

# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

О. М. Виноградова, Н. П. Кейер, С. З. Рогинский,  
Исследование механизма синтеза дивинила по ме-  
тоду С. В. Лебедева с применением радиоактивно-  
го углерода,  
*Докл. АН СССР*, 1957, том 112, номер 6, 1075–  
1078

<https://www.mathnet.ru/dan21662>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользова-  
тельской соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

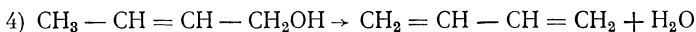
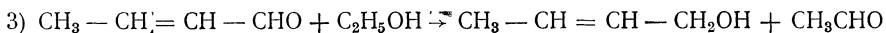
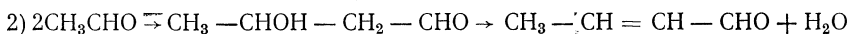
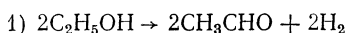
15 мая 2025 г., 04:05:32



О. М. ВИНОГРАДОВА, Н. П. КЕЙЕР  
и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СИНТЕЗА ДИВИНИЛА ПО МЕТОДУ С. В. ЛЕБЕДЕВА С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОАКТИВНОГО УГЛЕРОДА

Для объяснения механизма образования дивинила из этилового спирта предлагались различные схемы (1-6). В настоящее время наиболее обоснованной можно считать схему образования дивинила из этилового спирта, предложенную Ю. А. Гориным (4) и независимо от него М. Я. Каганом с сотрудниками (5). По этой схеме предполагается, что образование дивинила из этилового спирта происходит в 4 стадии:



К сходным выводам пришли американские ученые Квотлбаум, Тоусент и др. (6). Однако они считают, что переход кротонового альдегида в дивинил происходит в одну стадию путем деоксигенизации, которая предполагает адсорбцию кротонового альдегида в энольной форме, перераспределение водорода между адсорбированными молекулами этилового спирта и кротонового альдегида и десорбцию последнего в виде дивинила с оставлением кислорода на катализаторе.

В настоящей работе сделана попытка уточнения стадийного механизма образования дивинила из этилового спирта с помощью молекул, меченных радиоуглеродом.

1. Реакция в слое. Предварительно изучались превращения этилового спирта и альдегидов в адсорбционном слое. Для этого этиловый спирт адсорбировался при комнатной температуре на катализаторе Лебедева, затем при повышении температуры до 500° производилась десорбция летучих продуктов реакции. Последние разделялись разгонкой в вакууме и идентифицировались по зависимости упругости пара от температуры.

Таким путем было показано, что в адсорбционном слое на катализаторе Лебедева этиловый спирт превращается в этилен и ацетальдегид и в небольших количествах — в диэтиловый эфир. Дивинил в этих условиях не был обнаружен.

Проведенное аналогичным образом исследование превращений ацетальдегида показало, что в адсорбционном слое на катализаторе Лебедева он превращается в основном в кротоновый альдегид и высшие продукты конденсации, причем образование кротонового альдегида наблюдалось уже при комнатной температуре. Попутно образуется этилен и в незначительных количествах дивинил.

Исследование превращений кротонового альдегида показало, что он превращается в высшие продукты конденсации, этилен и дивинил. Наблюдалось также незначительное образование ацетальдегида. Введение в адсорбционный слой небольших количеств этилового спирта при изучении адсорбции альдегидов увеличивает выход дивинила как из ацетальдегида, так и из кротонового альдегида.

Приведенные данные показывают возможность следующей последовательности превращений в адсорбционном слое: этиловый спирт — ацетальдегид — кротоновый альдегид — дивинил. Это подтверждает возможность образования дивинила по схеме Горина — Кагана, но не доказывает, что этот путь является основным.

2. Изучение генетических отношений с помощью меченых молекул. Добавляя в процессе синтеза

Таблица 1

Исходное радиоактивное вещество и его удельная радиоактивность, имп. на 1 мг BaCO <sub>3</sub>	Удельная радиоактивность продуктов реакции		Перераспределенные Н, %
	этиловый спирт	ацетальдегид	
Этилов. спирт 469	373	320	98
Этилов. спирт 272	214	206	98
Ацетальдегид 280	47	45	100

к исходному этиловому спирту меченные С<sup>14</sup> вещества, роль которых в процессе нас интересует, и изучая распределение С<sup>14</sup> в продуктах синтеза, можно установить взаимные превращения различных веществ в реакции и степень их участия в образовании дивинила. Это дает возможность установить основной путь образования дивинила и выяснить долю участия в его синтезе других процессов.

Исследование проводилось в динамической установке малых размеров.

Из продуктов синтеза выделялись и анализировались на содержание С<sup>14</sup> этиловый спирт, ацетальдегид, этилен, диэтиловый эфир и дивинил.

3. Изотопный обмен спирта с альдегидом. Исследование, проведенное со смесями меченого этилового спирта и ацетальдегида показало, что в конденсате, полученном в результате синтеза, этиловый спирт, ацетальдегид и дивинил имеют близкую удельную радиоактивность. Эта величина значительно ниже удельной радиоактивности исходного этилового спирта (табл. 1).

В опытах, проведенных со смесями меченого С<sup>14</sup> ацетальдегида с этиловым спиртом, мы опять получили этиловый спирт, и ацетальдегид с близкими удельными радиоактивностями, меньшими, чем удельная радиоактивность исходного ацетальдегида.

Наблюдаемое нами перераспределение радиоактивности между ацетальдегидом и этиловым спиртом на катализаторе Лебедева является следствием перераспределения водорода между этими двумя молекулами. Это перераспределение приводит к кажущемуся перераспределению радиоактивного углерода. Это — любопытный пример межмолекулярного изотопного обмена одного элемента, являющегося прямым следствием обычной химической реакции с перемещением другого элемента.

Близость удельных радиоактивностей ацетальдегида, спирта и дивинила, полученных в этих опытах, говорит о том, что процесс этот происходит со скоростью, значительно превышающей скорость образования дивинила. Дивинил образуется из смеси спирта с альдегидом, в которой изотопный обмен углерода путем перераспределения водорода уже фактически завершен.

Скорость этого процесса условно можно характеризовать процентом перераспределения водорода, выражающим отношение удельной радиоактивности полученного спирта к той удельной радиоактивности, которая получилась бы при равном распределении всего радиоактивного углерода по всем углеводосодержащим веществам.

Таблица 2

Катализатор	Температура, °С	Время контакта	Перераспределенные Н, %
Лебедева	300	4—8 сек.	90
	200	то же	83
	21	1 час.	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	390	4—8 сек.	98
	ZnO	то же	23
Без катализатора	21	24 часа	0*
	21	2 мес.	58*

\* В жидкой смеси этилового спирта с меченым ацетальдегидом (10%).

Исследование перераспределения водорода при разных температурах показало, что скорость его с понижением температуры падает медленно, оставаясь значительной и при комнатной температуре (табл. 2). Для выяснения механизма этого процесса было проведено исследование его на типичном дегидрирующем ( $ZnO$ ) и дегидратирующем ( $Al_2O_3$ ) контактах. Оказалось, что на  $Al_2O_3$  перераспределение водорода происходит почти полностью за время, при котором на дегидрирующем контакте обмен достигает всего лишь 23% (табл. 2). Это делает вероятным предположение, что процесс перераспределения водорода не имеет общих стадий с процессом дегидрирования спирта. Перераспределение водорода имеет место и без катализатора, но с очень малой скоростью. Так, за 2 мес. стояния смеси оно достигло всего 58%. Иными словами, катализатор Лебедева при  $21^\circ$  ускоряет изотопный обмен  $C_2H_5OH$  с  $C_2H_4O$  примерно в 1500 раз.

Взаимодействие ацетальдегида и этилового спирта может служить модельной реакцией для взаимодействия других спиртов и альдегидов в процессе Лебедева. Будучи перенесенным на систему кротоновый альдегид — этиловый спирт, перераспределение водорода должно неизбежно привести к образованию кротилового спирта, что говорит в пользу схемы превращения кротонового альдегида в дивинил по Горину — Кагану и трудно согласуется с механизмом деоксигенизации Квотлбаума, Тоусента и др. Естественно думать, что если деоксигенизация имеет место для системы кротоновый альдегид — этиловый спирт, она должна иметь место и для системы меченый ацетальдегид — этиловый спирт. Это приводило бы к образованию из меченого ацетальдегида радиоактивного этилена, т. е. перераспределение  $C^{14}$  между ацетальдегидом и этиловым спиртом, которое мы наблюдали на опыте, не имело бы места.

4. Исследование роли кротонового альдегида. Синтез дивинила из смеси этилового спирта с меченым кротоновым альдегидом на катализаторе Лебедева приводит к получению дивинила, удельная радиоактивность которого значительно меньше удельной радиоактивности исходного кротонового альдегида. Наличие радиоактивности в дивиниле однозначно говорит о том, что кротоновый альдегид в процессе синтеза превращается в дивинил.

Удельная радиоактивность дивинила, пониженная по сравнению с радиоактивностью исходного кротонового альдегида, является следствием разбавления его неактивным дивинилом, образовавшимся из этилового спирта. Роль кротонового альдегида в образовании неактивного дивинила из спирта можно было бы выяснить по удельной радиоактивности кротонового альдегида, выделенного из продуктов реакции. Однако в продуктах реакции кротоновый альдегид нам обнаружить не удалось, что свидетельствует о легкости превращений его на катализаторе Лебедева. Учитывая результаты опытов по превращению ацетальдегида в адсорбционном слое, можно считать, что образование кротонового альдегида из ацетальдегида протекает с большой скоростью. Это, а также и тот факт, что скорость превращения кротонового альдегида в дивинил, подсчитанная по радиоактивности, превышает скорость превращения этилового спирта в дивинил, говорят в пользу промежуточного образования кротонового альдегида при получении дивинила из этанола.

Проведенное исследование показало, что в основном образование дивинила происходит через конденсацию ацетальдегида в кротоновый альдегид, который в присутствии избытка этилового спирта в результате перераспределения водорода превращается в кротиловый спирт. Дегидратация последнего приводит к образованию дивинила. Применение метода меченых атомов позволило изучить перераспределение водорода более тщательно. Этот процесс, по-видимому, осуществляется через образование и распад промежуточного комплекса из молекул спирта и альдегида.

Таким образом, основная последовательность стадий схемы Горина — Кагана подтверждается. Неосвещенным остается характер участия в про-

цессе эфира и этилена, содержащихся в продуктах реакции. Результаты, полученные по этому вопросу, коротко изложены в работе (7).

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
20 IX 1956

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. И. Остромысленский, ЖРФХО, **47**, 1494 (1915). <sup>2</sup> С. В. Лебедев, ЖОХ, **3**, № 6, 698 (1933). <sup>3</sup> А. А. Баландин, Усп. хим., **4**, 1004 (1935). <sup>4</sup> Ю. А. Горин, ЖОХ, **16**, 283 (1946). <sup>5</sup> М. Я. Каган, Г. Д. Любарский, О. М. Подуровская, Изв. АН СССР, ОХН, **1947**, № 2, 173. <sup>6</sup> W. Quatlebaum, W. Toussaint, I. Dunn, J. Am. Chem. Soc., **69**, 593 (1947); H. Jones, E. Stanley, B. Corson, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1822 (1949). <sup>7</sup> О. М. Виноградова, Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Тез. докл. на Всесоюзн. совещ. по применению изотопов в катализе, М., 1956.