

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 ($E_{цис} = 90$, $E_{транс} = 72$ кДж/моль, $A_{цис} = 3 \cdot 10^{12}$ и $A_{транс} = 3.1 \cdot 10^9$) и 0,0015 моль/л II ($E_{цис} = 47$, $E_{транс} = 43$ кДж/моль, $A_{цис} = 6.9 \cdot 10^4$, $A_{транс} = 1.9 \cdot 10^4$) 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.

Установлено, что при хлорировании технологической смеси *цис*- и *транс*-III (30 : 70) в четыреххлористом углероде при 15—30° в присутствии каталитических количеств I или II получают IV и V в тех же соотношениях, следовательно, из *цис*-III исключительно образуется IV, т. к. известно, что из *транс*-III в приведенных условиях образуется только V [2].

Таблица
Хлорирование *транс*-III в четыреххлористом
углероде в присутствии каталитических
количеств II

Температура, °С	Изохинолин, вес. % (по 1,4-ДХБ-2)	ДХБ, моль/л	Выход мезо-1,2,3,4-ТХБ, %
50	0,5	4,4	96,0
40	0,5	4,4	97,8
40	1	4,4	98,0
40	1,5	4,4	98,4
40	0,5	3,77	98,5
40	1	3,77	98,8
40	1,5	3,77	99,0
40	0,5	3,1	99,0
40	1,0	3,1	99,4
40	1,5	3,1	99,8
30	0,5	3,1	98,4
30	1	3,1	98,7
30	1,5	3,1	99,1
30	0,5	2,8	98,9
30	1	2,8	99,0
30	1,5	2,8	99,4
20°	0,5	1,45	100,0

* При 20° конверсия *транс*-III равна 97%, во всех остальных случаях — 100%.

Таким образом, оптимальными условиями хлорирования *транс*-III являются $T=30-40^\circ$, изохинолин $1 \div 1,5$ вес. % по *транс*-III, [*транс*-III] = $2,8 \div 3,1$ моль/л.

Изучена кинетика этого процесса. Первоначально было показано, что при осуществлении реакции без катализатора скорость реакции незначительна (при 30° за 3 ч только 3% дихлорбутенов превращается в тетрахлорбутаны). Установлено, что добавка каталитических количеств I или II резко увеличивает скорость реакции.

На рис. 1 и 2 представлены кинетические кривые расходования реагентов и образования продуктов реакции. В качестве плана эксперимента выбраны ПФЭ-2³ [4].

В соответствии с кинетическими кривыми были получены зависимости степени превращения от времени. Методом линеаризации уравнений скоростей реакции (рис. 3) были проведены оценки кинетических параметров [5], из которых следует, что скорости расходования *цис*- и *транс*-III описываются кинетическими уравнениями реакций второго порядка, первого—по каждому реагенту.

Пропорциональность скорости хлорирования концентрациям Cl_2 и III в первой степени служит доказательством совместного участия обоих реагентов в лимитирующей стадии.

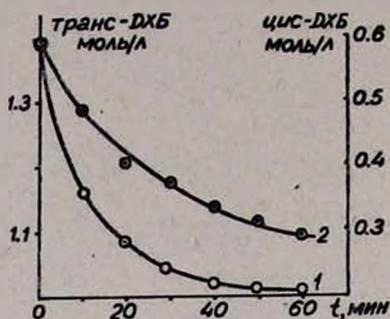


Рис. 1. Кинетические кривые расхода исходных реагентов. В присутствии II (0,0015 моль/л), $T=30^\circ$, $Cl_2 = 0,4$ моль/л. 1 — для транс-III, 2 — для цис-III.

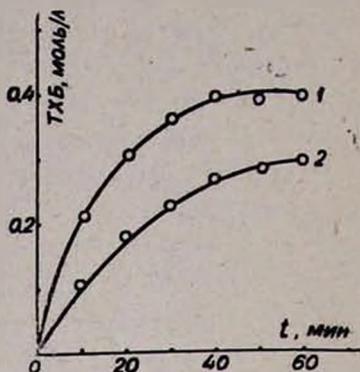


Рис. 2. Кинетические кривые образования продуктов реакции. В присутствии II (0,0015 моль/л), $T = 30^\circ$, $Cl_2 = 0,4$ моль/л. 1 — для V, 2 — для IV.

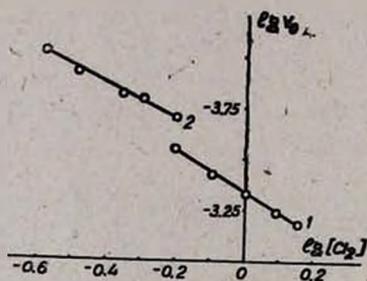


Рис. 3. Зависимость логарифма начальной скорости реакции ($\lg V_0$) от логарифма концентрации 1,4-дихлор-2-бутена (30° , $Cl_2 = 0,4$ моль/л) в присутствии II (0,0015 моль/л). 1 — для транс-III, 2 — для цис-III.

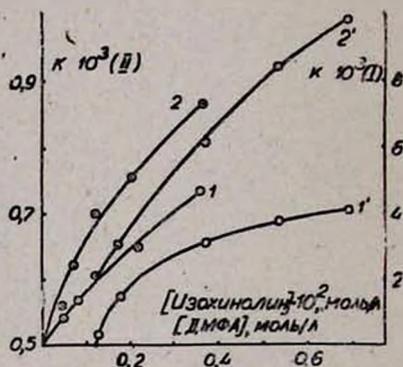


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции K от концентрации I и II при хлорировании цис и транс-III в CCl_4 , $T = 30^\circ$ в присутствии I. 1 — для цис-III, 2 — для транс-III; в присутствии II, 1' — для цис-III, 2' — для транс-III.

Экспериментальные данные по влиянию температуры на скорость реакции описываются уравнениями:

1. Для I

$$K_{\text{транс}} = 3,1 \pm 0,6 \cdot 10^9 \exp(-72000 \pm 5000/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

$$K_{\text{цис}} = 3 \pm 0,6 \cdot 10^{12} \exp(-90000 \pm 7000/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Для II

$$K_{\text{т транс}} = 1,9 \pm 0,5 \cdot 10^4 \exp(-43000 \pm 3000/RT), \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$K_{\text{цис}} = 6,9 \pm 1,2 \cdot 10^4 \exp(-47000 \pm 3000/RT) \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Как видно из этих уравнений, обе реакции имеют близкие энергии активаций.

На рис 4. представлены зависимости констант скоростей реакции от концентраций I и II. Увеличение эффективной константы скорости, по-видимому, связано с увеличением концентрации комплекса катализатора с хлором.

Для выяснения механизма проведенных реакций нами было проведено хлорирование смеси *цис*- и *транс*-III в присутствии ингибиторов радикальных реакций хлорирования олефинов O_2 [6] и третбутилпирокатехина (0,075 моль/л). Было обнаружено, что ингибиторы не влияют на вид кинетических кривых, следовательно, хлорирование не имеет радикального характера. Исходя из значений энергий активаций можно предположить, что реакции протекают по полярному механизму [7]. Взаимодействие хлора с *цис*- и *транс*-III в указанных условиях, вероятно, протекает гетеролитически с промежуточным образованием симметричного мостикового катиона.

Образование из *цис*-III IV позволяет предположить, что I и II обеспечивают стереоселективное анти-присоединение.

В отсутствие II хлорирование *транс*-III уже не является стереоселективным процессом, т. к. одновременно получают продукты син- и анти-присоединения. Здесь наличие IV, по-видимому, связано с образованием четырехчленного переходного состояния, приводящего к син-присоединению. Гетеролиз этого состояния дает ионную пару, имеющую малое время жизни. В результате происходит син-присоединение [8]. Следовательно, можно предположить, что I и II участвуют в пред-реакционной поляризации молекулы хлора за счет образования комплекса.

Экспериментальная часть

В работе использовали смесь изохинолинов по ТУ 14—102—64—77 (хинолин—10÷15%, хинальдин—5÷10%, изохинолин—15÷25%, нейтральные масла—50÷70%) и смесь *цис*- и *транс*-III с содержанием основного вещества 99,8%.

В получали по известной методике [9]. Третбутилпирокатехин подавался в количестве 5 вес. % по ДХБ, кислород барботировался в систему по ходу реакции.

Анализ исходных веществ и продуктов реакции проводился на ГЖХ ЛХМ-8 (модель 6) с детектором по теплопроводности, газ-носитель—гелий, насадка—10% апиезон твина 80 на целите 545, $l=3$ м, $d=3$ мм. Концентрацию Cl_2 и 1,4-дихлор-2-бутена изменяли в пределах от 2 до 0,4 моль/л. Температуру реакции при кинетических измерениях меняли в промежутке 15—30°.

Хлор предварительно растворяли в четыреххлористом углероде. Реакции проводились в темновых условиях [10].

1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆՆԵՐԻ ՀԵՂՈՒԿԱՅԱԶ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ

Ս. Ա. ՄԻՔԻՏՐԻԱՆ, Վ. Ա. ԿՈՍՏԱՆԴՅԱՆ, Ս. Կ. ՀԱԿՈՐՅԱՆ,
Ս. Մ. ՄԻՐԱՔՅԱՆ և Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ցիս- և ԹՐԱՆՍ-1,4-դիքլորբուտենների տեխնոլոգիական խառնուրդների (30:70) քլորացումը 15—30° դիմեթիլֆորմամիդի կատալիտիկ քանակների ներկայությամբ:

Ռեակցիայի արագությունները նկարագրվում են երկրորդ կարգի հավասարումներով, իսկ յուրաքանչյուր ռեակտանտի համար՝ առաջին կարգի հավասարումներով: Հաշվարկված են ցիս- և ԹՐԱՆՍ-1,4 դիքլոր-2-բուտենների ստացման ռեակցիաների ակտիվացման էներգիաների մեծությունները ($E_{\text{ցիս}} = 90$ կՋ/մոլ, $E_{\text{ԹՐԱՆՍ}} = 72$ կՋ/մոլ), ինչպես նաև նախաէքսպոնենտները ($A_{\text{ցիս}} = 3 \cdot 10^{12}$, $A_{\text{ԹՐԱՆՍ}} = 3,1 \cdot 10^9$): Ենթադրվում է, որ պրոցեսներն ընթանում են համապատասխան կամրջակային կատիոնների միջոցով:

LIQUID-PHASE CATALYTIC CHLORINATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENES.

S. A. MKHITARIAN, V. A. KOSTANDIAN, S. K. AKOPIAN, S. M. MIRAKIAN
and G. T. MARTIROSIAN

The kinetics of the chlorination process of a mixture of cis and trans-1,4-dichloro-2-butenes (30 : 70) in the presence of catalytic amounts of dimethyl formamide has been studied at 15 — 30°.

The reaction rates are expressed by second-order equations and by first-order equations for each reagent.

Energy activation values ($E_{\text{cis}} = 90$ kg/mole, $E_{\text{trans}} = 72$ kg/mole) and preexponents ($A_{\text{cis}} = 3 \cdot 10^{12}$, $A_{\text{trans}} = 3,1 \cdot 10^9$) of cis and trans-1,4-dichloro-2-butene formation reactions have been calculated.

The processes are supposed to proceed through correspondind bridged cations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Shonida Kiyonori — Chem. Lett., 1973, vol. 8, p. 897. РЖХ, 1974, ЗЖ60.
2. Акопян С. К., Котикян Ю. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 8, с. 689.
3. Shonida Kiyonori — J. Chem. Soc. Jap. Chemand Ind Chem. 1974, № 6, p. 1089; РЖХ, 1974, 24Б955.
4. Налимов В. В., Чернова Н. А. — Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М., Наука, 1965, с. 30.
5. Безденежных А. А. — Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л., Химия, 1973, с. 118.
6. Сергучёв Ю. А., Стецюк Г. А., Смирнов В. В. — ЖОрХ, 1975, т. 11, № 1, с. 16.
7. Сергеев Г. Б., Сергучёв Ю. А. — Усп. хим., 1973, т. 42, № 9, с. 1545.
8. Беккер Г. — Введение в электронную теорию органических реакций, М., Мир, 1977, с. 454.
9. Вейганд-Хильгетаг — Методы эксперимента в органической химии, 1969, с. 98.
10. Бодриков И. В., Субботин А. И., Корчагина Г. А., Сжолян Э. С. — Кин. и кат., 1969, т. 10, № 1, с. 197.