

из фильтрата отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса. Сульфамид экстрагируют сухим эфиром. Кристаллы, выделившиеся после отгонки эфира, высушивают над серной кислотой. Выход 0,2 г (9%) II, т. пл. 130—132° (вода). Найдено %: С 47,5; Н 4,6; N 12,2; S 14,5. $C_{27}H_{30}N_6O_9S_3$. Вычислено %: С 47,4; Н 4,4; N 12,2; S 14,1. ИК спектры, cm^{-1} : 1670 (СО сопряж.), 1570, 690, 730 (аром), 1340, 1140 (SO_2), 3240 (NH).

Таблица

Ag	Выход, %	Т, пл., °С (пепр. эфир)	Кислоты I			Вычислено, %		
			Найдено, %			Вычислено, %		
			С	Н	N	С	Н	N
C_6H_5	90	120	61,0	4,1	6,2	60,3	4,1	6,4
<i>п</i> -Br C_6H_4	66	95	44,5	2,6	4,7	44,3	2,7	4,7
β -тетралня	68	163	67,2	4,1	5,1	66,9	4,1	5,2
<i>п</i> -CH $_3C_6H_4$	70	121—122	62,2	4,8	5,7	61,7	4,7	6,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Агбалян С. Г., Хачикян Р. Дж. — ХГС, 1979, № 7, с. 943.
2. Агбалян С. Г., Хачикян Р. Дж., Аташян С. М. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 7, с. 569.
3. Островерхов В. Т., Корниченко А. А. — Укр. хим. ж., 1966, т. 32, № 10, с. 1085.
4. Etienne A., Lonchambon G., Girardeau P. — С. г., 1979, т. 289, № 9, р. 263.
5. Есаян Г. Т., Бабаян А. А., Нерсисян Л. А., Агбалян С. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 5, с. 300.
6. Несмеянов А. Н., Рыбинская М. И., Рыбин Л. В. — Усп. хим., 1967, т. 36, № 7, с. 1089.
7. Есаян Г. Т., Оганисян Э. Е., Мушегян А. В., Асоян Э. А. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, № 8, с. 605.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 263—265 (1987 г.)

УДК 542.952.6.547.314.2.541.128.12.546.96 : 547.314.2'361.2

ДИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ Ru^{III} и Ru^{IV}

В. П. КУКОЛЕВ, Л. А. ГАСПАРЯН, Н. А. БАЛЮШИНА,
Г. А. ЧУХАДЖЯН и В. А. МАТОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 11 XII 1985

Реакция димеризации ацетиленов в винилацетилен более полувека находится в поле внимания исследователей. После работ Ньюлэнда [1] были сделаны попытки осуществления этой реакции в различных условиях [2]. При этом применялись как соединения одновалентной меди (вариации катализатора Ньюлэнда), так и железа и кальция [3, 4].

Нами показана возможность проведения димеризации ацетилен в винилацетилен в щелочных растворах соединений трех- и четырехвалентного рутения ($\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ и RuCl_3). Результаты опытов приведены в таблице и на рисунке. При 80–90° и скорости пропускания ацетилен 50 мл/мин на 40 мл раствора (75 мл·ч) получено более 5 г/л·ч винилацетилен при конверсии ацетилен 3 об.%. Интересно, что RhCl_3 , в отличие от RuCl_3 , в условиях эксперимента реакцию практически не катализирует (табл., оп. 9 и 10). Отметим, что в аналогичных условиях катализатор Ньюленда позволяет получать до 15 г/л·ч винилацетилен при конверсии ацетилен 9 об.%.

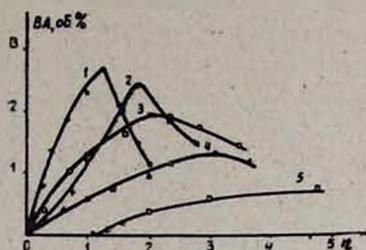


Рис. Зависимость конверсии ацетилен в винилацетилен от времени работы катализатора при скорости пропускания ацетилен 50 мл/мин и температуре: 1 — 90, 2, 3, 4, 5 — 80°С. Система катализаторов: $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ —1, N-МП—20, H_2O —20 г; NaOH : 1—10, 2—14, 3—10, 4—7, 5—5 г.

Как видно из рисунка, скорость реакции во времени проходит через максимум, причем положение и высота максимума при прочих равных условиях зависят от концентрации NaOH в растворе и температуры: чем больше начальная концентрация NaOH и выше температура реакции, тем быстрее наступает максимум и тем он выше.

Из табл. видно (оп. 1—4), что скорость реакции растет пропорционально концентрации щелочи.

Таблица

Получение винилацетилен в щелочных растворах Ru^{III} и Ru^{IV} при скорости пропускания ацетилен 50 мл/мин

№ опытов	Состав раствора				Температура, °С	Конверсия ацетилен, об. %	
	катализатор	NaOH	N-МП	H_2O		в винилацетилен	в дивинилацетилен
1	$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ —1	14	20	20	80	2,70	0,060
2	• 1	10	20	20	80	1,96	0,040
3	• 1	7	20	20	80	1,30	0,030
4	• 1	5	20	20	80	0,90	0,018
5	• 1	10	10	30	80	1,76	0,035
6	• 1	10	30	10	80	1,20	0,024
7	• 1	10	20	20	90	2,70	0,075
8	• 1	12	20	20	90	3,00	0,090
9	RuCl_3 — 1	10	20	20	80	1,76	0,035
10	RhCl_3 — 1	10	20	20	80	0,07	—
11	$\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ —0,5	0	20	0	80	0	0
12	• 0,5	10	0	20	80	0	0
13	• 0	10	20	20	80	0	0
14	CuCl — 20	NH_4Cl —11,4	0,1 г	HCl —40	80	9,2	0,70

Наличие заметного индукционного периода реакции можно объяснить образованием промежуточного активного комплекса рутения. Дальнейшее падение скорости реакции, возможно, связано как с постепенным изменением состава этого комплекса, так и с гидролизом N-метилпирролидона (N-МП), который протекает уже в 4% растворе щелочи [5]. Косвенным доказательством последнего может служить возрастание скорости реакции при последующих добавлениях в теряющий активность раствор порций свежего N-метилпирролидона; несмотря на разбавление раствора скорость реакции временно возрастает.

Как видно из табл. (оп. 13), в отсутствие соединений $Ru^{III, IV}$ реакция не протекает несмотря на наличие щелочи. Реакция не протекает и в водно-щелочном растворе соединений рутения в отсутствие N-метилпирролидона (оп. 12), служащего, по-видимому, не только комплексообразователем, но и лучшей средой для растворения ацетилен. Кроме того, реакция не имеет места и в отсутствие щелочи несмотря на присутствие соединений рутения (оп. 11).

Как видно из опытов 2, 5 и 6, при прочих равных условиях наилучшие результаты получаются при равных соотношениях N-метилпирролидона и воды.

Исследуемая каталитическая система по составу и взаимодействию компонентов весьма сложна. Как видно из рисунка, она неравновесна во времени, в связи с чем исследование кинетики реакции представляет большие трудности. Обсуждение механизма реакции и типа промежуточного активного комплекса является предметом дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Опыты проведены в проточном реакторе с фильтром Шотта № 1 при температурах 80 и 90°. Скорость пропускания ацетилен 50 мл/мин на 40 мл раствора. Продукты анализировались ГЖХ при 40°. Колонка длиной 3 м, заполнена хромосорбом-W (0,25—0,32 мм), пропитанным 20% β, β' -оксидипропионитрила. Скорость газа-носителя (гелия) 50 мл/мин.

Катализатор готовится растворением соли рутения в N-метилпирролидоне с последующим добавлением готового водного раствора гидроксида натрия соответствующей концентрации. Готовая смесь заливается в реактор в токе ацетилен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ньюлэнд Ю., Фогт Р. — Химия ацетилен. М., ИЛ, 1947, с. 251.
2. Вартамян С. А. — Химия винилацетилен и его производных. Ереван, Изд. АН АССР, 1966, с. 21.
3. Пат. 628731 (1949), Англия/Джонс В. Е., Баркер Р. Л. — С. А., 1950, vol. 44, p. 2543.
4. Пат. 844013 (1939), Франция — С. А., 1940, vol. 34, p. 6948.
5. Антонов В. Н., Лалидус А. С. — Производство ацетилен. М., Химия, 1970, с. 239.