

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ ДОБАВОК НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТЯН, Н. Л. СААКЯН, А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 VII 1986

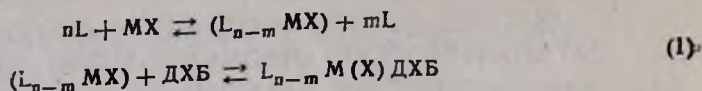
Исследовано влияние ряда электронодонорных соединений в качестве добавок на изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутена (3,4-ДХБ-1) в присутствии солей меди, цинка и железа нафтенной кислоты. Установлено, что в зависимости от химической природы лигандного окружения и применяемых катализаторов меняется механизм лигандного обмена в координационной сфере металла.

Рис. 3, библиограф. ссылок 8.

В предыдущей работе [1] при изучении влияния добавок аминов на ход изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 сделано предположение, что положительное влияние используемых аминов обусловлено образованием комплексного соединения с катализатором и последующей диссоциацией последнего. В настоящей работе исследовано влияние различных электронодонорных добавок на активность используемых катализаторов: солей меди, цинка и железа нафтенной кислоты в реакции изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1. В литературе известен ряд патентов по применению электронодонорных соединений в качестве добавок к металлсодержащим катализаторам [2—6]. В работе [6] приводятся данные по использованию электронодонорных соединений с различными катализаторами в виде комплексных соединений в отдельности или в смеси с носителями. Однако в приведенной работе не изучены природа влияния добавок на активность катализатора и зависимость скорости образования 3,4-ДХБ-1 от количества применяемых активаторов. Поэтому выявление закономерностей влияния электронодонорных добавок на активность катализатора представляет определенный интерес. Результаты экспериментов представлены на рис. 1—3.

Приведенные кривые на рис. 1а показывают, что при сочетании нафтената меди с применяемыми добавками в зависимости от количества последних значение содержания 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси проходит через максимум, что согласуется с работой [1]. Область ингибирования изомеризации особенно наглядно видна при использовании в качестве добавки гексаметилфосфортриамида (ГМФТА) и диметилформамида (ДМФА). Учитывая известный в литературе факт [6, 7] образования комплексного соединения при взаимодействии солей переходных металлов с электронодонорными добавками аналогично работе [1], можно предположить, что в условиях наших экспериментов также имеет место образование комплексного соединения, в котором применяемые добавки выступают в роли лиганда (L). Кроме того, полученные экспериментальные данные, приведенные на рис. 1а,

хорошо объясняются схемой лигандного обмена, приведенной в [1]; при этом на стадии диссоциации координационное число металла уменьшается на единицу.



Согласно этой схеме, наличие максимума при образовании 3,4-ДХБ-1 указывает на то, что в ходе реакции происходит диссоциация образующегося комплексного соединения, а при определенном избытке добавки равновесие диссоциации смещается в сторону образования исходного комплекса, который согласно [1] не обладает каталитическими свойствами. Учитывая это обстоятельство, резкое ингибирование изомеризации при использовании в качестве добавок к нафтенату меди ГМФТА и ДМФА объясняется их большей электронодонорностью по сравнению с бензонитрилом и нитробензолом, вследствие чего образующиеся при этом комплексные соединения в условиях эксперимента не подвергаются диссоциации. Учитывая, что образующийся промежуточный комплекс обладает высокой активностью [8], можно предположить, что внедрение молекулы дихлорбутена в координационную сферу металла происходит быстро. При этом, по-видимому, лимитирующей стадией реакции является диссоциация исходного комплекса.

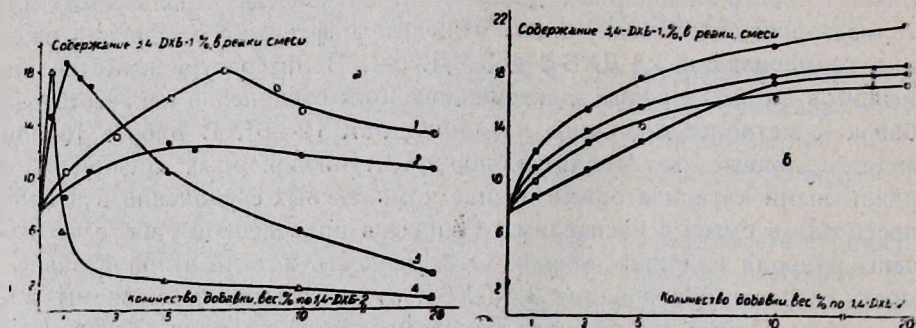
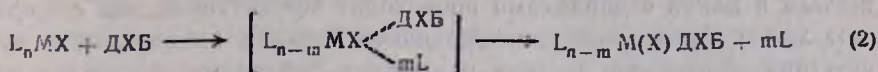


Рис. 1. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената меди с добавками: а. 1 — бензонитрил, 2 — нитробензол, 3 — диметилформамид, 4 — гексаметилфосфортриамид; б. 1 — диметилсульфон, 2 — сульфолан, 3 — ацетофенон, 4 — циклогексанон.

При сочетании нафтената меди с остальными используемыми добавками (рис. 1б) факт увеличения содержания 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси при сравнении с нафтенатом меди без добавки указывает на то, что в ходе реакции в этих случаях также происходит взаимодействие катализатора с добавками с образованием комплексного соединения. Однако в отличие от вышеприведенных добавок, в зависимости от количества активаторов практически не наблюдается ингибирования реакции изомеризации. Этот факт указывает на то, что в этих случаях обмен лигандов происходит по другой схеме, и стадия диссоциации исходного комплексного соединения не является лимитирующей или она вообще не имеет места. В пользу последнего предположения

свидетельствует тот факт, что увеличение количества добавки не сдвигает равновесие диссоциации в сторону образования исходного комплекса. На основании этого можно предположить, что обмен лигандов происходит по ассоциативной схеме:



Согласно этой схеме, вступающий дихлорбутен и уходящий лиганд связаны с металлом в переходном состоянии, и в отличие от схемы (1) координационное число металла при этом увеличивается на единицу. Изменение механизма лигандного обмена, по-видимому, тесно связано с изменением донорной силы использованных добавок. Сравнивая схемы (1) и (2) и соответствующие им экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что в случае реализации схемы (1) по донорной силе применяемые добавки намного превосходят дихлорбутен, а в случае схемы (2) они становятся соизмеримыми. Следует отметить, что между схемами (1) и (2) не существует резкого разграничения, о чем свидетельствуют экспериментальные данные. Например, в случае нитробензола (рис. 1а) при его большом избытке по отношению к катализатору наблюдается слабое ингибирование изомеризации, т. е. по донорной силе по сравнению с остальными используемыми добавками он как бы является переходным.

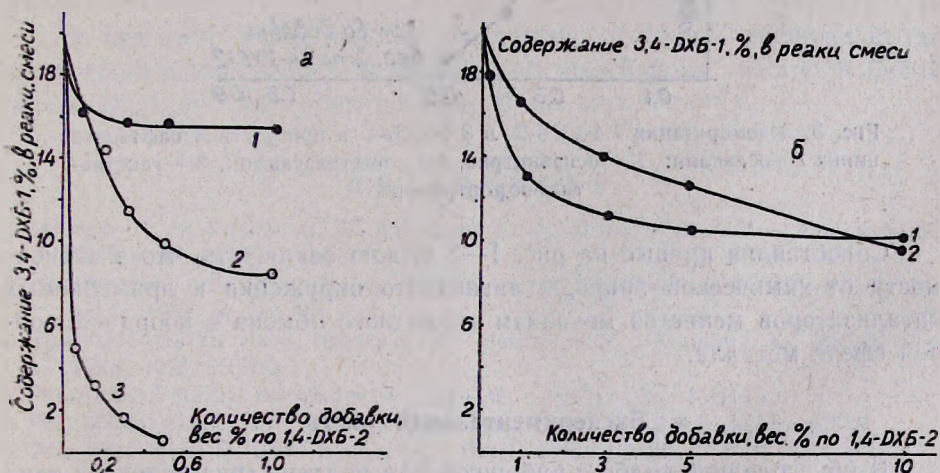


Рис. 2. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената железа с добавками: а. 1 — диметилсульфон, 2 — бензонитрил, 3 — гексаметилфосфортриамид; б. 1 — циклогексанон, 2 — ацетофенон.

Представляет определенный интерес изучение поведения используемых добавок с другими катализаторами в исследуемой реакции. Кривые на рис. 2, 3 показывают, что при комбинации солей нафтенных кислот цинка и железа с применяемыми добавками, вопреки аналогичным опытам с нафтенатом меди, значения содержания 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси уменьшаются по сравнению с указанными катализаторами без добавки. Необходимо отметить, что влияние исполь-

зуемых добавок на ход изомеризации в присутствии нафтенатов цинка и железа сказывается при относительно малых количествах добавок по сравнению с аналогичными примерами с нафтенатом меди. Этот факт свидетельствует о том, что комплексообразование нафтенатов железа и цинка с добавками происходит эффективнее, чем с нафтенатом меди. Кроме того, ингибирование реакции изомеризации в присутствии нафтенатов железа и цинка с добавками указывает на то, что в этих случаях лимитирующей стадией реакции является диссоциация образующегося комплекса, и полученные результаты могут быть объяснены схемой (1).

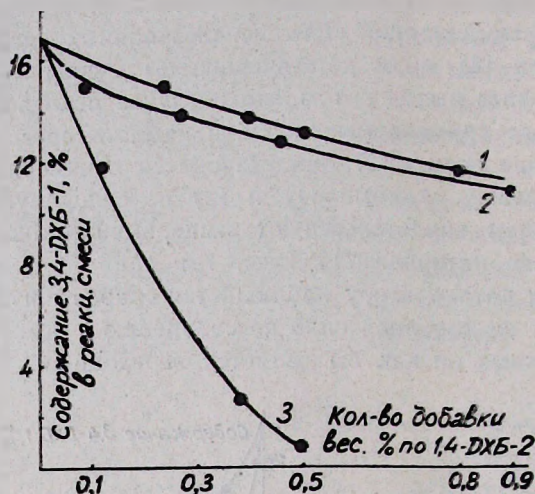


Рис. 3. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии нафтената цинка с добавками: 1 — бензонитрил, 2 — диметилсульфон, 3 — гексаметилофсфортриамид.

Сопоставляя кривые на рис. 1—3 можно заключить, что в зависимости от химической природы лигандного окружения и применяемых катализаторов меняется механизм лигандного обмена в координационной сфере металла.

Экспериментальная часть

В круглодонной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой, при 120° перемешивали смесь 0,0 г 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты 99,5%), 0,05% вес. (в пересчете на металл) используемых металлосодержащих катализаторов и 0—135,8 мол. % по катализатору электронодонорных соединений. Через 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 апиезон-Л 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе-В). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации.

ԷԼԵԿՏՐՈՆՈՂՈՒՄԻ ՀԱՎԵԼՈՒՅԹՆԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-
ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Մ. ԱՍԱՏՐԻԱՆ, Ն. Լ. ՍԱՀԱԿԻԱՆ, Ա. Յ. ՄԱԼԽԱՍԻԱՆ, Է. Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ուսումնասիրված է էլեկտրոնողոնոր հավելույթների ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերման ռեակցիայի վրա պլ-դրնձի, ցինկի և երկաթի նաֆթենային թթվի աղերի ներկայությամբ: Հաստատված է, որ կախված լիզանդային շրջապատման քիմիական բնույթից և օգտագործվող կատալիզատորներից փոխվում է մետաղի կոորդինացիոն տիրույթում լիզանդային փոխանակման մեխանիզմը:

THE INFLUENCE OF ELECTRON-DONATING ADDITIVES
ON THE CATALYTIC ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-
2-BUTENE TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

E. M. ASSATRIAN, N. L. SAHAKIAN, A. Ts. MALKHASSIAN
and G. T. MARTIROSSIAN

The influence of series of electron-donating additives on the isomerization of 1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene in the presence of naphthenic acid and salts of copper, zinc and iron has been studied.

It has been found that the mechanism of ligand exchange in the metal coordination sphere depends on the chemical nature of ligand surroundings and the employed catalysts as well.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 709.
2. Мартиросян Г. Т., Малхасян А. Ц., Хачатрян Л. А., Миракян С. М. — Пром. Армени, 1981, № 1, с. 51.
3. Пат.13254 (1972), Япон. /Ямахара Т., Никамура С., Касимото Х., Дегуки Т. — РЖХ, 1973, 6Н27П.
4. Pat. 1296482 (1972), Brit/Brown P., John M. — РЖХ, 1973, 15Н19П.
5. Pat. 1296481 (1972), Brit/Brown P., John M., Carr G. — РЖХ, 1973, 15Н18П.
6. Pat. 3584065 (1971), USA/A, Oshima — РЖХ, 1972, 6Н23П.
7. Kharasoh By, M. S., Seidler R. C., Frank R. M. — J. Am. Chem. Soc., 1938, v, 60, p. 882.
8. Chzft By. I., Duncanson A. — J. Chem. Soc., 1953, p. 2939.