

ISSN 0515-9628



ՄԱՐԿԵՏԻՆԳԻ  
ԵՐԿՐԻ ԱՆՆԱԿ

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԳԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՆՐԱՆՍ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ АРМЕНИИ

CHEMICAL JOURNAL OF ARMENIA

Издаётся с 1947 г.  
Выходит 12 раз в год  
на русском языке

ԽՄԲԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՂԵԳԻԱ

Ս. Ք. Բաբայան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Գ. Հ. Գրիգորյան, Վ. Մ. Քառայան, Մ. Հ. Իսենիկյան (գլխ. խմբագրի տեղակալ),  
Ա. Հ. Մանթաշյան, Մ. Գ. Մանգիսյան, Հ. Ա. Մատենիշյան, Է. Ա. Մարգարյան,  
Գ. Ք. Մարտիրոսյան, Ս. Հ. Վարդանյան,  
Ս. Ա. Տեր-Դաւենիսյան (պատ. ծրարողագր)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

А. Т. Бабаян (глав. редактор), Ш. О. Бадаян (зам. глав. редактора),  
С. А. Вартамян, Г. О. Григорян, М. Г. Инджикян (зам. глав. редактора),  
М. Г. Манвелян, А. А. Мантшиян, Э. А. Маркарян, Г. Т. Мартиросян,  
А. А. Матнишян, В. М. Тараян,  
С. А. Тер-Давишлян (ответ. секретарь)

Խմբագրության հասցեն՝ Երևան-19, Բարեկամության, 24դ, հեռ. 56-08-31

Адрес редакции: Ереван-19, Барикамутьян, 24д, тел. 56-08-31

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127:547.462.3

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ  
 МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Г. В. БАДАСЯН, С. М. ГАБРИЕЛЯН, Г. Л. КАМАЛОВ  
 и Ю. А. ТРЕГЕР

Ереванский завод химических реактивов  
 Одесский государственный университет

Поступило 26 XI 1979

Изучена кинетика эпексидирования малеиновой кислоты перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия в интервале 45—75°. Показано, что начальные скорости реакции имеют первый порядок по каждому из компонентов, а параметры активации остаются практически постоянными, независимо от концентрации перекиси водорода и катализатора. Сделано предположение о возможном механизме реакции.

Рис. 2, табл. 1, библи. ссылок 7.

Применяемый в настоящее время промышленный способ получения синтетической винной кислоты (СВК) заключается во взаимодействии водного раствора малеинового ангидрида с 30% перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия [1].

Растущая с каждым годом потребность различных отраслей народного хозяйства в СВК поставила нас перед необходимостью более глубокого изучения процесса взаимодействия малеиновой кислоты с перекисью водорода с целью найти оптимальные условия проведения реакции, позволяющие в значительной степени увеличить производительность существующих установок.

В этой связи для получения количественной информации о влиянии различных факторов на скорость процесса и глубину превращения исходных соединений мы изучили кинетику реакции между малеиновой кислотой (МК) и перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия.

В проведенных нами экспериментах концентрации реагентов и катализатора, а также температурные условия подбирались такими, чтобы полученные результаты могли быть четко воспроизведены в производственных условиях.

## Экспериментальная часть

Использованные в работе малеиновый ангидрид, 30% перекись водорода и двухводный вольфрамат натрия были продажными реактивами квалификации «ч.». Кинетические измерения проводились в помещенной в водяной термостат колбе емкостью 500 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. Температура реакции поддерживалась с точностью до  $\pm 0,2^\circ$ .

98 г (1 моль) малеинового ангидрида растворяли в 200 мл воды при температуре эксперимента, прибавляли катализатор (0,4—0,8% от веса малеинового ангидрида), после 30-минутной выдержки добавляли отмеренное количество 30% перекиси водорода и с этого момента начинали отсчет времени.

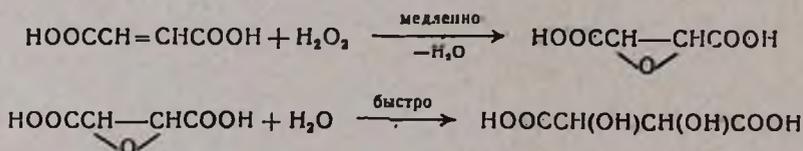
Первую пробу отбирали через час, а последующие—в зависимости от скорости реакции—каждый час, либо два часа.

Содержание малеиновой кислоты в отобранных пробах определяли бромометрически аналогично [2]. Каждый опыт повторяли трижды и полученные величины констант скорости усредняли.

## Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что МК первоначально превращается в эпоксиантарную кислоту, которая выделяется из реакционной массы при охлаждении до 10—15°. Однако при 85° она полностью может гидролизоваться до СВК в течение часа.

Таким образом, можно считать, что лимитирующей стадией процесса получения СВК из малеинового ангидрида является эпоксицирование МК перекисью водорода.



В связи с частичным термическим и каталитическим разложением перекиси водорода в рассмотренном интервале температур реакция проводилась при некотором избытке перекиси водорода (1,1—1,5 моля на моль малеинового ангидрида). Предварительными опытами было показано, что образования СВК в отсутствие катализатора не происходит.

Приведенные ниже результаты эксперимента позволяют нам сделать предположение, что скорость эпоксицирования МК перекисью водорода больше скорости распада последней. По крайней мере, температурные зависимости обоих конкурирующих процессов приблизительно одинаковы в условиях нашего эксперимента.

Типичные кинетические кривые конверсии МК в зависимости от концентрации перекиси водорода и катализатора представлены на рис. 1,

из которого следует, что оба параметра оказывают существенное влияние на скорость процесса и глубину превращения МК ( $\alpha$ ).

Скорости реакции имеют первый порядок по каждому компоненту—МК,  $H_2O_2$  и катализатору.

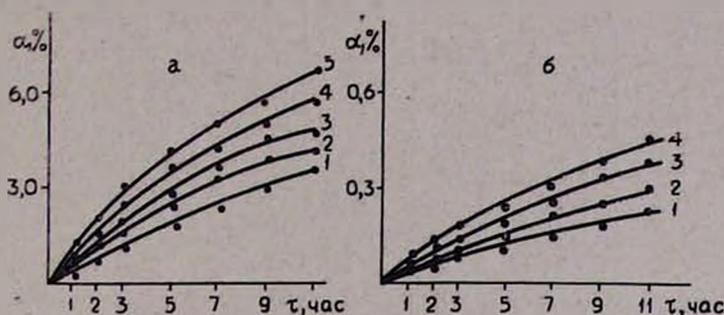


Рис. 1. Кинетика эпокси́рования маленной кислоты перекисью водорода при 65°. а —  $[H_2O_2]=3,26$ ; 1—5  $[Na_2WO_4] \cdot 10^3$ , 1,3; 1,7; 2; 2,3; 2,6, соответственно. б —  $[Na_2WO_4] \cdot 10^3=2,0$ ; 1—4  $[H_2O_2]=3,00$ ; 3,11; 3,26; 3,59, соответственно.

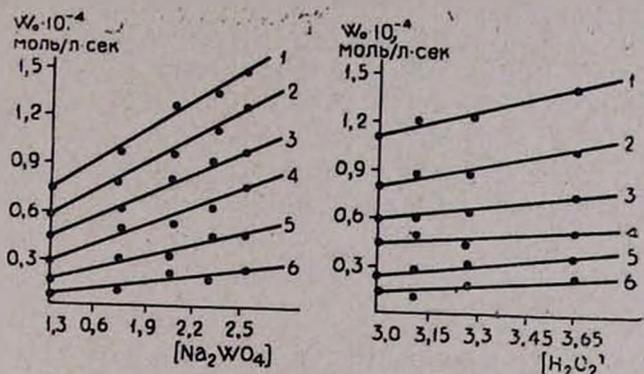


Рис. 2. Зависимость начальных скоростей эпокси́рования маленной кислоты от концентрации перекиси водорода (б) и вольфрамата натрия (а). 1, 2 —  $[Na_2WO_4] \cdot 10^3=2,6$  и 1, 3 (а),  $[H_2O_2]=3,59$  и 3,00 (б), соответственно, при 75°, 3, 4 — то же при 65°, 5, 6 — то же при 45°.

Как видно из рис. 2 и таблицы, наблюдается линейная зависимость начальных скоростей реакции (определяли графически по наклону касательных и кинетическим кривым конверсии МК) от концентрации МК, перекиси водорода и катализатора. Таким образом, в рассмотренных условиях реакция эпокси́рования МК перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия имеет первый порядок по каждому из компонентов.

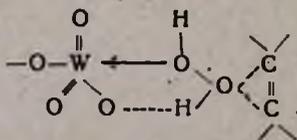
Интересно отметить, что энтальпия активации изучаемой реакции близка по своей величине к аналогичным параметрам реакции эпокси́рования алкенов и их производных надкислотами в отсутствие катализаторов [3, 4] и гидроперекисями в присутствии ванадиевого [5] и молибденового [6] катализаторов.

Константы скорости и параметры активации реакции эпексидирования  
маленновой кислоты перекисью водорода в присутствии вольфрамата натрия

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ] · 10 <sup>3</sup>	K <sub>0</sub> · 10 <sup>3</sup> , сек <sup>-1</sup>			ΔH <sup>‡</sup> , ккал/моль	ΔS <sup>‡</sup> , э.е	ΔC <sup>‡</sup> , ккал/моль
		45°	65°	75°			
3,59	1,2	0,72	2,41	3,98	11,8 ± 1,4	46,0 ± 3,3	27,2
3,59	1,7	0,91	3,15	5,01	11,61 ± 1,5	43,7 ± 1,5	26,2
3,59	2,0	1,10	3,76	6,03	11,99 ± 1	45,6 ± 2	26,7
3,59	2,3	1,32	4,40	7,16	11,61 ± 0,9	45,0 ± 1	26,6
3,59	2,6	1,51	5,01	8,18	11,6 ± 0,7	44,7 ± 1	26,5
3,26	1,3	0,62	2,13	3,42	11,61 ± 0,9	44,43 ± 1,3	26,3
3,26	1,7	0,79	2,66	4,30	11,67 ± 0,6	44,2 ± 0,7	26,4
3,26	2,0	0,95	3,18	5,20	11,43 ± 0,6	44,6 ± 1,6	26,3
3,26	2,3	1,14	3,81	6,23	11,54 ± 0,7	45,5 ± 1,3	26,8
3,26	2,6	1,30	4,34	7,11	11,46 ± 0,9	45,7 ± 1,5	26,6
3,11	1,3	0,57	1,93	3,10	11,7 ± 0,5	45,5 ± 0,6	26,9
3,11	1,7	0,73	2,42	3,98	11,5 ± 0,6	45,3 ± 1,1	26,7
3,11	2,0	0,88	2,92	4,81	11,61 ± 0,5	45,2 ± 1	26,5
3,11	2,3	1,05	3,50	5,73	11,3 ± 0,3	45,2 ± 1	26,5
3,11	2,6	1,20	4,01	6,56	11,6 ± 0,4	44,3 ± 1,2	26,4
3,00	1,3	0,54	1,72	2,93	11,63 ± 0,7	45,1 ± 2,5	26,7
3,00	1,7	0,67	2,14	3,68	11,7 ± 0,3	44,9 ± 0,5	26,7
3,00	2,0	0,81	2,70	4,42	11,65 ± 0,7	44,6 ± 0,8	26,5
3,00	2,3	0,96	3,22	5,30	11,78 ± 0,5	45,3 ± 1,5	26,9
3,00	2,6	1,10	3,68	6,02	11,3 ± 0,6	44,6 ± 0,4	26,2

Обращает на себя внимание тот факт, что независимо от концентрации перекиси водорода и катализатора параметры активации реакции эпексидирования МК остаются (в пределах ошибки эксперимента) практически неизменными.

На основании указанной выше близости величин энтальпий активации реакций эпексидирования непредельных соединений различными реагентами можно предположить, что в случае катализа реакции эпексидирования непредельных соединений переходными металлами в переходном состоянии (ПС) реализуется ситуация, близкая к таковой при эпексидировании надкислотами [3]. Например, для рассмотренного нами случая одной из моделей ПС может быть следующая:



Циклический характер ПС, стабилизированного водородной связью и представляющего собой своеобразный «тримолекулярный пакет», хо-

рошо согласуется с величиной  $\Delta S^\ddagger$  и характером изменения величин  $W_0$  и  $K_0$  от концентрации реагентов.

Альтернативный механизм эпоксидирования МК надмалеиновой кислотой [7] в рассмотренных условиях вряд ли вероятен, т. к. концентрация перекиси водорода незначительна ( $< 15\%$ ) для образования надмалеиновой кислоты. К тому же, как уже указывалось выше, образования СВК в отсутствие катализатора не наблюдается.

Если высказанные в настоящей работе предположения о механизме эпоксидирования МК перекисью водорода верны, то, очевидно, аналогичные кинетические закономерности должны наблюдаться и для других вольфраматов, независимо от характера катюна. Обсуждению этого вопроса и будет посвящена наша следующая публикация.

### ԶՐԱՄՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՄԱԼԵԻՆԱԹՔՎԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

2. Վ. ԲԱԴԱՍՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ, Գ. Լ. ԿԱՄԱԼՈՎ և Յու. Ա. ՏՐԵԳԵՐ

Ուսումնասիրված է մալեինաթթվի էպօքսիդացման ռեակցիան ջրածնի պերօքսիդով, նատրիումի վոլֆրամատի մասնակցությամբ, 45—75°C-ը շերմաստիճանային ինտերվալում:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիաների սկզբնական արագությունները առաջին կարգի են ըստ յուրաքանչյուր կոմպոնենտի, իսկ ակտիվացման պարամետրերը գործնականորեն մնում են հաստատուն, անկախ ջրածնի պերօքսիդի և կատալիզատորի կոնցենտրացիայից:

Արված է ենթադրություն ռեակցիայի հնարավոր մեխանիզմի մասին:

### THE KINETIC CHARACTERISTICS OF THE EPOXIDATION REACTION OF MALEIC ACID WITH HYDROGEN PEROXIDE

G. V. BADASSIAN, S. M. GABRIELIAN, G. L. KAMALOV  
and Yu. A. TREGER

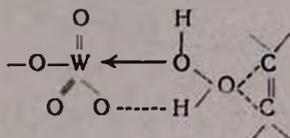
The kinetics of the epoxidation reaction of maleic acid with hydrogen peroxide in the presence of sodium tungstate has been investigated in the range of 45—75°C. It has been shown that the initial reaction rates are of the first order with regard to each component while the activation parameters remain practically constant irrespective of the hydrogen peroxide and catalysts concentrations. A possible reaction mechanism has been suggested.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Гринберг, С. М. Габриелян, М. К. Мардоян, Н. М. Морлян, Авт. свид. СССР № 322043, 1969, Бюлл. изобр. № 35, 176 (1975).
2. Н. Ф. Будяк, Э. М. Демидова, ЖАХ, 25, 1426 (1970).
3. Т. Е. Abracham, R. F. Venanati, Aiche Journal, № 4, 18 (1972).
4. Н. П. Булацкий, И. В. Головец, Вопросы стереохимия, № 6, 101 (1977).
5. E. S. Could, R. R. Hlatt, K. C. Irwin, J. Am. Chem. Soc., 90, 4573 (1968).
6. М. Н. Фарберов, Т. А. Стожкова, А. В. Бондаренко, А. Л. Глускер, Нефтехимия, 10, 218 (1970).
7. В. Г. Дрюк, М. С. Малиновский, А. Ф. Курочкин, ЖОрХ, 6, 2361 (1970).



предположительно представлено в виде своеобразного тримолекулярного пакета хелатного характера.



В этой связи представлялось интересным рассмотреть зависимость кинетических характеристик изучаемого процесса и глубины превращения ( $\alpha$ ) МК от характера катиона вольфрамотного катализатора.

### Экспериментальная часть

Использованные в работе малеиновый ангидрид, 30% перекись водорода, вольфрамовая кислота, пентавольфрамат натрия являлись продажными реактивами марки «ч.». Кинетические измерения и их обработка проводились аналогично [2].

### Результаты и их обсуждение

Кинетические кривые, аналогичные приведенным в нашей предыдущей работе [2], хорошо описываются уравнением для необратимых реакций первого порядка по компонентам. Аналогично [2] в случае вольфрамовой кислоты и пентавольфрамата аммония наблюдается линейная зависимость начальных скоростей реакции (рис. 1, 2) от концентрации перекиси водорода и катализатора.

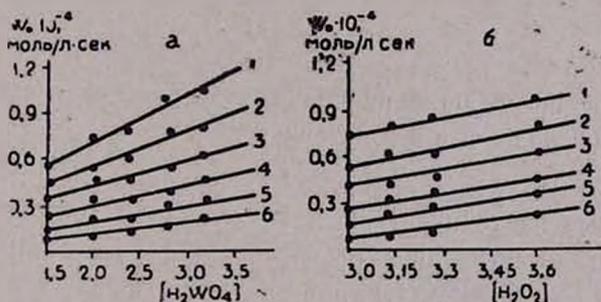


Рис. 1. Зависимость начальных скоростей эпексидирования малеиновой кислоты от концентрации перекиси водорода (б) и вольфрамовой кислоты (а). 1, 2 —  $[H_2O_2] = 3,59$  и  $3,00$  (а), соответственно при  $75^\circ$ ; 3, 4 — то же при  $65^\circ$ ; 5, 6 — то же при  $45^\circ$ ; 1, 5 —  $[H_2WO_4] \cdot 10^2 = 3,12$  и  $1,56$  (б) соответственно при  $75^\circ$ ; 2, 4 — то же при  $65^\circ$ ; 3, 6 — то же при  $45^\circ$ .

Таким образом, для трех рассмотренных катализаторов справедливо выражение.

$$W_0 = K_{эф} \cdot [H_2O_2] \cdot [\text{катал.}] \cdot [МК]$$

Величины  $K_{\text{эф}}$  были вычислены из экспериментально определенных констант скоростей

$$K_{\text{эф}} = \frac{\text{tg } \alpha}{[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{катал.}]}$$

где  $\text{tg } \alpha$  — тангенс угла касательной в начальной точке кривой конверсии МК.

Кинетическое изучение реакций проводилось при некотором избытке перекиси водорода, при котором наблюдалась независимость найденных значений  $K_{\text{эф}}$  от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ , для уменьшения роли термического и каталитического распада перекиси водорода.

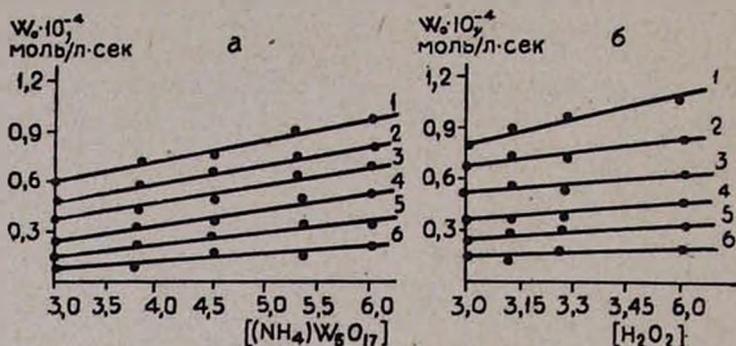
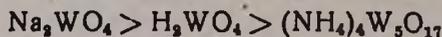
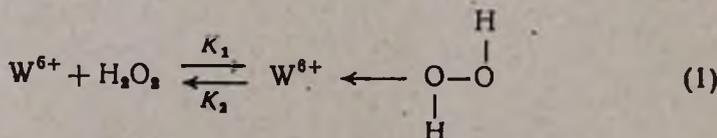


Рис. 2. Зависимость начальных скоростей эпоксицирования малеиновой кислоты от концентрации перекиси водорода и вольфрамата аммония. 1, 2 —  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,59$  и  $3,00$  (а) соответственно при  $75^\circ$ ; 3, 4 — то же при  $65^\circ$ ; 5, 6 — то же при  $45^\circ$ ; 1, 5 —  $[(\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}] \cdot 10^3 = 6,16$  и  $3,08$  (б), соответственно при  $75^\circ$ ; 2, 4 — то же при  $65^\circ$ ; 3, 6 — то же при  $45^\circ$ .

Как видно из табл. 1—3, скорость и глубина превращения МК в заметной степени определяются природой катализаторов, которые по активности можно расположить в следующий ряд:



Полученные из температурных зависимостей констант скоростей реакций значения активационных параметров для различных катализаторов имеют близкие между собой значения, а также близкие с таковыми, приведенными в работах [3—6]. Из этого можно сделать вывод, что процесс эпоксицирования малеиновой кислоты перекисью водорода для разных катализаторов, рассмотренных в наших условиях, идет, по-видимому, по одному и тому же механизму, идентичному приведенным в работах [5, 6]. По аналогии с [5, 6] механизм рассматриваемой реакции может быть представлен следующим образом:



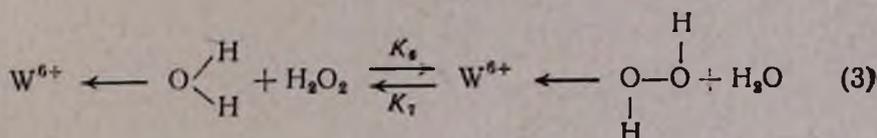
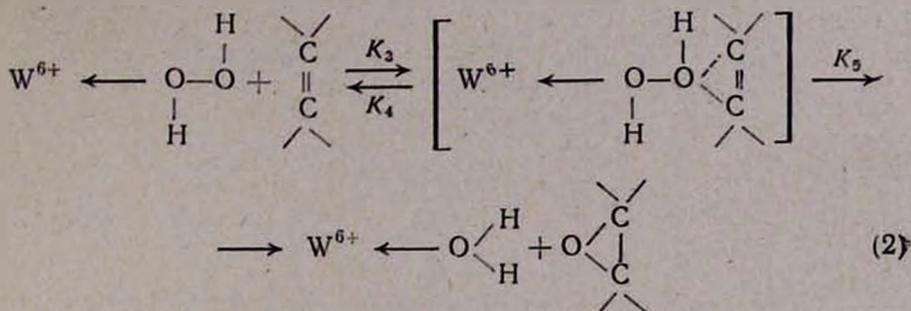


Таблица 1

Эффективные константы скорости, глубина превращения и параметры активации реакции эпексидирования маленной кислоты в присутствии вольфрамовой кислоты

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ] · 10 <sup>3</sup>	K <sub>эф</sub> · 10 <sup>3</sup> , сек <sup>-1</sup>		(α, °/°)	ΔH <sup>‡</sup> , ккал/моль	ΔS <sup>‡</sup> , э. е.	ΔG <sup>‡</sup> , ккал/моль
		45°	65°	75°			
3,59	1,56	0,82 (14)	2,75 (39)	4,5 (46)	11,8 ± 0,3	29,3 ± 0,5	21,6
3,59	1,96	0,83 (18)	2,7 (46)	4,55 (65)	11,2 ± 0,2	28,8 ± 1,2	21,8
3,59	2,36	0,82 (20)	2,73 (50)	4,37 (70)	11,6 ± 0,3	29,7 ± 1,0	21,5
3,59	2,76	0,82 (28)	2,7 (68)	4,4 (75)	11,8 ± 0,2	30,1 ± 1,2	21,8
3,59	3,12	0,83 (27)	2,74 (64)	4,46 (80)	11,5 ± 0,3	29,6 ± 0,7	21,4
3,26	1,56	0,81 (12)	2,6 (35)	4,21 (50)	11,4 ± 0,1	30,6 ± 1,3	21,6
3,26	1,96	0,8 (15)	2,6 (42)	4,2 (57)	11,4 ± 0,2	29,8 ± 1,2	21,3
3,26	2,36	0,78 (19)	2,62 (48)	4,19 (65)	11,4 ± 0,3	30,5 ± 1,1	21,5
3,26	2,76	0,79 (20)	2,57 (53)	4,2 (71)	11,7 ± 0,2	30,1 ± 1,0	21,7
3,26	3,12	0,79 (25)	2,6 (60)	4,25 (79)	11,4 ± 0,5	30,7 ± 2,0	21,4
3,11	1,56	0,76 (11)	2,54 (31)	4,24 (48)	11,2 ± 0,3	29,3 ± 1,2	21,0
3,11	1,96	0,75 (12)	2,51 (36)	4,13 (57)	11,5 ± 0,5	30,1 ± 1,2	21,5
3,11	2,36	0,75 (17)	2,52 (43)	4,14 (59)	11,9 ± 0,5	30,3 ± 1,2	21,9
3,11	2,76	0,76 (20)	2,55 (48)	4,03 (66)	12,1 ± 0,2	28,9 ± 0,9	22,7
3,11	3,12	0,76 (23)	2,51 (54)	4,13 (75)	11,3 ± 0,1	29,6 ± 1,0	21,2
3,00	1,56	0,73 (11)	2,41 (36)	3,91 (47)	11,8 ± 0,5	29,8 ± 0,8	21,8
3,00	1,96	0,73 (14)	2,38 (38)	3,9 (55)	12,1 ± 0,2	29,5 ± 1,8	21,9
3,00	2,36	0,71 (16)	2,4 (49)	3,81 (61)	11,3 ± 0,1	30,1 ± 1,3	21,3
3,00	2,76	0,72 (22)	2,35 (50)	3,86 (67)	12,00 ± 0,5	28,7 ± 2,0	21,4
3,00	3,12	0,73 (25)	2,38 (55)	3,89 (73)	11,7 ± 0,4	29,1 ± 1,4	21,4

Эффективные константы скорости, глубина превращения и параметры активации реакции эпексидирования маленновой кислоты в присутствии вольфрамата аммония

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>11</sub> ] · 10 <sup>3</sup>	K <sub>эф</sub> · 10 <sup>3</sup> , сек <sup>-1</sup> (α, %)			ΔH <sup>‡</sup> , ккал/моль	ΔS <sup>‡</sup> , э. е.	ΔG <sup>‡</sup> , ккал/моль
		45°	65°	75°			
3,59	3,08	0,44 (14)	1,51 (40)	2,45 (58)	11,5 ± 0,5	31,2 ± 1,0	22,0
3,59	3,88	0,45 (20)	1,52 (48)	2,47 (69)	11,3 ± 0,9	30,4 ± 1,4	23,1
3,59	4,65	0,44 (22)	1,51 (55)	2,58 (75)	11,5 ± 0,2	29,8 ± 2	20,5
3,59	5,45	0,44 (25)	1,49 (63)	2,46 (80)	11,4 ± 0,6	32,3 ± 3,5	22,2
3,59	6,16	0,45 (27)	1,53 (67)	2,49 (82)	11,5 ± 0,2	31,1 ± 1,6	21,9
3,26	3,08	0,44 (13)	1,47 (47)	2,45 (53)	11,3 ± 0,6	30,9 ± 0,8	21,4
3,26	3,88	0,42 (16)	1,43 (49)	2,32 (58)	11,4 ± 0,4	31,4 ± 0,8	21,9
3,26	4,65	0,43 (18)	1,45 (51)	2,36 (62)	11,3 ± 0,4	30,7 ± 0,9	21,6
3,26	5,45	0,42 (21)	1,44 (57)	2,34 (74)	11,4 ± 0,5	31,1 ± 1,8	21,8
3,26	6,16	0,43 (25)	1,49 (63)	2,36 (78)	11,2 ± 0,6	30,2 ± 1,1	21,3
3,11	3,08	0,41 (12)	1,41 (37)	2,21 (50)	11,5 ± 0,3	32,1 ± 1,8	22,2
3,11	3,88	0,40 (18)	1,43 (46)	2,27 (60)	11,3 ± 0,3	31,9 ± 1,2	22,0
3,11	4,65	0,41 (19)	1,45 (50)	2,29 (64)	11,5 ± 0,2	32,2 ± 1,7	22,3
3,11	5,45	0,41 (21)	1,40 (51)	2,31 (72)	11,3 ± 0,4	31,7 ± 1,2	21,9
3,11	6,16	0,42 (23)	1,41 (58)	2,30 (76)	11,2 ± 0,5	31,5 ± 1,5	21,7
3,00	3,08	0,38 (10,5)	1,28 (32)	2,17 (46)	11,4 ± 0,3	30,8 ± 1,3	21,7
3,00	3,88	0,38 (16)	1,28 (38)	2,12 (56)	11,6 ± 0,2	31,1 ± 1,5	22,0
3,00	4,65	0,39 (17)	1,29 (43)	2,14 (62)	11,5 ± 0,7	30,7 ± 1,4	21,9
3,00	5,45	0,39 (19)	1,32 (51)	2,17 (65)	11,6 ± 0,6	31,4 ± 1,2	22,1
3,00	6,16	0,40 (20)	3,34 (58)	2,17 (74)	11,4 ± 0,4	31,6 ± 0,9	22,0

Поскольку стадия (2) при постоянных концентрациях перекиси водорода и катализатора лимитирует скорость всего процесса, можно считать, что определяемые из экспериментальных данных эффективные константы скорости реакции, представленные в табл. 1—3, эквивалентны соответствующим соотношениям констант скоростей элементарных стадий процесса.

$$K_{эф} = K_5 \cdot \frac{K_3 \cdot K_2}{K_2 \cdot K_4}$$

Таблица 3

Эффективные константы скорости, глубина превращения и параметры активации реакции эпексидирования маленновой кислоты в присутствии вольфрамата натрия

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ] · 10 <sup>3</sup>	K <sub>эф</sub> · 10 <sup>3</sup> , сек <sup>-1</sup> (α, %)			ΔH <sup>‡</sup> , ккал/моль	ΔS <sup>‡</sup> , э. е.	ΔG <sup>‡</sup> , ккал/моль
		45°	65°	75°			
3,59	1,3	1,54 (19)	5,0 (54)	8,53 (74)	11,8 ± 1,4	31,0 ± 3,0	22,2
3,59	1,7	1,49 (24)	5,16 (64)	8,21 (80)	11,6 ± 1,5	29,3 ± 1	21,4
3,59	2,0	1,53 (32)	5,24 (70)	8,4 (86)	11,5 ± 1	30,6 ± 1	21,7
3,59	2,3	1,59 (35)	5,33 (74)	8,67 (91)	11,6 ± 0,3	30,0 ± 1	21,6
3,59	2,6	1,61 (40)	5,37 (80)	8,76 (93)	11,6 ± 0,7	29,6 ± 1,0	21,4
3,26	1,3	1,46 (20)	5,02 (52)	8,07 (70)	11,6 ± 0,8	30,1 ± 0,7	21,6
3,26	1,7	1,43 (22)	4,8 (57)	7,76 (74)	11,6 ± 0,6	31,3 ± 1	22,1
3,26	2,0	1,45 (27)	4,87 (66)	8,0 (83)	11,4 ± 0,6	31,5 ± 0,6	21,9
3,26	2,3	1,52 (31)	5,08 (72)	8,31 (87)	11,5 ± 0,7	30,4 ± 0,7	21,7
3,26	2,6	1,53 (35)	5,12 (74)	8,37 (90)	11,4 ± 0,9	30,7 ± 0,9	21,7
3,11	1,3	1,41 (15)	4,77 (46)	7,67 (64)	17 ± 0,6	29,3 ± 0,6	21,6
3,11	1,7	1,38 (20)	4,6 (54)	7,55 (73)	11,5 ± 0,5	30,2 ± 1,1	21,4
3,11	2,0	1,41 (25)	4,7 (62)	7,73 (79)	11,6 ± 0,6	30,6 ± 0,9	21,7
3,11	2,3	1,47 (28)	4,9 (69)	8,0 (84)	11,3 ± 0,3	31,1 ± 1,0	22,1
3,11	2,6	1,48 (33)	4,96 (73)	8,11 (88)	11,6 ± 0,4	30,3 ± 1,8	21,7
2,99	1,3	1,39 (14)	4,43 (43)	7,54 (62)	11,6 ± 6,7	30,7 ± 2,5	21,9
2,99	1,7	1,32 (20)	4,2 (50)	7,24 (69)	11,7 ± 0,8	30,1 ± 0,9	22,5
2,99	2,0	1,35 (24)	4,52 (60)	7,4 (72)	11,6 ± 0,7	29,3 ± 0,8	21,5
2,99	2,3	1,39 (26)	4,63 (65)	7,71 (82)	11,7 ± 0,5	28,8 ± 1,2	21,3
2,99	2,6	1,42 (29)	4,73 (68)	7,74 (84)	11,3 ± 0,6	29,0 ± 0,8	21,0

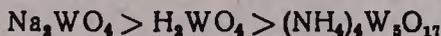
ՋՐԱՄԵԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՈՎ ՄԱԼԵՆՆԱԹՔՎԻ ԷՊՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ԵՎ ՄԵԽԱՆԻԶՄԸ ՎՈԼՖՐԱՄԱԹՔՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱՂԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

2. Վ. ԲԱՂԱՍՅԱՆ, Ս. Մ. ԳԱՔՐԻՆՅԱՆ, Գ. Լ. ԿԱՄԱԼՈՎ և ՅԱՆ Ա. ՏՐԵԳԻՐ

Կատարված է մալեինաթթվի էպօքսիդացման համեմատական ուսումնասիրումը ջրածնի պերօքսիդով, վոլֆրամաթթվի, ամոնիումի վոլֆրամատի և նատրիումի վոլֆրամատի ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի սկզբնական արագությունը կոմպոնենտներից յուրաքանչյուրի նկատմամբ առաջին կարգի է, իսկ ակտիվացման պարամետրերը գործնականորեն մնում են հաստատուն, անկախ ջրածնի պերօքսիդի և կատալիզատորի կոնցենտրացիայից և վերջինիս բնույթից:

Հստ իրենց ակտիվության, ուսումնասիրված կատալիզատորները դասավորվում են այս շարքով՝



# THE KINETICS AND MECHANISMS OF THE EPOXIDATION REACTION OF MALEIC ACID WITH HYDROGEN PEROXIDE IN THE PRESENCE OF TUNGSTIC ACID AND ITS SALTS

G. V. BADASSIAN, S. M. GABRIELIAN, G. L. KAMALOV  
and Yu. A. TREGER

A comparative research of epoxidation of maleic acid with hydrogen peroxide in the presence of tungstic acid, ammonium pentatungstate, and sodium tungstate has been carried out. It has been shown that the initial reaction rates are of the first order with regard to each component, while the activation parameters remain practically constant irrespective of the hydrogen peroxide concentration, the catalyst and its nature. The catalysts investigated are arranged in the following order  $\text{Na}_2\text{WO}_4 > \text{H}_2\text{WO}_4 > (\text{NH}_4)_4\text{W}_5\text{O}_{17}$ , according to their activity.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Гринберг, С. М. Габриелян, М. К. Мардоян, Н. М. Морлян, Авт. свид. СССР № 322043, 1969, Бюлл. изобр. № 35, 176 (1975).
2. Г. В. Бадасян, С. М. Габриелян, Г. Л. Камалов, Ю. А. Трегер, Арм. хим. ж., 33, 789 (1980).
3. M. E. Abracham, R. F. Venenati, *Alche Journal*, № 4, 18 (1972).
4. Н. П. Булацкий, И. В. Головец, *Вопросы стереохимии*, № 6, 101 (1977).
5. E. S. Could, R. R. Hlatt, K. C. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4573 (1968).
6. М. Н. Фарберов, Т. А. Стожкова, А. В. Бондаренко, А. Л. Глускер, *Нефтехимия*, 10, 218 (1970).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.59+546.214+546.216—325

К ВОПРОСУ ИНТЕНСИФИКАЦИИ РЕАКЦИИ  
 ЦИАНИРОВАНИЯ ЗОЛОТА

Г. С. ЧТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XII 1979

Установлена возможность увеличения скорости реакции цианирования золота в присутствии озона в виде озono-воздушных смесей. С целью оптимизации построена математическая модель процесса, включающая и реакции окисления цианида калия. Рассчитана максимальная скорость реакции цианирования металла в условиях, когда в конце реакции концентрация цианида калия практически равна нулю.

Табл. 2, библи. ссылок 8.

Реакция была предложена Багратионом и широко применяется в гидрометаллургии золота. Сдвиг равновесия в сторону растворенного цианистого комплекса осуществляется благодаря высокой прочности образовавшегося соединения. Значение константы диссоциации при 25° оценивается в  $1,1 \cdot 10^{-41}$  [1]. Интерпретация значений кинетических параметров этой реакции, установленных с помощью экспериментальной методики, обеспечивающей получение воспроизводимых данных [2], подтверждает приемлемость стадийного характера механизма реакции цианирования золота, предсказанного Бодлендером [3].

Методу извлечения золота из рудных концентратов, в основе которого лежит приведенная реакция, приписывается ряд недостатков принципиального характера, в частности, низкая скорость извлечения золота в раствор и вопрос обезвреживания высокотоксичных производственных сточных вод. Этим и объясняется проведение многочисленных исследований, направленных на устранение этих недостатков. Они направлены к изысканию нового высокоэффективного комплексообразователя или к изучению влияния нового окислителя на процесс комплексообразования золота. В частности, была сделана попытка установить возможность применения таких широко признанных окислителей как перекись водорода, перекись натрия, ион трехвалентного железа и т. д. в процессе извлечения золота в кислый раствор тиокарбамида [4]. В патентной лите-

ратуре имеется оведение о целесообразности применения озона в процессе образования тиокарбамидного комплекса золота и серебра [5]. Изучены химизм и возможность применения последнего окислителя в процессе обезвреживания сточных вод золоторудных комбинатов [6].

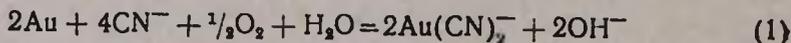
В настоящей работе приведены экспериментальные данные количественного характера, подтверждающие возможность применения озона в виде озono-воздушных смесей в реакции цианирования золота.

### Экспериментальные данные и обсуждение результатов

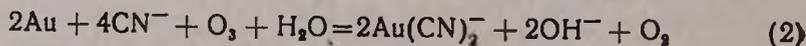
Изучение кинетики цианирования золота под действием воздуха или озono-воздушных смесей проводилось методом последовательного исключения внешних факторов процесса в реакторе барботажного типа, снабженном водяной рубашкой с целью сохранения изотермичности процесса. В нижней части реактора был помещен фильтр Шотта (№ 2), обеспечивающий эффективность барботирования газовой смеси, расход которой контролировался реометром. Концентрация озона определялась иодометрическим, а золота—экстракционно-фотометрическим методами [7]. Исходную концентрацию ионов циана в растворе и их расход в ходе процесса устанавливали аргентометрическим методом [8].

Объектом исследования был выбран характерный рудный концентрат сульфидного типа, в котором количество серебра составило 92,5, а золота—101 г/т. Концентрат подавался в реактор в мелкодисперсном состоянии (через сито № 100). Измерения проводились при постоянной температуре (25°), расход газовой смеси—30 л/час, соотношение Т : Ж = 1 : 50.

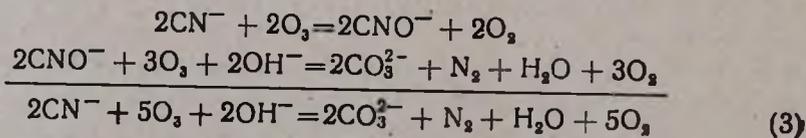
В ходе установления динамики извлечения золота в раствор в присутствии озono-воздушной смеси выяснилось, что начальная скорость извлечения золота превышает аналогичное значение в случае воздуха при идентичных внешних условиях. Очевидно, с реакцией извлечения золота в присутствии кислорода



протекает второй процесс, где растворение металла осуществляется за счет озона:



Одновременно наблюдалось закономерное уменьшение концентрации цианида калия в растворе вследствие окисления соли синильной кислоты под действием второго окислителя—озона.



В случае параллельно идущих реакций противоположного характера оптимальным необходимо считать сочетание таких исходных концентраций озона и цианида калия, которые обеспечили бы максимальную скорость и глубину извлечения металла с условием, что в конце процесса концентрация цианида калия стремилась бы к нулю. Постановка задачи определила необходимость построения математической модели всего процесса на основании экспериментальных данных.

Кинетика окисления цианида калия на основании экспериментальных данных должна удовлетворять уравнению вида

$$-\frac{dC_{\text{KCN}}}{dt} = C_{\text{KCN}} f_1(C_{\text{O}_3}) \quad (4)$$

где  $C_{\text{KCN}}$  — текущая концентрация цианида калия, моль/л;  $C_{\text{O}_3}$  — концентрация озона в озono-воздушной смеси, моль/л. В уравнении (4) коэффициент пропорциональности отнесен к функции  $f_1(C_{\text{O}_3})$ . Здесь не учтен расход цианида калия на комплексообразование золота ввиду его незначительного количества. В интегрированном виде при  $[C_{\text{O}_3}] = \text{const}$  в течение данного опыта уравнение (4) имеет следующий вид:

$$C_{\text{KCN}}(t) = C_{\text{KCN}}^0 \exp[-f_1(C_{\text{O}_3}) \cdot t] \quad (5)$$

Функция  $f_1(C_{\text{O}_3})$  была получена на основании вариаций исходной концентрации озона в процессе цианирования золота. По этим данным выведено эмпирическое уравнение вида

$$f_1(C_{\text{O}_3}) = 0,1858 \cdot 10^{-3} (C_{\text{O}_3})^{0,26} \quad (6)$$

В табл. 1 приведены экспериментальные данные функции  $f_1(C_{\text{O}_3})$ , которые подтверждают справедливость полученного уравнения (6).

Общее дифференциальное уравнение кинетики извлечения золота в раствор в присутствии и в отсутствие озона на основании стехиометрии (1) и (2) имеет вид

$$\frac{dC_{\text{Au}}}{dt} = (1 - C_{\text{Au}}) \cdot [f_2(C_{\text{O}_3}) + b] f_3[C_{\text{KCN}}(t)] \quad (7)$$

где  $100 \cdot C_{\text{Au}}$  — процент растворенного золота,  $b$  — постоянная, учитывающая влияние кислорода на процесс извлечения золота

Обозначим:

$$f_2(C_{\text{O}_3}) + b = \psi \text{ и } f_1(C_{\text{O}_3}) = a$$

Подставляя значения  $\psi$  и  $a$ , и значения  $C_{\text{KCN}}$  из уравнений (5) в (7), получим

$$\frac{d(1 - C_{\text{Au}})}{1 - C_{\text{Au}}} = -\psi f_3 [C_{\text{KCN}}^0 \cdot e^{-at}] dt \quad (8)$$

Таблица 1

Экспериментальные данные функции  $f_1(C_{\text{O}_3})$

Концентрация озона, моль/л · 10 <sup>4</sup>	$f_1(C_{\text{O}_3})$
0	0
0,60	—
1,00	0,18 · 10 <sup>-3</sup>
1,20	—
1,30	—
1,40	—
1,45	0,41 · 10 <sup>-2</sup>
1,60	—
1,70	—
1,75	0,20 · 10 <sup>-1</sup>

После интегрирования (8) в интервале от 0 до  $t$ :

$$\ln(1 - C_{Au}) = -\psi \int_0^t f_3 [C_{KCN}^0 \cdot e^{-at}] dt, \quad (9)$$

или

$$C_{Au}(t) = 1 - \exp \left\{ -\psi \int_0^t f_3 [C_{KCN}^0 \cdot e^{-at}] dt \right\} \quad (10)$$

В уравнении (10) эмпирическая функция  $f_3 [C_{KCN}^0 \cdot e^{-at}]$  характеризует скорость растворения золота в зависимости от концентрации  $C_{KCN}(t)$ . Анализ экспериментальных данных показал, что функция  $f_3 [C_{KCN}^0 \cdot e^{-at}]$  описывается сложной кривой, хорошо аппроксимируемой тремя прямыми линиями. Для каждого участка справедливо общее уравнение вида

$$f_3(C_{KCN}) = \beta + \eta C_{KCN}$$

или отдельных участков

$$f_3(C_{KCN}) = \beta_1 + \eta_1 C_{KCN} = 0 + 0,0315434 \cdot C_{KCN} \quad \text{участок I} \quad (11)$$

$$f_3(C_{KCN}) = \beta_2 + \eta_2 C_{KCN} = -0,0284 + 3,5 \cdot C_{KCN} \quad \text{участок II} \quad (12)$$

$$f_3(C_{KCN}) = \beta_3 + \eta_3 C_{KCN} = 0,0128 + 0,07 \cdot C_{KCN} \quad \text{участок III} \quad (13)$$

Начальная стадия растворения золота описывается уравнением (10) при подстановке эмпирического выражения (13), последующие стадии — соответственно выражений (11) и (12).

Исходя из вышеизложенного,  $f_3(C_{KCN})$  для отдельных участков будет иметь вид

$$\int_0^t f_3 [C_{KCN}(t)] dt = \int_0^t [\beta_3 + \eta_3 C_{KCN}(t)] dt \quad \text{для участка III} \quad (14)$$

$$\int_0^t f_3 [C_{KCN}(t)] dt = \int_0^{t_1} [\beta_2 + \eta_2 C_{KCN}(t)] dt + \int_{t_1}^t [\beta_3 + \eta_3 C_{KCN}(t)] dt \quad (15)$$

для участка II

$$\int_0^t f_3 [C_{KCN}(t)] dt = \int_0^{t_1} [\beta_3 + \eta_3 C_{KCN}(t)] dt + \int_{t_1}^{t_2} [\beta_2 + \eta_2 C_{KCN}(t)] dt +$$

$$+ \int_{t_2}^t \eta_1 C_{KCN}(t) dt. \quad \text{для участка I} \quad (16)$$

После интегрирования уравнений (14), (15) и (16) с учетом выражений (11), (12) и (13) соответственно получим:

$$C_{Au}(t) = 1 - \exp \left\{ -\psi \left[ 0,0128t + 0,07 \frac{C_{KCN}^0}{\alpha} - 0,07 \frac{C_{KCN}^0}{\alpha} \cdot e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad (17)$$

$$C_{Au}(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{\psi}{\alpha} \left[ 0,22338 + 0,0412 \ln C_{KCN}^0 + \right. \right. \\ \left. \left. + 0,07 C_{KCN}^0 - 0,0287 \cdot t - 3,5 C_{KCN}^0 \cdot e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad (18)$$

$$C_{Au}(t) = 1 - \exp \left\{ -\frac{\psi}{\alpha} \left[ 0,0585095 + 0,0128 \ln C_{KCN}^0 + \right. \right. \\ \left. \left. + 0,07 C_{KCN}^0 - 0,0315434 C_{KCN}^0 \cdot e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad (19)$$

Уравнения (17), (18) и (19) могут быть использованы для непосредственных расчетов после определения вида функции  $\psi = b + f_2(C_{O_3})$ .

Величина  $b$  определяется из серии опытов, где  $C_{O_3} = 0$ , следовательно,  $f_2(0) = 0$  и  $b = 0,345856$ . Вид функции  $\psi$  возможно установить из серии опытов, в которых варьировалась исходная концентрация озона.

Следовательно,

$$f_2(C_{O_3}) = 0,2062 (C_{O_3})^{3,3844}$$

и

$$\psi = 0,345856 + 0,2062 (C_{O_3})^{3,3844} \quad (20)$$

Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных, подтверждающих справедливость выведенных уравнений, приводится в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительная оценка экспериментальных и расчетных данных, полученных из уравнений (17), (18), (19)

Номер рас- считанного уравнения	Концентрация озона, $C_{O_3}$ , моль/л · 10 <sup>4</sup>	Исходная кон- центрация $C_{KCN}$ , моль/л	Значение $\alpha$	Значение $\psi$	Количество извлеченного Au, %	Время извлечения золота, мин							
						0	30	60	120	180	240	300	$\infty$
19	0	0,0278	0	0,345856	С <sub>эксп.</sub>	0	14,8	25,0	44,5	59,5	68,9	78,1	—
					С <sub>рас.</sub>	0	14,2	26,4	44,8	60,0	70,5	78,4	100
18, 19	1,45	0,0278	0,00415	1,071000	С <sub>эксп.</sub>	0	38,1	59,7	83,9	90,3	97,1	97,2	—
					С <sub>рас.</sub>	0	37,5	60,6	84,1	91,0	97,0	97,5	100
17, 18, 19	1,45	0,0138	0,00415	1,071000	С <sub>эксп.</sub>	0	36,2	54,5	68,1	69,2	—	—	—
					С <sub>рас.</sub>	0	35,6	55,7	67,8	68,6	—	—	69,9
17	1,75	0,0138	0,02000	1,716200	С <sub>эксп.</sub>	0	30,7	32,6	32,7	—	—	—	32,8
					С <sub>рас.</sub>	0	31,5	32,2	32,7	—	—	—	32,9

Данные табл. 2 показывают приемлемость модели изучаемого процесса: окисление цианида калия в присутствии озона в соответствии с уравнением (5), извлечение золота в присутствии и в отсутствие второго окислителя в соответствии с уравнениями (17), (18) и (19).

Задачу оптимизации процесса можно сформулировать следующим образом. Необходимо привести систему из некоторого начального состояния в конечное в течение минимального времени. С этой целью обозначим  $x_1 = 1 - C_{Au}$ ; в ходе процесса  $X_1$  изменяется от 1 до  $\delta$  (минимальная величина нерастворенного золота).  $\delta$  задается. Вторая координата  $X_2 = C_{KCN}(t)$  изменяется от величины  $C_{KCN}^0$  до  $\varepsilon$ , также задаваемой заранее.

Управление процессом производится с помощью величин  $u_1 = C_{O_3}$  и  $u_2 = C_{KCN}$ , т. е. в новых обозначениях уравнения (4) и (7) будут иметь вид

$$\frac{dx_2}{dt} = -x_2 \alpha(u_1) \quad (21)$$

$$\frac{dx_1}{dt} = -x_1(u_1) \psi f_2(x_2) \quad (22)$$

С этой целью начальные состояния характеризуются условиями

$$X_1 = 1; \quad 0 < X_2 \leq 0,03,$$

а конечное

$$0 < X_1 \leq \delta; \quad 0 < X_2 \leq \varepsilon$$

После интегрирования (21) имеем

$$x_2 = u_2 \exp\{-\alpha(u_1) \cdot t\} \quad (23)$$

Управление процессом производится при следующих ограничениях:

$$0 \leq u_1 \leq 1,95; \quad 0 \leq u_2 \leq 0,03; \quad u_2 = \text{const}$$

При данных ограничениях и обозначениях уравнения (5) и (17), (18) и (19) будут иметь следующий вид:

$$x_1(t) = \exp\left\{-\frac{\psi}{\alpha} \left[ \beta_2 \ln 1,5 + \beta_3 \ln \frac{u_2}{0,012} + \eta_3(u_2 - 0,012) + \right. \right. \\ \left. \left. + 0,004\eta_2 + 0,003\eta_1 - \eta_1 u_2 \cdot e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad \text{для участка I} \quad (25)$$

$$x_1(t) = \exp\left\{-\frac{\psi}{\alpha} \left[ (\beta_2 - \beta_3) (\ln 0,012 - \ln u_2) + \eta_3 u_2 + 0,012(\eta_2 - \eta_3) + \right. \right. \\ \left. \left. + \alpha \beta_2 t + \eta_1 u_2 e^{-\alpha t} \right] \right\} \quad \text{для участка II} \quad (26)$$

$$x_1(t) = \left(\frac{0,012}{u_2}\right)^{\frac{u_2}{\alpha}} \exp\left\{-\frac{\gamma_2}{\alpha}(u_2 - 0,012)\right\} \text{ для участка III} \quad (27)$$

обозначим:

$$\mu = \beta_3 \ln \frac{u_2}{0,012} + \beta_2 \ln 1,5 + \gamma_3 u_2 + 0,008 \gamma_1 + 0,004 \gamma_1 - 0,0122 \gamma_3$$

и подставляя значения  $\beta_i$  и  $\gamma_i$  из уравнений (11), (12), (13) получим

$$\mu(u_2) = 0,0128 \ln u_2 + 0,07 u_2 + 0,0585 i \quad (28)$$

Если обозначить  $\frac{\psi(u_1)}{\alpha(u_1)} = \varphi(u_1)$ , то с учетом (28) получим

$$x_1(t) = \exp\{-\varphi(u_1)[\mu(u_2) - \gamma_1 u_2 e^{-\alpha(u_1)t}]\} \quad (29)$$

$$\delta = e^{-\varphi \mu} \cdot \exp\{\gamma_1 u_2 \varphi(u_1) \cdot e^{-\alpha t}\} \quad (30)$$

если  $t \rightarrow \infty$ , то  $\delta \rightarrow e^{-\varphi \mu}$ .

Последнее обстоятельство накладывает дополнительное ограничение на управление процессом, которое необходимо добавить к (24). Ограничение будет иметь вид

$$\delta \geq e^{-\varphi(u_1)\mu(u_2)} \quad (31)$$

Это ограничение означает, что каждая пара  $u_1$  и  $u_2$  определяет некоторое значение  $\delta_{\min}$  и в дальнейшем при любых значениях времени ( $t$ ) не будет принимать меньшие значения, чем

$$\delta_{\min} = e^{-\varphi(u_1)\mu(u_2)}$$

Наименьшее значение времени  $t$  можно найти из следующих уравнений связи (ограничения)

$$F_1(u_1, u_2, u_3) = \frac{\psi}{\alpha}(\varepsilon \gamma_1 - \mu) - \ln \delta = 0 \quad (32)$$

$$F_2(u_1, u_2, u_3) = u_2 - u_3 - 0,03 = 0 \quad (33)$$

Дифференцируя функцию Лагранжа

$$\Phi = t + \lambda_1 F_1(u_1, u_2, u_3) + \lambda_2 F_2(u_1, u_2, u_3) \quad (34)$$

по  $u_1, u_2, u_3$  получаем три уравнения

$$\frac{\partial \Phi}{\partial u_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial u_2} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial u_3} = 0,$$

которые вместе с двумя уравнениями связи (32) и (33) позволяют определить пять неизвестных  $\lambda_1, \lambda_2, u_1, u_2, u_3$ .

Определение численных значений  $\mu_{0,03}, \gamma_1, \alpha, \mu$  из соответствующих уравнений дает возможность написать ограничение  $F(u_1) = 0$  в явной форме.

$$F(u_1) = u_1^{8,36} \cdot 0,1858 \cdot 10^{-3} \ln \delta + (u_1^{3,3344} \cdot 0,2062 + 0,345856) \cdot (0,0157 - z \cdot 0,0315434) \quad (34)$$

Для решения уравнения (34) по  $u_1$  была использована итеративная процедура Ньютона.

$$u_1^{(i+1)} = u_1^{(i)} - [F_{u_1}^i(u_1^{(i)})]^{-1} \cdot F(u_1^{(i)}) \quad (35)$$

Решение производилось для каждой пары  $\epsilon, \delta$  на ЦВМ «Мир-2». Вычисление по итеративной процедуре (35) производилось до тех пор, пока сохранялось неравенство  $|\Delta U_1| > 0,001$ , причем для каждой пары  $\epsilon, \delta$  определялось  $U_{1\text{опт.}}$ , соответствующее наибольшему быстродействию процесса, и для каждой пары  $\epsilon, \delta, t_{\text{опт.}}$  вычислено в минутах.

Расчеты показали, что описанный процесс весьма чувствителен к величине  $U_1$ , и для достижения малых значений  $\epsilon$  и  $\delta$  требуются значительные промежутки времени (более 10 час). Следует отметить, что в граничных областях значений  $\epsilon, \delta$  и по причине отсутствия экспериментальных данных уравнения, описывающие модель процесса, вырождаются. График функции  $f_3(X_2)$ , определяющий скорость растворения золота, имеет релейный характер. Поэтому, с целью достижения малых значений  $\epsilon$  и  $\delta$  при больших скоростях сделана попытка оптимизации процессов с применением двухинтервального закона. После достижения требуемого значения  $\delta$  следует изменить управление процессом так, чтобы быстро достигалось требуемое значение  $\epsilon$ . При этом двухинтервальном решении задачи ограничение  $F_1(u_1) = 0$ , описывается следующим уравнением:

$$F_1(u_1) = 0,1858 \cdot 10^{-1} \cdot u_1^{8,36} \cdot \ln \delta + 0,26782 \cdot u_1^{3,3344} + 0,44921 = 0 \quad (36)$$

Для решения уравнения (36) использован тот же метод, что и ранее для (34). Расчеты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты расчета значений оптимальных величин  $\epsilon, \delta$  и общего времени протекания процессов окисления цианида калия и цианирования золота

№ задачи	Значение нерастворенного золота, $\delta \cdot 10^{-2}, \%$	Концентрация озона, моль/л $\cdot 10^4$	Время достижения заданного значения $\delta$ , мин	Конечная концентрация цианида калия, моль/л $\cdot 10^{-3}$	Время достижения заданной концентрации цианида калия, мин	Время завершения процесса растворения золота и окисления цианида калия, мин
1	0,01	1,376	340,3	0,001	50,30	390,6
2	0,02	1,413	272,8	0,002	36,27	309,1
3	0,03	1,439	234,9	0,003	28,06	262,9
4	0,04	1,459	208,7	0,004	22,20	230,9
5	0,05	1,477	189,0	0,005	17,70	206,7
6	0,06	1,492	173,0	0,006	14,00	187,2
7	0,07	1,506	160,1	0,007	10,90	171,0
8	0,08	1,519	148,9	0,008	8,20	157,1
9	0,09	1,532	139,2	0,009	5,80	145,0
10	0,10	1,542	130,2	0,010	3,60	133,6

С целью подтверждения расчетных данных, приведенных в табл. 3, для задач 5, 8 и 10 определено то суммарное время, которое обеспечивает заданное значение нерастворенного золота и концентрации иона циана. Суммарное время для этих задач в минутах соответственно составляет 224, 163 и 146. Данные расходятся с расчетными в пределах 10%, что вполне допустимо для выбранного метода расчета.

Вышеизложенное подтверждает возможность совместного проведения цианирования золота и окисления комплексообразователя в присутствии озона в виде озono-воздушных смесей. Оба процесса отличаются высокой чувствительностью к концентрации озона.

Модель и вывод уравнений дают возможность в дозволённом интервале концентрации озона, комплексообразователя и остаточного количества нерастворенного золота выбора того минимального времени, при котором обеспечивается достижение заданных параметров процесса.

## ՈՍԿՈՒ ՑԻԱՆԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ԻՆՏԵՆՍԻՎԱՑՄԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Դ. Ս. ՉՔՅԱՆ

Հաստատվել է ոսկու ցիանացման ռեակցիայի արագության մեծացման փաստը օզոն-օդ գազային խառնուրդի ներկայությամբ: Պրոցեսի օպտիմալ պայմանների որոշման նպատակով արտածվել է ոսկու ցիանացման և կալիումի ցիանիդի օքսիդացման ռեակցիաների ընդհանուր մաթեմատիկական մոդելը: Հաշվարկվել է ոսկու ցիանացման ռեակցիայի օպտիմալ արագության այն արժեքը, երբ վերջինիս գործնականորեն լրիվ լուծման դեպքում կալիումի ցիանիդի կոնցենտրացիան ձգտում է զրոյի:

## ABOUT THE INTENSIFICATION OF THE CYANIDATION REACTION OF GOLD

G. S. CHTYAN

An increase in the cyanidation reaction rate of gold in the presence of ozone-air gaseous mixtures has been established. A mathematical model has been proposed with the purpose of determining the optimal conditions for gold cyanidation and potassium cyanide oxidation reactions. The gold cyanidation reaction rate has been evaluated in the case when potassium cyanide was completely oxidized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. А. Каковский, Ю. М. Поташников, Кинетика процессов растворения, Изд. «Металлургия», М., 1975, стр. 34.

2. И. А. Каковский, Ю. Б. Колманский, Изв. АН СССР, 97, 207 (1959).
3. Ф. А. Форвард, Д. Ж. Халперн, ЖПХ, 30, 3 (1957).
4. И. Н. Плаксин, М. А. Кожухова, ДАН СССР, 31, 71 (1941).
5. И. Н. Плаксин, Авт. свид. СССР № 62487, 1940.
6. Л. В. Эйринг, Уч. зап. ЕГУ, серия естеств. наук, № 2, 49 (1967).
7. А. И. Блюм, И. А. Ульянова, Методы химического анализа минерального сырья, Изд. «Химия», М., 1963, стр. 39.
8. И. М. Кольтгоф, В. А. Стенгер, Объемный анализ, М., «Госхимиздат», т. II, 1952, стр. 348.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ПАЛЛАДИЙ—МЕДЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

А. Ш. ГРИГОРЯН, А. М. АЙКАЗЯН и Е. Т. КРИСТОСТУРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 11 XII 1979

Изучено влияние меди на нанесенный на окись алюминия палладиевый катализатор. Показало, что начальные малые количества меди активируют палладиевый катализатор, большие количества меди дезактивируют его. Энергии активации реакции гидрирования бензола на нанесенных палладиевых и палладий-медных катализаторах одинаковы. Сделано заключение, что причиной изменения активности нанесенного палладиевого катализатора, вследствие добавления меди, является изменение числа активных мест.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 9.

В предыдущей работе [1] было показано, что каталитически неактивная для реакции гидрирования бензола медь, приводящая к снижению активности металлического палладия [2], проявляет активирующее действие при добавлении на нанесенный на силикагель палладиевый катализатор. Было сделано заключение, что причиной активации является увеличение концентрации каталитически активных мест на поверхности нанесенного катализатора. Изучение системы палладий—медь на других носителях дало бы возможность выяснить, проявляет ли медь активирующее действие на палладий в случае других носителей и, тем самым, выяснить все возможные причины, приводящие к активации палладиевого катализатора, пояснить роль носителя в этом явлении. С этой точки зрения особый интерес представляет носитель, широко применяемый в производстве промышленных нанесенных катализаторов—окись алюминия, которая, согласно данным [3], при тонких слоях нанесенного палладия образует примесные электронные центры с металлом.

### Экспериментальная часть

Способ приготовления катализаторов, метод изучения их активностей, аппаратура и условия гидрирования бензола описаны в [4]. Носителем служила окись алюминия производства завода химреактивов Донецка. Удельная поверхность безводной окиси алюминия, определен-

ная по адсорбции азота при температуре жидкого воздуха составляла: 60 м<sup>2</sup>/г [5]. Исползовались приготовленные аналогично описанному раствору аммиаката палладия [4] и раствор нитрата меди [1]. Испытанные катализаторы содержали 0,1 % палладия от веса носителя и переменные количества меди. Навеска носителя составляла 3 г. Добавление меди на нанесенный на окись алюминия палладиевый катализатор, содержащий 0,1% Pd от веса носителя, сначала активирует его до содержания 35 ат. % Cu, дальнейшее добавление меди приводит к постепенной дезактивации, достигающей практически нуля при содержании 80 ат. % Cu.

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола на катализаторах 0,1% Pd—10 ат. % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,1% Pd—20 ат. % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале объемных скоростей бензол-водородной смеси от 208 до 1211 час<sup>-1</sup> и соотношений парциальных давлений водорода к бензолу от 12:1 до 1:2 показало, что скорость реакции гидрирования бензола в изученном интервале не зависит от скорости подачи компонентов и от соотношений их парциальных давлений в смеси до соотношений  $P_{H_2} : P_{C_6H_6} = 3 : 1$ . Данные по кинетике гидрирования бензола на катализаторе 0,1% Pd—10 ат. % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в табл. 1 и 2. При соотношениях  $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$  ниже стехиометрического с изменением соотношения скорость реакции гидрирования меняется.

Таблица 1

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе 0,1 % Pd — 10 ат. % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от времени контакта при  $P_{H_2} = 544$  мм Hg и  $P_{C_6H_6} = 136$  мм Hg в интервале 160—205°

$t, ^\circ C$	$V_{H_2},$ час <sup>-1</sup>	Степень превращения	$\omega \cdot 10^3,$ моль/час	$t, ^\circ C$	$V_{H_2},$ час <sup>-1</sup>	Степень превращения	$\omega \cdot 10^3,$ моль/час
160	208	0,244	1,22	190	208	0,590	2,95
	280	0,180	1,22		280	0,425	2,89
	580	0,090	1,26		580	0,200	2,80
	846	0,060	1,20		846	0,139	2,78
	1211	0,041	1,20		1211	0,102	2,96
			1,22				2,88
175	208	0,400	2,00	205	208	0,675	3,50
	280	0,297	2,04		280	0,499	3,40
	580	0,149	2,09		580	0,240	3,36
	846	0,100	2,00		846	0,166	3,38
	1211	0,069	2,00		1211	0,117	3,55
			2,02				3,44

### Обсуждение результатов

Полученные данные показывают, что медь проявляет активирующее влияние на нанесенный палладий не только на силикателе [1], но и на окиси алюминия. Для выяснения причины активирующего влияния меди на нанесенный палладиевый катализатор измерена величина энергии активации реакции гидрирования бензола на 0,1% Pd—10 ат. %

$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,1% Pd—20 ат.%  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах (рис. 1). Энергии активации реакции составляли соответственно 10,5 и 9,7 ккал/моль. Энергия активации реакции гидрирования бензола на 0,1% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора составляла 10,0 ккал/моль [6]. Так как точность определения энергии активации составляет  $\pm 0,7$  ккал, то энергия активации фактически не меняется и введение меди в состав нанесенного палладиевого катализатора меняет его активность, но не энергию активации. Это означает, что состав активных центров остается постоянным и причиной изменения активности является изменение их чисел. Аналогичные данные были получены и в случаях Pd—Cu/ $\text{SiO}_2$  [1], Pd—Ag/графит [7], Pd—Ag/уголь [6] и Pd—Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6] катализаторов. Увеличение числа активных центров при добавлении меди может являться следствием ее разбавляющего действия на палладий при малых его содержаниях, что происходит из-за различных скоростей осаждения солей палладия и меди при приготовлении катализаторов и приводит к увеличению поверхности палладия и его активации. Возможное электронное взаимодействие между медью и палладием должно привести к уменьшению числа активных центров и дезактивации палладия. Такое взаимодействие особенно возможно при больших содержаниях меди, т. к. степень заполнения поверхности носителя палладием очень низка. Поэтому дезактивация катализатора наблюдается при больших содержаниях меди (рис. 2).

Таблица 2

Зависимость скорости гидрирования бензола на катализаторе 0,1 Pd — 10 ат. %  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  от соотношения  $P_{\text{H}_2} : P_{\text{C}_6\text{H}_6}$  при  $V_{\text{H}_2} = 280 \text{ час}^{-1}$

$P_{\text{H}_2} : P_{\text{C}_6\text{H}_6}$	Степень превращения	$\omega \cdot 10^3$ , моль/час
12:1	0,902	2,10
8:1	0,600	2,00
6:1	0,429	2,06
4:1	0,297	2,04
3:1	0,240	2,16
2:1	0,186	2,49
1:1	0,138	3,72
1:2	0,101	5,45

Так как активация нанесенного на носитель палладиевого катализатора медью имеет место и на силикагеле, и на окиси алюминия, то активация не является следствием прямого влияния носителя. Носитель, видимо, создает условия для «разбавляемости» нанесенного слоя палладия медью, представляя ему свободную поверхность, а также обуславливает скорости осаждения солей палладия и меди. Следовательно, активацию палладиевого катализатора медью следует ожидать и на других носителях. Однако, т. к. величины удельных поверхностей различных носителей, а также их адсорбционные способности к солям палладия и меди неодинаковы, то активация при различных носителях должна прои-

зойти при различных содержаниях палладия. Данные по изучению Pd-Ag/носитель катализаторов [4—6] показывают, что чем больше величина удельной поверхности носителя, тем при больших содержаниях палладия на поверхности носителя он активируется серебром. Эта закономерность наблюдается и в случае Pd—Cu/носитель катализаторов. На поверхности силикагеля, удельная поверхность которого  $380 \text{ м}^2/\text{г}$ , палладий активируется медью при содержании 0,2% от веса носителя и не активируется при содержании 0,1% Pd [1], а в данном случае на поверхности окиси алюминия, уд. поверхность которого гораздо меньше— $60 \text{ м}^2/\text{г}$  при содержании 0,1% Pd от веса носителя палладий активируется медью. Эти данные соответствуют сделанному нами ранее заключению о существовании определенных «областей активируемости» нанесенного палладия металлами I Б группы периодической системы [1, 7].

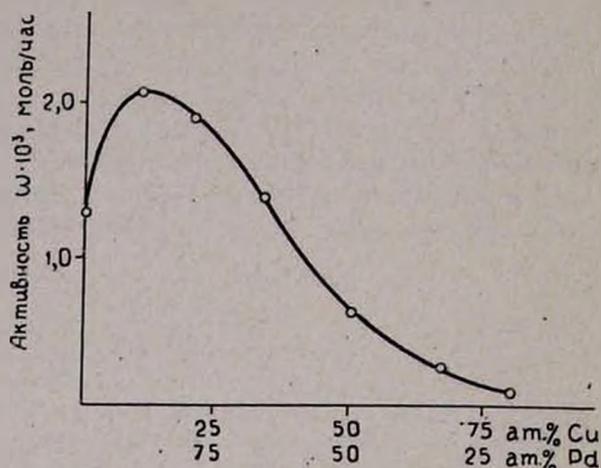


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры. Катализатор: 1—0,1% Pd—10 ат. % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2—0,1% Pd—20 ат. % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

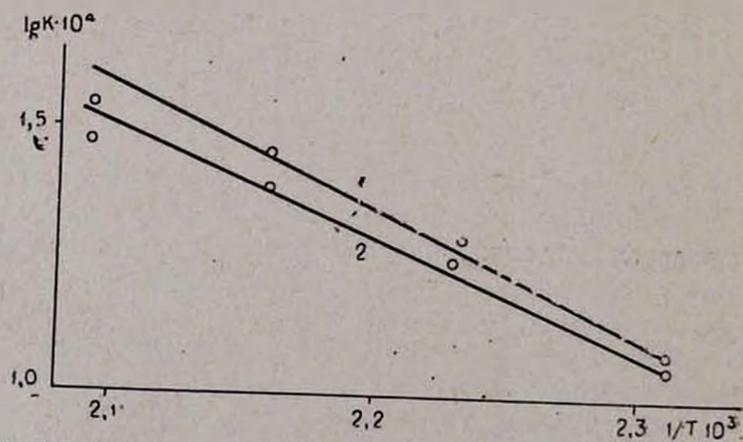


Рис. 2. Зависимость каталитической активности 0,1% Pd—Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов от состава.

Независимость скорости реакции от времени контакта в изученном интервале объемных скоростей указывает на кинетическую область протекания реакции (табл. 1). Постоянство скорости реакции при изменении соотношения  $P_{H_2} : P_{C_6H_6}$  до 3:1 показывает, что порядки реакции по водороду и бензолу нулевые. Такие порядки реакции гидрирования бензола указываются и в [8]. Для определения характера кинетической зависимости в области  $P_{H_2}/P_{C_6H_6}$  ниже стехиометрического экспериментальные данные были рассчитаны по уравнению  $\omega = K \cdot P_{H_2}^n \cdot P_{C_6H_6}^m$  при различных значениях экспонент. Отбрасывая значения экспонент, дающие закономерный ход констант, остальные уравнения анализировали путем сопоставления относительных квадратических отклонений [9, 1, 7].

Наименьшее отклонение соответствовало уравнению скорости при  $n = 0$  и  $m = 1$ , т. е. порядок реакции по водороду остается нулевым, а по бензолу становится единицей, и уравнение скорости имеет вид  $\omega = K \cdot P_{C_6H_6}$ .

**ԱՆՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ՎՐԱ ՆՍՏԵՑՎԱԾ ԿԱՌԸ ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ-ՊՂԻՆՋ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Ա. Շ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ս. ԱՅԿԱԶՅԱՆ Ե Ե. Թ. ՔՐԻՍՏՈՍՏՈՒՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալյումինումի օքսիդի վրա նստեցված պալադիումի կատալիզատորի վրա պղնձի ազդեցությունը, ջույց է տրված, որ պղնձի փոքր քանակները ակտիվացնում են պալադիում կատալիզատորին, մեծ քանակները զցում են ակտիվությունը: Բենզոլի հիդրման ռեակցիայի ակտիվացման էներգիան պալադիում և պալադիում-պղինձ նստեցված կատալիզատորների վրա ստացվել է նույնը: Եզրակացված է, որ պղնձի ավելացման հետևանքով նստեցված պալադիում կատալիզատորի ակտիվության փոփոխման պատճառը հանդիսանում է ակտիվ կենտրոնների թվի փոփոխությունը:

**INVESTIGATION OF MIXED PALLADIUM-COPPER CATALYSTS ON ALUMINA CARRIERS**

A. Sh. GRIGORIAN, A. M. AYKAZIAN and E. T. KRISTOSTURIAN

The influence of copper upon palladium catalysts on alumina has been studied. It has been found that initial small amounts of copper activate palladium catalysts, while its subsequent larger amounts bring to their inactivation. The activation energies of the benzene hydrogenation reaction in the case of both palladium and palladium-copper catalysts on alumina have been found to be equal to each other. It has been concluded that the change in activation of palladium catalysts due to copper addition resulted from changes in the number of active sites.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Ш. Григорян, М. А. Айказян, Е. Т. Крестостурян, Арм. хим. ж., 33, 278 (1980).
2. А. А. Алчуджан, Е. Т. Крестостурян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 10, 333 (1957).
3. С. Г. Гагарин, А. Б. Воль-Эпштейн, В. П. Шифрин, В. С. Кортов, М. Б. Шпильберг, С. С. Макаров, Кин. и кат., 19, 961 (1978).
4. А. А. Алчуджан, М. А. Мантикян, ЖФХ, 33, 780 (1959).
5. А. А. Алчуджан, А. Ш. Григорян, М. А. Мантикян, Арм. хим. ж., 21, 463 (1968).
6. А. Ш. Григорян, Канд д-р., Ереван, 1969.
7. А. Ш. Григорян, Арм. хим. ж., 33, 284 (1980).
8. Г. Д. Любарский, Е. И. Евзерихин, А. А. Слинкин, Кин. и кат., 5, 311 (1964).
9. Н. Е. Злотина, С. Л. Киперман, Кин. и кат., 8, 393 (1967).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ ОРГАНИЧЕСКИХ И  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Т. С. КУРТИКЯН

Поступило 2 VII 1980

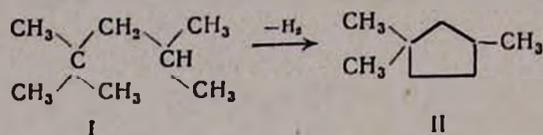
Творческий почерк известного специалиста в области спектроскопии молекул, заведующего лабораторией молекулярной спектроскопии Института элементоорганических соединений АН СССР, доктора химических наук профессора Вилена Тачатовича Алексаняна отличается необычайной широтой научных интересов, лежащих подчас в весьма далеких друг от друга областях оптической спектроскопии. Теория колебательно-вращательного взаимодействия, теория интенсивностей в спектрах ИК поглощения многоатомных молекул, колебательная и электронная спектроскопия металлоорганических соединений в связи с их строением, низкотемпературная матричная спектроскопия, малые циклы и т. д.— вот неполный перечень того круга направлений, в которых плодотворно протекает научная деятельность В. Т. Алексаняна.

В связи с такой многогранностью научных интересов было целесообразно преподнести материал в виде циклов работ, несмотря на то, что в ряде случаев между ними прослеживалась органическая взаимосвязь, продиктованная логикой научного творчества. Не претендуя на полноту охвата всего материала, надеемся, однако, что в настоящем обзоре основные направления исследований Алексаняна освещены в достаточной мере.

**Разработка методов анализа углеводородного состава продуктов переработки нефти, каталитических превращений углеводородов и определения характеристичности их колебаний**

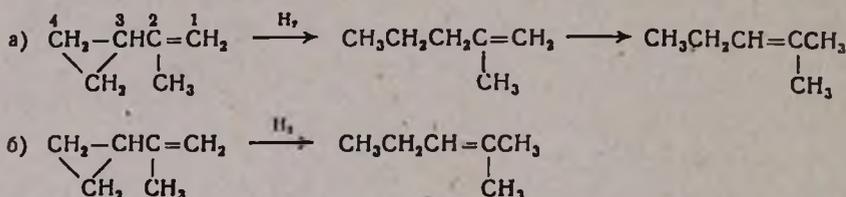
В работах этого цикла метод комбинационного рассеяния света (КР) был успешно применен для анализа углеводородного состава нефти разных месторождений СССР. Анализ их велся комбинированным методом, сочетающим измерения частот и интенсивностей линий КР с предварительным максимальным упрощением состава фракций химическими методами. Работы этого направления [1—4], руководимые академиками Ландсбергом и Казанским, имели исключительное практическое значение.

В процессе разделения углеводородов были обнаружены многие ранее неизвестные каталитические превращения. При прохождении над платинированным углем *n*-гептан претерпевал превращения. Анализ спектра КР катализатора указывал на присутствие в нем, наряду с 20—30% не претерпевшего изменений *n*-гептана, *транс*-1,2-диметилциклопентана и 3-метилгексана [5]. В аналогичных условиях *n*-октан циклизовался, давая *n*-пропил и *транс*-1-метил-2-этилциклопентан [5, 6]. Каталитическое превращение изооктана носило более избирательный характер. При 3-кратном прохождении I над платинированным углем



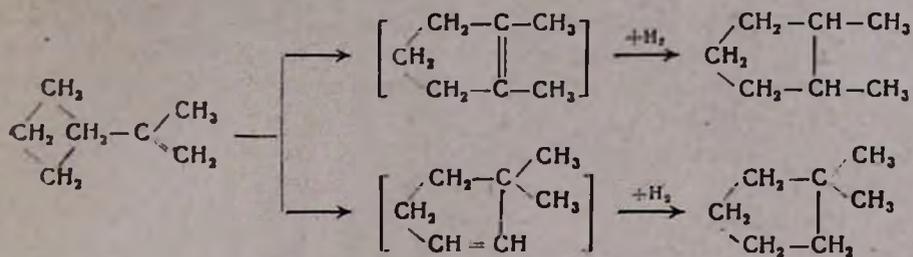
образовалось 65% 1,1,3-триметилциклопентана (II) [7].

Также в присутствии платинированного угля было проведено гидрирование изопропенилциклопропана [8]. Исследование каталитического превращения изопропенилциклопропана в 2-метилпентан посредством изучения промежуточных продуктов методом КР позволило остановить выбор из возможных механизмов гидрирования а) и б) на механизме а).

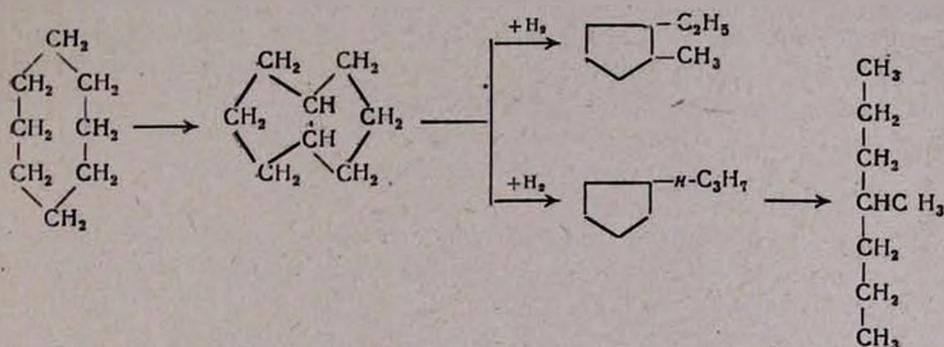


В первом из механизмов присоединение водорода происходит в положение 3,4 с последующей частичной изомеризацией образовавшегося 2-метил-1-пентена в 2-метил-2-пентена, тогда как во втором происходит непосредственное присоединение водорода в положение 1,4. Тот факт, что изопропилциклопропан при гидрировании изопропенилциклопропана не образовывался, указывал на большую легкость присоединения водорода к трехчленному циклу, чем к двойной связи. По-видимому, действительно проявлялось предсказываемое теорией [9] сопряжение двойной связи с трехчленным циклом, ослабляющее С—С-связь цикла, лежащую рядом с заместителем. Как мы увидим далее, последующими работами Александрия наличие такого сопряжения было твердо установлено.

К другому интересному каталитическому превращению надо отнести изомеризацию изопропенилциклобутана в условиях адсорбционного хроматографического анализа [10]. После контакта с силикагелем при комнатной температуре нацело происходила изомеризация изопропенилциклобутана с расширением цикла до пятичленного. Исследование спектров КР гидрированного продукта изомеризации показало, что он представляет собой смесь 1,2- и 1,1-диметилциклопентанов.

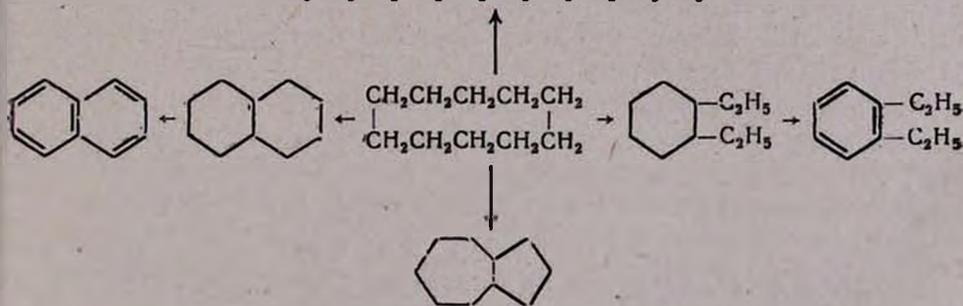
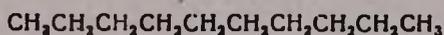


В работе [11] были исследованы превращения циклооктана на платинированном угле при  $310^\circ$  в отсутствие и в присутствии водорода. В отсутствие водорода основным продуктом реакции был *цис*-бицикло-(0, 3, 3)-октан (*цис*-пенталан), составлявший  $\sim 51\%$  от веса катализата. В заметных количествах были найдены также *транс*-1-метил-2-этилциклопентан ( $\sim 23\%$ ) и *n*-пропилциклопентан ( $\sim 20\%$ ), в меньшем количестве ( $\sim 6\%$ ) образовался 4-метилгептан. Было показано, что превращения идут согласно схеме



В присутствии водорода получаются те же соединения, но в иных количествах.

На том же катализаторе циклодекан претерпевает следующие превращения [12].



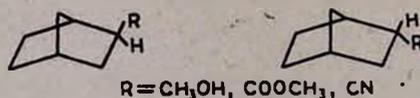
Принципиальное значение имело присутствие в катализате *n*-декана, т. к. он мог образоваться лишь путем разрыва десятичленного кольца, а такой гидрогенолиз ранее был известен только для колец, имеющих не более пяти углеродных атомов в цикле.

Исследованию каталитических превращений были посвящены также работы по изомеризации этилциклопропана на силикагеле [13], дегидратации диметилциклопентилкарбинола в присутствии серной кислоты [14], полимеризации этилена [15] и др. [16].

Ряд работ был посвящен исследованию спектров КР продуктов превращений углеводородов при высоких давлениях [17—19].

В изложенных работах основным методом анализа являлся метод комбинационного рассеяния света. При этом для успешного решения проблемы анализа углеводородного состава необходимо было изучить явления характеристичности в спектрах КР углеводородов в связи с их строением. Для этого были измерены спектры КР примерно трех сотен углеводородов разных гомологических рядов. Это дало возможность выявить характерные особенности спектров КР ароматических углеводородов и их алкилпроизводных [20—22], конденсированных ароматических систем [22, 23], непредельных циклических углеводородов [24, 25]. Были выделены частоты, характеризующие фрагментарное строение моно- и бициклических углеводородов—размеры циклов, *цис-транс*-изомерия, *эндо-экзо*-изомерия и т. д. [4, 26—36]. Так, в серии работ [29, 32—35] посвященных исследованию КР спектров стереоизомеров различных диалкилциклогексанов, надежно установлены спектральные признаки *цис-транс*-изомеров, связанные с присутствием, либо отсутствием в молекуле аксиально расположенного алкильного заместителя в кольце.

В работе [37] были найдены особенности спектров, позволяющие различать *эндо*- и *экзо*-изомеры 2-замещенных производных бицикло-(2, 2, 1)-гептана.



Определены были также частоты, характерные для бициклической системы и заместителей. Проведен полный теоретический расчет колебаний бутатриена—простейшего триенового углеводорода с кумулированными двойными связями, что дало возможность переотнести некоторые колебания типа симметрии  $V_{1g}$  и  $V_{2g}$  [38].

На этой серии работ, имеющих важное значение для проблемы спектр-структура в целом, детальнее останавливаться не будем. Отметим только, что полученные результаты были впоследствии обобщены в виде монографии (совместно со Стериным и Жижиным) [39].

### Исследования сопряжения трехчленного цикла с кратной связью, ароматической и простой

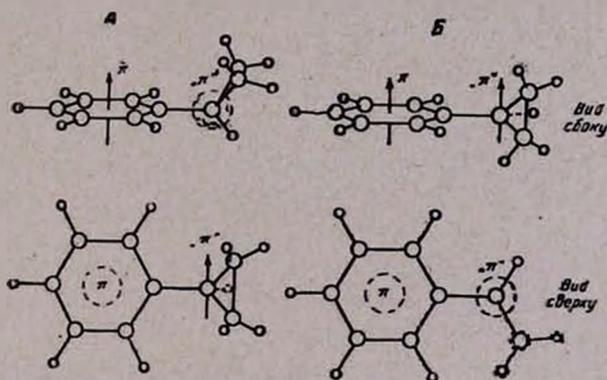
К началу 50-х годов стало известно, что соединения с трехчленными циклами, формально насыщенные, по многим химическим и физическим свойствам напоминают ненасыщенные.

В связи с этим представляло интерес выяснить, способны ли такие соединения к сопряжению с ненасыщенными системами. При исследовании спектров КР углеводородов, в которых циклопропановое кольцо находится по соседству с двойной связью или фенильным ядром, было обнаружено [27] аномальное усиление некоторых линий трехчленного кольца и ненасыщенных групп по сравнению с алкилциклопропанами, алкенами и алкилбензолами.

Эффект такого рода, но более ярко выраженный, хорошо известен для сопряженных систем. По аналогии наблюдаемое явление было приписано сопряжению циклопропанового кольца с двойной связью, простой и ароматической.

Если такое сопряжение имело место, то, очевидно, как и в классических сопряженных системах, оно должно было зависеть от взаимной ориентации ненасыщенных групп. В последующих работах [40—42] действительно было показано, что величина эффекта сопряжения зависит от взаимной ориентации трехчленного цикла и ненасыщенных групп.

В [40] были впервые разделены на изомеры 1,2-дифенилциклопропан (*цис* и *транс*) и 1-фенил-2-циклопропилциклопропан (*цис* и *транс*). Модельные расчеты показывали, что для различных стереоизомеров из-за возникающих стерических препятствий выгодны разные ориентации (А и Б) фенильного и циклопропильного колец.



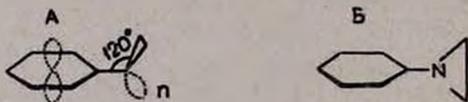
Исследование КР спектров этих соединений показало, что эффект резкого усиления интегральных интенсивностей некоторых линий бензольного и циклопропанового колец значительно сильнее выражен у высококипящих изомеров, к которым была отнесена *транс*-структура [42]. При этом стерически выгоднее ориентация Б. В *цис*-изомерах, в которых эффект выражен значительно слабее, наиболее благоприятные для сопряжения взаимные ориентации циклопропильного и фенильного колец (Б) не могут быть реализованы из-за стерических препятствий.

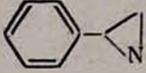
Был измерен также спектр 1,1-дифенилциклопропана, в котором в силу стерических препятствий возможно лишь расположение (А) фенильного и циклопропанового колец. Как и ожидалось, эффект в этом случае был выражен значительно слабее.

Установление наиболее благоприятных для сопряжения конформаций вышеуказанных систем позволило косвенно определить ориентацию  $\pi$ -электронного облака трехчленного кольца и, тем самым, подтвердить высказанные по этому поводу теоретические предположения [9], согласно которым,  $\pi$ -электронное облако ориентировано в плоскости цикла, перпендикулярно плоскости метиленовых групп. Выполненное впоследствии электронографическое исследование структуры фенилциклопропана [43] полностью подтвердило выводы о конформации этого соединения, сделанные ранее по спектроскопическим данным. Подтвердились также конфигурации стереоизомерных 1,2-дифенилциклопропанов, приписанные им на основании спектроскопических исследований [44].

Аналогия трехчленного цикла с двойной связью была также продемонстрирована его способностью образовывать донорно-акцепторные комплексы с галогенами—характерным свойством соединений с двойными связями. Исследование взаимодействия циклопропана с молекулярным хлором при низких температурах методами ИК [45] и КР спектроскопии [46] позволило установить образование донорно-акцепторного комплекса в твердой [45] и жидкой фазах [47]. Был определен стехиометрический состав образуемого комплекса в жидкой фазе (1:1) и вычислена энтальпия его образования ( $\Delta H=0,5$  ккал/моль). Как было показано в [48], аналогичное взаимодействие молекулярного хлора с окисными циклами носит иной характер и осуществляется, по-видимому, за счет неподеленной пары электронов гетероатома цикла.

Спектроскопическое исследование N-фенилзамещенного этиленимина [49] привело к выводу, что сопряжение в этом соединении осуществляется за счет неподеленной пары электронов атома азота, так что реализуется ориентация А фенильного и этилениминного колец.



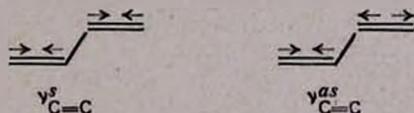
В отличие от него в соединении  осуществляется ориентация Б.

Замена одной из групп X в  $CX_4$  на более электроотрицательную группу Y, согласно существующим представлениям, приводит к увеличению  $p$ -характера связи C-Y и  $s$ -характера связи C-X. Следовательно, можно было ожидать, что замена атомов водорода циклопропанового кольца на электроотрицательные заместители приведет к ослаблению  $p$ -характера молекулярных орбиталей цикла, т. е. к ослаблению его ненасыщенности. Исследование КР спектров алкил- и алкенилпроизводных 1,1-дихлорциклопропана показало [50], что влияние атомов хлора на сопряжение трехчленного цикла с двойной связью или фенильной группой невелико, т. е. замещение атомов водорода трехчленного кольца мало влияет на степень его ненасыщенности.

Наличие в соединении  по соседству с трехчленным циклом системы двойных связей циклопентадиенового кольца позволяло предположить у этого соединения ряд интересных свойств. В такой системе можно было ожидать и сопряжения своеобразного  $\pi$ -облака трехчленного цикла с двойными связями, и образования квазиароматической системы в том случае, если это облако способно замыкать систему  $\pi$ -электронов пятичленного кольца. Для сравнения были изучены также спектры  [51]. Интенсивности линий КР оказались примерно одинаковыми для обоих соединений, исходя из чего нельзя было, однако, сделать вывод об отсутствии сопряжения в первом из указанных соединений. Дело в том, что два эффекта, которые могли иметь место в этом соединении — сопряжение двойных связей с трехчленным циклом и усиление ароматических свойств должны были оказывать противоположное влияние на интенсивность линий КР.

### Спектроскопические исследования закономерностей сопряжения в алифатических, алициклических и гетероциклических системах

Одна из главных особенностей колебательных спектров сопряженных диеновых систем — наличие в области валентных колебаний  $\nu_{C=C}$  двух полос поглощения, соответствующих синфазным  $\nu_{C=C}^s$



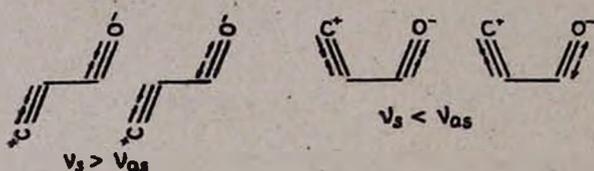
и антифазным колебаниям двойных связей  $\nu_{C=C}^{as}$ . Для сопряженных систем интенсивность линий синфазного колебания двойных связей в спектрах КР всегда значительно выше, чем линий антифазного колебания. Эта закономерность носит, по-видимому, общий характер и связана с большей величиной производной тензора поляризуемости по нормальной координате  $\partial\alpha/\partial Q_i$  в случае синфазных колебаний. Обычно частота синфазного колебания  $\nu_{C=C}^s$  выше частоты антифазного колебания  $\nu_{C=C}^{as}$ . Однако, как показали исследования спектров КР целого ряда сопряженных диенов, есть много исключений из этого правила [52—55]. Оказалось, например, что в циклических системах  $\nu_{C=C}^s < \nu_{C=C}^{as}$  [52, 55]. Такие же аномалии были обнаружены в спектрах некоторых алифатических сопряженных диенов [53, 54, 56].

В перечисленных выше работах было твердо установлено, что порядок расположения по частотам  $\nu_{C=C}^s$  и  $\nu_{C=C}^{as}$  зависит от взаимного *s-цис*, либо *s-транс* расположения двойных связей. Элементарные расчеты показывали, что *s-цис*-конфигурация двойных связей в 2-трет.бутилбутadiене стерически более выгодна, чем *s-транс*-конфигурация. На опыте наблюдается обращение  $\nu_{C=C}^s$  и  $\nu_{C=C}^{as}$ . Другим примером мо-

жет служить молекула 2,4-диметил-1,3-пентадиена, существующая при комнатной температуре в виде смеси поворотных изомеров [53]. При понижении температуры *s-транс*-форма полностью исчезала, а в оставшейся *s-цис*-форме, как убедительно было показано измерениями частот, интенсивностей и степеней деполяризации линий КР, порядок  $\nu_{C=C}^s$  и  $\nu_{C=C}^{as}$  также обращен.

Это явление распространяется и на  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны с *s-цис* расположением кратных связей. Для большинства систем  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с открытыми цепями и закрепленной *s-транс*-конфигурацией двойных связей характерной чертой является возрастание интенсивностей линий  $C=C$  и  $C=O$  связей, причем  $C=O$  в большей степени. Однако в спектре КР окиси мезитила, например, интенсивность линии, относимой к  $\nu_{C=C}$ , значительно выше, чем у других сопряженных кетонов. В ИК спектрах окиси мезитила в отличие от большинства  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов полоса, относимая к  $\nu_{C=O}$ , слабее полосы  $\nu_{C=C}$ .

Все эти аномалии связаны со следующим. В принципе, разделение полос таких систем на  $\nu_{C=C}$  и  $\nu_{C=O}$  неправомерно. Благодаря сильному взаимодействию валентные колебания  $C=C$  и  $C=O$  связаны, и в спектрах, как и в случае сопряженных диенов, на деле наблюдаются частоты их синфазного и антифазного колебаний  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$ .



В ИК спектрах *s-транс*-систем интенсивна полоса  $\nu_s$ . Изменение дипольного момента системы при таком колебании будет наибольшим. Для того, чтобы объяснить факт обращения интенсивностей в спектрах  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов с *s-цис*-конфигурацией связей  $C=C$  и  $C=O$ , можно предположить, что здесь, также как в [52—54], обращен порядок частот колебаний: синфазным является колебание низкой частоты [57]. При этом предположении удалось полностью интерпретировать имеющийся экспериментальный материал.

Обращение порядка  $\nu_{C=C}^s$  и  $\nu_{C=C}^{as}$  можно было бы объяснить, не прибегая к существенной перестройке всей системы силовых постоянных, если в систему силовых коэффициентов *s-цис*-диенов ввести значительный по величине и отрицательный по знаку коэффициент  $K_{C=C, C=O}$  ( $-(0,1-0,2)$ ) и, кроме того, несколько увеличить коэффициент  $K_{C=C, C=C}$  [56]. Таким образом, было показано, что имеются значительные различия силового поля сопряженных диенов и олефинов с изолированными двойными связями, ярко проявляющиеся в колебательных спектрах. Хотя эффекты взаимодействия двойных связей (сопряжения) были обнаружены на примере *s-цис*-диенов, нет оснований считать, что

они не существенны и в диенах с *s-транс*-конфигурацией. При этом эффект сопряжения неодинаков при *s-цис* и *s-транс* расположении двойных связей, что, по-видимому, существенно для характеристики природы сопряжения как явления.

В работе [54] было исследовано влияние метильных заместителей на спектры ИК и КР ряда алифатических сопряженных диенов. Было обнаружено, что интенсивность линий валентных колебаний двойных связей растет с увеличением числа метильных заместителей, причем заместители на концах цепи сопряжения влияют на интенсивность сильнее. Метильное замещение усиливает также линию валентного колебания центральной углерод-углеродной связи.

Расчеты инвариантов тензора производной поляризуемости для колебаний двойных связей показывают, что с увеличением числа метильных заместителей растет также отношение осей эллипсоида  $a_1 : a_2 (=a_3)$ . Сравнение спектров ИК и КР показало, что для centrosимметричных дисков соблюдается довольно строгий альтернативный запрет, т. е. колебания, активные в спектре КР, оказываются неактивными в ИК спектре, и наоборот.

Исследование колебательных спектров таких циклических систем как циклопентадиен и циклогептатриен [52, 55], наряду с отмеченной выше аномалией в порядке  $\nu_{C=C}^s$  и  $\nu_{C=C}^{as}$ , выявило ряд особенностей, обусловленных, по-видимому, квазиароматическим характером этих углеводородов. Результаты работы [55] указали на значительные аномалии электронного строения молекулы циклопентадиена по сравнению с другими диенами и далеко идущее сходство с пятичленными гетероароматическими циклами, исследованиям колебательных спектров которых в творчестве Александяна уделено значительное место [58—65].

При исследовании колебательных спектров ряда алкилзамещенных фуранов,  $\alpha$ -винилфурана и 1-метил-2-фурилциклопропана [56] было изучено поведение частот и интенсивностей линий валентных колебаний фуранового кольца в зависимости от числа и типа заместителей. Было установлено различие частот валентных колебаний  $\alpha$  и  $\beta$ -связей C-H фуранового кольца.

В тех случаях, когда заместитель способен был вступать в сопряжение с фурановым кольцом, например, в 2-винилфуране, интенсивность линии синфазного колебания (аналога  $\nu_{C=C}^s$  в фуране) резко возросла. Кроме того, значительно была повышена и интенсивность винильной группы. Интересно, что возрастание интенсивностей линий колебаний «двойных» связей фуранового кольца, хотя и в меньшей степени, наблюдалось и в том случае, когда заместителем являлось циклопропановое кольцо. Таким образом, и в этом случае трехчленный цикл проявлял свойства ненасыщенной системы.

Исследовались также колебательные спектры тиофена, селенофена и их дейтеропроизводных в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях [61]. Были обсуждены плоские [62, 63] и неплоские [61] колебания этих систем; произведен расчет нормальных колебаний этих

молекул [64] и найдены коэффициенты силового поля для плоских и неплоских колебаний тиофена и селенофена, удовлетворяющие совокупности опытных данных.

Исследованиями колебательных спектров  $\alpha$ - и  $\beta$ -производных фурана, тиофена и селенофена [60] установлена возможность определения положения заместителей в кольце по спектрам КР в области частот валентных колебаний С-Н связей. При помощи измерения ИК дихроизма монокристаллических пленок тиофена в поляризованном свете было произведено уточнение симметрии его кристаллической ячейки [65]. При обсуждении двух кристаллических структур симметрии  $D_{2h}^{18}$  и  $C_{2v}^{17}$  на основании поляризационных измерений был сделан выбор в пользу первой.

Работы этого направления дали богатый материал, выявляющий характерные черты спектров поглощения и рассеяния ароматических и гетероароматических циклов и основные факторы, определяющие их формирование. Попутно были получены и детально исследованы колебательные спектры многих простейших гетероциклов.

### Работы по документации спектральных данных

В этом цикле работ решалась задача создания документации спектральных данных лабораторного типа с использованием щелевых перфокарт (десятирядных). В результате проведенных исследований (совместно с Институтом научной информации АН СССР) были решены следующие задачи: создан рациональный код для представления во фрагментарной форме структур исследуемых соединений [66, 67], разработана система представления спектральных данных с оптимизированным выбором информации [68] и подготовлена для издания первая серия щелевых перфокарт (1000 штук), охватывающая наиболее важные для спектроскопических приложений соединения. Была создана также перфокарта, предназначенная для личных библиотек спектроскописта [69].

### Исследования в области теории колебательно-вращательного взаимодействия

Основная задача в этом цикле работ состояла в выяснении возможностей использования постоянных колебательно-вращательного взаимодействия для вычисления или уточнения расчетов силовых постоянных молекул [70]. Однако решение поставленной задачи потребовало проведения ряда дополнительных исследований.

Был усовершенствован аппарат теории колебательно-вращательного взаимодействия—метода контактных преобразований. Для диагонализации матрицы колебательно-вращательной энергии молекул применяется так называемая S-функция, которая ранее была найдена только для первого и второго контактных преобразований. S-функции для сле-

дующих преобразований оператора энергии не были известны. Отсутствовали также указания на общие методы их нахождения. В [71] была выведена формула для контактного преобразования оператора колебательно-вращательной энергии и предложен метод нахождения  $S$ -функций для диагонализации операторов, содержащих члены типа  $(p^m q^n + q^m p^n)$  с произвольными  $m$  и  $n$  ( $p$  и  $q$  — операторы импульса и координаты). В качестве конкретного примера была получена формула для  $S$ -функций, необходимых для диагонализации произвольного члена возмущения в операторе колебательно-вращательной энергии двухатомной молекулы по колебательному квантовому числу, и вычислена колебательно-вращательная энергия двухатомной молекулы в четвертом приближении [72]. Было найдено также общее выражение для  $S$ -функций, необходимых для диагонализации оператора колебательно-вращательной энергии многоатомной молекулы по колебательному квантовому числу  $v_n$  в произвольном приближении [73].

Часть дважды преобразованного оператора колебательно-вращательной энергии  $H_R$ , соответствующая чисто вращательной энергии молекулы с учетом центробежных поправок второго и четвертого порядков, имеет вид

$$H_R = H_{R0} + H_{R2} + H_{R4} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} P_{\alpha}^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta} + \\ + \frac{1}{8} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} E_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta} P_{\alpha} P_{\beta} P_{\gamma} P_{\delta} P_{\epsilon} P_{\eta}$$

где  $\mu_{\alpha\alpha}$  ( $\alpha, \beta, \gamma = x, y, z$ ) — значения обратных главных моментов инерции,  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  и  $E_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}$  — центробежные постоянные,  $P_{\alpha}, P_{\beta}, \dots$  — операторы проекций углового момента на главные оси инерции молекулы. В четвертом приближении теории возмущений  $\mu_{\alpha\alpha}$  и  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  зависят от колебательных квантовых чисел, тогда как  $E_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\eta}$  не зависят. Поправки  $H_{R2}$  к уровням жесткого волчка во втором приближении были вычислены другими авторами. Поправки же в четвертом приближении, т. е. вклады диагональных элементов  $H_{R4}$  и недиагональных элементов  $H_{R4}$  в энергию, не вычислялись. Предложен общий метод решения этой задачи для молекул типа симметричного волчка [74], а также проведены конкретные вычисления для частного случая молекул типа  $ZXY_3$  и  $XY_3$ , имеющих ось симметрии третьего порядка. Эти расчеты имели принципиальное значение, поскольку экспериментальные исследования вращательных спектров молекул определенно указывали на необходимость в ряде случаев учета поправок четвертого порядка, особенно для описания спектров в области переходов с высокими значениями вращательных квантовых чисел  $K$  и  $J$ .

Было получено важное соотношение, связывающее между собой постоянные центробежного растяжения и кориолисового взаимодействия многоатомных молекул. Оно имеет следующий вид:

$$\sum_{\alpha} \sum_{\gamma} (I_{\alpha\alpha}^e I_{\gamma\gamma}^e) \tau_{\alpha\gamma\gamma} = -4 \sum_l \lambda_l^{-1} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \zeta_{\alpha\beta}^{\alpha} \right\}$$

где  $\tau_{\alpha\gamma\gamma}$  — постоянные центробежного растяжения;  $\zeta_{ij}^{\alpha}$  — постоянные кориолисового взаимодействия,  $I_{\alpha\alpha}^e, I_{\gamma\gamma}^e$  — компоненты тензора инерции ( $\alpha, \beta, \gamma$  —  $x, y, z$ ). Соотношение верно для произвольной молекулы и не зависит явным образом от силового поля или от формы колебаний, а только от частот колебаний и моментов инерции [75].

Выведен ряд общих соотношений между  $\tau$ -постоянными изотопозамещенных молекул для нескольких практически важных случаев (молекулы типа  $AB_2(C_{2v}), AB_2(C_{3v}, D_{3h}), AB_4(T_d)$  и  $AB_6(O_h)$ ) [70, 76]. Получен еще ряд важных соотношений, включающих постоянные колебательно-вращательного взаимодействия [77, 78].

Для определения силовых коэффициентов нелинейных трехатомных молекул широко привлекаются постоянные колебательно-вращательного взаимодействия и, в частности, постоянные центробежного растяжения ( $\tau$ -постоянные). В работе [70] показано, что в отличие от частных производных силовых коэффициентов по вращательным постоянным  $\sigma$ , которые малы, те же производные по  $\tau$ -постоянным исключительно велики, превышая на 5—6 порядков соответствующие частные производные по  $\sigma$ -постоянным. Вследствие этого силовые коэффициенты очень чувствительны к значениям  $\tau$ -постоянных, что повышает требования к точности их определения. В работе определены силовые коэффициенты нелинейных трехатомных молекул  $AB_2$  из  $\tau$ -постоянных центробежного растяжения и вычислены силовые коэффициенты  $SO_2$  с использованием  $\tau$ -постоянных различных изотопозамещенных молекул.

Методами многомерной статистики определены условия применимости информации о постоянных колебательно-вращательного взаимодействия для расчетов силовых постоянных многоатомных молекул. Попутно исследованы границы применимости адиабатического приближения для расчетов спектроскопических постоянных колебательно-вращательного взаимодействия [79]. Показано, что для глубоких синглетных состояний (молекула  $HCl$ ) поправки восьмого-десятого приближений теории возмущений все еще имеют смысл, т. е. применение адиабатического приближения в этих случаях все еще возможно.

### Колебательная спектроскопия и строение малых циклов

Исследования в этой области посвящены изучению структуры колебательных спектров простейших соединений с трех- и четырехчленными циклами, как углеродными, так и содержащими разные гетероатомы (кислород, серу, азот, фосфор, кремний, германий и олово) с целью получения информации об особенностях строения малых циклов, роли электронных и кинематических эффектов в формировании их спектров, геометрии четырехчленных циклов и решения многих других вопросов.

Колебательные спектры соединений с трехчленными циклами издавна привлекали внимание исследователей вследствие необычных свойств этих соединений, делающих их во многих отношениях похожими на классические ненасыщенные системы.

Во многих работах были предложены отнесения для наблюдаемых спектральных переходов по симметрии и по форме. Однако, если отнесение частот основных колебаний по симметрии основано на экспериментальных критериях (поляризация линий КР, форма контуров в ИК спектре газа и др.), то отнесения по форме основаны в литературе главным образом на сопоставлении со спектрами родственных соединений. В случае циклопропана правомерность такого подхода по существу мало обоснована, поскольку речь идет о новой системе со своими индивидуальными свойствами.

В работе [80] была предпринята попытка разрешения противоречий в интерпретации спектров циклопропана, носящих общий характер для соединений с трехчленными циклами: отнесение по форме частот валентно-деформационного колебания кольца ( $K(\delta)$ ) и симметричного вверного колебания  $\text{CH}_2$  ( $\beta_w(\text{CH}_2)$ ), отнесение по форме крутильных ( $\beta_T$ ) и маятниковых ( $\beta_R$ ) колебаний групп  $\text{CH}_2$  и интерпретация симметричных и антисимметричных валентных колебаний  $\text{CH}_2$  ( $\nu_s$  и  $\nu_{as}$ , соответственно). В работе убедительно показано, что к  $\beta_w(\text{CH}_2)$  необходимо отнести сильные в ИКС полосы в области  $1000 \text{ см}^{-1}$  и выше, тогда как колебание  $K(\delta)$ , которому соответствует интенсивная линия в спектре КР, лежит в области ниже  $950 \text{ см}^{-1}$ . Здесь же рассмотрена возможность использования постоянных кориолисового взаимодействия в качестве критерия для выбора отнесения по форме колебаний  $\beta_T$  и  $\beta_R$ . Однако расчет показал, что в данном случае  $\zeta$ -постоянные не чувствительны к выбору отнесения, а зависят лишь от степени смешанности колебаний  $\beta_T$  и  $\beta_R$ . Что касается  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$ , в работе было строго доказано, что колебания с синфазным изменением координат  $q_{\text{CH}}$  лежат в области  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ , а с антифазным —  $\sim 3100 \text{ см}^{-1}$ .

Пользуясь зависимостью формы ИК полос поглощения от симметрий колебания и соотношения величин главных моментов инерции, были установлены истинные стехиометрические конфигурации изомерных диалкилциклопропанов [81]. Было найдено, что в соответствии с правилом Ауэрса-Скита нижекипящим являлся *транс*-изомер.

Проведено детальное исследование колебательных спектров молекул тирана [82], окиси этилена и окиси этилена- $d_1$  [83], сульфона тирана [84].

Долгое время принято было считать, что соединения с насыщенным четырехчленным углеводородным циклом и их простейшие гетероциклические аналоги имеют плоское строение цикла. Это убеждение естественным образом следовало из байеровской теории напряжений.

При исследовании колебательных спектров циклобутана и его дейтеропроизводных [85] обнаружен ряд доказательств неплоского строения циклобутанового кольца. Во-первых, в спектре монодейтероциклобу-

тана полоса  $\nu_{C-D}$  была расщеплена на две компоненты примерно равной интенсивности, что могло быть обусловлено аксиальным и экваториальным расположением связи C-D. Во-вторых, в ИК спектре поглощения  $C_4H_8$  для модели  $D_{4h}$  (плоское строение) разрешены лишь четыре колебания в области спектра ниже  $1500\text{ см}^{-1}$ . В действительности наблюдалось значительно большее число полос поглощения. Существовало, что они наблюдались в спектре газа и поэтому не могли быть обусловлены нарушениями правил отбора из-за межмолекулярного взаимодействия. Наконец, и в спектре КР число линий было заведомо больше ожидаемого по правилам отбора для плоской конфигурации молекулы.

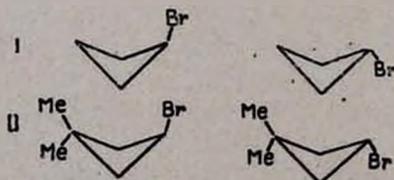
При исследовании силациклубутанового кольца также было обнаружено расщепление колебаний  $\nu_{Si-H}$  и  $\nu_{Si-D}$ . Вывод тот же: кольцо имеет неплоское строение [86].



Были исследованы также колебательные спектры соединений I, II и III [87]. Если кольца в этих соединениях плоские, то ввиду высокой симметрии молекулы ( $D_{2h}$ ) в спектрах должен был действовать альтернативный запрет. Для неплоской модели кольца ( $C_{2v}$ ) эти ограничения почти полностью снимались. Анализ спектров показал, что соединения II и III имеют неплоское строение цикла, соединение же I либо плоское, либо отклонения от плоской структуры очень незначительны.

Исходя из колебательных спектров, определены *цис*- и *транс*-изомерные формы стереоизомеров 1,3-диметилциклубутана. Вопреки правилу Ауэрса-Скита, лижекипящим оказался *цис*-изомер. Вывод был сделан на основании температурной зависимости интенсивностей некоторых полос поглощения полностью симметричных колебаний одной из форм [88].

При переходе от бромциклубутана I к 1Br-3,3-диметилциклубутану II предполагалось, что в соединении II вследствие отталкивания заместителей в положении 1 и 3 величина барьера для плоской конформации кольца будет понижена [89]. Исследование температурной зависимости интенсивностей полос C-Br в аксиальном и экваториальном конформерах соединений I и II полностью подтвердили исходные предположения.



В [90] был проведен расчет силовых постоянных  $K_q$  (СН) метиленовых групп большого числа трех- и четырехчленных циклов, содержащих такие гетероатомы как кислород, сера, азот, фосфор и т. д. Результаты расчета показали, что силовые постоянные связи С-Н в трехчленных циклах значительно превосходят соответствующие значения в четырех-, пяти- и шестичленных циклах и близки к значениям  $K_q$  (СН) олефиновых соединений. Природа гетероатома, как оказалось, мало влияет на силовые постоянные метиленовых групп трехчленного цикла.

В работах этого цикла были изучены спектры ИК поглощения и КР более 200 соединений этого типа, обобщены закономерности поведения частот кольцевых колебаний и колебаний метиленовых групп в зависимости от размеров цикла и природы гетероатома, получены сведения о конформации ряда четырехчленных циклов. Важное значение имело установление роли кинематических факторов в формировании колебательных спектров этих соединений, что позволило элиминировать влияние этого источника сдвигов частот при исследовании электронных эффектов в спектрах.

#### Исследования механизмов релаксации в соединениях с нежесткими колебательными модами

Работы этого направления были инициированы открытием в 1970 г. в лаборатории молекулярной спектроскопии ИНЭОС аномально быстрой колебательной дезактивации возбужденных состояний с участием неплоской колебательной моды в циклобутане [91]. В области полосы маятниковых колебаний в ИК спектрах газообразного циклобутана была обнаружена структура с несколькими Q-ветвями, которым в спектре жидкости и кристалла соответствовала лишь одна полоса. Аналогичная структура была найдена и в спектрах циклобутана- $d_1$  с тем отличием, что число компонент было удвоено из-за конформационной изомерии. Найденные дополнительные Q-ветви в спектре газа были отнесены к переходам из возбужденных уровней неплоского колебания молекулы, а их исчезновение в спектре конденсированной фазы связывалось со значительно меньшим временем жизни возбужденных уровней неплоского колебания кольца по сравнению с другими колебательными уровнями.

Исследование этого интересного явления находится пока на сравнительно ранней стадии, многие его стороны пока недостаточно ясны. Получены следующие результаты. Показано, что явление сверхбыстрой колебательной релаксации проявляется во всех случаях, когда в молекуле наряду с жесткими, почти «гармоническими» модами присутствует по крайней мере одна нежесткая мода, характеризующаяся колебаниями с большой амплитудой [92]. Так, это явление наблюдается для всех соединений с четырехчленными циклами (ангармоническая мода—неплоское деформационное колебание цикла), для соединений с внутренним вращением (ангармоническая мода—крутильное колебание) в спектрах и ИК, и КР. Интересные эффекты наблюдаются и в спектрах

соединений, в которых нежесткая мода—движение атома металла с большой амплитудой, как это имеет место в бериллоцене.

### Исследования в области теории интенсивностей в спектрах ИК поглощения многоатомных молекул

К началу исследований в этой области для расчетов интенсивностей в спектрах ИК поглощения многоатомных молекул пользовались валентно-оптической моделью, в которой структурными единицами молекулы служили связи, и дипольный момент представлялся в виде суммы дипольных моментов отдельных связей.

$$\vec{\mu} = \sum_{j=1}^{N-1} \vec{\mu}_j \quad (N - \text{число атомов в молекуле}).$$

Однако во многих молекулах, например координационных соединений, химическая связь не имеет характера обычной валентной связи между парами атомов и валентно-оптическая модель была непригодна для них. Поэтому было предложено использовать в качестве основных структурных единиц молекулы не связи, а атомы [93, 94]. Соответственно в качестве модели  $\vec{\mu}$  было предложено использовать представление его через эффективные заряды атомов  $\epsilon_\alpha$ :

$$\vec{\mu} = \sum_{\alpha=1}^N \vec{R}_\alpha \epsilon_\alpha \quad (\vec{R}_\alpha - \text{радиус-вектор } \alpha\text{-го атома}).$$

Таким образом, в основу нового метода была положена модель эффективных зарядов, для которой было разработано первое приближение теории возмущений.

Изменение  $\vec{\mu}$  при малых приращениях радиус-векторов атомов  $\vec{R}_\alpha$  представлялось в виде

$$\Delta \vec{\mu} = \sum_{\alpha=1}^N \epsilon_{0\alpha} \Delta \vec{R}_\alpha + \sum_{\alpha=1}^N \vec{R}_{0\alpha} \sum_{\gamma=1}^N \left( \frac{\partial \epsilon_\alpha}{\partial R_\gamma} \right)_0 \Delta \vec{R}_\gamma$$

где в отличие от нулевого приближения, для которого  $(\partial \epsilon_\alpha / \partial R_\gamma)_0 = 0$   $(\partial \epsilon_\alpha / \partial R_\gamma)_0 \neq 0$ , т. е. рассматривалась модель изменяющихся в процессе колебаний эффективных зарядов атомов.

С помощью нового метода были исследованы интенсивности основных тонов нормальных колебаний в спектрах ИК поглощения гексакарбонильных комплексов хрома, молибдена и вольфрама [93] и тетракарбонильных комплексов кобальта и никеля [94]. Полученные результаты позволили понять с единой точки зрения имеющиеся экспериментальные факты.

Аналогичные исследования металлоценов привели к интересным результатам [95]. Против ожидания оказалось, что разделение зарядов в циклопентадиенильных комплексах металлов очень невелико и, что особенно существенно, практически одинаково для комплексов с ионной и ковалентной координационной связью. Этот важный результат вынудил нас пересмотреть существующие представления о природе связи в координационных соединениях.

Интенсивность полосы поглощения определяется величиной квадрата производной дипольного момента молекулы по нормальной координате —  $(\partial\mu/\partial Q_i)^2$ . Поэтому из эксперимента величину  $\partial\mu/\partial Q_i$  можно определить лишь с точностью до знака.

Исследованию проблемы определения относительных знаков производных  $\partial\mu/\partial Q_i$  для случая бездипольной и дипольной молекул были посвящены соответственно работы [96, 97]. Полученные результаты показали, что с помощью данных об интенсивностях в ИК спектрах двух изотопозамещенных молекул можно найти истинное решение обратной электрооптической задачи.

### Электронные эффекты в спектрах КР комплексов с незамкнутыми электронными оболочками

При теоретическом анализе колебательных спектров пользуются приближением Борна-Оппенгеймера, рассматривая электронные и колебательные движения в молекуле раздельно. Это приближение является хорошим для большинства молекул, находящихся в синглетном основном состоянии. В координационных же соединениях переходных металлов с незамкнутыми электронными оболочками основное состояние из-за эффекта спин-орбитального или вибронного взаимодействия оказывается расщепленным. Это приводит к появлению ряда низколежащих электронных уровней, и переходы на эти уровни могут быть активными в колебательных спектрах.

Разработка этого вопроса для случая металлоценовых соединений была проведена совместно с лабораторией известного специалиста в области спектроскопии КР профессора Конингстайна (Карлтонский университет, Оттава). Были проведены обширные измерения спектров КР большого числа металлоценов [98—102] и удалось обнаружить линии чисто электронных и вибронных переходов в спектрах КР солей феррициния [100, 103] и хромоцена [104, 105], полученных при низких температурах.

С ростом температуры узкая и интенсивная линия при  $200\text{ см}^{-1}$ , связанная с чисто электронным переходом в  $\text{FeCr}_2^+$  (Cr—циклопентадиенильное кольцо), уширяется, и в спектрах, полученных при комнатной температуре, она не обнаруживается. Найденная линия была отнесена к электронному переходу  $\dots (a_{1g})^2 (e_{2g})^3 \rightarrow \dots (a_{1g})^1 (e_{2g})^4$  ( ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ ), что подтверждалось данными ЭПР, согласно которым, орбитали  $e_{2g}$  и  $a_{1g}$  в ионе феррициния отстоят на  $\sim 200\text{ см}^{-1}$  [106].

В [107] была рассмотрена поляризация линий КР в спектрах циклопентаденильных комплексов с вырожденными основными электронными состояниями. Оказалось, что для молекулярных систем с орбитально вырожденными основными состояниями за счет вклада антисимметричного тензора рассеяния может повыситься значение степени деполяризации линий полносимметричных колебаний.

Было также установлено, что с электронными переходами в спектрах КР комбинирует крутильное колебание молекулы [103, 104]. Это позволило впервые надежно определить частоты крутильных колебаний в металлоценовых системах.

### Исследования взаимодействия атомарных металлов с органическими лигандами в матрицах лиганда или благородных газов

Исследования в этой бурно развивающейся области науки, получившей название криохимии, преследуют двоякую цель. С одной стороны, это поиски новых направлений синтеза металлоорганических соединений при прямом взаимодействии компонент при низких и сверхнизких температурах и, с другой стороны, получение новых комплексов и изучение их строения методами колебательной и электронной спектроскопии.

В этом направлении были получены следующие результаты. Исследовалось взаимодействие паров Ni, Pd и Pt с ацетиленом [108] и замещенными ацетиленами [109, 110] и было показано образование гомолигандных ацетиленовых  $\pi$ -комплексов исследованных металлов. Методом матричной спектроскопии с привлечением данных по дейтерозамещенному бензолу было установлено образование при низких температурах ареновых  $\pi$ -комплексов нульвалентных Mn, Fe, Co, Ni и Pd и определены границы их термической устойчивости [111]. Были получены ранее неизвестные *bis*-ареновые комплексы Fe с толуолом, мезитиленом и дуролом [112]. Согласно данным ИК спектров, нульвалентные Pd и Pt, изолированные в матрице ацетонитрила, координировались с ним через  $\pi$ -электронную систему тройной связи [113].

Было исследовано взаимодействие паров Ni с ацетонитрилом и метилзонитрилом в матрице Ag при 20°K. В первом случае с привлечением данных по ацетонитрилу— $^{15}\text{N}$  было показано образование ранее неизвестного мононитрильного комплекса Ni [114], во втором—обнаружены комплексы различного стехиометрического состава  $\text{Ni}(\text{CNCH}_3)_{1-4}$  [115]. Было определено строение этих комплексов и рассчитаны силовые коэффициенты  $K_{\text{NC}}^{1-4}$  связи  $\text{N}^+ \equiv \text{C}^-$  для комплексов с различным числом координированных лигандов, что дало возможность высказать суждения об относительных донорно-акцепторных характеристиках изонитрильного лиганда.

Методом прямого синтеза были получены *bis*-изонитрильные комплексы палладия и установлено их строение [116]. Низкотемпературные исследования были распространены и на исследования в жидких инертных матрицах [117], например, в матрицах жидкого ксенона.

## Колебательная и электронная спектроскопия металлоорганических соединений

Металлоорганические комплексы, представляющие в большинстве своем высокосимметричные соединения, являются идеальными объектами для исследования их методами колебательной спектроскопии.

Еще в 1948—1951 г.г. под руководством академика Сыркина Александрия были исследованы низкотемпературные спектры поглощения некоторых соединений четырехвалентного урана [118].

Исследования координационных соединений методами оптической спектроскопии в научной деятельности В. Т. Александрия получили новый импульс в связи с приглашением его в середине 60-ых годов в ИНЭОС АН СССР для руководства лабораторией молекулярной спектроскопии. За истекшие десять с лишним лет в области спектральных исследований координационных соединений лабораторией накоплен обширный материал, детальное освещение которого было бы возможным лишь в рамках самостоятельного обзора. Поэтому здесь мы вынуждены будем остановиться лишь на некоторой части исследований в этой области.

Химия  $\pi$ -комплексов металлов с олефинами за последние два десятилетия развивалась исключительно интенсивно с широким привлечением колебательной спектроскопии в качестве метода исследования их строения.

Исследование колебательных спектров норборнадиена и его комплексов с переходными металлами восьмой группы [119—121] привело к важному заключению о закономерной зависимости между интенсивностью ИК полосы поглощения неплоских деформационных колебаний  $\rho$  ( $=C-N$ ) и природой координационной связи в комплексе. Было обнаружено, что в отличие от комплексов с металлами IB группы, комплексобразование с переходными металлами VIII группы сопровождается резким падением интенсивности полосы  $\rho$  ( $=C-N$ ).

Колебания  $\rho$  ( $=C-N$ ) очень характеристичны и можно считать, что основной вклад в интенсивность вносит смещение эффективных зарядов на атомах, образующих связь  $C-N$  и, в первую очередь, на атоме водорода, являющемся положительным концом диполя. Следовательно, наблюдаемое снижение интенсивности ИК полос в комплексах металлов VIII группы можно объяснить уменьшением эффективного заряда на атоме водорода вследствие донирования электронной плотности с металла на лиганд ( $M \rightarrow L$ ). В спектрах комплексов металлов, в которых преобладает донорно-акцепторная компонента связи металл-лиганд ( $L \rightarrow M$ ) эффект снижения интенсивности ИК полос  $\rho$  ( $=C-N$ ) выражен слабее, либо вообще отсутствует. Таким образом, интенсивности ИК полос  $\rho$  ( $=C-N$ ), наряду со смещениями частоты валентных колебаний кратной связи, могут служить чувствительным критерием природы координационной связи в олефиновых комплексах переходных металлов.

Правильность сделанных выводов была подкреплена дальнейшими исследованиями колебательных спектров олефиновых  $\pi$ -комплексов

[122—124]. Были выявлены также спектральные проявления комплексообразования переходных металлов с сопряженными диснами [125—127].

Органоацетилениды переходных металлов представляют собой интереснейший класс соединений, обладающих уникальными свойствами. В частности, органоацетилениды меди обладают фотоэлектрической чувствительностью и полупроводниковыми свойствами. Исследование этих соединений методами колебательной спектроскопии дало дополнительные данные о строении комплексов и природе координационной связи в них [128, 129].

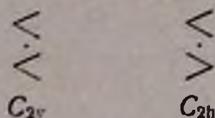
При исследовании колебательных спектров органоацетиленидов меди в спектрах КР был обнаружен аномальный рост интенсивности (в десятки и сотни раз) некоторых полос в области колебаний органоэтильного фрагмента комплекса по сравнению со спектром свободного лиганда. Анализ полученных в результате расчета нормированных форм колебаний показал, что наблюдаемое усиление линий нельзя объяснить в рамках аддитивной валентнооптической схемы. Исследованные органоацетилениды меди были окрашенными соединениями, длинноволновая полоса поглощения которых в электронном спектре лежала в области 4200—4700 Å. Поэтому не была исключена возможность предрезонансных явлений, которые могли привести к избирательному усилению линий КР органоэтильного фрагмента. Однако при возбуждении спектра КР линиями лазеров разной длины волны: 5145, 6328, и 6764 Å (линии  $Ar^+$ , He—Ne,  $Kr^+$ -лазеров) с приближением длины волны возбуждающей линии к длинноволновой полосе поглощения вещества соотношение интенсивностей линий практически сохранялось, что является аргументом против объяснения факта усиления некоторых линий спектра КР органоацетиленидов меди резонансными явлениями.

Таким образом, обнаруженный экспериментальный факт аномалии спектра КР органоацетиленидов меди, выделяющий эти соединения, наряду со свойством фотопроводимости, из ряда других ацетиленовых соединений металлов, не нашел пока объяснения.

Были проведены также спектральные исследования аддукта фенилацетилениды меди с солями ртути и предложена его структура, комплексов фенилацетилена с  $CuCl$  [130], обнаружены комплексы фенилацетилениды меди с рядом  $\pi$ -донорных лигандов [131].

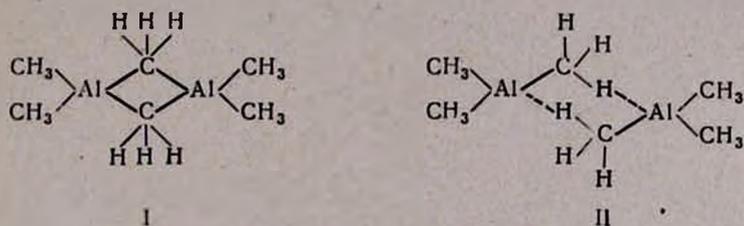
$\pi$ -Аллильные комплексы переходных металлов имеют важное значение как высокоизбирательные катализаторы полимеризации диенов. В серии работ [132—135] исследованы колебательные спектры  $\pi$ -аллильных комплексов  $Ni$  [132],  $Rh$  [133],  $Pd$  [134, 136] и  $Pt$  [135], представляющих значительный теоретический интерес как соединения, в которых происходит стабилизация ненасыщенных углеводородных частиц за счет комплексообразования.

На основании действующих правил отбора в области скелетных колебаний  $\nu(M-All)$  был сделан вывод о *транс*-конфигурации *бис*-аллилникеля и *бис*-аллилпалладия в твердом состоянии



(симметрия  $C_{2h}$ ), о равноценности трех  $\pi$ -аллильных групп в молекуле  $(\pi-C_3H_5)_3Rh$ . Рассчитанные из модели точечных масс эффективные силовые коэффициенты связи  $M-Al$  свидетельствовали об увеличении ее прочности в ряду  $Ni \leq Pd < Pt$ . Исходя из анализа колебательных спектров было показано также, что в случае образования связи  $M-Al$  разрыхляющая орбиталь лиганда заселяется в гораздо меньшей степени, чем в случае связи металл-олефин, и аллильный лиганд по сравнению с  $CO$ , олефинами и  $NO$  обладает меньшей акцепторной способностью.

Ряд работ [137—139] посвящен исследованию колебательных спектров производных элементов III и V групп. В [137] было показано, что димер триметилалюминия имеет строение I, а не II, предлагаемое в литературе. На основе действующих правил отбора было показано



что у соединений  $MMe_3$  и  $MEt_3$  ( $M=Ga, In$ ) [138] скелет  $MC_3$  плоский, тогда как для аналогичных производных таллия имелись доводы в пользу неплоского строения скелета.

Было обнаружено явление поворотной изомерии вокруг связи металл-углерод у этильных производных мышьяка и сурьмы [139]. Жидкие  $AsEt_3$  и  $SbEt_3$  существуют в виде смеси двух конформеров, в кристалле же остается один изомер, имевший у  $AsEt_3$  ось симметрии третьего порядка.

Большое внимание уделялось в лаборатории исследованию циклопентадиенильных комплексов, которые известны едва ли не для всех металлов периодической системы элементов: В работе [140] был проведен сравнительный анализ колебательных спектров большого числа  $Sr$ -комплексов, включая комплексы с ионным характером связи  $MSr$ , и обсуждены отнесения для частот основных колебаний комплексов типа  $MSr_2$ .

Отправной точкой для интерпретации спектров  $Sr$ -комплексов является спектр родоначальника этих соединений—ферроцена. Многие колебания ферроцена из-за высокой симметрии молекулы запрещены как в ИК спектре, так и в спектре КР. Большинство из них было обнаружено благодаря исследованию кристаллов при низких температурах [99, 141]. Одновременно анализ тонкой структуры спектров КР и ИК поглощения низкотемпературной фазовой модификации ферроцена позволил дать

более надежное обоснование отнесений ввиду низкой позиционной симметрии молекулы ферроцена в элементарной ячейке кристалла ( $C_2$  или  $C_1$ ).

Анализ частот колебаний ценовых соединений показал, что колебания Ср-лиганда очень характеристичны и мало реагируют на природу металла даже при переходе от соединений с ионным характером связи металл-лиганд [142, 143] к ковалентно связанным комплексам [102, 144—147]. Более существенные эффекты обнаруживаются в интенсивностях спектральных переходов в спектрах ИК поглощения и КР. Они позволяют достаточно четко проследить непрерывный переход от комплексов ионно-связанного типа к комплексам с преимущественно ковалентным характером связи металл-лиганд.

Как и в олефиновых комплексах, особенно чувствительна к природе химической связи интенсивность полосы  $\nu_{C-H}$ . В спектрах ионно-связанных комплексов она значительно выше по сравнению с ковалентными комплексами. Измеренные значения интегральных интенсивностей полос  $\nu_{C-H}$  для ферроцена, рутеноцена, осмоцена и никелоцена составили 0,7; 0,7; 0,6 и  $4,0 \cdot 10^4$  моль·см<sup>2</sup> [99].

Остановимся еще на одной интересной проблеме, в решении которой заметную роль сыграла спектроскопия КР. Речь идет о высказанном Несмеяновым предположении о существовании  $\sigma, \pi$ -сопряжения в ряде ртути-органических соединений, в которых кратная  $\pi$ -связь расположена рядом с  $\sigma$ -связью углерод-ртуть. Ранее уже говорилось о резком усилении интенсивностей линий кратных связей в спектрах КР сопряженных систем. Аналогичный эффект был обнаружен при исследовании ряда ртутиорганических соединений аллильного типа, что наряду с другими экспериментальными фактами подтвердило наличие  $\sigma, \pi$ -сопряжения в таких системах [148—150].

Исследования в области спектроскопии металлоорганических соединений дали следующие основные результаты. Для большинства типичных лигандов была дана интерпретация колебательного спектра в координированном состоянии, установлены общие закономерности изменений спектра лиганда при его координации в зависимости от типа орбиталей, принимающих участие в образовании координационной связи. Были найдены типичные картины распределения частот и интенсивностей в области низких частот, в которой располагаются колебания металл-лиганд, для разных случаев координационной связи. В общей сложности были детально изучены спектры ИК поглощения и КР более двухсот комплексов, большинство из которых исследовалось впервые. Материалы этого цикла работ были частично обобщены в монографии [151].

Работы последнего десятилетия выдвинули лабораторию молекулярной спектроскопии ИНЭОС в число ведущих лабораторий мира, в которых ведутся спектральные исследования координационных соединений.

Лаборатория находится в тесных научных контактах со многими лабораториями у нас в стране и за рубежом (институт химии при ГГУ, г. Горький, АФ ВНИИ «ИРЕА», г. Ереван, Институт изотопов Венгерской АН, Карлтонский университет, Канада и др.). В разное время в лаборатории проходили стажировку, делали дипломные и диссертационные работы посланцы многих городов нашей страны, в том числе г. Еревана.

Несмотря на сильную загруженность, В. Т. Алексанян ежегодно, уже более 15 лет, читает курс молекулярной спектроскопии студентам-оптикам физического факультета ЕГУ. Издательством Ереванского университета выпущены «Лекции по молекулярной спектроскопии» В. Т. Алексаняна, оказывающие неоценимую помощь начинающим спектроскопистам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, Д. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, сер. физ. 18, 704 (1954).
2. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, А. Ф. Платэ, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Т. Ф. Буланова, Г. А. Тарасова, Изв. АН СССР ОХН, № 6, 1053 (1953).
3. Б. А. Казанский, Г. С. Ландсберг, В. Т. Алексанян, Т. Ф. Буланова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, А. Ф. Платэ, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, Изв. АН СССР ОХН, № 9, 1612 (1959).
4. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, Изв. АН СССР, сер. физ. 23, 1177, (1959).
5. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 95, № 1, 77 (1954).
6. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, И. М. Кузнецова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1072 (1959).
7. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 95, № 2, 281 (1954).
8. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 36 (1956).
9. С. А. Coulson, W. E. Moffit, *Phyl. Mag.*, 40, 1 (1949).
10. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 11, 1421 (1956).
11. Б. А. Казанский, Э. А. Шокова, С. И. Хромов, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 133, № 5, 1090 (1960).
12. Б. А. Казанский, С. И. Хромов, А. Л. Либерман, Баленкова, Т. В. Васина, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 135, № 2, 327 (1960).
13. Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1118 (1955).
14. Б. А. Казанский, Л. А. Нахапетян, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Т. Подхалюзин, ДАН СССР, 130, № 3, 552 (1960).
15. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 10, 1787 (1959).
16. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, сер. физ., 26, 1319 (1962).
17. М. Г. Гоникберг, В. М. Жулин, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 113, № 1, 123 (1957).

18. А. Е. Гаврилова, М. Г. Гоникберг, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН № 8, 981 (1958).
19. М. Г. Гоникберг, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, А. А. Опекунов, Оптика и спектроскопия, 6, 109 (1959).
20. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, М. А. Прянишникова, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. физ., 19, 225 (1955).
21. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, С. А. Ухолин, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Э. Н. Смирнова, Н. И. Тюнькина, Б. В. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1437 (1961).
22. Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, С. А. Ухолин, О. В. Брагин, А. Е. Гаврилова, С. В. Зогова, А. Л. Либерман, Е. А. Михайлова, Э. Н. Смирнова, О. Д. Стерлигов, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1444 (1961).
23. А. Ф. Платэ, Н. А. Беликова, М. А. Прянишникова, Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, ОХН № 2, 272, (1960).
24. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Ф. Платэ, А. А. Мельников, Изв. АН СССР, сер. физ., 22, № 9, 107 (1958)
25. В. Т. Алексанян, О. Г. Гаркуша, Изв. АН СССР, сер. хим., 2227 (1976).
26. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Материалы X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовского Университета, 3, 59 (1957).
27. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, И. Л. Сафонова, Материалы X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовского Университета, 3, 64 (1957).
28. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, Материалы X Совещания по спектроскопии, Изд. Львовского Университета, 3, 68 (1957).
29. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, И. М. Кузнецова, Н. И. Тюнькина, Б. А. Казанский, Сб. Исследования по экспериментальной и теоретической физике. Памяти академика Г. С. Ландсберга, М., (1959).
30. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. Л. Либерман, М. Ю. Лукина, Г. С. Тайц, Г. А. Тарасова, Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 84 (1960)
31. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников, А. Ф. Платэ, Оптика и спектроскопия, 8, 324 (1960).
32. Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Г. Н. Жижин, Т. В. Васина, А. Л. Либерман, Нефтехимия, 4, 219 (1964).
33. Г. Н. Жижин, Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, А. В. Бобров, Т. В. Васина, Б. М. Лерман, А. Л. Либерман, Нефтехимия, 5, 461 (1965).
34. Г. Н. Жижин, Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Т. В. Васина, Н. И. Тюнькина, А. Л. Либерман, Нефтехимия, 5, 645 (1965).
35. Г. И. Жижин, Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, А. Л. Либерман, ЖСХ, 6, 684 (1965).
36. Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Е. С. Баленкова, Е. М. Мильвицкая, А. Ф. Платэ, А. Ф. Хромов, Б. Ф. Хромов, Б. А. Казанский, Сб. Применение молекулярной спектроскопии для контроля химических производств, М., 42 (1966).
37. В. Т. Алексанян, З. Б. Барина, Г. Н. Жижин, Х. Е. Стерин, Н. А. Беликова, А. Ф. Платэ, ЖСХ, 4, 28 (1963).
38. А. В. Мушегян, В. Т. Алексанян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 19, № 9, 650 (1966).
39. Х. Е. Стерин, В. Т. Алексанян, Г. Н. Жижин, «Каталог спектров КР углеводородов», Изд. «Наука», М., 1976.
40. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, № 9, 1280 (1958).
41. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Б. А. Казанский, Оптика и спектроскопия, 7, 173 (1959).
42. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН СССР, 131, № 6, 137 (1960).
43. Л. В. Вилков, Н. И. Садова, ДАН СССР, 162, № 3, 565 (1965).
44. Ю. С. Шабаров, В. К. Потипов, Вестн. Московского Университета, сер. хим., № 1, 61 (1963).

45. В. Т. Алексанян, Б. З. Геворкян, ЖСХ, 15, 450 (1974).
46. В. Т. Алексанян, Б. З. Геворкян, ЖСХ, 17, 371 (1976).
47. В. Т. Алексанян, Б. З. Геворкян, ЖСХ, 17, 732 (1976).
48. Б. З. Геворкян, В. Т. Алексанян, ДАН Арм. ССР, 48 280 (1974).
49. В. Т. Алексанян, М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Г. В. Лоза, ДАН СССР, 171, № 1, 95 (1966).
50. В. Т. Алексанян, О. А. Шербакова, А. Ф. Платт, ДАН СССР, 152, № 3, 602 (1963).
51. Б. А. Казанский, Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Л. А. Нахапетян, М. Ю. Лукина, ДАН СССР, 159, 14, 839 (1964).
52. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Е. М. Мильвицкая, М. А. Прянишникова, ЖСХ, 4, 189 (1963).
53. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Т. И. Нарышклина, ЖСХ, 4, 354 (1963). 1963).
54. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, ЖСХ, 4, 527 (1963).
55. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, В. А. Миронов, ДАН СССР, 152, № 4, 923 (1963).
56. В. Т. Алексанян, Е. В. Соболев, ДАН СССР, 150, № 5, 1062 (1963).
57. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 1336 (1963).
58. Е. В. Соболев, В. Т. Алексанян, Р. А. Караханов, И. Ф. Бельский, В. А. Оводова, ЖСХ, 4, № 3, 358 (1963).
59. В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, С. М. Шостаковский, А. И. Львов, ЖПС, 3, № 4, 355 (1965).
60. Я. М. Кимельфельд, В. Т. Алексанян, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев, ЖСХ, 7, 42 (1966).
61. В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев, Оптика и спектроскопия, 22, 216 (1967).
62. Я. М. Кимельфельд, В. Т. Алексанян, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев, Оптика и спектроскопия, Сб. Статей III, 168 (1967).
63. В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, Н. Н. Магдесиева, Ю. К. Юрьев, Оптика и спектроскопия, Сб. Статей III 178 (1967).
64. В. Т. Алексанян, Я. М. Кимельфельд, Н. Н. Магдесиева, ЖСХ, 9, 633 (1968).
65. Я. М. Кимельфельд, М. В. Москалева, Г. Н. Жижин, В. Т. Алексанян, ЖСХ, 11, 656 (1970).
66. В. Т. Алексанян, З. Б. Баринаова, Зав. лаб., № 7, 847 (1963).
67. В. Т. Алексанян, З. Б. Баринаова, Г. С. Вледуц, Л. А. Шеякова, Научно-техническая информация, № 9, (1963).
68. В. Т. Алексанян, З. Б. Баринаова, Оптика и спектроскопия, 19, № 4, 628 (1965).
70. В. Т. Алексанян, А. П. Александров, М. Р. Алиев, Оптика и спектроскопия, 20, № 4, 525 (1969).
71. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, ДАН СССР, 173 № 2, 302 (1967).
72. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 24, № 4, 520 (1968).
73. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 24, № 5, 695 (1968).
74. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 24, № 3, 388 (1968).
75. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 24, 461 (1968).
76. А. П. Александров, М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 29, 1064 (1970).
77. Л. С. Маянц, А. П. Александров, М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 33 1013 (1972).
78. М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 35, 1169 (1975).
79. А. П. Александров, Д. И. Катаев, М. Р. Алиев, В. Т. Алексанян, Оптика и спектроскопия, 27, 688 (1969).
80. В. Т. Алексанян, Е. Р. Разумова, ЖСХ, 15, 1076 (1974).
81. В. Т. Алексанян, М. Р. Алиев, М. Ю. Лукина, О. А. Несмеянова, Г. А. Хотимская, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 807 (1968).
82. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, ЖСХ, 12, 266 (1971).

83. В. Т. Алексанян, Е. Р. Разумова, А. П. Курбакова, С. М. Шостаковский, *Оптика и спектроскопия*, 31, 692 (1971).
84. Г. М. Кузьянц, В. Т. Алексанян, *ЖСХ*, 13, 617 (1972).
85. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Э. И. Востокова, *ЖСХ*, 9, 141 (1968).
86. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, М. В. Вдовин, П. Л. Гринберг, О. В. Кузьмин, *ЖСХ*, 10, 481 (1969).
87. В. Т. Алексанян, В. Ф. Миронов, С. А. Михайлянц, Т. К. Гар, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 9, 2144 (1970).
88. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, М. Ю. Лукина, *ЖСХ*, 8, 636 (1967).
89. В. Т. Алексанян, С. В. Зотова, М. Г. Езерницкая, *ЖСХ*, 14, 1110 (1973).
90. Е. Р. Разумова, В. Т. Алексанян, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, № 5, 1191 (1972).
91. В. Т. Алексанян, *Оптика и спектроскопия*, 29, 1075 (1970).
92. В. Т. Алексанян, Б. Г. Антипов, М. Г. Езерницкая, *Оптика и спектроскопия*, (1980). (в печати).
93. S. Kh. Samvelyan, V. T. Aleksanyan, B. V. Lokshin, *J. Mol. Spectroscopy*, 48, 47 (1973).
94. S. Kh. Samvelyan, B. V. Lokshin, V. T. Aleksanyan, *J. Mol. Spectroscopy*, 48, 566 (1973).
95. В. Т. Алексанян, И. И. Гринвальд, Н. Н. Вышинский, Т. И. Арсеньева, А. С. Смирнов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, (1980) (в печати).
96. V. T. Aleksanyan, S. Kh. Samvelyan, *J. Mol. Spectroscopy*, 45, 79 (1973).
97. С. Х. Самвелян, В. Т. Алексанян, *Оптика и спектроскопия*, 39, 1068 (1975).
98. V. T. Aleksanyan, G. K. Borisov, B. E. Schneider, B. F. Gächter, J. A. Koningstein, G. G. Devyatikh, *J. Raman Spectroscopy*, 1, 119 (1974).
99. В. Бом, Б. Гехтер, М. Шуциани, Н. А. Конингстайн, Е. М. Смирнова, Я. М. Кимельфельд, Е. В. Быкова, В. Т. Алексанян, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 572 (1975).
100. B. E. Gächter, J. A. Koningstein, V. T. Aleksanyan, *J. Chem. Phys.*, 62, 4628 (1975).
101. J. A. Koningstein, L. V. Haley, T. Parameswaran, V. T. Aleksanyan, *J. Chem. Phys.*, 66, 3135 (1977).
102. V. T. Aleksanyan, B. V. Lokshin, G. K. Borisov, G. G. Devyatich, A. S. Sмирнов, R. A. Nazarova, J. A. Koningstein, B. F. Gächter, *J. Organomet. Chem.*, 124, 293 (1977).
103. J. A. Koningstein, T. Parameswaran, L. V. Haley, V. T. Aleksanyan, *Ind. Journ. Pure and Applied Physics*, 16, 236 (1978).
104. V. T. Aleksanyan, L. V. Haley, T. Parameswaran, J. A. Koningstein, *Chem. Phys. Lett.*, 42, 13 (1976).
105. V. T. Aleksanyan, J. A. Koningstein, T. Parameswaran, L. V. Haley, *J. Chem. Phys.*, 68, 1295 (1978).
106. S. E. Anderson, *Ral R. "Chem. Phys"*, 2, 216 (1973).
107. J. A. Koningstein, V. T. Aleksanyan, *J. Raman Spectroscopy*, 4, 305 (1976).
108. В. Т. Алексанян, О. Г. Гаркуша, *ДАН СССР*, 244, 1362 (1979).
109. Г. М. Кузьянц, В. Т. Алексанян, *Коорд. химия*, 3, 1219 (1977).
110. В. Т. Алексанян, Г. М. Кузьянц, Т. С. Куртикян, *ДАН СССР*, 216, 547 (1974).
111. В. Т. Алексанян, Т. С. Куртикян, *Коорд. химия*, 3, 1549 (1977).
112. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 2298 (1978).
113. Т. С. Куртикян, Г. М. Кузьянц, В. Т. Алексанян, *Коорд. химия*, 3, 482 (1977).
114. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, *ДАН СССР*, 236, 1371 (1977).
115. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, *Изв. АН СССР*, 1526 (1978).
116. Т. С. Куртикян, В. Т. Алексанян, *Арм. хим. ж.*, 32, 929 (1979).
117. Я. М. Кимельфельд, В. Т. Алексанян, Р. Б. Материкова, Е. М. Смирнова, Н. С. Кочеткова, *ЖФХ*, (1980) в печати.
118. В. Т. Алексанян, *ДАН СССР*, 115, № 2, 333 (1957).

119. В. Т. Алексанян, И. А. Гарбузова, М. А. Прянишникова, И. С. Патурян, Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 777 (1973).
120. И. А. Гарбузова, В. Т. Алексанян, М. А. Прянишникова, Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1722 (1973).
121. I. A. Zakharova, Ya. V. Salln, I. A. Garbusova, V. T. Aleksanyan, M. A. Pryanishnikova, J. Organomet. Chem., 162, 227 (1975).
122. I. A. Zakharova, L. A. Lettes, V. T. Aleksanyan, J. Organomet. Chem., 72, 283 (1974).
123. В. В. Lokshin, V. T. Aleksanyan, Z. S. Klemenkova, J. Organomet. Chem., 70, 437 (1974).
124. В. В. Lokshin, V. T. Aleksanyan, Z. S. Klemenkova, L. V. Rybin, N. T. Gubenko, J. Organomet. Chem., 74, 97 (1974).
125. В. Т. Алексанян, М. Н. Нефедова, ЖСХ, 14 839 (1973).
126. В. Т. Алексанян, М. Н. Нефедова, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
127. Б. В. Локшин, В. Т. Алексанян, З. С. Клеменкова, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
128. V. T. Aleksanyan, I. A. Garbusova, L. A. Lettes, I. R. Golding, A. M. Sladkov, J. Organomet. Chem., 54, 341 (1973).
129. V. T. Aleksanyan, I. A. Garbusova, I. R. Golding, A. M. Sladkov, Spectrochim. Acta, 31A, 517 (1975).
130. И. А. Гарбузова, В. Т. Алексанян, И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, Изв. АН СССР, сер. хим., 2018 (1974).
131. И. А. Гарбузова, И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, Я. В. Генин, Д. Я. Цванкин, В. Т. Алексанян, Изв. АН СССР, сер. хим. № 6, 1328 (1978).
132. Т. А. Ченская, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Л. С. Исаева, Л. Н. Лоренс, ЖСХ, 15, 31 (1974).
133. Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Т. А. Ченская, ДАН СССР, 215, 634 (1974).
134. Т. А. Ченская, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, А. И. Иванов, А. З. Рубежов, Изв. АН СССР, сер. хим., 2011 (1975).
135. Т. А. Ченская, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Л. И. Исаева, Л. Н. Лоренс, Изв. АН СССР, сер. хим., 2716 (1974).
136. L. A. Lettes, V. T. Aleksanyan, S. S. Bukalov, A. Z. Rubezhov, Chem. Commun. 265 (1971).
137. А. П. Курбакова, Л. М. Голубинская, Л. А. Лейтес, Л. А. Беднова, В. Т. Алексанян, В. И. Брегадзе, ЖСХ, 14, 941 (1973).
138. А. П. Курбакова, Л. А. Лейтес, В. Т. Алексанян, Л. И. Голубинская, Е. М. Зорина, В. И. Брегадзе, ЖСХ, 15, 1083 (1974).
139. А. П. Курбакова, Л. А. Лейтес, С. С. Букалов, В. Т. Алексанян, Е. Н. Зорина, ЖСХ, 19, 86 (1978).
140. V. T. Aleksanyan, B. V. Lokshin, J. Organomet. Chem., 131, 113 (1977).
141. Я. М. Кимельфельд, Е. М. Смирнова, В. Т. Алексанян, А. А. Лубович, ЖСХ, 14, 826 (1973).
142. Я. М. Кимельфельд, Е. М. Смирнова, В. Т. Алексанян, Р. Б. Материкова, Н. С. Кочеткова, ЖСХ, 16, 683 (1975).
143. V. T. Aleksanyan, G. K. Borisov, I. A. Garbusova, C. G. Devyatych, J. Organomet. Chem., 131, 251 (1977).
144. В. В. Lokshin, V. T. Aleksanyan, E. B. Rusach, J. Organomet. Chem., 86, 253 (1975).
145. V. T. Aleksanyan, I. A. Garbusova, V. V. Gavrilenko, L. K. Zakharkin, J. Organomet. Chem., 129, 139 (1977).
146. Ya. M. Kimelfeld, E. M. Smirnova, V. T. Aleksanyan, J. Mol. Struct. 19, 329 (1977).
147. V. T. Aleksanyan, in the X volum of the series „Vibrational spectra and structure“ (Elsevier Co, in press).

148. А. Н. Несмеянов, В. А. Блинова, Э. С. Клеменкова, Л. И. Денисович, И. И. Крицкая, В. Т. Алексанян, ДАН СССР, 224, 1085 (1975).
149. А. Н. Несмеянов, В. А. Блинова, Л. И. Денисович, Э. С. Клеменкова, П. В. Петровский, И. В. Ширина-Эйнгорн, Э. И. Федик, В. Т. Алексанян, И. И. Крицкая, ДАН СССР, 235, 362 (1977).
150. А. N. Nesmeyanov, E. I. Fedin, L. I. Denisovich, V. T. Aleksanyan, Yu. S. Nekrasov, V. I. Khostenko, I. I. Kristkaya, J. Organomet. Chem. 172, 133 (1979).
151. В. Т. Алексанян, Б. В. Локшин, серия «Итоги Науки» № 5, ВИНТИ, М., 1976.

## ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

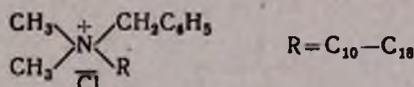
### III. СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ И ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Е. КАЛАЙДЖЯН, К. А. КУРГИНЯН, И. М. РОСТОМЯН  
 и Г. А. ЧУХАДЖЯН

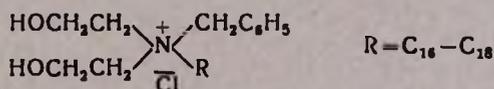
Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 20 V 1980

Получен ряд ацетиленовых и диацетиленовых соединений дегидрогалогенированием  $\alpha$ -галовдстиролов,  $\alpha,\beta$ -дигалоидэтилбензолов, *p*-*bis*( $\alpha$ -бромвинил)бензола, бромгексенов, дибромгексадиенов и 2,7-дихлор-2,6-октадиена водными растворами едкого натра в присутствии катализаторов межфазного переноса—смесей диметилалкилбензил-аммонийхлоридов (катамин АБ) (I)



или ди( $\beta$ -оксипропил)алкилбензил-аммонийхлоридов (катинол LB-80) (II)



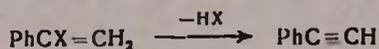
Библ. ссылок 11.

В предыдущих работах [1, 2] было сообщено о дегидрогалогенировании ряда ненасыщенных соединений в водных растворах гидроокиси натрия, калия или карбоната натрия с использованием катализаторов межфазного переноса. Другим интересным применением разработанного нами метода является синтез ацетиленовых соединений дегидрогалогенированием дигалоидалканов или галоидвиниловых соединений.

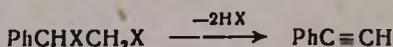
Дегидрогалогенирование галоидвиниловых соединений является основным методом синтеза ацетиленовых соединений. В известных в литературе способах отщепление галогеноводорода от галоидвиниловых соединений в основном осуществляется в жестких условиях с применением спиртовых растворов едкого кали, алкоголятов щелочных металлов [3, 4] или амидом натрия в жидком аммиаке [5]. Применение водных

растворов оснований для дегидрогалогенирования галоидвиниловых соединений в литературе неизвестно.

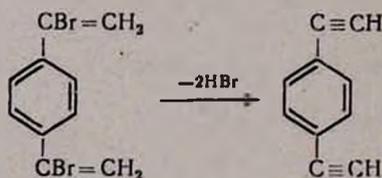
Нами показано, что водные растворы гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ дегидрогалогенируют многие галоидвиниловые соединения с образованием ацетиленовых соединений. По сравнению с галоидалканами [1] и алкенами [2], не содержащими галоидных атомов у двойной связи, галоидвиниловые соединения дегидрогалогенируются в более жестких условиях—при высоких концентрациях гидроокиси натрия и температуре 110—140°. Так, нами разработан способ получения фенилацетилена дегидрогалогенированием  $\alpha$ -галоидстирола в водных растворах гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ. Выходы фенилацетилена достаточно высокие—80—90%.



Фенилацетилен можно получить также из 1,2-дигалоид-1-фенилэтана, минуя стадию синтеза  $\alpha$ -галоидстирола по схеме

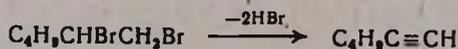


Отметим, что в известных способах синтеза фенилацетилена дегидрогалогенирование осуществляется в спиртовых растворах едкого кали [3, 4] или амидом натрия в жидком аммиаке [5]. В [6] фенилацетилен был получен дегидрогалогенированием 1,2-дибром-1-фенилэтана с использованием метода экстракции пар. Нами разработан также препаративный метод получения *n*-диэтилгилбензола из *n*-ди( $\alpha$ -бромвинил)бензола.

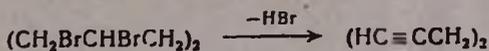


Выход полученного *n*-диэтилгилбензола несколько уступает известному в литературе способу [7], где дегидрогалогенирование проводится гидроокисью калия в бензольно-спиртовом растворе. Однако разработанный нами способ может оказаться выгоднее, т. к. он осуществляется в водных растворах и исключает применение органических растворителей.

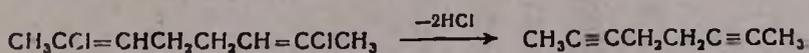
Для синтеза 1-гексина дегидрогалогенированию был подвергнут 1,2-дигалоидгексан. В результате реакции была получена смесь 1- и 2-бромгексенов [1, 8], дальнейшее дигидробромирование которой привело к 1-гексину с выходом 29%.



Дегидрогалогенирование 1,2,5,6-тетрабромгексана в аналогичных условиях привело к смеси *цис*-, *транс*-1,6- и 2,5-дибромгексадиенов, дальнейшим дегидрогалогенированием которой был получен дипропаргил.



Дегидрогалогенирование 2,7-дихлор-2,6-октадиена привело к образованию 2,6-октадиена.



### Экспериментальная часть

Все опыты проводились при интенсивном перемешивании. Продолжительность реакции и чистоту полученных продуктов определяли ГЖХ (колонка 3 м, носитель—диатомитовый кирпич, 5% ПЭГ-себацат, 5% ПЭГ-адипнат).

**Фенилацетилен.** а) В колбу, снабженную мешалкой, термометром, слочной насадкой, соединенной с нисходящим холодильником, загружают 16 г (0,4 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 0,5 г нитрозодифениламина, 2 г 53% водного раствора диметилалкилбензиламмонийхлорида (катамин АБ) и 18,3 г (0,1 моля)  $\alpha$ -бромстирола. Реакционную смесь нагревают до 120—130°. В течение 1,5 часа отгоняют с водой фенилацетилен. После отделения воды и сушки над  $\text{CaCl}_2$  получают 9,2 г (90,1%) фенилацетилена с т. кип. 137—139°/680 мм.  $n_D^{20}$  1,5500 [3, 4]. Полученный фенилацетилен хроматографически чистый и дополнительной перегонки не требует.

б) Аналогично из 16 г (0,4 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 0,3 г нитрозидифениламина, 2 г ди( $\beta$ -оксиэтил) алкилбензиламмонийхлорида (катинол LB-80) и 18,3 г (0,1 моля)  $\alpha$ -бромстирола в течение 1,5 часа получают 8,7 г (85,2%) фенилацетилена.

в) В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружают 16 г (0,4 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 0,5 г нитрозодифениламина, 2 г 53% водного раствора катамина АБ и 13,85 г (0,1 моля)  $\alpha$ -хлорстирола. Реакционную смесь нагревают при перемешивании при 115—120° 1—1,5 часа. Обратный холодильник заменяют нисходящим, соединенным с дефлегматором высотой 15 см. В течение 1 часа с водой отгоняют 8,3 г (81,3%) фенилацетилена.

г) Аналогично из 16 г (0,4 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 2 г катинола LB-80, 0,3 г нитрозодифениламина и 13,85 г (0,1 моля)  $\alpha$ -хлорстирола в течение 1,5 часа получают 8,2 г (80%) фенилацетилена.

д) В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружают 28 г (0,7 моля) гидроокиси натрия, 34 мл воды, 7 г 53% водного раствора катамина АБ, 1,5 г нитрозодифениламина, 26,4 г (0,1 моля)  $\alpha,\beta$ -дибромэтилбензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревают при 115—120° 1 час. Обратный холодильник заменяют нисходящим, соединенным с дефлегматором высотой 15 см. В течение 1 часа с водой отгоняют 8,6 г (94,1%) фенилацетилена.

е) Аналогично из 32 г (0,8 моля) гидроокиси натрия, 38 мл воды, 7 г 53% водного раствора катамина АБ, 1 г нитрозодифениламина и 17,5 г (0,1 моля)  $\alpha,\beta$ -дихлорэтилбензола в течение 1—1,5 часа получают 7,7 г (75,4%) фенилацетилена.

*n*-Дизетинилбензол. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, заправляют 20 г (0,5 моля) гидроокиси натрия, 20 мл воды, 0,3 г нитрозодифениламина, 2 г 53% водного раствора катамина АБ и 17 г (0,05 моля) бис( $\alpha$ -бромвинил)бензола. Реакционную смесь при перемешивании нагревают при 80—90° 2,5—3 часа. Образовавшийся при этом дизетинилбензол сублимируется в верхней части колбы. Снимают кристаллы, высушивают в вакуум-эксикаторе над щелочью, получают 3,5 г *n*-дизетинилбензола с т. пл. 95—96° [7]. Из реакционной смеси экстрагированием эфиром и перекристаллизацией из уксусной кислоты получают еще 0,9 г вещества. Общий выход дизетинилбензола 4,4 г (70,9%).

**1-Гексин** Смесь 8 г (0,2 моля) гидроокиси натрия, 30 мл воды, 2 г катамина АБ и 24,4 г (0,1 моля) 1,2-дибромгексана при 85—90° перемешивают 4 часа. Полученный органический слой, состоящий из смеси 1- и 2-бромгексанов, выделяют и добавляют к смеси 32 г (0,8 моля) гидроокиси натрия, 25 мл воды, 4 г катамина АБ, 1,5 г *n*-нитрозодифениламина и перемешивают при 125—130° 5 час. Обратный холодильник заменяют нисходящим, соединенным с дефлегматором высотой 15 см. В течение 1,5 часа отгоняют 7,7 г жидкости, из которой перегонкой выделяют 2,4 г (29,2%) 1-гексина с т. кип. 72—74°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4100 [9].

**1,5-Гексадин** Аналогично из 40 г (1 моля) гидроокиси натрия, 25 мл воды, 6 г катамина АБ, 2 г нитрозодифениламина и 24,0 г (0,1 моля) смеси *цис*-, *транс*-1,6 и 2,5-дибром-1,5-гексадиена при 110—115° в течение 30 мин. получают 5,6 г (70,7%) дигропаргила с т. кип. 82—84°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4490 [10].

**2,6-Октадин** Аналогично из 40 г (1 моля) гидроокиси натрия, 25 мл воды, 6 г катамина АБ и 17,9 г (0,1 моля) 2,7-дихлор-2,6-октадиена при 135—140° в течение 5 час. получают 13 г жидкости, перегонкой которой в вакууме с 30 см дефлегматором получают 8,1 г (76,4%) 2,6-октадина с т. кип. 81—85°/45 мм,  $n_D^{20}$  1,4810 [11].

## ՀԱՆՈԳՆԵՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴՐՈՀԱՆՈԳՆԱՑՈՒՄԸ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

### III. ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԵՎ ԴԻԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԻԹՆՁԸ

Ա. Ե. ԿԱՒԱՅՋՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԴԻՅԱՆ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և Գ. Ա. ՉՈՒԿԱՋՅԱՆ

*α*-Հալոգենստիրոլների,  $\alpha,\beta$ -դիհալոգենէթիլբենզոլի, պ-բիս( $\alpha$ -բրոմվինիլ)-բենզոլի, բրոմհեքսենի, դիբրոմհեքսադիենի և 2,7-դիբրո-2,6-օկտադիենի դեհիդրոհալոգենացմամբ հիմքերի շրային լուծույթներում միջֆազային կատալիզատորների՝ դիմեթիլալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի (կատամին АБ) և դի(β-օքսիէթիլ)ալկիլբենզիլամոնիումի քլորիդի (կատինոլ LB-80) առկայութիամբ ստացվել են մի շարք ացետիլենային և դիացետիլենային միացութիւններ:

# DEHYDROHALOGENATION OF ORGANIC HALIDES USING AN INTERPHASE TRANSFER CATALYST

## III. SYNTHESIS OF ACETYLENE AND DIACETYLENE COMPOUNDS

A. E. KALAIJIAN, K. A. KURGINIAN, I. M. ROSTOMIAN  
and A. G. CHUKHAJIAN

The dehydrohalogenation of  $\sigma$ -halosterenes,  $\alpha,\beta$ -dihaloethylbenzenes, *o*-*p*-bis( $\alpha$ -bromovinyl)benzenes, bromohexenes, dibromohexadienes, and 2,7-dichloro-2,6-octadienes has been carried out in aqueous solutions of sodium hydroxide using interphase transfer catalysts such as dimethylalkylbenzylammonium chloride or di( $\beta$ -hydroxyethyl)alkylbenzylammonium chloride.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 32, 945 (1979).
2. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).
3. J. V. Nef, Ann., 308, 265 (1899).
4. W. Franke, W. Ziegenbein, H. Meister, Angew. Chem., 72, 400 (1960).
5. T. H. Vaughn, R. R. Vogt, J. A. Neuland, J. Am. Chem. Soc., 56, 2121 (1934).
6. A. Gorgues, A. Le Cog, Tetrah. Lett., 51, 4723 (1976).
7. И. Л. Котляревский, Э. К. Андриевская, Авт. свид. СССР № 431153 (1974), Бюлл. изобр. 1974, № 21.
8. В. А. Черкасова, О. И. Гуревич, ЖОХ, 6, 1169 (1970).
9. Словарь орг. соед., т. 11, стр. 168 (1949).
10. Bellst., 4 изд., 4 доп., ст. 1118 (1973).
11. А. А. Петров, Е. П. Каплан, ЖОХ, 24, 1353 (1954).

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ МЕТИЛВИНИЛКЕТОНА И  
 БЕНЗИЛИДЕНАЦЕТОНА МАЛОНОВЫМ И АЦЕТОУКСУСНЫМ  
 ЭФИРАМИ И АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ

Д. С. ХАЧАТРЯН, Н. М. МОРЛЯН, Р. Г. МИРЗОЯН и Ш. О. БАДАНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА»

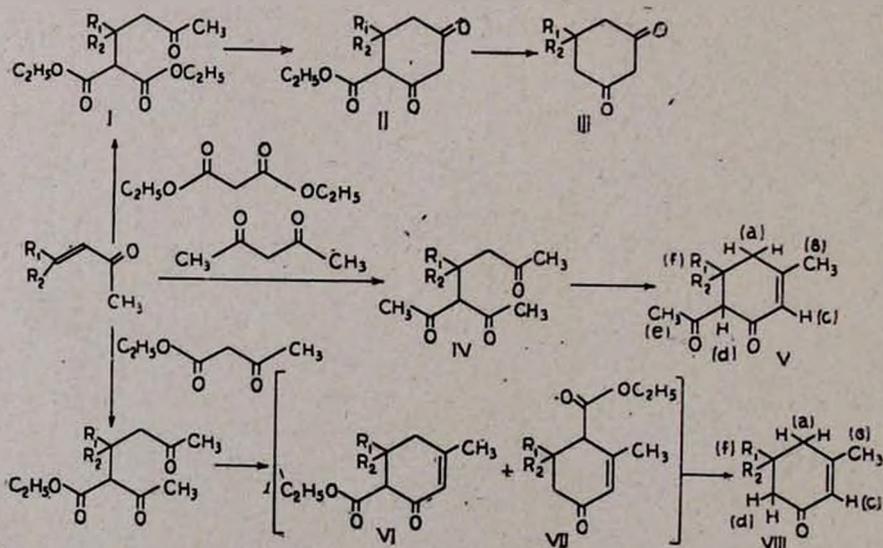
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 II 1980

Показано, что углекислый калий является хорошим катализатором генерации карбанионов из С-Н кислот. Осуществлен синтез ряда алициклических кетонов и производных кислот.

Табл. 1, библи. ссылок 14.

В продолжение наших исследований по применению углекислого калия для генерации карбанионов в реакциях алкилирования кратных связей С-Н кислотами [1] было изучено поведение метилвинилкетона и бензилиденацетона в реакции Михаэля [2]. Оказалось, что для алкилирования указанных  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов как малоновым и ацетоуксусным эфирами, так и ацетилацетоном не требуются сильные основания [3—12], а достаточно применения углекислого калия в качестве катализатора. Реакция протекает гладко, и в зависимости от условий можно выделить как эфиры промежуточно образующихся кислот II, IV, VI, VII, так и конечные продукты — кетоны III, V, VIII, являющиеся производными циклогексенона. Процесс алкилирования протекает по схеме 1.



Следует отметить, что, в отличие от бензилиденацетона, метилвинилкетон реагирует с малоновым эфиром, приводя к образованию продукта алкилирования линейного строения I ( $R_1=R_2=H$ ), который не подвергается циклизации в условиях алкилирования, а также независимым путем.

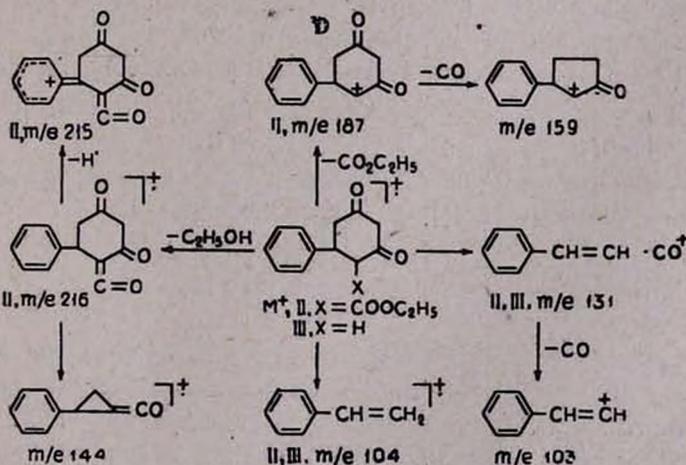
Строение синтезированных соединений было доказано ИК, ПМР и масс-спектрометрическими методами анализа, а также сравнением с известными образцами. Молекулярные веса соединений II, III, VI ( $R_1=H$ ,  $R_2=C_6H_5$ ), определенные масс-спектрометрически, соответствуют расчетным (табл.), а основные пути распада подтверждают их структуры.

Таблица

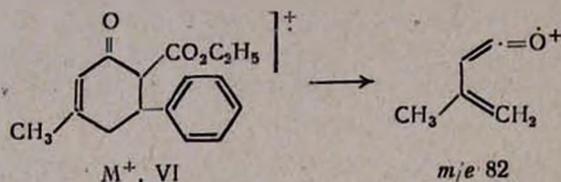
Масс-спектры соединений II, III и VI ( $R_1=H$ ,  $R_2=C_6H_5$ )

Соединение	Значение $m/e$ (относительные интенсивности, %)									
III	189 (16)	188 (80)	160 (18)	146 (8)	145 (28)	132 (16)	131 (90)	118 (14)	117 (22)	105 (24)
			104 (100)	103 (30)	91 (10)	84 (35)	78 (22)	77 (5)		
II	261 (5)	260 (62)	215 (18)	214 (68)	213 (48)	203 (8)	188 (12)	187 (94)	186 (20)	172 (12)
			171 (20)	159 (20)	158 (32)	145 (24)	144 (96)	137 (14)	131 (65)	118 (12)
			117 (22)	116 (24)	115 (28)	105 (22)	104 (100)	103 (44)	102 (12)	95 (16)
			91 (18)	84 (12)	78 (18)	77 (13)				
VI	259 (8)	258 (46)	214 (4)	213 (12)	212 (13)	211 (20)	186 (25)	185 (100)	184 (22)	181 (12)
			167 (6)	156 (5)	131 (14)	109 (10)	105 (6)	104 (7)	91 (6)	83 (8)
			82 (88)							

В масс-спектрах соединений II и III присутствуют пики ионов с массами 131, 104 и 103 (схема), которые являются характеристическими для циклических  $\beta$ -дикетонатов [13]. Кроме того, в масс-спектре II в области высоких  $m/e$  присутствует ряд пиков, наличие которых, по-видимому, объясняется распадом карбэтоксильной группы (пики ионов с  $m/e$  216, 215 и 187).



Диссоциативная ионизация соединения VI протекает весьма селективно и приводит к образованию фрагментов с массами 213—211, 186—184 и 82. Первые две группы ионов образуются при распаде карбэтоксильного радикала, а пик с  $m/e$  82—в результате ретро-Дильс-Альдеровского распада, что является характерным процессом для шестичленных циклических систем, содержащих одну двойную связь [14].



### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin Elmer» R-12B, с рабочей частотой 60 МГц, внутренний эталон ТМС, растворитель— $\text{CCl}_4$ , температура 34°.

Во всех опытах применялись свежеперегнанные исходные соединения и безводный углекислый калий. Индивидуальность продуктов контролировалась ГЖХ на приборе «ЛХМ-8Д» с катарометром, подвижная фаза—хроматон с 5% SE-30. Длина колонки 2 м, газ-носитель—гелий (30 л/час), температура колонки 140—200°.

Масс-спектры получены на приборе МХ-1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 эВ и температурах напуска на 20—30° ниже температуры плавления изучаемых соединений.

**4-Карбэтокси-5-фенилциклогександион-1,3.** Смесь 80 г (0,5 моля) магнового эфира, 73 г (0,5 моля) бензилиденацетона и 20 г углекислого калия нагревалась 5 час. при 130—140° на масляной бане. После охлаждения реакционная смесь подкислена 10% раствором соляной кислоты, выделившиеся кристаллы перекристаллизованы из спирта. Получено 119,5 г (91,9%) 4-карбэтокси-5-фенилциклогександиона-1,3 (II,  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) с т. пл. 144° [4—6]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 710, 760, 1525, 1580—1600, 1710—1730.

**5-Фенилциклогександион-1,3.** Омылением и последующим декарбок-силированием II ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) аналогично [4, 5] получено 68 г (72, 4%) 5-фенилциклогександиона-1,3 (III,  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ), т. пл. 183° (из уксусной кислоты). ИК спектр,  $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 710, 760, 1525, 1580—1600, 1660, 1710—1720.

**3-Метил-2-циклогексен-1-он.** Смесь 67,5 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира и 35 г (0,5 моля) метилвинилкетона нагревалась в присутствии 6 г углекислого калия 3 часа на масляной бане при 120—130°. После добавления 50 мл воды смесь кипятилась еще 2 часа. Перегонкой удалена

азеотропная смесь вода-этиловый спирт (85—90°). Из оставшейся в колбе массы отделен органический слой и перегнан в вакууме. Получено 40 г (72, 7%) 3-метил-2-циклогексен-1-она (VIII,  $R_1=R_2=H$ ), т. кип. 80°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4930,  $d_4^{20}$  0,9693 [9, 10]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 1615 (кратная связь в цикле), 1675 (карбонильная группа в цикле), 3030 (валентное колебание =CH).

**3-Метил-5-фенил-2-циклогексен-1-он.** Аналогично из 67,5 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира и 73 г (0,5 моля) бензилиденацетона получено 72,5 г (77,9%) 3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-она (VIII,  $R_1=H$ ,  $R_2=C_6H_5$ ), т. кип. 131°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5670,  $d_4^{20}$  1,0574 [11, 12]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 770, 1490, 1590, 1620 (кратная связь в цикле), 1660 (карбонильная группа в цикле), 3030—3060. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,99 д (3H, CH<sub>3</sub>, *b*,  $J=1,2$  Гц), 2,41 м (2H, CH<sub>2</sub>, *a*, широкий), 2,55 с (2H, CH<sub>2</sub>, *d*), 3,14 (1H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH, *f*), 5,89 кв (1H, =CH, *c*,  $J=1,2$  Гц), 7,27 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

**Карбэтокси-3-метил-2-циклогексен-1-он.** Смесь 65 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира и 36 г (0,5 моля) метилвинилкетона в присутствии 6 г углекислого калия нагревалась на масляной бане 3 часа при 120—130°. После охлаждения реакционная смесь нейтрализована 5% раствором соляной кислоты, экстрагирована эфиром, экстракт высушен над сульфатом магния и перегнан в вакууме. Получено 17,5 г (31,8%) 3-метил-2-циклогексен-1-она (VIII,  $R_1=R_2=H$ ), т. кип. 80°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4930, и 40,5 г (45%) смеси 3-метил-6- и 4-карбэтокси-2-циклогексен-1-онов (VI, VII,  $R_1=R_2=H$ , 1,5:1 по ГЖХ), с т. пер. 130—132°/7 мм,  $n_D^{20}$  1,4890,  $d_4^{20}$  1,073 [8, 9].

**6-Карбэтокси-3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-он.** Аналогично из 65 г (0,5 моля) ацетоуксусного эфира, 73 г (0,5 моля) бензилиденацетона и 6 г углекислого калия получено 32,3 г (34,7%) 3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-она (VIII,  $R_1=H$ ,  $R_2=C_6H_5$ ), т. кип. 131°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5670,  $d_4^{20}$  1,0574, и 47,4 г (36,7%) 6-карбэтокси-3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-она (VI,  $R_1=H$ ,  $R_2=C_6H_5$ ), т. пл. 95° (из смеси этанол-вода, 1:1) [11]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 770, 1490, 1580, 1615 (кратная связь в цикле), 1660 (карбонильная группа в цикле), 1730 (сложноэфирная группа).

**2-Карбэтокси-5-оксокапроновая кислота.** К смеси 80 г (0,5 моля) малонового эфира и 6 г углекислого калия при интенсивном перемешивании прикапывалось 35 г (0,5 моля) метилвинилкетона. Температура реакционной смеси в течение часа поддерживалась 40—50°, затем перемешивание продолжалось еще 2 часа. После охлаждения реакционная смесь нейтрализована 5% раствором соляной кислоты, органический слой отделен, высушен над сульфатом магния и перегнан. Получено 105 г (91,3%) 2-карбэтокси-5-оксокапроновой кислоты (I,  $R_1=R_2=H$ ), т. кип. 131°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4450,  $d_4^{20}$  1,0624. Т. пл. семикарбазона 117° [3]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 1140—1250, 1720—1745.

6-Ацетил-3-метил-2-циклогексен-1-он. Смесь 50 г (0,5 моля) ацетил-ацетона и 35 г (0,5 моля) метилвинилкетона в присутствии 6 г углекислого калия нагревалась при 100—120° 3 часа. После охлаждения реакционная смесь нейтрализована 5% раствором соляной кислоты, органический слой отделен и после сушки над сульфатом магния перегнан в вакууме. Получено 52,2 г (68,7%) 6-ацетил-3-метил-2-циклогексен-1-она (V,  $R_1=R_2=H$ ), т. кип. 112—115°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,5275,  $d_4^{20}$  1,063 [7—8]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 1620 (кратная связь в цикле), 1670 (карбонильная группа в цикле), 1710 (карбонильная группа в ацетилене). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,89 (3H, CH<sub>3</sub>, *b*, уширенный), 1,95 с (3H, CH<sub>3</sub>, *e*), 2,0—3,36 м (5H, 2CH<sub>2</sub> + 1CH, *a* + *d* + *f*), 5,75 кр (1H, =CH, *c*, *J* = 1,4 Гц).

6-Ацетил-3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-он. Аналогично из 50 г (0,5 моля) ацетилацетона и 73 г (0,5 моля) бензилиденацетона получено 92,1 г (80,8%) 6-ацетил-3-метил-5-фенил-2-циклогексен-1-она (V,  $R_1=H$ ,  $R_2=C_6H_5$ ), т. кип. 159—160°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5798,  $d_4^{20}$  1,0976 [8]. ИК спектр,  $\bar{\nu}$ , см<sup>-1</sup>: 710, 760, 1495, 1595 (колебания фенильного кольца), 1620 (кратная связь в цикле), 1670 (карбонильная группа в цикле), 1720 (карбонильная группа в ацетиле), 3030—3060 (валентное колебание =CH). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,75 (3H, CH<sub>3</sub>, *b*, уширенный), 1,84 с (3H, CH<sub>3</sub>, *e*), 1,96—3,23 м (4H, CH<sub>2</sub> + 2CH, *a* + *d* + *f*), 5,90 кв (1H, =CH, *c*, *J* = 1,2 Гц), 7,21 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

ՄԵՔԻԿԻՆԻԿԵՏՈՆԻ ԵՎ ԲԵՆԶԻԼԻԴԵՆԱՑԵՏՈՆԻ ՑԻԿԼՈԱԿԻԼՈՒՄԸ  
ՄԱԼՈՆԱԲԹՎԱԿԱՆ ԵՎ ԱՑԵՏՈՔԱՑԱԽԱԲԹՎԱԿԱՆ  
ԷՍԹԵՐՆԵՐՈՎ ՈՒ ԱՑԵՏԻԼԱՑԵՏՈՆՈՎ

Գ. Ս. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. Մ. ՄՈՐԼԻԱՆ, Բ. Գ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Շ. Հ. ԲԱԴԱՆԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ կալիումի կարբոնատը հանդիսանում է C-H թթուներից կարբանիոնների գեներացման լավ կատալիզատորը՝ Իրականացված են մի շարք ալիցիկլիկ կետոնների և թթուների ածանցյալների սինթեզներ:

## CYCLOALKYLATION OF METHYLVINYLKETONE AND BENZYLIDENACETONE WITH MALONATES, ACETOACETATES AND ACETYLACETONE

D. S. KHACHATRIAN, N. M. MORLIAN, R. G. MIRZOYAN  
and Sh. O. BADANIAN

It has been shown that potassium carbonate may serve as a convenient catalyst for carbanion generation from C—H acids. The synthesis of some alicyclic ketone and acid derivatives has been realized.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Мормян, Д. С. Хачатрян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 31, 866, 874 (1978).
2. Э. Д. Бергман, Д. Гинзбург, Р. Палло, Орг. реакция, 10, 181 (1963).
3. С. Mannich, P. Fourneau, Ber., 71B, 2090 (1938).
4. D. Vorlaender, Ber., 27, 2053 (1894).
5. A. Michael, Ber., 27, 2126 (1894),
6. Э. Ю. Гудринице, Д. К. Курган, Г. Я. Ванаг, ЖОХ, 27, 3089 (1957).
7. R. N. Losey, J. Chem. Soc., 1960, 1625.
8. Англ. патент 852, 935 [С. А. 58, 2351 (1962)].
9. C. Th. L. Hagemann, Ber., 26, 876 (1893).
10. E. Knoevenagel, Ann., 297, 185 (1897).
11. R. S. Montgomery, G. Dougherty, J. Org. Chem., 17, 823 (1952).
12. G. N. Walker, J. Am. Chem. Soc., 77, 3664 (1968).
13. O. H. Mattsson, Acta Chem. Scand., 22, 2470 (1968).
14. H. Ziffer, U. Weiss, J. Org. Chem., 27, 2694 (1962).

УДК 547.466.23+547.589+547.732

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β-ТЕНОИЛАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

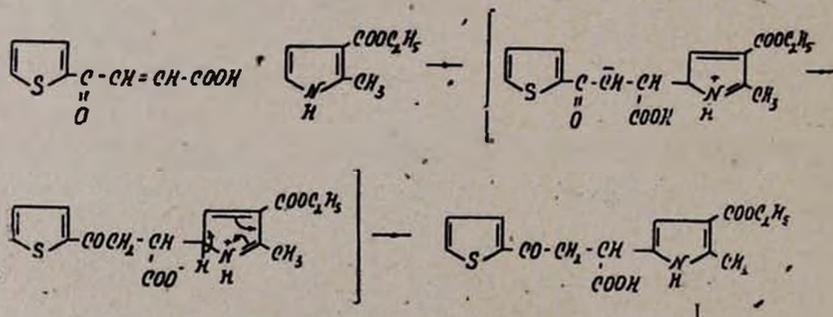
Поступило 11 VI 1980

Установлена α-ориентация нуклеофильной атаки при взаимодействии β-теноилакриловой кислоты с производными индола, пиррола аммиаком и аминами различного строения.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

Ранее нами была осуществлена [1] реакция нуклеофильного присоединения индола, его производных, не имеющих заместителей в положении 3, и замещенных пирролов со свободным α-положением [2] к β-ароилакриловым кислотам, приводящая к образованию соответствующих β-ароил-α-замещенных пропионовых кислот. Поскольку предварительными опытами была установлена активность последних в качестве стимуляторов роста растений, исследования в этом направлении были продолжены. Синтезированы производные β-гетароилпропионовых кислот.

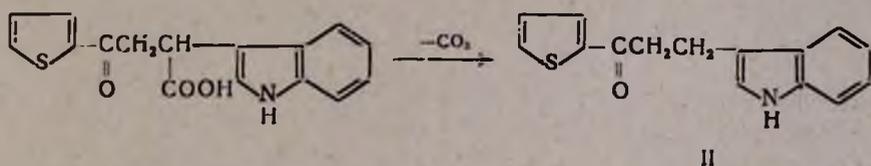
Данные квантово-химического расчета [3] свидетельствуют о том, что в гетароилакриловых, как и в ароилакриловых кислотах, центром нуклеофильной атаки должен быть α-углеродный атом. Следовательно, реакцию β-теноилакриловой кислоты можно представить схемой



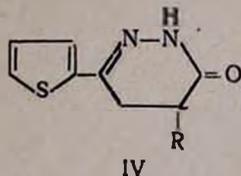
Нами показано, что β-теноилакриловая кислота при кипячении в бензоле в течение 24 час. с индолом, 2-метилиндолом и 2-метил-3-карбэтоксипирролом образует β-теноил-α-замещенные пропионовые кислоты I с удовлетворительными выходами. Образование I подтверждено данными

элементного анализа и ИК спектроскопии. В спектрах имеются полосы поглощения, соответствующие кислоте карбонилу при 1710 и карбонилу, сопряженному с гетероциклическим ядром при 1650  $\text{см}^{-1}$ .

$\alpha$ -Ориентация нуклеофильной атаки была установлена исследованием спектров ПМР кетонов, образующихся при декарбоксилировании кислот I. Так, нагреванием в вакууме при 190°/5 мм  $\beta$ -теноил- $\alpha$ -(индолил-3)пропионовую кислоту удалось декарбоксилировать в тиенил- $\beta$ -(индолил-3)этилкетон, в ИК спектре которого найдена полоса поглощения, характерная для сопряженного кетонного карбонила (1650  $\text{см}^{-1}$ ). Полоса поглощения, характерная для кислого карбонила, отсутствует. В ПМР спектре, снятом в пиридине, отсутствуют сигналы протонов метильной группы.

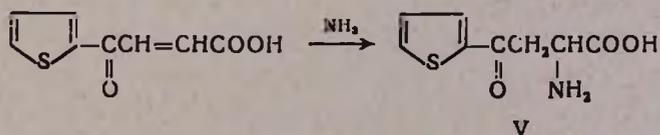


Синтезированные кислоты взаимодействием с 0,5% раствором хлористого водорода в метаноле были переведены в метиловые эфиры III. Конденсация же с гидразингидратом привела к образованию 6-тиенил-4-замещенных-2,3,4,5-тетрагидропиридазинов-3 (IV).



Осуществлена также реакция нуклеофильного присоединения аммиака и различных аминов к  $\beta$ -теноилакриловой кислоте, представляющая интерес для синтеза  $\alpha$ -аминокислот, гетероциклических аналогов аланина. Известно, что некоторые из них встречаются в природе. Так, 2-(фурил-2')аланин выделен из семян *Fagopyrum esculentum* Moench [4].

Взаимодействием  $\beta$ -теноилакриловой кислоты с водным аммиаком при комнатной температуре нами получен d,l 2-(теноил-2')аланин (V).



Аналогично реакцией индоилакриловой кислоты с аммиаком получен d,l 2-(индолил-3)аланин.



сталлическую массу промыли щелочью, водой, высушили и перекристаллизовали из спирта. Выход 0,9 г (90%), т. пл. 105° ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C=O}$  1650. Найдено %: С 70,56; Н 5,67; N 5,41.  $C_{13}H_{13}NOS$ . Вычислено %: С 70,57; Н 5,73; N 5,48.

Таблица 1

$\beta$ -Теноил- $\alpha$ -замещенные пропионовые кислоты (I) и их эфиры (III)

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				С	Н	N	С	Н	N
Индоллил-3	H	93	175	64,2	4,5	4,6	64,5	4,3	4,6
2-Метилиндоллил-3	H	81	171	65,3	4,8	4,5	65,1	4,8	4,5
2-Метил-3-карбэтоксипирролил-5	H	64	154	57,4	5,2	4,4	57,3	5,1	4,2
Индоллил-3	CH <sub>3</sub>	97	102—105	65,5	4,8	4,3	65,2	4,8	4,4
2-Метилиндоллил-3	CH <sub>3</sub>	73	130—131	66,3	5,0	4,4	66,0	5,2	4,3
2-Метил-3-карбэтоксипирролил-5	CH <sub>3</sub>	70	137—139	58,3	5,5	4,1	58,4	5,4	4,0

Метилловые эфиры  $\beta$ -теноил- $\alpha$ -замещенных пропионовых кислот (III). К 0,05 моля соответствующей кислоты I прибавили 10 мл 0,5% раствора хлористого водорода в метаноле и оставили при комнатной температуре на несколько суток. Растворитель испарили, а остаток перекристаллизовали из разбавленного метилового спирта (табл. 1). ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C=O}$  1730—1740, 1650.

6-Тиенил-4-R-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (IV). Смесь 0,005 моля соответствующей кислоты I и 4 мл 80% гидразингидрата нагревали на водяной бане 2—4 часа. Образовавшийся осадок промыли горячим спиртом, либо перекристаллизовали из спирта. ИК спектр,  $cm^{-1}$ :  $\nu_{C=O}$  1680 (табл. 2).

Таблица 2

6-Тиенил-4-R-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (IV)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %	Вычислено, %
			N	N
Индоллил-3	85	224	14,1	14,2
2-Метилиндоллил-3	96	147	13,7	13,5
2-Метил-3-карбэтоксипирролил-5	63	177	14,8	14,8

d,l-2-(Теноил-2')аланин (V). Смесь 3,64 г (0,02 моля)  $\beta$ -теноилакриловой кислоты и 30 мл 15% водного раствора аммиака выдержали при комнатной температуре два дня. Упарили реакционную смесь на во-

дьяной бане. Образовавшуюся кристаллическую массу кипятили с этиловым спиртом, после охлаждения отфильтровали белый кристаллический осадок, промыли спиртом. Выход 3 г (75%), т. пл. 181—182°. ИК спектр,  $см^{-1}$ : 3220 (NH), 2600—2200 ( $-N^{\leftarrow}$ ), 1665 (сопряж. кетон), 1630, 1590, 1520, 1470—1420, 1405—1380 ( $COO^-$ ,  $NH_3^+$ , тиофеновое ядро). УФ спектр (вода),  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ): 265 (5,0792), 290 (4,9823). Спектр ПМР ( $D_2O$ , ТМС),  $\delta$ , м. д.: 3,66 д (2H,  $CH_2C=O$ ), 4,16 т (1H,  $CH_2CHCOOH$ ), 7,24 кв (1H, 4'H), 7,9 д (1H, 3'H) и 7,96 д (1H, 5'H). Масс-спектр: M 199.  $C_8H_9NO_3S$ . Найдено:  $m/e$  111 (теноил),  $m/e$  126 (M— $CHCOOH$ ) и  $m/e$  182 (M— $NH_3$ ). Найдено %: C 47,94; H 4,87;

||  
NH

N 6,81; S 16,00.  $C_8H_9NO_3S$ . Вычислено %: C 48,23; H 4,55; N 7,03; S 16,09. Гидрохлорид, т. пл. 225—226° (из спирта).

2-(Индоил-3)аланин (VI). Получили при 3-дневном выдерживании при комнатной температуре 2,15 г (0,01 моля)  $\beta$ -индоилакриловой кислоты с 20 мл 15% водного раствора аммиака. Образовавшийся раствор отфильтровали, затем упарили досуха на водяной бане, после чего многократно промыли горячим спиртом. Выход 1,77 г (71%), т. пл. 222—223°.

ИК спектр,  $см^{-1}$ : 3330—3100, 2650—2200 ( $-N^{\leftarrow}$ ), 1650 (сопряж. кетон), 1610, 1570, 1530 ( $COO^-$ , аром. кольцо  $NH_3^+$ ). УФ спектр (вода),  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ): 243 (5,0128), 262 (4,9138), 305 (5,0212). Спектр ПМР ( $NaOD-D_2O$ , ТМДС),  $\delta$ , м. д.: 3,65 д (2H,  $CH_2C=O$ ), 4,15 т (1H,  $CH_2CHCOOH$ ), 6,95—7,8 м (5H, аром. протоны и  $\alpha$ -протон индольного

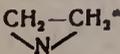
|  
 $NH_2$

ядра). Масс-спектр: M 232.  $C_{12}H_{12}N_2O_3$ . Найдено:  $m/e$  132 (индоил),  $m/e$  159 (M— $CHCOOH$ ),  $m/e$  215 (M— $NH_3$ ). Найдено %: C 57,80; H 5,86; N 11,16.  $C_{12}H_{12}N_2O_3 \cdot H_2O$ . Вычислено %: C 57,60; H 5,64; N 11,20. Гидрохлорид, т. пл. 265—266° (из спирта).

$\beta$ -Теноил- $\alpha$ -аминопропионовые кислоты (VII). Смесь 0,005 моля теноилакриловой кислоты и 0,04 моля амина в 10 мл воды оставили при комнатной температуре на 3 суток. Избыток амина удалили на кипящей водяной бане. Вещество закристаллизовали, растирая густую массу в эфире (табл. 3). ИК спектр,  $см^{-1}$  2400—2800 ( $-N^{\leftarrow}$ ).

Имидазолиевая соль  $\beta$ -теноил- $\alpha$ -(N-имидазолил)пропионовой кислоты (VIII). Смесь 0,8 г (0,005 моля) теноилакриловой кислоты и 0,7 г (0,01 моля) имидазола в водной среде выдержали при комнатной температуре 3 дня. Реакционную смесь упарили на водяной бане. Твердый кристаллический осадок кипятили в сухом ацетоне, после охлаждения отфильтровали и промыли ацетоном, сушили. Выход 54%, т. пл. 175°. ИК спектр,  $см^{-1}$ : 1720, 1660 (C=O), 1530 (C=C гетероц. ядер). Найдено %: C 52,82; H 5,8; N 17,55.  $C_{14}H_{14}N_4O_3S$ . Вычислено %: C 52,82; H 5,4; N 17,60.

## β-Теноил-α-аминопропионовые кислоты (VII)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
			C	H	N	C	H	N
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	86	100–103	50,7	5,6	6,3	50,5	5,6	6,5
	68	135–137	58,2	6,3	5,4	58,4	6,4	5,3
	67	117	53,4	5,6	5,4	53,5	5,6	5,2
CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> * 	78	147	49,8	5,0	5,5	49,4	5,3	5,5
	76	139–140	49,0	4,2	10,0	49,2	4,5	10,4

\* Перекристаллизованы из ацетона. Моногидраты.

Азиридимиевая соль β-теноил-α-(N-азиридинил)пропионовой кислоты (IX). Получена аналогично. Выход 74%, т. пл. 180°. ИК спектр, см<sup>-1</sup>: ν<sub>C=O</sub> 1710, 1660. Найдено %: C 53,56; H 5,9; N 10,34. C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S. Вычислено %: C 53,72; H 6,0; N 10,4.

β-ԹԵՆՈՒԼԱԿՐԻԼԱԹՔՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՄԻ ՔԱՆԻ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ ՌԵԱԳԵՆՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Գ. ԱԳԲԱԼԻԱՆ

Ինդոլի, պիրոլի ածանցյալների, ամոնիակի և տարբեր ամինների հետ β-թենոլակրիլաթքվի փոխազդեցության ժամանակ հաստատված է նուկլեոֆիլ հարձակման α-օրինատարան:

THE INTERACTION OF β-THENOYLACRYLIC ACIDS WITH  
SOME NUCLEOPHILIC REAGENTS

G. V. GRIGORIAN and S. G. AGBALIAN

The direction of the nucleophilic attack during the interaction of β-thenoylacrylic acids with indole, pyrrole derivatives, ammonia and other amines has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалиян, Г. В. Григорян, А. А. Джанибян, ХГС, 1974, 1079.
2. С. Г. Агбалиян, Г. А. Галоян, Г. В. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 673 (1974).
3. Н. П. Чуркьян, Н. П. Гамбарян, Д. А. Бочвар, С. Г. Агбалиян, Арм. хим. ж., 30, 370 (1977).
4. М. Коэма, S. Sakamura, Tetrah. Lett., 1973, 37.

## РЕАКЦИЯ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ФУРАНА К $\beta$ -АРОИЛАКРИЛОВЫМ КИСЛОТАМ

Г. В. ГРИГОРЯН и С. Г. АГБАЛЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VI 1980

Взаимодействием  $\beta$ -ароилакриловых кислот с фураном получены  $\beta$ -ароил- $\alpha$ -(2-фурил)пропионовые кислоты.

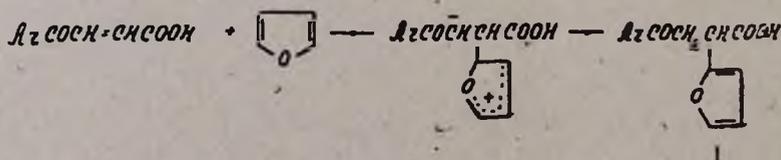
Табл. 2, библиографические ссылки 6.

Ранее было показано, что  $\beta$ -ароилакриловые кислоты алкилируют производные индола и пиррола по  $\beta$ - и  $\alpha$ -положениям [1—3].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования реакции  $\beta$ -ароилакриловых кислот с другими  $\pi$ -электроноизбыточными гетероциклическими соединениями—фураном и тиофеном.

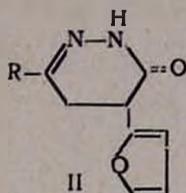
Согласно литературным данным, относительные скорости реакций пиррола, фурана и тиофена с электрофильными реагентами отличаются на порядки [4]. Установлено, что пиррол и его производные легко алкилируются электрофильными олефинами, а алкилфураны—лишь в присутствии кислых катализаторов [5]. Об алкилировании тиофена электрофильными олефинами литературных данных почти не имеется. Известно лишь, что тиофен образует  $\pi$ -комплекс с тетрацианэтиленом [6].

Как и следовало ожидать, фуран и тиофен не реагируют с  $\beta$ -ароилакриловыми кислотами в отсутствие катализаторов. Нашими опытами было показано, что взаимодействие фурана с  $\beta$ -ароилакриловыми кислотами в присутствии серной кислоты приводит к осмолению. При проведении реакции в ледяной уксусной кислоте в присутствии соляной кислоты удалось получить  $\alpha$ -(2-фурил)производные  $\beta$ -ароилпропионовых кислот (I). Реакцию можно представить схемой, включающей промежуточное образование цвиттер-иона ( $\delta$ -комплекс).



Тиофен в этих условиях в реакцию с ароилакриловыми кислотами не вступил.

Конденсацией синтезированных кислот с гидразингидратом получены 6-арил-4-фурил-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (II).



В ИК спектрах последних обнаружены полосы поглощения при  $1670\text{ см}^{-1}$ , характерные для карбонила в гетероциклической системе пиридазинона.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре UR-20, масс-спектры—на приборе МХ-1303.

$\alpha$ -(2-Фурил)- $\beta$ -ароилпропионовые кислоты (I). Смесь 0,01 моля соответствующей  $\beta$ -ароилакриловой кислоты, 1,38 г (0,02 моля) фурана и 5 мл уксусной кислоты нагревали на водяной бане в присутствии 2—3 капель соляной кислоты 8 час. Темно-коричневую реакционную массу разбавили 20 мл воды, водный слой декантировали с осадка, снова добавили 20 мл воды, тщательно растерли осадок, отфильтровали, затем растворили его в 1% растворе NaOH, отфильтровали от не растворившихся в щелочи примесей. Действием разбавленной соляной кислоты осадили  $\alpha$ -фурил- $\beta$ -ароилпропионовую кислоту. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680—1690, 1710—1720 (C=O). Масс-спектр (R=*n*-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>): М 258. Найдено: *m/e* 258 (табл. 1).

Таблица I

$\alpha$ -(2-Фурил)- $\beta$ -ароилпропионовые кислоты (I)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %		Вычислено, %	
			C	H	C	H
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	64	100—102	68,9	4,8	68,8	4,9
<i>n</i> -CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	50	185—187	69,4	5,2	69,7	5,4
<i>n</i> -CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63	105	65,8	5,2	65,7	5,1
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> *	62	127—129	72,6	6,3	72,5	6,0

\* 1,2,3,4-Тетрагидро-6-нафтил.

6-Арил-4-фурил-2,3,4,5-тетрагидропиридазины-3 (II). Смесь 0,002 моля соответствующей кислоты и 1,5 мл 80% гидразингидрата нагревали на водяной бане 4 часа. Образовавшиеся осадки перекристаллизовывали из спирта, либо промывали горячим спиртом (табл. 2).

Таблица 2

6-Арил-4-фурил-2,3,4,5-тетрагидропридазины-3 (II)

R	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %	Вычислено, %
			N	N
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	255	11,9	11,6
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	213	11,4	11,0
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	95	202	10,6	10,4
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	75	212—214	9,8	9,5

ՖՈՒՐԱՆԻ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼ ՄԻԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ  
ԱՐԻՈԼԱԿՐԻԼԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ե Ս. Գ. ԱԳԲԱԼԻԱՆ

*β*-Արոլակրիլաթթուների և ֆուրանի փոխազդեցությունից ստացված են *β*-արոլի- $\alpha$ -(2-ֆուրիլ)պրոպիոնաթթուները:

THE NUCLEOPHILIC ADDITION REACTION OF FURAN WITH  
AROYLACRYLIC ACIDS

G. V. GRIGORIAN and S. G. AGBALIAN

*β*-Aroyl- $\alpha$ -(2-furyl)propionic acids have been synthesized by the interaction of *β*-aroylacrylic acids with furan.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалин, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, ХГС, 1974, 1079.
2. С. Г. Агбалин, Г. В. Григорян, А. А. Джанинян, К. Г. Оганесян, Арм. хим. ж., 27, 133 (1974).
3. С. Г. Агбалин, Г. А. Галоян, Г. В. Григорян, Арм. хим. ж., 27, 673 (1974).
4. Дж. Марино, ХГС, 1973, 579.
5. М. Т. Ахмедов, Н. С. Садыков, Р. М. Ахмедова, Н. С. Зефилов, ХГС, 1975, 736.
6. В. А. Кузнецов, А. Н. Егорочкин, Е. А. Чернышова, В. А. Савушкина, В. З. Анисимова, ДАН СССР, 214, 346 (1974).



*2-Хлор-4-N-калий-N-метоксиамино-6-диметиламино-симм-триазин.* К суспензии 0,66 г (0,01 моля) 84% едкого кали в 20 мл сухого ацетона прибавляют 2,0 г (0,01 моля) 2-хлор-4-N-метоксиамино-6-диметиламино-симм-триазина и перемешивают при комнатной температуре 2 часа, затем фильтруют калиевую соль. Выход 2,3 г (95%), т. разл. 218—219°. Найдено %: С 30,17; Н 4,00; N 28,63.  $C_8H_9ClKN_5O$ . Вычислено %: С 29,81; Н 3,72; N 28,98.

Аналогично получены: 2-хлор-4-N-калий-N-метоксиамино-6-этиламино-симм-триазин с выходом 96%, т. разл. 220—222°. Найдено %: С 30,22; Н 3,91; N 29,13.  $C_8H_9ClKN_5O$ . Вычислено %: С 29,81; Н 3,72; N 28,98; 2-хлор-4-N-калий-N-метоксиамино-6-изо-бутиламино-симм-триазин с выходом 93%, т. разл. 170—171°. Найдено %: С 36,11; Н 4,69; N 26,21.  $C_8H_{11}ClKN_5O$ . Вычислено %: С 35,62; Н 4,42; N 25,97.

Таблица

R	R'	R''	Выход, %	Т. пл., °С (т. кип., °С/мм)	R <sub>f</sub>	Найдено, %			Вычислено, %		
						С	Н	N	С	Н	N
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	85	87—88	0,41	39,00	5,79	32,50	38,62	5,51	32,18
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	85	(150—152/3)	0,34	41,08	6,31	30,48	41,46	6,04	30,23
<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	86	(171—172/3)	0,48	44,17	6,43	28,84	43,99	6,51	28,51
<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	86	96—98	0,55	43,58	6,22	28,16	43,99	6,51	28,51
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	87	74—75	0,32	44,23	6,78	28,84	43,99	6,51	28,51
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	85	85—86	0,54	38,43	5,57	32,39	38,62	5,51	32,19
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	77	(149—151/2)*	0,42	43,62	6,31	28,76	43,99	6,51	28,51
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98	105—107	0,56	41,92	6,40	29,81	41,46	6,04	30,28
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	89	(169—171/1)	0,42	44,36	6,73	28,21	43,99	6,51	28,51
<i>втор</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92	сироп	0,43	46,61	7,08	27,19	46,24	6,93	26,97
<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88	75—76	0,38	45,90	6,62	27,21	46,24	6,93	26,97
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	71—73	0,52	46,68	7,23	26,70	46,24	6,93	26,97
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	91	58—59	0,61	41,90	6,27	30,61	41,46	6,04	30,23
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84	(153—155/1)	0,52	45,83	7,30	26,71	46,24	6,93	26,97

\* n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5310.

*2-Хлор-4-N-метил-N-метоксиамино-6-диметиламино-симм-триазин.* К суспензии 2,4 г (0,01 моля) 2-хлор-4-N-калийметоксиамино-6-диметил-амино-симм-триазина в 20 мл сухого ацетона прибавляют 1,7 г (0,012 моля) чистого метила и при перемешивании нагревают 3 часа. Смесь фильтруют, из фильтрата упаривают часть ацетона, продукт реакции осаждают водой, отсасывают и сушат на воздухе. Выход 1,85 г (84,8%), т. пл. 85—86° (октан). Найдено %: С 38,43; Н 5,27; N 32,39.  $C_7H_{12}ClN_5O$ . Вычислено %: С 38,62; Н 5,51; N 32,18. R<sub>f</sub> 0,58.

ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 1510, 1570 (триазиновое кольцо), 1165, 1215, 1250 (CO).

Аналогично получают другие соединения этого ряда. В случае необходимости экстрагируют эфиром, сушат и перегоняют в вакууме.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Англ. пат. № 1033902 (1966): [С. А. 65, 15403 (1966)].



В аналогичных условиях 3-метил-2,5-дигидротиофен-1,1-диоксид не алкилируется стиолом, а N,N-диэтил-*n*-толуолсульфамид подвергается гидролизу.

Обработку реакционных смесей проводили стандартным способом: нейтрализовали соляной кислотой, экстрагировали хлороформом в вакууме аналогично [1, 4] и идентифицировали по ГЖХ с заведомыми образцами.

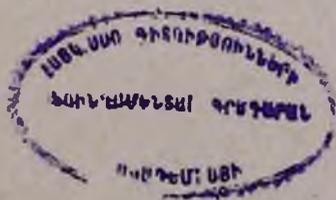
#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, И. П. Белецкая, ЖОрХ, 14, 15 (1978).
2. Б. А. Трофимов. Тезисы докладов VI Всесоюз. научн. конференции по химии ацетилена и его производных, Баку, 1979, стр. 3.
3. M. Larcheveque, P. Mulot, Can. J. Chem., 57, 17 (1979).
4. А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, С. М. Миракян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 32, 465 (1979).

Э. М. АСАТРЯН,  
А. Ц. МАЛХАСЯН,  
С. М. МИРАКЯН,  
Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение  
„Наирит“, Ереван

Поступило 4 I 1980



**Ընդհանուր և ֆիզիկական բիմիա**

- Ռադասյան Գ. Վ., Գաբրիելյան Ս. Մ., Կամալով Գ. Լ., Տրեգեր Յա Ա. — *Ջրածնի պերօքսիդով մալխենաթթվի էպօքսիդացման կինետիկայի ասինձնանա-կաթյունները* . . . . . 789
- Ռադասյան Գ. Վ., Գաբրիելյան Ս. Մ., Կամալով Գ. Լ., Տրեգեր Յա Ա. — *Ջրածնի պերօքսիդով մալխենաթթվի էպօքսիդացման կինետիկան և մեխանիզմը լուրջբամաթթվի և նրա ազդերի ներկայությամբ* . . . . . 794

**Անօրգանական և ամալիտիկ բիմիա**

- Ջրյան Գ. Ս. — *Ոսկու ցիանացման սեպտիկայի ինտենսիվացման հարցի լուրջը* 801
- Գրիգորյան Ա. Շ., Հայկազյան Ա. Մ., Քրիստոստալյան Ե. Թ. — *Ալյումինիումը օքսիդի վրա նստեցված խառը պալագենում—պրիմնի կոտալիզատորների սուսուձնաներում* . . . . . 811

**Օրգանական բիմիա**

- Կուրտիկյան Տ. Ս. — *Ղեկադրառություններ օրգանական և մետաօրգանական միացությունների աստանդական սպեկտրոսկոպիայի ասպարեզում* . . . . . 817
- Կալաջյան Ա. Ե., Կարդիճյան Կ. Ա., Ռոստոմյան Ի. Մ., Ջուլիաջյան Գ. Ա. — *Հանրահանրական միացությունների զեհիզոսկոպիկանացումը միջֆազային կատալիզատորների ներկայությամբ. III. Ացետիլենային և զեպտաիլենային միացությունների սինթեզը* . . . . . 845
- Խաչատրյան Գ. Ս., Մարյան Ն. Մ., Միրզայան Ռ. Գ., Բադալյան Շ. Ն. — *Մեթիլ-վինիլկետոնի և բենզիլվալենացետոնի ցիկլոալիլումը մալինաթթվական և ացետաջացաթթվական էսթերներով և ացետիլացետոնով* . . . . . 850
- Գրիգորյան Գ. Վ., Աղբալյան Ս. Գ. — *α-Թենոիլակրիլաթթվի փոխազդեցությունը մի ջրանի նուկլեոֆիլ սեպտանների հետ* . . . . . 856
- Գրիգորյան Գ. Վ., Աղբալյան Ս. Գ. — *Ֆուրանի նուկլեոֆիլ միացման սեպտան արեիլակրիլաթթունների հետ* . . . . . 862

**Կտրեց հազարգուսմեր**

- Դավլարյան Վ. Վ., Պիլպոյան Վ. Ա., Էլիպոյան Կ. Ա. — *Յ-Քլոր-Վ-N-ալիլի-N-մեթ-օքսիմալինա-Յ-ալիլի(զեպտիլի)ամինա-սիմ-արեպրիներ* . . . . . 865

**Նամակներ խմբագրութայանը**

- Վասարյան Է. Մ., Մալխասյան Ա. Յ., Միրաբյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Թ. — *Դեմեթիլ սուլֆոնիկ N-պենտամեթիլինմեթանուլֆամիդի ալիլումը սեպտիկով կիսու կալիումը ասպարեզում* . . . . . 868

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

Стр.

### Общая и физическая химия

<i>Бадасян Г. В., Габриелян С. М., Камалов Г. Л., Трегер Ю. А.</i> — Кинетические особенности эпексидирования малеиновой кислоты перекисью водорода . . . . .	789
<i>Бадасян Г. В., Габриелян С. М., Камалов Г. Л., Трегер Ю. А.</i> — Кинетика и механизм реакции эпексидирования малеиновой кислоты перекисью водорода в присутствии вольфрамовой кислоты и ее солей . . . . .	794

### Неорганическая и аналитическая химия

<i>Чтян Г. С.</i> — К вопросу интенсификации реакции цианирования золота . .	801
<i>Григорян А. Ш., Айказян А. М., Кристостурян Е. Т.</i> — Исследование смешанных палладий—медь катализаторов на окиси алюминия . . . . .	811

### Органическая химия

<i>Куртикян Т. С.</i> — Исследования в области колебательной спектроскопии органических и металлоорганических соединений . . . . .	817
<i>Кагайджян А. Е., Кургиян К. А., Ростомян И. М., Чухаджян Г. А.</i> — Дегидрогалогенирование галоидорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса. III. Синтез ацетиленовых и диацетиленовых соединений . . . . .	845
<i>Хачатрян Д. С., Морлян Н. М., Мирзоян Р. Г., Баданян Ш. О.</i> — Циклоалкилирование метилвинилкетона и бензилиденацетона малоновым и ацетоуксусным эфирами и ацетилацетоном . . . . .	850
<i>Григорян Г. В., Агбалян С. Г.</i> — Взаимодействие $\beta$ -теноилакриловой кислоты с некоторыми нуклеофильными реагентами . . . . .	856
<i>Григорян Г. В., Агбалян С. Г.</i> — Реакция нуклеофильного присоединения фурана к $\beta$ -аронлакриловым кислотам . . . . .	862

### Краткие сообщения

<i>Довлатян В. В., Пивазян В. А., Элиазян К. А.</i> — 2-Хлор-4-N-алкил-N-метоксиамино-6-алкил(диалкил)амино-симм-триазины . . . . .	865
---	-----

### Письма в редакцию

<i>Асатрян Э. М., Малхасян А. Ц., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.</i> — Алкилирование диметилсульфона и N-пентаметиленметансульфамида стиролом в присутствии едкого кали . . . . .	868
--	-----