

Таким образом, рассмотрение данных по реакционной способности производных карбазола, дифениламина, флуорена и бифенила позволяет сделать вывод, что планаризация двухядерных систем в силу разных причин приводит не к увеличению (см., например, (14)), а даже к уменьшению их электронной проводимости.

Институт физико-органической химии и углекислым
Академии наук УССР, Донецк

Поступило
4 VIII 1980

ЛИТЕРАТУРА

- ¹Л.М. Литвиненко, Р.С. Попова, А.Ф. Попов, Усп. хим., т. 44, 1593 (1975). ²С. Абрахамс, Усп. хим., т. 27, 107 (1958). ³А. Нанзон, Acta crystallogr., v. 6, 32 (1953). ⁴В.В. Кольин, Г.И. Сутягина, В сб.: Методы получения химических реактивов и препаратов. М., "Химия", в. 14, 1965, стр. 5. ⁵Н.Л. Лоза, Сб. VI научно-технической конфер. Укр. зоох. политехн. ин-та, Харьков, 1966, стр. 202. ⁶У. Нитето, Т. Нотатзи et al., Appl. Rep. Res. Inst. Tuberc., v. 12, 5 (1954). ⁷В.П. Попатичский, Н.П. Жеребцов, С.Ф. Зелинская, Изв. Томск. политехнич. ин-та, т. 167, 111 (1967). ⁸Л.М. Литвиненко, Н.И. Могилла и др., Укр. хим. журн., т. 41, 724 (1975). ⁹Р.С. Чешко, Канд. дисс., Харьков, 1974. ¹⁰Э.М. Арнетт, В сб.: Современные проблемы физической органической химии, М., "Мир", 1967, стр. 195. ¹¹А. Альберт, В сб.: Физические методы в химии гетероциклических соединений, М.-Л., "Химия", 1966, стр. 13. ¹²Л.М. Литвиненко, А.Ф. Попов и др., ДАН, т. 210, 357 (1973). ¹³Л.М. Литвиненко, А.Л. Греков, ЖОХ, т. 27, 234, 3332 (1957); Т. Kreiter, W. Bonner, R. Eastman, J. Am. Chem. Soc., v. 76, 5770 (1954); R. Baker, R. Bott et al., J. Chem. Soc., 1964, 627. ¹⁴R. Bolton, E. Burley, J. Chem. Soc., Perkin II, 1977, 426. ¹⁵А.П. Зарайский, Усп. хим., т. 47, 847 (1978).

УДК 541.44.46.654

ХИМИЯ

К.В. СЕМЕНЕНКО, В.Н. ВЕРБЕЦКИЙ, А.В. КОЧУКОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ МАГНИЙ-ЛАНТАН

(Представлено академиком Н.М. Жаворонковым 11 XII 1980)

Гидрид магния содержит 7,65 мас.% водорода и с этой точки зрения представляет большой интерес в качестве аккумулятора водорода. Взаимодействие магния с водородом обратимо и протекает с небольшим тепловым эффектом, в связи с чем выделение водорода из гидрида магния требует затраты относительно небольшого количества энергии. К сожалению скорость гидрирования магния даже в относительно жестких условиях и в присутствии катализаторов (1-3) невелика, в связи с чем до настоящего времени не существует простого и экономичного способа получения этого богатого водородом гидрида. Идея гидрирования не чистого магния, а его сплавов с другими металлами и в первую очередь с р.з.м. возникла достаточно давно, однако ясной картины превращений в таких системах до сих пор нет.

В работах (4, 5) исследовалось взаимодействие с водородом сплавов системы церий-магний, содержащих 0-75 ат.% магния, при давлениях менее 1 атм и комнатной температуре. Было показано, что сплавы, содержащие менее 50 ат.% магния, способны гидрироваться в этих условиях, причем наибольшее поглощение водорода наблюдалось у сплавов, содержащих 30-50 ат.% магния. В этом случае количество поглощенного водорода соответствовало образованию насыщенных

гидридов магния и церия. Сплавы, содержащие более 50 ат.%, могли достаточно хорошо гидрироваться при указанных выше условиях только после предварительной термообработки, включающей прогрев сплава в вакууме при 400 °С в течение получаса. Однако даже после такой термообработки эти сплавы поглощали водород значительно хуже, чем сплавы с содержанием магния менее 50 ат.%. И, наконец, сплав, состав которого соответствовал интерметаллическому соединению (и.м.с.) $\text{La}_2\text{Mg}_{17}\text{Ce}$, начинал слабо поглощать водород лишь при температуре 400 °С. Основываясь на данных термического и химического анализов, авторы работ (4, 5) предположили, что продуктом гидрирования сплавов системы церий—магний является механическая смесь тригидрида церия и гидрида магния разной степени насыщения.

К моменту начала наших исследований в литературе появилось несколько новых сообщений о результатах изучения взаимодействия сплавов систем магний—р.з.м. с водородом. В работах (6-8) исследовались сплавы, содержащие более 5 ат.% магния. Гидрирование сплавов проводилось при давлениях до 10 атм и температурах 50-300 °С. Было отмечено, что в этих условиях, наибольшее количество водорода поглощается сплавом, отвечающим по составу соединению $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$, причем на формульную единицу этого соединения при максимальном поглощении приходилось 12 атомов водорода. В этих работах, однако, ничего не говорится ни о механизме реакции гидрирования, ни о составе образующихся продуктов. В работе (9) более подробно было исследовано взаимодействие с водородом и.м.с. $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$, $\text{Ce}_3\text{Mg}_{41}$, LnMg_{12} (Ln—La, Ce или мпмметалл). Гидрирование проводилось при давлениях 5-50 атм и температурах 20-400 °С. На основе результатов рентгенофазового анализа (р.ф.а.) образующихся при гидрировании образцов было установлено, что гидрирование сплавов при высоких температурах ведет к их необратимому полному гидрогенолизу с образованием смеси гидрида магния и тригидрида лантаноида. При дегидрировании такой смеси происходит полное разложение гидрида магния и частично тригидрида лантаноида, так что остающийся гидрид содержит 2,6-2,9 атома водорода на атом р.з.м. При повторном гидрировании полученной смеси вновь происходит образование гидрида магния и тригидрида лантаноида. В этой работе наиболее подробно исследовался CeMg_{12} . В частности, только для этого соединения приводятся изотермы десорбции при 320-380 °С и данные по гидрированию при комнатной температуре, которое протекает очень медленно и приводит к образованию только гидрида церия.

В настоящей работе содержатся результаты экспериментальных исследований процесса гидрирования сплавов системы магний—лантан, которые могут иметь значение для поиска богатых магнием композиций, обладающих хорошей кинетикой поглощения водорода в мягких условиях.

Исследуемые образцы получались сплавлением соответствующей шихты из чистых металлов в тигельной печи под слоем флюса KCl-LiCl . Чистота исходных металлов составляла 99,9%. Расплав выливался на воздухе в массивную медную вложницу. Полученные сплавы анализировались на содержание лантана и магния. Р.ф.а. образцов проводился на дифрактометре ДРОН-2 на медном излучении. Методика проведения эксперимента и анализа образцов на общее содержание водорода приведены в работе (10). Результаты р.ф.а. и химического анализа исходных сплавов содержатся в табл. 1. В табл. 2 приводятся данные р.ф.а. образующихся при различных условиях гидридов. Формульный состав гидрида лантана определялся по значениям параметра решетки, который находится в линейной зависимости от количества содержащегося в гидриде водорода (11). Формульный состав гидрида магния определялся по разности между общим содержанием водорода в образце и в гидриде лантана. На основании результатов, приведенных в таблицах, можно сделать следующие выводы. Для всех сплавов системы магний—лантан и, по-видимому, для систем магний с другими р.з.м. взаимодействие с водородом при тем-

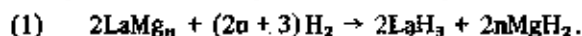
Таблица 1

Химический состав	Содержание, ат.%				Фазовый состав		
	Магний		Лантан				
	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
MgLa	50,2	50	49,8	50	MgLa	$a_0 = 3,973 \text{ \AA}$	
Mg ₂ La	75,5	75	24,5	25	Mg ₂ La	$a_0 = 8,832 \text{ \AA}$	(следы)
					Mg ₃ La	$a_0 = 7,506 \text{ \AA}$	
Mg ₃ La	80,2	80	19,8	20	Mg ₂ La	$a_0 = 8,791 \text{ \AA}$	(следы)
					Mg ₃ La	$a_0 = 7,472 \text{ \AA}$	
Mg _{1,7} La ₂	89,5	89,5	10,5	10,5	Mg _{1,7} La ₂	$a_0 = 10,374$	$c_0 = 10,224 \text{ \AA}$
					Mg _{1,7} La ₂	$a_0 = 10,375$	$c_0 = 10,266 \text{ \AA}$
Mg _{1,7} La	94,5	94,4	5,5	5,6	Mg _{1,7} La ₂	$a_0 = 10,381$	$c_0 = 10,262 \text{ \AA}$
					Mg	$a_0 = 3,218$	$c_0 = 5,223 \text{ \AA}$

Таблица 2

Сплав	Гидрирование при $P = 80$ атм и $T = 300^\circ \text{C}$		Гидрирование при $P = 60$ атм и $T = 20^\circ \text{C}$ после предварительного цикла гидрирования при $T = 300^\circ \text{C}$	
	Валовой состав продуктов реакции	Фазовый состав продуктов реакции	Валовой состав продуктов реакции	Фазовый состав продуктов реакции
MgLa	MgLaH _{2,6}	LaH ₃ , MgH _{1,6}		
Mg ₂ La	Mg ₂ LaH _{2,4}	LaH ₃ , MgH _{1,5}		
Mg ₃ La	Mg ₃ LaH _{1,1}	LaH ₃ , MgH _{1,8}	Mg ₃ LaH _{1,9}	LaH _{2,8} , MgH _{1,6}
Mg _{1,7} La ₂	Mg _{1,7} La ₂ H _{2,7}	LaH ₃ , MgH _{1,8}	Mg _{1,7} La ₂ H _{2,4}	LaH _{2,8} , MgH _{1,7}
Mg _{1,7} La	Mg _{1,7} LaH _{2,4}	LaH _{2,8} , MgH _{1,2} , Mg		

температурах около 300°C приводит к полному гидрогенолизу исходных соединений и образованию бинарной смеси гидридов магния и лантана по следующей схеме:



Этот результат находится в полном согласии с предположением, высказанным в работе (12). Действительно, тепловой эффект реакции (1) для различных и.м.с. магния и р.з.м. составляет 20–30 ккал, что согласно (12) предопределяет протекание реакции гидрогенолиза в мягких условиях. Десорбция водорода при температурах $280\text{--}340^\circ \text{C}$ ведет к полному разложению гидроида магния и частично к разложению тригидрида лантана вплоть до состава LaH_2 . Таким образом, по механизму взаимодействия с водородом сплавы системы магний–лантан существенно отличаются от ранее исследованных сплавов системы магний–медь (13), в которых, как известно, процесс десорбции водорода в случае соединения Mg_2Si сопровождается рекомбинацией исходного и.м.с. Интересно отметить, что если первое поглощение водорода сплавами магний–лантан идет очень медленно, особенно для богатых магнием сплавов, то в последующих циклах гидрирования наблюдается хорошая кинетика для всех сплавов.

Самым интересным результатом проведенного исследования является установление того факта, что металлический магний, содержащийся после десорбции

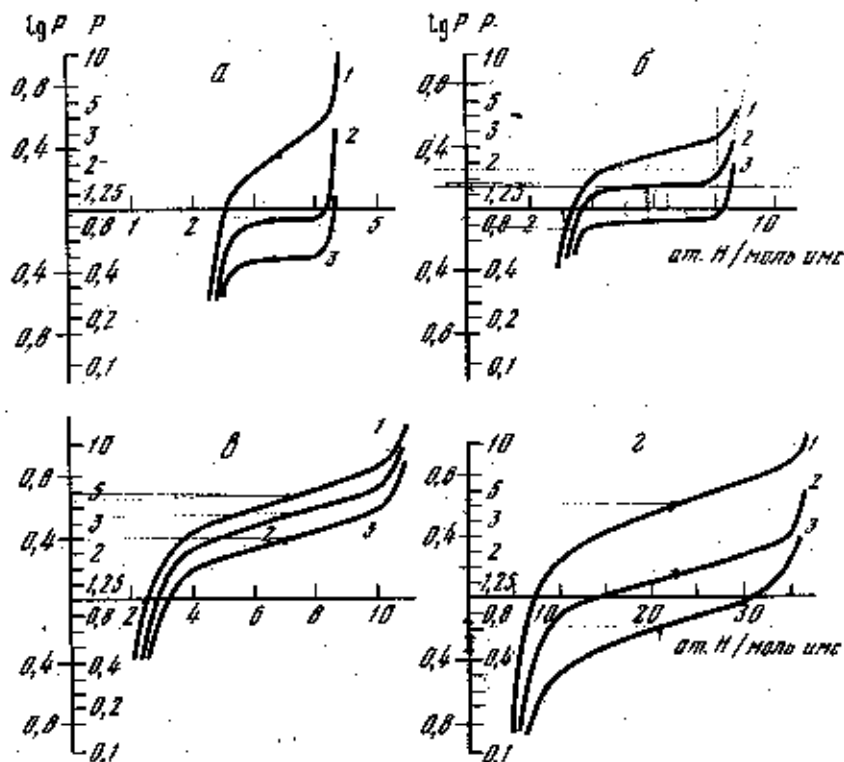


Рис. 1. Изотермы диссоциации сплавов системы магний-лантан. а - MgLa: 1 - 300°C, 2 - 290°C, 3 - 275°C. б - Mg₂La: 1 - 300°C, 2 - 290°C, 3 - 280°C. в - MgLa: 1 - 340°C, 2 - 330°C, 3 - 315°C. г - Mg_{1.7}La₂: 1 - 340°C, 2 - 318°C, 3 - 290°C

водорода в смеси с дигидридом лантана, способен гидрироваться при комнатной температуре и небольших давлениях водорода. Это наблюдение меняет сложившиеся представления о кинетике реакции взаимодействия магния с водородом (³, ¹⁴) и открывает широкую перспективу для поиска новых методов синтеза гидрида магния.

Как видно из изотерм диссоциации, приведенных на рис. 1а, г, равновесные плато, отвечающие разложению гидрида магния в присутствии гидрида лантана, несколько отличаются по значениям давления от изотерм диссоциации в системе магний-водород (¹⁴, ¹⁵). Это отличие тем заметней, чем больше лантана содержится в исходном сплаве и объясняется, по-видимому, тем, что на характер изотерм диссоциации таких сплавов начинает оказывать заметное влияние переход тригидрида лантана в дигидрид.

Анализ полученных данных позволяет предположить, что на реакцию магния с водородом оказывает каталитическое действие микропримеси гидрида лантана, получающегося по реакции гидрогексозы.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Получено
16 I 1981

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Wiberg, H. Goeltzer, R. Bauer, Zs. Naturforsch., В. 6В, 7, 394 (1951). ² F.H. Ellinger, S.E. Holley et al., J. Am. Chem. Soc., v. 77, 9, 2647 (1955). ³ Т.Н. Дымова, Э.К. Стерлядкина, В.Г. Сафронов, ЖНХ, т. 6, 4, 763 (1961). ⁴ В.И. Михеева, Э.К. Стерлядкина, ДАН, т. 141.

№ 1, 104 (1961). ⁵ В.И. Михеева, З.К. Стерлядкина и др., ЖНХ, т. 8, 6, 1314 (1963).
⁶ Demande de Brevet d'invention, № 7522102, 1975. ⁷ Ger. Offen Pat., № 2531406, 1975.
⁸ S. Yajima, H. Kayano, H. Toma, I. Less Common Met., v. 55, 1, 139 (1977). ⁹ B. Darriet, M. Zatz et al., Mat. Res. Bull., v. 14, 377 (1979). ¹⁰ К.Н. Семеновко, В.Н. Вербецкий и др., ЖНХ, т. 25, 7, 1731 (1980). ¹¹ В. Мюллер, Д. Блэкендж, Дж. Либовин, Гидриды металлов, Атомиздат, 1973. ¹² К.Н. Семеновко, В.В. Буриалева, Вестн. МГУ, Химия, т. 18, 5, 618 (1975).
¹³ J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Inorg. Chem., v. 6, 12, 2220 (1967). ¹⁴ J.F. Stempfer, C.E. Holly, J.F. Suttle, J. Am. Chem. Soc., v. 82, 14, 3504 (1960). ¹⁵ J. Bousquet, J.M. Blanchard et al., Bu. Soc. chim. France, v. 6, 1841 (1969).

УДК 542.97

ХИМИЯ

Н.А. ЦАРЕНКО, В.В. ЯКШИН, Н.Г. ЖУКОВА,
 академик Б.Н. ЛАСКОРИН

КРАУН-ЭФИРЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕНОСА В РЕАКЦИЯХ ЭКСТРАКТИВНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

Одним из важнейших путей развития синтетической органической химии является переход от реакций в растворах к процессам, происходящим в гетерофазных системах, типа жидкость — жидкость и жидкость — твердое. В этих случаях одна из фаз (обычно органическая) является основной фазой, где происходят химические превращения, а вторая фаза играет вспомогательную роль и служит поставщиком ионов или молекул, необходимых для успешного протекания реакции, а также представляет собой резервуар для сбора мешающих продуктов. Перенос ионов и молекул между фазами осуществляется катализаторами фазового переноса (КФП), от структуры которых зависит выход и чистота конечных продуктов.

В большинстве подобных процессов, названных Брендстрёмом "экстрактивным алкилированием" (¹), в качестве КФП были применены соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) (², ³), с помощью которых был достигнут существенный прогресс в синтезе эфиров по Вильямсону (⁴) и реакции нуклеофильного замещения по Финкельштейну (⁵). Однако уже первые опыты с краун-эфирами показали, что эти соединения являются более мощными КФП, чем ЧАО, и, самое главное, более избирательными (⁶⁻⁸). В развитии этого направления авторами рассмотрены несколько важнейших реакций, на примере которых особенно наглядно видны преимущества метода экстрактивного алкилирования с применением в качестве КФП краун-эфиров.

Авторы модернизировали синтез Финкельштейна путем проведения этого процесса в двухфазной экстракционной системе, одной из фаз которой является хлористый алкил, а второй фазой служит водный раствор иодистого калия



$R = n-C_4H_9$, *изо*- C_5H_{11} , $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$, *н*- C_8H_{17} , *н*- $C_{12}H_{25}$.

В отсутствие КФП при длительном перемешивании в течение 40 ч RCl с насыщенным водным раствором KI при температуре 100°C выход RI обычно не превышает 3–5%. Введение в систему каталитических количеств 18-краун-6 (18-К-6), дибензо-18-краун-6 (ДБ-18-К-6) или дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6) приводит к заметному увеличению выхода RI при снижении времени реакции. Так, например, при перемешивании 45 г хлористого октила с 200 мл 60% водного раство-