

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. М. Жаброва,
О. М. Виноградова, Б. М. Каденацци, З. А. Мар-
кова, Каталитический синтез непредельных угле-
водородов ряда C_4 , меченных радиоуглеродом C^{14} ,
с использованием парофазной распределительной
радиохроматографии,
Докл. АН СССР, 1958, том 121, номер 4, 674–677

<https://www.mathnet.ru/dan23329>

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

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

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.168

17 мая 2025 г., 11:44:16



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, М. И. ЯНОВСКИЙ,
Г. М. ЖАБРОВА, О. М. ВИНОГРАДОВА, Б. М. КАДЕНАЦИ и З. А. МАРКОВА

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
РЯДА C₄, МЕЧЕННЫХ РАДИОУГЛЕРОДОМ C¹⁴, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ПАРОФАЗНОЙ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ РАДИОХРОМАТОГРАФИИ**

Широкому использованию меченых веществ в различных отраслях науки и техники мешает недостаточное развитие работ по методам синтеза соединений необычного изотопного состава. Нередко приготовление этих веществ составляет основную трудность при постановке экспериментального исследования.

Как было указано одним из нас (1), неправильным является распространенное мнение, по которому в синтезе соединений необычного изотопного состава все задачи можно решить прямым повторением приемов и методов обычной синтетической химии. Часто приходится считаться с наличием межмолекулярного изотопного обмена, вызывающего понижение содержания метящего изотопа в целевом продукте. Немаловажным фактором является также сравнительная дороговизна большинства изотопов и желательность сведения к минимуму потерь и возможно полного использования метящего вещества. Все эти обстоятельства вынуждают избегать применения наиболее обременительных приемов обычной синтетической химии и делают естественным поиски типовых упрощенных приемов, шире применяя богатые возможности гетерогенного катализа, позволяющие тонко регулировать направление и глубину желаемой реакции.

В настоящей работе излагаются результаты получения меченых непредельных углеводородов из этилового спирта, меченного радиоуглеродом C¹⁴. Отличительной особенностью излагаемого метода является то, что все меченые молекулы получаются одновременно в результате одного каталитического процесса, протекающего на катализаторе синтеза дивинила по С. В. Лебедеву, минуя длительные и сложные стадии, принятые для получения этих веществ в обычной синтетической химии.

Работа эта является частным случаем общего принципа синтеза меченых молекул (1), который заключается в том, что проводится групповой синтез, приводящий к получению смеси ряда веществ с необычным изотопным составом, с последующим применением физико-химических методов разделения, позволяющих выделить меченые вещества в индивидуальном состоянии.

Особый интерес представляло выделение меченых углеводородов ряда C₄ с различной степенью ненасыщенности и в различных структурно-изомерных формах, характеризующихся весьма близкими температурами кипения. Такими углеводородами являлись бутadiен (дивинил) с т. кип. 4,5°; α-бутилен с т. кип. 6,3°; β-бутилен (цис-форма) с т. кип. + 3,64°; β-бутилен (транс-форма) с т. кип. + 0,86°.

Проведение каталитического синтеза

Каталитический синтез осуществлялся на катализаторе С. В. Лебедева (2), при 390°, в обычной динамической установке, описание которой дано ранее (5). Для синтеза применялся меченый этиловый спирт C¹⁴H₅C¹⁴H₂OH с пас-

портной удельной радиоактивностью 0,724 Си/мл. Поскольку данное исследование не ставило своей целью выделение продуктов с максимальной удельной активностью, то для удобства работы меченый радиоактивный спирт разбавлялся в отдельных опытах от 5 до 40 раз.

Хроматографическое разделение газообразных меченых продуктов.

Химический и радиохимический анализ и разделение газообразных радиоактивных продуктов осуществлялся на газовом радиохроматографе, описание и принцип действия которого приведены в работе (3). Прибор представляет собой комбинацию обычного газожидкостного или парофазного хроматографа с приспособлением для одновременной непрерывной регистрации радиоактивности и концентрации паров (или газов), покидающих хроматографическую колонку. Регистрация содержания пара в потоке газа-носителя (азот или водород) проводилась обычным термокондуктометрическим

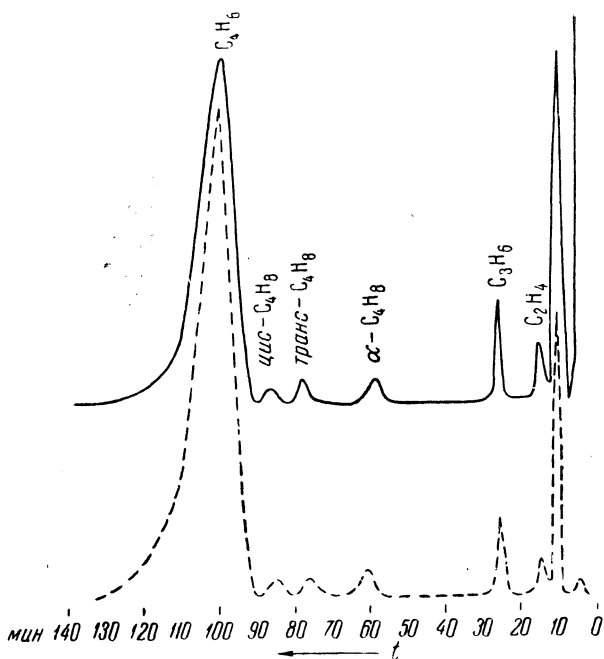


Рис. 1. Хроматограмма смеси газообразных радиоактивных продуктов, полученных на обычном катализаторе

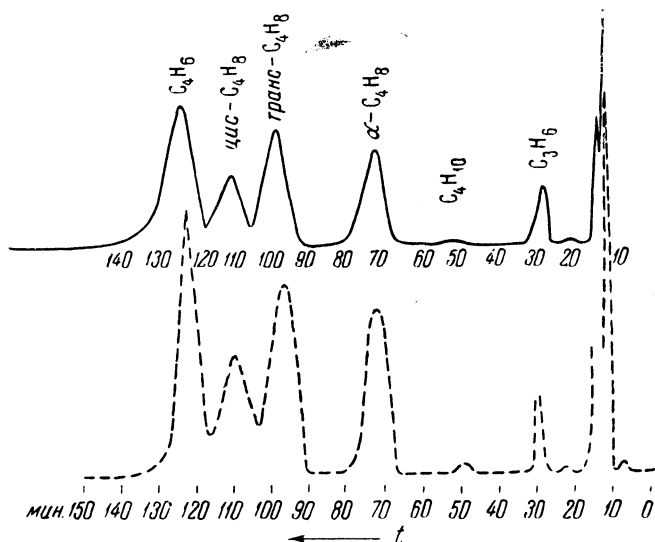


Рис. 2. Хроматограмма смеси газообразных продуктов, полученных при проведении каталитического синтеза на зауглероженном катализаторе

газоанализатором. Для регистрации радиоактивности использовалась проточная радиометрическая кювета с вмонтированными в нее двумя тонкостенными торцовыми счетчиками (4) (толщина окошка 0,8—1 мг/см²), вклю-

ченными в схему измерителя скорости счета, с шестью диапазонами на 200, 600, 2000, 6000, 20 000 и 60 000 имп/мин. Показания газоанализатора и измерителя скорости счета записываются одновременно на ленте многопозиционного электронного потенциометра ЭПН-09 с диапазоном 5 мв и 10 мв.

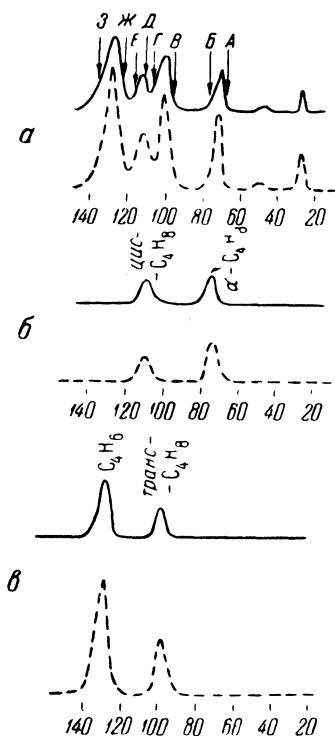


Рис. 3. Хроматограммы смеси углеводородов при их последовательном выделении. *а* — исходная хроматограмма, *б* — хроматограмма выделенных α - и β -цис- C_4H_8 , *в* — хроматограмма выделенных β -транс- C_4H_8 и дивинила

наковы. Газовая смесь, полученная на зауглероженном катализаторе, была подвергнута хроматографическому разделению. В момент времени, отмеченный на хроматограмме точкой *А* (рис. 3 *а*), газовый поток, выходящий из колонки, направлялся в ловушку с жидким воздухом. Вымораживание α - C_4H_8 продолжалось до точки *Б*, после чего газ направлялся мимо ловушки в вытяжную систему. В момент, соответствующий *В*, газ направлялся во вторую ловушку, в которой вымораживание β -транс- C_4H_8 продолжалось до момента соответствующего *Г*. Точно таким же образом вымораживали фракции β -цис- C_4H_8 и C_4H_6 (*Д, Е, Ж, З*). Чтобы убедиться в химической и радиохимической чистоте выделенных веществ фракции α - C_4H_8 и β -цис- C_4H_8 , были разморожены и вновь запущены в хроматографическую колонку на повторное радиохроматографирование. Полученная радиохроматограмма представлена на рис. 3 *в*. Сравнение рис. 3 *а* и 3 *б* показывает, что α - C_4H_8 и β -цис- C_4H_8 из хроматограммы 3 *а* перенесены на хроматограмму 3 *б* в чистом виде без примеси соседних фракций. Аналогичным образом были перенесены фракции β -транс- C_4H_8 и C_4H_6 (рис. 3 *в*).

Для идентификации отдельных фракций были сняты их инфракрасные спектры поглощения. Спектры поглощения были получены на спектрографе ИКС-1 в области 2—15 м, куда попадают частоты деформационных колебаний связей $C-N$ и валентных колебаний $C=C$ и

На рис. 1 представлена типичная хроматограмма смеси газообразных радиоактивных продуктов синтеза дивинила по С. В. Лебедеву из меченого спирта ($C_2^{14}H_5^{14}OH$) на одном из образцов катализатора. Хроматограмма состоит из двух кривых. Нижняя кривая представляет собой запись активности, а верхняя — запись концентрации веществ на выходе из колонны. Легко показать (⁴), что удельная радиоактивность какого-либо компонента представляет собой, при определенном выбранном масштабе, отношение площадей под соответствующими этому веществу пиками на левой и правой кривой хроматограммы.

Радиохроматограмма показывает, что в условиях опыта основным газообразным продуктом является дивинил (81,3%). Содержание бутиленов не превышает 4,7%.

Термической обработкой катализатора и введением добавок можно изменить соотношение продуктов, как это показано на хроматограмме (рис. 2), снятой после проведения синтеза на зауглероженном катализаторе. Как следует из рис. 2, в данном случае главную массу газообразных продуктов составляют бутилены (51%), а содержание дивинила не превышает 25%. Увеличение содержания бутиленов связано с гидрированием дивинила на закоксосанном катализаторе (⁵). В газе появляются также насыщенные углеводороды (бутан).

Характерно, что удельные активности углеводородов (в имп/мин·см³), представленных на хроматограммах рис. 1 и 2, примерно одинаковы.

C — C-связей. Положение полос поглощения, соответствующее данным частотам, связано с существованием в молекуле бутилена определенных группировок атомов и могло служить указанием на присутствие того или другого изомера.

Спектры поглощения отдельных фракций представлены на рис. 4. В согласии с литературными данными (7), первую фракцию следует отнести к α -бутилену, вторую к β -транс-бутилену и третью — к β -цис-бутилену. В нашем исследовании в качестве неподвижной фазы были использованы природные разновидности кремнезема (диатомит, инфузорная земля и др.), пропитанные нитробензолом (на 100 г сорбента 40 г нитробензола).

Перспективной является комбинация хроматографии с ректификацией, экстракцией и противоточным распределением. Эти методы обладают гораздо большей производительностью и могут быть использованы для предварительного, группового разделения смеси на ряд фракций с последующим выделением отдельных компонентов.

Приведенные результаты по синтезу меченых дивинила и бутиленов иллюстрируют, как нам кажется, простоту и удобство метода. Каталитический опыт длится около 1 часа, и хроматографическое разделение занимает 2—2,5 часа. Таким образом, за 3—4 часа имеется возможность получить четыре радиохимически чистых продукта, синтез которых и выделение в чистом виде обычным путем занял бы несколько дней.

Большие возможности для приготовления различных соединений, меченных C^{14} , открывает гидрирование CO по Орлову — Фишеру — Тропшу, синтольный процесс (1), гидроконденсация по Эйбусу (8), Зелинскому (9).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
16 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, Сборн. Изотопы в катализе, Изд. АН СССР, 1957, стр. 411.
² С. В. Лебедев, ЖОХ, 3, 698 (1933). ³ М. И. Яновский, Приборы и стенды, П—57—99/8 (1957). ⁴ М. И. Яновский, Д. С. Капустин, В. А. Ноготков-Рютин, Сборн. Изотопы в катализе, Изд. АН СССР, 1957, стр. 391. ⁵ Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, там же, стр. 187. ⁶ C. Phillips, Gas. Chromatography, 1956. ⁷ R. S. Rasmussen, R. Brattain, J. Chem. Phys., 15, 120, 131 (1947). ⁸ Я. Т. Эйбус, К. В. Пузицкий, ДАН, 54, 35 (1946). ⁹ Н. Д. Зелинский, ДАН, 60, 235 (1948).

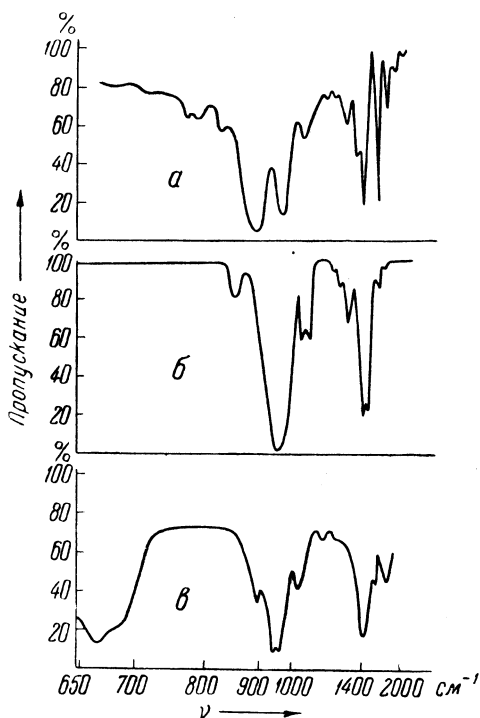


Рис. 4. Спектры поглощения бутиленов. а — I фракция, б — II фракция, в — III фракция. Толщина кюветы 20 см