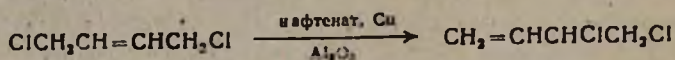


В последние 10--15 лет интенсивно изучается активирующее влияние поверхности неорганических носителей (чаще всего окиси алюминия или силикагеля) на различные химические реакции [2]. Исходя из этого нами сделана попытка применить окись алюминия в качестве активатора изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии 1 вес. % (по дихлорбутену) раствора нафтената меди в уайт-спирите, содержащем 5% меди.



Оказалось, что при осуществлении изомеризации без добавки окиси алюминия (соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в исходном дихлорбутене 28,7:71,3) при 115°, соответствующей действующему в НПО «Наирит» производству хлоропрена из бутадиена, выход 3,4-ДХБ-1 через час составляет 7,3% (табл. 1). При этом образование продукта реакции в основном происходит за счет *транс*-1,4-ДХБ-2, т. е. в условиях реакции последний более реакционноспособен, чем *цис*-изомер.

Влияние Al_2O_3 (ч. д. а.) на изомеризацию 1,4-ДХБ-2

Состав реакционной смеси, %	Количество Al_2O_3 , вес. % по 1,4-ДХБ-2											
	0			1			2			5		
	время, мин											
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	3,4	5,2	7,3	4,1	6,3	10,2	5,5	9,8	15,1	11,5	17,8	19,9
1,4-ДХБ-2 (цис-)	29,0	28,8	28,7	29,1	29,2	28,6	28,0	27,5	27,8	29,5	26,2	26,9
1,4-ДХБ-2 (транс-)	67,6	66,0	64,0	66,8	64,5	61,2	66,5	62,7	57,1	59,0	55,9	53,2

* Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров 28,7:71,3.

** Опыт с предварительным нанесением нафтената меди на Al_2O_3 .

*** Вместо Al_2O_3 применяли эквивалентное количество AlCl_3 .

Добавка в реакционную смесь 1—100 вес. % (по 1,4-ДХБ-2) окиси алюминия (ч. д. а.) увеличивает выход 3,4-ДХБ-1 до 21,5% (рис.), причем и в этом случае более реакционноспособным является *транс*-изомер. Отметим, что в отличие от данных [3] предварительное нанесение катализатора—нафтената меди—на неорганический носитель не приводит к существенному изменению выхода продукта реакции (табл. 1).

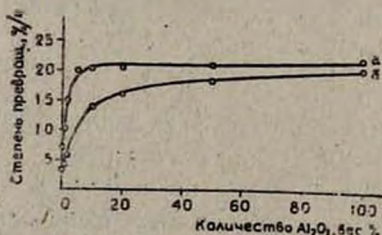


Рис. Зависимость выхода 3,4-ДХБ-1 от количества окиси алюминия (а — результаты, полученные через час, б — через 15 мин).

Можно было предположить, что в условиях реакции окись алюминия частично превращается в хлористый алюминий, который и активи-

вирует изомеризацию 1,4-ДХБ-2. Однако установлено (табл. 1), что замена окиси алюминия эквимолярным количеством хлористого алюминия, наоборот, ингибирует изучаемую реакцию, т. е. активирующая роль принадлежит окиси алюминия.

В табл. 2 приведены результаты, показывающие влияние окиси алюминия на изомеризацию без добавки нафтената меди. Так, установлено, что при 115° в отсутствие окиси алюминия и нафтената меди изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 практически не имеет места. В присутствии окиси алюминия (в количестве 50 вес. %) без нафтената меди также не наблюдается заметного образования 3,4-ДХБ-1 (0,8% за час). Картина резко меняется после добавки 0,2 вес. % раствора нафтената меди (17,6%). Этот факт наглядно показывает активирующее действие окиси алюминия.

Как и следовало ожидать, активирующее действие поверхности окиси алюминия сохраняется и при снижении температуры реакции до 90° (табл. 3). Однако при этом в случае больших количеств окиси алюминия после 15 мин наблюдается некоторое ускорение реакции.

Таблица 1

в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди

Количество Al_2O_3 , вес. % по 1,4-ДХБ-2

5**			5***			10			20			50			100		
в р е м я, м и н																	
15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
11,5	18,2	20,4	1,3	1,9	2,6	14,1	18,5	20,3	16,1	19,9	20,3	18,3	20,1	20,9	20,0	20,2	21,5
28,5	25,1	21,7	29,9	29,2	29,4	28,0	26,3	23,0	28,1	26,2	22,2	27,7	24,7	21,3	26,4	23,9	20,6
60,0	56,7	54,9	68,8	68,9	68,0	57,9	55,2	56,7	55,8	53,9	57,5	54,0	55,2	57,8	53,5	55,8	57,9

Изучено также влияние соотношения *цис*- и *транс*-изомеров в исходном 1,4-ДХБ-2 на катализируемую нафтенатом меди изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии окиси алюминия. Для сравнения приведены также аналогичные данные, полученные без добавки активатора. Из данных табл. 4 видно, что при относительно высокой концентрации *цис*-изомера (44,8%) в отсутствие активатора в основном наблюдается его расход. При этом же соотношении стереоизомеров в присутствии активатора первоначально наблюдается значительное уменьшение количества *транс*-изомера, которое затем растет. При низких концентрациях *цис*-1,4-ДХБ-2 реакция в основном происходит за счет *транс*-изомера.

Интересно отметить, что при применении 50 вес. % окиси алюминия (д/х) активирующее влияние носителя несколько ниже (табл. 5). Выход 3,4-ДХБ-1 удастся повысить при использовании в качестве носителя равного количества силикагеля, при этом использование силикагеля с размерами гранул 40—100 мк оказывается более эффективным, чем 5—40 мк (табл. 5). Важным преимуществом предложенных активаторов

является возможность их многократного использования. Так, доказано что окись алюминия (ч. д. а.) не теряет активность после 5-кратного использования (табл. 5).

Таблица

Влияние количества нафтената меди на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии 50 вес. % Al_2O_3 (ч. д. а.)

Состав реак- ционной смеси, %	Количество нафтената меди, вес. % по 1,4-ДХБ-2											
	0*			0			0,2			1		
	в р е м я , м и н											
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	0,0	0,1	0,2	0,5	0,6	0,8	10,1	14,6	17,6	18,3	20,1	20,9
1,4-ДХБ-2 (цис-)	28,7	28,7	28,7	29,1	29,3	29,5	28,4	28,1	26,8	27,7	24,7	21,3
1,4-ДХБ-2 (транс-)	71,3	71,2	71,1	70,1	70,1	69,6	61,5	57,3	55,6	54,0	55,2	57,8

* Опыт без Al_2O_3 .

Таблица 5

Влияние Al_2O_3 (ч. д. а.) на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди при 90°

Состав реакционной смеси, %	Количество Al_2O_3 , вес. % по 1,4-ДХБ-2											
	0			1			5			50		
	время, мин											
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	0,8	1,3	1,5	0,7	1,4	1,6	1,2	3,3	7,3	2,7	7,9	14,4
1,4-ДХБ-2 (цис-)	28,8	28,4	28,3	28,5	28,9	29,9	27,4	28,4	28,9	28,3	27,8	27,7
1,4-ДХБ-2 (транс-)	70,4	70,3	70,2	70,8	69,7	68,5	71,4	68,3	63,8	69,0	64,3	57,9

Установлено также, что при меньших количествах носителя по активизирующему влиянию силикагель уступает окиси алюминия (табл. 6).

Экспериментальная часть

Смесь 12 г 1,4-ДХБ-2, 0,12 г (1 вес. % по 1,4-ДХБ-2) раствора нафтената меди в уайт-спирите и активатора перемешивали в круглодонной колбе с рубашкой при 115°. Через 15, 30 и 60 мин отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители апиезон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W (рис., табл. 1—6).

В опытах по регенерации активатора (табл. 5) окись алюминия декантацией отделяли от реакционной смеси, промывали ацетоном, эфиром и сушили.

Таблица 4

Влияние соотношения *цис*- и *транс*-изомеров в исходном дихлорбутене на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди в 50 вес. % окиси алюминия (ч. д. а.)

Состав реак- ционной смеси, %	Соотношение <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров в 1,4-ДХБ-2, %														
	44,8:55,2			36,6:63,4			28,7:71,3			16,6:83,4			5,4:94,6		
	в р е м я, мин														
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	17,1 (4,4)	18,4 (6,6)	23,2 (9,9)	14,0 (3,6)	17,0 (4,6)	19,8 (7,1)	18,3 (3,4)	20,1 (5,2)	20,9 (7,3)	20,7 (3,7)	21,3 (5,6)	23,0 (9,6)	19,7 (7,6)	23,8 (10,7)	26,4 (13,1)
1,4-ДХБ-2 (<i>цис</i> -)	38,5 (42,8)	32,3 (43,7)	26,1 (37,4)	32,7 (34,9)	28,1 (34,8)	24,2 (34,8)	27,7 (29,0)	24,7 (28,8)	21,3 (28,7)	15,8 (16,7)	14,6 (17,0)	14,2 (16,5)	4,1 (5,2)	4,0 (5,3)	3,8 (5,3)
1,4-ДХБ-2 (<i>транс</i> -)	44,4 (52,8)	49,3 (49,7)	50,7 (52,7)	53,3 (61,5)	54,9 (60,6)	56,0 (58,1)	54,0 (67,6)	55,2 (66,0)	57,8 (64,0)	63,5 (79,6)	62,1 (77,4)	62,8 (73,9)	76,2 (87,2)	72,2 (84,0)	69,8 (81,6)

* В скобках приведены результаты, полученные в отсутствие окиси алюминия.

Влияние 5) вес. % (по 1,4-ДХБ-2) различных добавок на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди

Состав реакционной смеси, %	Д о б а в к а											
	Al ₂ O ₃ (ч.л.а.)*			Al ₂ O ₃ (д/х)			SiO ₂ (5/40)			SiO ₂ (40/100)		
	в р е м я, мин											
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	18,3	20,1	20,9	16,8	18,9	19,3	20,9	22,1	21,4	19,9	24,5	25,1
1,4-ДХБ-2 (цис-)	27,7	24,7	21,3	25,6	24,2	19,5	25,2	22,7	21,1	24,6	22,4	16,1
1,4-ДХБ-2 (транс-)	54,0	55,2	57,8	57,6	56,9	61,2	53,2	55,2	54,5	55,5	53,1	57,1

* Аналогичные результаты получены также при 5-кратном использовании активатора.

Влияние силикагеля (40/100) на изомеризацию 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди

Состав реакционной смеси %	Количество силикагеля, вес. % по 1,4-ДХБ-2														
	0			1			5			20			50		
	в р е м я, мин														
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
3,4-ДХБ-1	3,4	5,2	7,3	3,5	5,4	7,3	3,6	6,7	8,6	11,2	13,2	13,9	19,9	24,5	25,1
1,4-ДХБ-2 (цис-)	29,0	28,8	28,7	29,7	29,4	26,7	30,7	29,1	29,9	28,6	29,2	27,1	24,6	22,4	16,1
1,4-ДХБ-2 (транс-)	67,6	66,0	64,0	66,8	65,2	66,0	65,7	64,2	61,5	60,4	57,6	59,0	55,5	53,1	57,1

ԱՆՈՐԳԱՆԱԿԱՆ ԿՐՈՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎՐԱ ՊՂՆՁԻ ՆԱՅՏՆԱՏՈՎ ԿԱՏԱԼԻԶՎՈՂ 1,4-ԴԻԺԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻԺԼՈՐԲՈՒՏԵՆԻ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՅԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Ե Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Այլոժիների օքսիդի և սիլիկազելի օրինակով հայտնաբերվել է անօրգանական կրողների մակերևույթի ակտիվացնող դերը պղնձի նաֆտենատով կատալիզվող 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերման ռեակցիայում:

A STUDY OF THE CATALYTIC ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE INTO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE WITH CUPRIC NAPHTHENATE ON INORGANIC CARRIERS

A. Ts. MALKHASSIAN, L. A. KHACHATRIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The activating role of inorganic carrier surfaces (aluminum oxide and silicagel) in the isomerization of 1,4-dichloro-2-butene into 3,4-dichloro-1-butene in the presence of cupric naphthenate has been elucidated.

1. Г. Т. Мартirosян, А. Ц. Малхасян, Л. А. Хачатрян, С. М. Миракян, Промышл. Ар-
менин, 1981, № 1, 51.
2. G. H. Posner, Angew. Chem., 90, 527 (1978)
3. G. Bram, T. Fillebeen-Khan, Chem. Comm., 1979, 522.

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 601—607 (1982 г.)

УДК 541.64+547.362/365

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Л. А. АКОПЯН, И. С. ЦАТУРЯН, С. Б. ГЕВОРКЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 14 X 1981

Изучена полимеризация ряда пропаргиловых, бутинильных и бромэтинильных соединений в присутствии хлористого палладия в диметилформамиде. Показано, что влияние индукционного эффекта, вносимого функциональными группами, находящимися в β -положении по отношению к тройной связи, весьма ощутимо и свидетельствует о зависимости полимеризационной способности ацетиленового соединения от степени поляризации тройной связи. Приведены результаты изучения спектров ЭПР и электропроводности полученных полимеров.

Табл. 3, библи. ссылок 16.

Ранее было показано, что склонность пропаргиловых соединений ($\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$) к полимеризации в присутствии PdCl_2 в среде пиридина зависит от донорно-акцепторных свойств заместителей (X). Учитывая, что этим же фактором обусловлена подвижность ацетиленового водорода, предпочтение отдавалось этинилгидридному механизму полимеризации или механизму, включающему внутрикомплексное полиприсоединение $\equiv\text{CH}$ к $\text{C}\equiv\text{C}$ координированных вокруг палладия пропаргиловых соединений [1]. Для проверки сделанного предположения необходимо было изучить катализированную PdCl_2 полимеризацию дизамещенных ацетиленовых соединений, не содержащих ацетиленового водорода.

Предварительные опыты показали, что полимеризацию дизамещенных ацетиленовых соединений в присутствии каталитических количеств хлористого палладия удобно проводить, в частности, с точки зрения конверсии, в среде кипящего диметилформамида (ДМФА). Поскольку в [1] полимеризация терминальных ацетиленовых соединений проводилась в среде пиридина, мы сочли нужным изучить полимеризацию тех же терминальных ацетиленов в растворе ДМФА (для исключения влияния фактора растворителя). Опыты показали, что та же закономерность наблюдается и при проведении полимеризации в среде ДМФА: большей склонностью к полимеризации обладают ацетиленовые соединения, имеющие акцепторные заместители. Следует отметить, что в среде ДМФА единственными продуктами каталитического превращения исследованных терминальных ацетиленов являются линейные полимеры без