

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РОДИЯ И НИКЕЛЯ НА ОБРАТИМУЮ РЕАКЦИЮ ИЗОМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, Н. В. ГУЛЬНЕВА, А. Ц. МАЛХАСЯН
и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 30 VII 1985

Изучено влияние комплексных катализаторов родия и никеля на ход обратимой изомеризации 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1). Показано, что скорость изомеризации существенно зависит от лигандного окружения металла в комплексе. На основании экспериментальных данных предложен механизм изомеризации изученных дихлорбутенов.

Табл. 1, библиограф. ссылок 8.

Известно небольшое число публикаций, посвященных теоретическим основам обратимой изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 [1—3]. В работе [3] предполагается, что изомеризация в присутствии ацетил-ацетоната железа протекает через π -аллильный комплекс железа.

В продолжение исследования в области обратимой аллильной изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 [4—6] нами изучены каталитические свойства гомогенных комплексных катализаторов родия и никеля в зависимости от лигандного окружения металла в комплексе.

Результаты экспериментов представлены в таблице.

Данные таблицы показывают, что скорость изомеризации существенно меняется в зависимости от природы лиганда. В присутствии комплексов I и II при изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в основном подвергается изменению *цис*-изомер, расход *транс*-изомера незначителен. При замене объемистого трифенилфосфинового лиганда в I на менее объемный СО в III в некоторой степени увеличивается как начальная скорость изомеризации, так и начальная скорость превращения *транс*-изомера. На основании этого можно предположить, что относительная инертность *транс*-изомера обусловлена, с одной стороны, отсутствием дипольного момента, с другой стороны, наличием пространственного затруднения для координации катализатора с двойной связью. Относительное увеличение скорости превращения *транс*-изомера можно объяснить тем, что в III и IV преодолевается пространственное затруднение и более выгодное расположение одной из хлорметильных групп способствует лучшей координации хлор-аниона с металлом и его отрыву.

Эффективность каталитического цикла в зависимости от природы лигандов особенно наглядно видна при изомеризации 3,4-ДХБ-1, лишённого геометрических изомеров. При прочих равных условиях замена фосфинового лиганда на карбонильный приводит к тому, что скорость превращения 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2 за час возрастает более чем в 14 раз. Как и следовало ожидать, при изомеризации 3,4-ДХБ-1 в

1,4-ДХБ-2 в основном образуется термодинамически более стабильный *транс*-изомер, содержание же *цис*-изомера колеблется в интервале от 0 до 4,5%.

Таблица

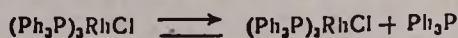
Взаимная изомеризация 1,4-ДХБ-2 и 3,4-ДХБ-1 в присутствии комплексных катализаторов родия и никеля при 120°

Катализатор	Продолжительность, ч	Состав реакционной смеси, %					
		1,4-ДХБ-2 → 3,4-ДХБ-1			3,4-ДХБ-1 → 1,4-ДХБ-2		
		1,4-ДХБ-2		3,4-ДХБ-1	3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2	
		<i>цис</i> -	<i>транс</i> -			<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
(Ph ₃ P) ₃ RhCl (I)	0	28,0	71,4	0,6	98,6	—	1,4
	1	23,9	68,5	7,6	96,4	—	3,6
	2	20,3	66,6	13,1	95,9	0,1	4,0
	3	16,9	64,8	18,3	95,7	0,2	4,1
	4	12,7	66,7	20,6	94,8	0,2	5,0
	5	9,7	67,7	22,6	93,1	0,2	6,7
	6	9,4	66,9	23,7	92,6	0,3	7,1
	7	9,0	65,0	26,0	90,6	0,3	9,1
(Ph ₃ P) ₃ NiCl ₂ (II)	15	8,6	66,4	25,0	90,3	0,4	9,3
	1	21,7	68,6	9,7	96,8	—	3,2
	2	15,5	69,1	15,4	95,3	—	4,7
	3	12,6	67,3	20,1	93,8	0,1	6,1
	4	10,6	68,7	20,7	92,5	0,2	7,3
	5	9,3	67,4	23,3	91,0	0,3	8,7
	6	8,8	66,6	24,6	86,4	0,4	13,2
	7	7,4	69,0	23,6	89,7	0,3	10,0
(Ph ₃ P) ₃ Rh(CO)Cl (III)	15	8,0	67,1	24,9	87,3	0,4	12,3
	1	25,4	65,1	9,5	40,8	1,5	57,7
	2	19,2	65,4	15,4	36,5	2,6	60,9
	3	17,0	65,5	17,5	30,0	2,7	67,3
	4	13,9	63,2	22,9	27,9	3,2	68,9
	5	12,6	63,4	24,0	27,6	3,4	69,0
(Ph ₃ P) ₃ Rh(CO)H (IV)	15	12,5	63,8	23,7	27,3	3,9	68,8
	1	24,2	64,6	11,2	46,4	1,9	51,7
	2	15,2	65,5	19,3	35,4	2,8	61,8
	3	14,8	65,6	19,6	27,7	3,4	68,9
	4	12,8	65,6	21,6	25,5	3,5	71,0
	5	12,6	67,4	20,0	24,5	3,8	71,7
	6	11,0	66,4	22,6	24,4	4,5	71,1
	7	10,6	65,6	23,8	24,5	4,5	71,0
	15	10,5	66,1	23,4	24,3	4,5	71,2

На основании полученных результатов можно предположить, что при изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в условиях реакции практически все используемые катализаторы доводят систему до равновесия, а в случае обратной изомеризации равновесие устанавливается только при применении катализаторов карбонильной формы. Роль карбонильного лиганда в комплексном катализаторе объясняется тем, что благодаря обратному донорному взаимодействию понижается прочность углерод-углеродной связи в алкене, что эквивалентно активации молекулы, т. е. координированный алкен склонен к взаимодействию с подходящим партнером, находящимся в координационной сфере металла. Следует отметить, что в молекуле ацетилацетоната железа такого парт-

нера нет, т. е. прочная двойная связь между металлом и алкеном обеспечивает стабильность комплексного соединения, поэтому в этом случае выгоднее образование π -аллильного комплекса [3].

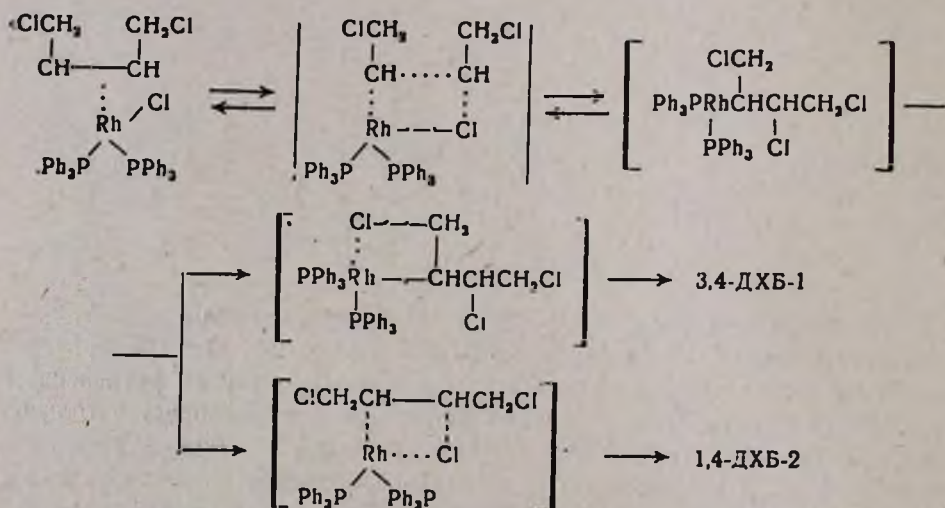
На основании анализа экспериментальных данных нами предлагается механизм взаимной изомеризации дихлорбутенов в присутствии комплексных катализаторов, согласно которому еще до начала каталитического цикла на первой равновесной стадии происходит диссоциация лиганда комплексного катализатора с образованием активного промежуточного соединения, что освобождает необходимые для катализа координационные места [7].



Тот факт, что наличие карбонильного лиганда в комплексном катализаторе увеличивает скорость превращения дихлорбутенов, можно было объяснить большей скоростью диссоциации карбонильного лиганда по сравнению с фосфиновым, вследствие чего концентрация активного промежуточного комплекса увеличивается.

Для проверки этого предположения изомеризацию 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2 осуществляли в присутствии каталитических количеств трифенилфосфинкарбонилхлорида родия с 2-кратным мольным избытком по катализатору свободного трифенилфосфина. В результате изомеризация дихлорбутенов практически полностью подавляется (2%/ч вместо 58%/ч), что однозначно свидетельствует о диссоциации фосфинового лиганда.

По аналогии с [7] вероятная схема протекания изомеризации дихлорбутенов представляется следующим образом:



Аналогично протекает изомеризация 3,4-ДХБ-1 в 1,4-ДХБ-2, при этом присоединение промежуточного активного комплекса к алкenu происходит против правила Марковникова.

Экспериментальная часть

Катализаторы I—IV были получены по методике [8].

6,0 г 1,4-ДХБ-2 или 3,4-ДХБ-1, содержащего 0,05 вес. % по металлу катализаторов I—IV, перемешивали в стеклянном реакторе с обогревающей рубашкой. Заданную температуру реакции поддерживали с помощью термостата. Через каждый час отбирали пробы и подвергали ГЖХ анализу на приборе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, скорость 40 мл/мин, размеры стальных колонок 3000×3 мм, температура 120°, наполнители—апиэзон L 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводилось методом внутренней нормализации.

Авторы приносят благодарность О. Н. Темкину за участие в обсуждении результатов.

ՌԴԴԴԴԴԴԴ ԵՎ ՆԻԿԵԼԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ
ԻԶՈՄԵՐԱՑՄԱՆ ԴԱՐՁՆԵԼԻ ՌԵԱԿՏԻՆԻ ՎՐԱ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿԻԱՆ, Ն. Վ. ԳՈՒՆԵՎԱ,
Ա. Ց. ՄԱԼԽԱՏԻԱՆ և Գ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է ռոդիումի և նիկելի կոմպլեքսային կատալիզատորների ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերացման դարձելի ռեակցիայի վրա ունեցող տրված, որ իզոմերացման արագությունը կապես կախված է կոմպլեքսի մեջ մետաղի լիգանդային շրջապատումից: Փորձնական տվյալների հիման վրա առաջարկված է ուսումնասիրվող դիքլորբուտենների իզոմերացման ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE EFFECT OF RHODIUM AND NICKEL COMPLEX CATALYSTS ON THE COURSE OF THE REVERSIBLE ISOMERIZATION REACTION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE INTO 3,4-DICHLORO-1- -BUTENE

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, N. V. GULNEVA, A. TS. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The effect of rhodium and nickel complex catalysts on the course of the reversible isomerization reaction of 1,4-dichloro-2-butene into 3,4-dichloro-1-butene has been studied.

It has been demonstrated that the isomerization rate essentially depends on the ligand surroundings of the metal in the complex.

A mechanism for the isomerization reaction of the dichlorobutenes in question has been proposed on the basis of experimental data.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Овчинникова Т. Ф., Симанов Н. А., Крюков С. Н. — Основной органический синтез и нефтехимия. Ярославль, 1977, вып. 8, с. 23—27.
2. Besozzi A. I., Taylor W. H. — Am. Chem. Soc., 1972, vol. 17, № 4, p. E15—35.
3. Henrizi-Olive G., Olive S. — J. Organomet. Chem., 1972, vol. 44, p. 25.

4. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Костандян В. А., Марджанян Г. Г., Арунянц Г. А. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 81—85.
5. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Костандян В. А., Марджанян Г. Г., Арунянц Г. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 483—487.
6. Леванова С. В., Янишевская Н. В., Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Костандян В. А., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — ЖПХ, 1986, т. 59, № 4, с. 858—862.
7. Connor C. O., Wilkinson G. — J. Chem. Soc., 1968, vol. A, p. 2665.
8. Osbon I. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G. — J. Chem. Soc., 1966 vol. A, p. 1711.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 620—624 (1986 г.)

УДК 542.944.13 : 547.313.2

ЖИДКОФАЗНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНОВ

С. А. МХИТАРЯН, В. А. КОСТАНДЯН, С. К. АКОПЯН,
С. М. МИРАКЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 14 XII 1984

Изучена кинетика хлорирования технологической смеси *цис*- и *транс*-1,4-дихлор-2-бутенов (*цис*-III, *транс*-III) (30 : 70) в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей диметилформамида (I) и смеси изохинолинов (II) при 15—30°. Скорости реакции описываются уравнениями второго порядка, первого—по каждому реагенту. Рассчитаны значения энергий активаций и предэкспоненты константы скорости в присутствии 0,025 моль/л I ($E_{\text{цис}} = 90$, $E_{\text{транс}} = 72$ кДж/моль, $A_{\text{цис}} = 3 \cdot 10^{12}$ и $A_{\text{транс}} = 3.1 \cdot 10^9$) и 0,0015 моль/л II ($E_{\text{цис}} = 47$, $E_{\text{транс}} = 43$ кДж/моль, $A_{\text{цис}} = 6.9 \cdot 10^4$, $A_{\text{транс}} = 1.9 \cdot 10^4$) реакции расходования *цис*- и *транс*-1,4-дихлор-2-бутенов. Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Известно, что при хлорировании *транс*—III в четыреххлористом углероде имеют место одновременное син- и анти-присоединение хлора по кратной связи с образованием смеси *d,l*- и мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутанов (IV и V) [1].

При проведении же процесса в присутствии каталитических количеств *n*-донорных растворителей обеспечивается стереоселективное анти-присоединение молекулы хлора с исключительным образованием V, являющегося исходным сырьем для получения 2,3-дихлорбутадиена [2, 3].

С целью нахождения оптимальных условий проведения процесса получения V и выбора оптимальных конструкций промышленного реактора представлялось целесообразным изучить хлорирование *транс*—III в четыреххлористом углероде в присутствии доступной каталитической системы—смеси изохинолинов, являющейся многотоннажным промышленным отходом.

Как видно из данных таблицы, на выход V благоприятно влияют увеличения количеств катализатора и растворителя. Повышение температуры в пределах 20—50° приводит к некоторому уменьшению выхода V.