. А. МАНТАШЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 XII 1984

Изучены закономерности превращения халькопирита под воздействием цепной газофазной реакции окисления природного газа при $T=973\text{K}$ и соотношении природного газа и воздуха 5:1.

Установлено, что продуктами реакции являются H_2S , CS_2 и SO_2 , выходы которых зависят от интенсивности протекания цепной газофазной реакции и меняются с изменением диаметра реактора, а также времени контакта газофазной реакции.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылок 4.

В работах [1—3] показано, что цепная реакция окисления природного газа при контактировании с твердофазными неорганическими соединениями—сульфидами металлов—вызывает их превращения. В этих условиях с заметными скоростями протекают реакции десульфуризации. На примере халькопирита было установлено, что в начале процесса наблюдается выделение SO_2 , выход которого резко падает во времени, затем в продуктах реакции обнаруживается сероводород. Далее выделение SO_2 прекращается, и процесс протекает с образованием только H_2S .

В настоящей работе изучалось влияние диаметра реактора, времени контакта газофазной реакции, массы концентрата на интенсивность цепной газофазной реакции превращения халькопирита в сложном со-