

1. Б. К. Демидович, Исследование кинетики гранулирования в стекольной шихте, канд. дисс., Минск, 1967, стр. 187.
2. Р. М. Киракосян, М. С. Мовсисян, Арм. хим. ж., 34, 973 (1981).
3. М. В. Выков, Сушка в химической промышленности, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 62.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 62—63

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.314 : 546.562.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ ГИДРО- И ДЕЙТЕРОХЛОРИРОВАНИИ АЦЕТИЛЕНА И ДЕЙТЕРИРОВАННОГО АЦЕТИЛЕНА В РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОЙ МЕДИ

Л. А. ГАСПАРЯН, А. С. ТАРХАНЯН, Н. Г. КАРАПЕТЯН,
В. А. МАТОСЯН и Р. Г. МЕЛИК-ОГАНДЖАНЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 19 II 1981

Согласно литературным данным [1], в щелочных растворах тяжелой воды атом водорода ацетиленового звена довольно быстро обменивается на дейтерий, в нейтральных же и кислых растворах обмена не происходит. Координация с тяжелым металлом может усилить способность ацетиленового звена к дейтерообмену.

Нами показано, что при гидрохлорировании ацетиленового звена и дейтерированного ацетиленового звена в солянокислом растворе CuCl образуется только $\text{CH}_2=\text{CHCl}$. В ЯМР спектрах химические сдвиги протонов, соответствующие 5,44; 5,52; 6,30 м. д., характерны для недейтерированного винилхлорида. Мультиплетность сигналов, обусловленная спин-спиновым взаимодействием, не может быть достаточно точно охарактеризована константой $sp-sp$ связи ввиду наложения сигналов, связанного с близостью их химических сдвигов. Интегралы спектров соответствуют количеству протонов изученной системы.

Сделан вывод, что до присоединения HCl к C_2D_2 в промежуточном активном соединении дейтероацетиленового звена с хлористой медью или ионами меди происходит обмен дейтерия на водород среды. В отсутствие CuCl дейтерообмен не наблюдается.

Для уточнения лимитирующей стадии реакции гидрохлорирования ацетиленовых соединений нами проведено исследование скоростей четырех реакций (табл.) с применением дейтерированных реагентов.

Как видно из таблицы, скорость реакции ($W_{\text{вх}}$) при гидрохлорировании в 3 раза выше, чем при дейтерохлорировании, т. е. на стадии

электрофильной атаки H^+ -ионов имеется значительный изотопный эффект. Это указывает на то, что лимитирующей стадией реакции является протонирование активированного в купрокомплексе ацетилен.

Таблица

Скорости гидро- и дейтерохлорирования C_2H_2 и C_2D_2 при 60°

Состав катализатора	Реагенты	$W_{вх}$, моль/л/ч	Изотопный эффект
$CuCl$, NH_4Cl , HCl , H_2O	C_2H_2 , HCl	0,114 (W_1)	$W_1/W_2=3$
$CuCl$, NH_4Cl , DCl , D_2O	C_2D_2 , DCl	0,038 (W_2)	$W_2/W_3=1$
$CuCl$, NH_4Cl , DCl , D_2O	C_2H_2 , DCl	0,037 (W_3)	$W_4/W_3=3$
$CuCl$, NH_4Cl , HCl , H_2O	C_2D_2 , HCl	0,111 (W_4)	$W_1/W_4=1$

Дейтерообмен исследован при 60° и почти 100% конверсии C_2H_2 и C_2D_2 в растворе состава (г): $CuCl$ -35, HCl -15, NH_4Cl -8, H_2O -42. ЯМР спектры снимались в растворе $CCl_4 + TMC$ на спектрометре «Varian 60A» с рабочей частотой 60 МГц. Кинетический изотопный эффект исследовался в проточной системе на микроустановке при 60° с применением ГЖХ [2, 3]. Скорость пропускания C_2H_2 и C_2D_2 400 л/л/ч. Состав катализатора (в молях на 1000 г воды): $CuCl$ -6, NH_4Cl -4,5 и HCl (DCl)-4.

C_2D_2 получали по методике [4], пропускали через систему осушки, охлаждения, «резиную» буферную емкость и подавали на гидрохлорирование [3]. Чистоту C_2H_2 и D_2O проверяли на спектрофотометре «Hilger H-800». DCl получали из D_2O и $SiCl_4$ [5] и растворяли в D_2O .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Ньюленд, Р. Фогт, Химия ацетилен, ИЛ, М., 1947, стр. 74.
2. Л. А. Гаспарян, Н. Г. Карапетян, А. С. Гарханян, Р. М. Мнацаканян, Т. К. Манукян, М. Г. Иерусалимская, Арм. хим. ж., 21, 669 (1968).
3. Л. А. Гаспарян, Канд. дисс., ЕрГУ, Ереван, 1976.
4. А. Мэррей, Д. Л. Уильямс, Синтезы органических соединений с изотопами водорода, ИЛ, М., 1961, стр. 257.
5. Руководство по препаративной неорганической химии, ИЛ, М., 1956, стр. 85.

Армянский химический журнал, 1982, том 35, № 1, стр. 63—65

УДК 547.752+547.757

СИНТЕЗ АМИДОАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДОЛА И КСИЛОЛА

Д. А. АВАНЕСОВА, С. Г. ЧШМАРИТЯН и Г. Л. ПАПАЯН
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 V 1979

Непосредственное амидометилирование индола ацетонитрилом и параформом в среде уксусной кислоты привело к продукту неустанов-