

ВПЛИВ КИСЛОТНОСТІ НА ПРИРОДУ АКТИВНИХ ЧАСТИНОК В РЕАКЦІЯХ ВУГЛЕВОДНІВ У СІРЧАНОКИСЛИХ РОЗЧИНАХ ФОРМАЛЬДЕГІДУ

Волкова Л.К., Опейда Й.О.

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ хімії вугілля, відділ фізико-хімії горючих копалин, м Київ, Україна, e-mail: volkovalk@gmail.com; opeida_i@yahoo.co.uk

Заснований на кінетичних даних механізм реакцій ароматичних (ArH) і насичених (RH) вуглеводнів у сірчанокислих розчинах параформальдегіду при 25-60°C, де бере участь активна частинка (АЧ) CH_2OH^+ , проаналізовано. Порівняння субстратної селективності (СС) реакцій бензолу і алкілбензолів в розчинах 52 % H_2SO_4 , яка корелює з основністю ArH, і СС в 60% H_2SO_4 , яка не корелює з $(-\lg K_b)$, а також величин нахилів (m_0) в рівнянні залежності констант швидкості (k) від кислотності (H_0), $(\lg k = C_0 - m_0 \cdot H_0)$, для реакцій бензолу в (60-80)% H_2SO_4 (1,3) і для реакцій циклопентану й циклогексану в (88-93)% H_2SO_4 (3,4), дозволили запропонувати в статті нові АЧ, які з'являються внаслідок деполімеризації параформальдегіду в розчинах H_2SO_4 . Зміна природи та зростання об'єму АЧ зі зменшенням H_0 узгоджуються з обґрунтуванням СС в реакціях ArH в 60% H_2SO_4 наявністю стерично не доступного *o*- і стерично доступних *m*- і *n*-положень по відношенню до метильного замісника в кільці, а також з ростом m_0 в реакціях RH в розчинах (88-93)% H_2SO_4 , де або утворюється тріоксан, або зростає сольватація CH_2OH^+ .

Ключові слова: сірчанокислі розчини, формальдегід, вуглеводні, активні частинки, кислотний каталіз.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА ПРИРОДУ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В РЕАКЦИЯХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Волкова Л.К., Опейда И.А.

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, отдел химии угля, отдел физико-химии горючих ископаемых, г Киев, Украина, e-mail: volkovalk@gmail.com; opeida_i@yahoo.co.uk

Основанный на кинетических данных механизм реакций ароматических (ArH) и насыщенных (RH) углеводородов в сернокислых растворах параформальдегида при 25-60°C при участии активной частицы (АЧ) CH_2OH^+ , проанализирован. Сравнение субстратной селективности (СС) реакций бензола и алкилбензолов в растворах 52% H_2SO_4 , которая коррелирует с основностью ArH, и СС в 60% H_2SO_4 , которая не коррелирует с $(-\lg K_B)$, а также наклонов (m_0) в уравнении зависимости констант скорости (k) от кислотности (H_0), ($\lg k = C_0 - m_0 \cdot H_0$), для реакций бензола в (60-80)% H_2SO_4 (1,3) и для реакций циклопентана и циклогексана в (88-93)% H_2SO_4 (3,4), позволило предложить в статье новые АЧ, появляющиеся в результате деполимеризации параформальдегида в растворах H_2SO_4 . Изменение природы и увеличение объема АЧ с уменьшением H_0 согласуются с обоснованием СС в реакциях ArH в 60% H_2SO_4 наличием стерически недоступного *o*- и доступных *m*- и *p*-положений по отношению к метильному заместителю в кольце, а также с ростом m_0 в реакциях RH в растворах (88-93)% H_2SO_4 , где либо образуется триоксан, либо возрастает сольватация CH_2OH^+ .

Ключевые слова: сернокислотные растворы, формальдегид, углеводороды, активные частицы, кислотный катализ.

INFLUENCE OF ACIDITY ON THE NATURE OF ACTIVE PARTICLES IN REACTIONS OF HYDROCARBONS IN SULFURIC ACID SOLUTIONS OF FORMALDEHYDE

Volkova L.K., Opeida I.A.

L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Department of coal chemistry, Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels, Kyiv, Ukraine, e-mail: volkovalk@gmail.com; opeida_i@yahoo.co.uk

Based on kinetic data, the mechanism of reactions of aromatic (ArH) and saturated (RH) hydrocarbons in sulfuric acid solutions of paraformaldehyde at 25-60°C, where the active particle (AP) CH_2OH^+ is involved, has been analyzed. Comparison of substrate selectivity (SS) of reactions of benzol and alkylbenzenes in solutions 52% H_2SO_4 , that correlates with basicity of ArH, and SS in 60% H_2SO_4 , that does not correlate with $(-\lg K_B)$ and the values of m_0 in equation of dependence of constants of rate (k) from acidity (H_0), ($\lg k = C_0 - m_0 \cdot H_0$), for the reactions of benzol in (60-80)% H_2SO_4 (1,3) and for the reactions of cyclopentane and cyclohexane in (88-93)% H_2SO_4 (3,4), allowed to offer in the article new AP, appearing as a result depolymerizations of paraformaldehyde in solutions of H_2SO_4 . The change of nature and increase of volume of AP with decrease of H_0 are consistent with SS substantiation in ArH reactions in 60% H_2SO_4 by the presence of sterically unavailable *o*- and sterically accessible *m*- and *p*-positions with respect to the methyl substituent in the ring and with increase of m_0 in RH reactions in solutions (88-93)% H_2SO_4 , where either trioxane is formed or the solvation of CH_2OH^+ increases.

Keywords: sulfuric acid solutions, formaldehyde, hydrocarbon, active particles, acid catalysis.

В останній час оксидативна функціоналізація по зв'язку С–Н в ароматичних (ArH) і насичених (RH) вуглеводнях широко вивчається, відкриваючи абсолютно нові перспективи в складному органічному синтезі [1-2]. Такі підходи приводять до значного спрощення багатостадійних процесів синтезу складних органічних сполук, зокрема лікарських речовин у фарміндустрії. У зв'язку з цим оксидативна функціоналізація С–Н стає затребуваною стратегією в сучасній хімічній технології. Розробка нових каталізаторів для активації зв'язку С–Н, або принципово інших підходів потребує накопичення та аналізу фундаментальних знань в цій області. Дослідження впливу кислотності середовища, будови алкану або циклоалкану, температури на кінетику реакцій RH з металокомплексами, окисниками, електрофілами і радикалами у воді та в розчинах концентрованої сірчаної кислоти [3-4], які проводились в лабораторії Рудакова останні понад 40 років, дозволили отримати нові уявлення щодо механізмів м'якої (<100°C) активації насиченого зв'язку С–Н.

Мета дослідження: дослідити природу активних частинок в сірчаноокислих розчинах формальдегіду, які відповідальні за активацію зв'язку С–Н в реакціях з вуглеводнями.

Матеріали і методи дослідження.

В роботі використано результати щодо: 1) експериментальної залежності впливу кислотності на швидкість реакцій вуглеводнів в сірчаноокислих розчинах формальдегіду (CH₂O) [5-6]; 2) аналізу залежностей констант швидкості (*k*) реакцій алканів і циклоалканів, і для порівняння реакцій бензолу та алкілбензолів, від кислотності середовища в координатах залежності $\lg k - H_0$ для 10-и систем реагент – сірчана кислота (H₂SO₄) [7], до яких увійшов в тому числі реагент CH₂O; 3) субстратних і зв'язкових селективностей в реакціях насичених й ароматичних вуглеводнів. Перелічені кінетичні результати, які отримані методами кінетичним розподільчим і шприц-реактору [3], та літературні дані щодо складу розчинів формальдегіду у воді й в концентрованій сірчаній кислоті

використано в дослідженні нових активних частинок в реакціях ArH і RH в системі CH₂O–H₂SO₄.

Результати дослідження.

В [7] розглянуто вплив кислотності середовища на реакції алканів і циклоалканів з металокомплексами, електрофілами й окисниками в сірчаноокислих розчинах через залежності (1а, 1б):

$$\lg k = C_0 - m_0 \cdot H_0, \quad (1a)$$

$$\lg k = C_R - m_R \cdot H_R, \quad (1б)$$

де k – константа швидкості;

H_0 и H_R – функції кислотності, що характеризують спроможність кислотних розчинів (а) протонувати реагент (функція Гаммету H_0), й (б) перетворювати спирти в карбокатиони (H_R);

$m_0 = -(\Delta \lg k / \Delta H_0)$, $m_R = -(\Delta \lg k / \Delta H_R)$ – нахили;

C_0 , C_R – відрізки, що відсікаються на осі ординат для (1а) і (1б) відповідно.

В залежності від типу протонування реагенту (однократне, з наступною дегідратацією, або більш глибоке), яке приводить до активної в кислотному каталізі частинки, та пов'язаного з цим значення m_0 для кореляції (1а), реакції віднесли до 2-х груп:

I) $m_0 \sim 1$; RH з H₃O₂⁺, 25°C; Pd(II), Pt(III), 90°C; C₂H₆ з Pt(II) і CH₄ з Pd(OSO₃H)₂ при 160-180°C.

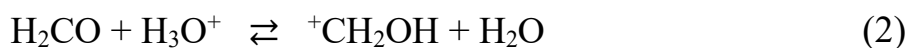
II) $1,3 < m_0 < 4$; реакції RH з Ad⁺, HCrO₃⁺, NO₂⁺, SO₃H⁺, V(V), Hg(II), CH₂O.

До групи I увійшли реакції RH з реагентами, що генерують активну частинку при однократному протонуванні. Група II вміщує реакції RH з активними частинками (Ad⁺, HCrO₃⁺, NO₂⁺, SO₃H⁺), що утворюються завдяки дегідратації протонованого реагенту. Звертає на себе увагу те, що для реакцій RH

з реагентами HgSO_4 , HVO_3 і CH_2O вплив кислотності найвищий, $m_0 > 2,2$. В цій роботі зупинимось на реакціях вуглеводнів в розчинах формальдегіду в концентрованій сірчаній кислоті.

Реакції аренів в системі $\text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$. Реакції оксиметилування бензолу і алкіл бензолів в розчинах формальдегіду вивчали при $[\text{H}_2\text{SO}_4]=52\%$ [6] і $(60-80)\%$ [5]. Згідно цих робіт активна частинка є протонований формальдегід CH_2OH^+ .

В розчинах CH_2O в 52% H_2SO_4 кінетика відповідає 1-му порядку з концентрації субстрату ArH , порядок з $[\text{CH}_2\text{O}]$, виміряний на прикладі реакції толуола при 50°C , менше 1. Прийнята схема (2) утворення активної частинки відповідає рівнянню (1а) з нахилом $m_0=1$, але залежність швидкості реакцій ArH від кислотності в розчинах $(50-60)\%$ H_2SO_4 не вивчено. Запропоновано, що реакція перебігає через швидку рівноважну стадію утворення комплексу з переносом заряду між ArH і $^+\text{CH}_2\text{OH}$, що відповідає порядку з $[\text{CH}_2\text{O}] < 1$, який у наступній повільній стадії переходить в σ -комплекс [6].



В розчинах $\text{CH}_2\text{O} - (60-80)\%$ H_2SO_4 кінетика відповідає 1-му порядку з $[\text{ArH}]$, порядок з $[\text{CH}_2\text{O}]$ не наведено [5]. Залежність швидкості реакцій бензолу від кислотності середовища описується рівняннями (1а) і (1б) з $m_0=1,3$ і $m_R=0,8$. Це дозволило авторам [5] пояснити утворення активної частинки $^+\text{CH}_2\text{OH}$ в іншому маршруті, ніж (2), а саме через протонування метиленгліколю HOCH_2OH (продукту швидкої кислотно-каталітичної гідратації формальдегіду) з наступним відщепленням води (3):



Цікаво, що в двох розглянутих системах субстратні селективності (відносні, наприклад, до толуолу PhCH_3 , константи швидкості ArH , $k_{\text{відн}}=k_{\text{ArH}}/k_{\text{PhCH}_3}$) суттєво відрізняються (табл. 1).

Таблиця 1. Субстратні селективності ($k_{\text{відн}}=k_{\text{ArH}}/k_{\text{PhCH}_3}$) реакцій бензолу та метилбензолів в розчинах CH_2O в: 52,5% H_2SO_4 при 60°C* і 30°C [6]; 60% H_2SO_4 при 25°C [5], і для порівняння в системі $\text{AdOH} - 70\% \text{H}_2\text{SO}_4$ при 30°C [9], а також величини основності ($-\lg K_B$)*, потенціалу іонізації (I)* аренів і кількість *o*-, *m*-, *n*-положень у бензольному кільці метилбензолів.

ArH	Бензол	Толуол	Ксилоли			Мезитилен	Псевдокумол
			<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>n</i> -		
Розчини формальдегіду в сірчаній кислоті							
$-\lg K_B$	9,2	6,3	5,3	3,2	5,7	0,4	2,9
52,5%, 60°C	0,056	1	5,7	72	3,1	800	65
52,5%, 30°C	**	1	6,4	182	4,4	4200	160
60%, 25°C	0,003	1	5,0	2,1	3,5	**	**
I , eВ	9,25	8,82	8,56	8,56	8,44	8,40	8,27
Розчин 1-адамтанолу в сірчаній кислоті							
70%, 30°C	0,02	1	3,9	0,05	<0,001	<0,001	<0,001
Кількість <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>n</i> -положень в бензольному кільці метилбензолів							
<i>o</i> -	—	2	2	3	4	3	3
<i>m</i> -	—	2	1	1	—	—	—
<i>n</i> -	—	1	1	—	—	—	—

Примітка *Див. автореферат докторської дисертації В.Л. Лобачова «Селективність та механізми електрофільних і окислювальних реакцій алкілбензолів». Донецьк. 2002 – 36 с.

**Не вивчено.

В розчинах 52,5% H_2SO_4 спостерігається кореляція субстратної селективності з основністю аренів, що відповідає утворенню σ -комплексу в реакції електрофільного ароматичного заміщення [6]. В системі 60% H_2SO_4 субстратна селективність не корелює з основністю ($-\lg K_B$). Якісно зміни величин $k_{\text{відн}}$ в ряду толуол – ксилоли передаються наявністю в кільці *m*- і *n*-положень по відношенню до метильної групи, які стерично доступні, на відміну від *o*-положень, які через близькість CH_3 -групи стерично не доступні для великих за об'ємом активних частинок, а також слабкою залежністю від потенціалу іонізації (I). Це дозволяє припустити, що в 60% H_2SO_4 з'являється нова активна частинка, яка суттєво відрізняється від CH_2OH^+ , і, в першу чергу, своїм більш великим розміром, наприклад за рахунок сольватації сірчаною кислотою [8], що робить її дуже чутливою до стеричних перешкод.

Підтвердженням цього може бути субстратна селективність найбільш об'ємної активної частинки, адамантильного катіону, що практично не реагує з *n*-ксилолом, мезитиленом і псевдокумоллом, у яких по відношенню до CH_3 - груп в кільці є стерично утруднені *o*-, і відсутні стерично доступні, *m*- і *n*-положення (табл. 1).

Реакції алканів і циклоалканів в системі $\text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Реакції насичених вуглеводнів у розчинах $\text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ виявлені в більш кислому середовищі. На прикладі реакцій циклопентану і циклогексану показано [5]: 1) виконання 1-го порядку з концентрацій *c*- C_5H_{10} , *c*- C_6H_{12} і CH_2O у 89,6% H_2SO_4 при 37°C; 2) максимальне, в порівнянні з іншими реагентами [7], зростання швидкості реакцій в розчинах від 88,8% до 93% H_2SO_4 ; $m_0 = 3,4$ і $m_R = 1,8$; 3) висока субстратна й зв'язкова селективності в реакціях алканів і циклоалканів; $\text{KIE} = 2,5$ для пари *c*- $\text{C}_6\text{H}_{12}/c$ - C_6D_{12} , відношення третинного зв'язку C–H до вторинного $3^0 : 2^0 \sim 1300$ для пари *n*-гексан/3-метилпентан.

Ці результати можуть свідчити про те, що подальше зростання кислотності приводить до появи нових активних частинок.

Про активні частинки в розчинах $\text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$.

Звертає на себе увагу, що відповідно до [5-6], робочі системи готували додаючи наважку параформальдегіду (параформу) в розчин сірчаної кислоти потрібної концентрації. Припускаємо, що в залежності від кислотності середовища, в яке додають параформ (гідратований полімер формальдегіду складу $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, або $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, де $n=8-100$), його розчинення (деполімеризація) приводить до тих чи інших продуктів.

Припускаємо, що в 52% H_2SO_4 деполімеризація параформу проходить до формальдегіду: $(\text{CH}_2\text{O})_n \rightleftharpoons n \text{CH}_2\text{O}$. Активна частинка утворюється в реакції (2). В 60% H_2SO_4 утворюється димер: $(\text{CH}_2\text{O})_n \rightleftharpoons n/2 (\text{CH}_2\text{O})_2$, протонування якого веде до стерично утрудненої активної частинки, що узгоджується з величиною $m_0=1,3$ і субстратною селективністю, обумовленою стерикою. В (88,8-93)%

H_2SO_4 утворюється тріоксан – циклічний тример формальдегіду, $(\text{CH}_2\text{O})_n \rightleftharpoons n/3 (\text{CH}_2\text{O})_3$, протонування якого по трьох атомах О потребує 3-х протонів H^+ . Розглянуті схеми деполімеризації параформу, $m (\text{CH}_2\text{O})_n \rightleftharpoons m \cdot n/x (\text{CH}_2\text{O})_x$, з утворенням мономеру ($x=1$), димеру ($x=2$) і тримеру ($x=3$) формальдегіду, відповідають 1-му порядку з концентрації фактично параформу у випадку, коли ці рівноваги зсунуті практично повністю вправо. В реакціях з циклоалканами порядок з концентрації параформу, в редакції авторів [5] з $[\text{CH}_2\text{O}]$, дорівнює одиниці. Високе значення $m_0=3,4$ узгоджується з можливістю протонування по кожному з атомів О в тріоксані.

Альтернативне пояснення експериментальних результатів полягає в припущенні того, що в усьому дослідженому інтервалі концентрацій сірчаної кислоти (52-93)% деполімеризація параформу йде до формальдегіду. Протонування CH_2O відбувається в маршруті (2). З ростом кислотності розчину посилюється сольватація $^+\text{CH}_2\text{OH}$ молекулами сірчаної кислоти [8]. В 52% H_2SO_4 ($-H_0 = 3,6$) сольватація не впливає на кінетику. При зниженні H_0 катіон $^+\text{CH}_2\text{OH}$ сольватується: в (60-80)% H_2SO_4 ($-H_0=4,5-7,5$) однією молекулою H_2SO_4 , в (89-93)% H_2SO_4 ($-H_0=8,9-9,45$) 2-3 молекулами H_2SO_4 , при цьому зростають об'єм активної частинки та величина m_0 . Величини ($-H_0$) для різних концентрацій сірчаної кислоти взяті з джерела [10].

Ці припущення узгоджуються з літературними даними. Відомо, що добавки сірчаної кислоти у водні розчини формальдегіду, що представляють собою рівноважну суміш гідратованих поліоксиметиленів [11], приводить до накопичення тріоксану, утворення якого з тріоксиметиленгліколю перебігає через зворотню реакцію розпаду протонованої молекули тріоксану [12].

Висновки.

1. Відмінність субстратних селективностей в реакціях аренів в розчинах $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при різних концентраціях сірчаної кислоти (52,5% і 60%), ймовірно, пов'язана із стеричними утрудненнями для активної частинки в 60% H_2SO_4 ; а також зростання m_0 від 1,3 в реакціях з бензолом в (60-80)% H_2SO_4 до $m_0=3,4$ в реакціях з циклоалканами в (88-93)% H_2SO_4 узгоджуються з появою нових активних частинок в розчині формальдегіду при зростанні його кислотності.

2. В системах $\text{CH}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ кислотність впливає на природу й розміри активної частинки, що бере участь в реакціях, які йдуть за двома альтернативними маршрутами. В першому утворюються частинки: протонований формальдегід $^+\text{CH}_2\text{OH}$ в 52% H_2SO_4 ; протоновані $(\text{CH}_2\text{O})_2$ в 60% H_2SO_4 і $(\text{CH}_2\text{O})_3$ в (88-93)% H_2SO_4 . В другому маршруті одна активна частинка $^+\text{CH}_2\text{OH}$, яка в 52% H_2SO_4 майже не сольватована; в 60% H_2SO_4 сольватована одною молекулою сірчаної кислоти; в (88-93)% H_2SO_4 – 2-3 молекулами H_2SO_4 . Уточнення детального механізму впливу кислотності на реакції вуглеводнів в системі $\text{CH}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ є актуальним завданням подальших досліджень.

Список літератури.

1. Gunay A. C–H Bond Activations by Metal Oxo Compounds / A. Gunay, K.H. Theopold // Chem. Rev. – 2010. – Vol. 110, № 2. – P. 1060-1081.
2. Periana R.A. Perspectives on some challenges and approaches for developing the next generation of selective, low temperature, oxidation catalysts for alkane hydroxylation based on the CH activation reaction / R.A. Periana, G. Bhalla, W.J. Tenn, III, Kenneth J.H. Young, X.Y. Liu, O. Mironov, CJ Jones, V.R. Ziatdinov // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2004. – Vol. 204. – P. 7-25.
3. Рудаков Е.С. Реакции алканов с окислителями, металлокомплексами и радикалами в растворах. – Киев: Наук. думка, 1985. – 248 с.

4. Гончарук В.В. Катализ. Механизмы гомогенного и гетерогенного катализа, кластерные подходы / В.В. Гончарук, Г.Л. Камалов, Г.А. Ковтун, Е.С. Рудаков, В.К. Яцимирский.– Киев: Наук. думка, 2002.–541 с.
5. Тищенко Н.А. кинетика и механизмы гомогенных реакций алканов в серной кислоте в присутствии карбокатионов III. Первая стадия взаимодействия насыщенных и ароматических углеводородов с оксиметильными катионами/ Н.А.Тищенко, Е.С. Рудаков // кинетика и катализ.–1990. – т.31, №1. – с.32-36.
6. Лобачев В.Л. Кинетика, субстратная селективность и активационные параметры взаимодействия метилбензолов с оксиметильными катионами в растворах серной кислоты / В.Л. Лобачев, Г.П. Зимцева, Е.С. Рудаков // Теорет. и эксперим. химия. – 2001. – Т. 37, № 1. – С.15-19.
7. Волкова Л.К Влияние кислотности среды на скорость реакций углеводородов в сернокислотных растворах электрофилов / Л.К. Волкова, И.А. Опейда // Фізико-органічна хімія, фармакологія та фармацевтична технологія біологічно активних речовин. Зб. наук. праць. – Київ, 2018 – С. 90-103.
8. Kazansky V.B. On the real nature of aliphatic carbenium ions as active intermediates of homogeneous and heterogeneous acid catalysis / V.B. Kazansky, I.N. Senchenya // J. Mol. Catal. 1992. – Vol. 74. P. 257-266.
9. Рудаков Е.С. Первые стадии реакций алканов и аренов с адамантильными катионами в серной кислоте в сравнении с другими реагентами/ Е.С. Рудаков, Л.К. Волкова // Изв. Акад. наук. Сер. хим. – 2008, №8. – С. 1581-1596.
10. Винник М.И. Функция кислотности водных растворов сильных кислот // Успехи химии. – 1966. – Т. 35, № 11. – С. 922-952.
11. Уокер Дж. Формальдегид. – М.: Госхимиздат, 1957 – 608 с.
12. Савченко В.И. Исследование равновесия реакции образования триоксана в водных растворах формальдегида // Изв. АН СССР Отд. хим. Наук. – 1969. – № 11. – С. 2603-2606.