

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ 1,4-ДИХЛОР-2-БУТЕНА В 3,4-ДИХЛОР-1-БУТЕН

Э. М. АСАТРЯН, Н. Л. СААКЯН, Е. Г. ПАРОНИКЯН,
А. Ц. МАЛХАСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 1 VII 1986

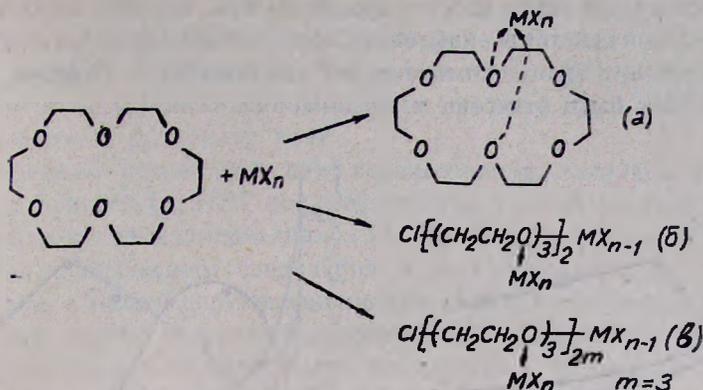
Исследовано влияние добавок макроциклических полиэфиров и полиэтиленгликоля-20000 (ПЭГ) на изомеризацию 1,4-дихлор-2-бутена (1,4-ДХБ-2) в 3,4-дихлор-1-бутен (3,4-ДХБ-1) в присутствии солей меди, железа и цинка. Установлено, что используемые добавки являются активаторами для нафтената меди и, наоборот, оказывают дезактивирующее влияние на хлориды железа и цинка.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 10.

В продолжение исследований каталитической изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 [1—4] изучено влияние добавок макроциклических полиэфиров: дибензо-18-крауна-6 (I), 18-крауна-6 (II), 15-крауна-5 (III), 1, 7, 13, 16, 22, 25-пентокси-4,19-дитиа-10,28-диаза-11,12; 23,24-дибензотетрафура (2,1,5-*a,z*+4; 2,1,5-*f,g*; 2,1,5-*op*; 2,1,5-*u,v*) циклотриаконта-9,14,24,29-тетраона (IV), 1,7,10,13,18,21-гексаокси-4-тиадифура (2,1,5-*a,w*; 2,1,5-*f,g*) циклотриноза-15-ин-9,22-диола (V), 1,7,13,16,19,22-пентаокси-4-тиа-10,25-диаза-11,12; 23,24-дибензодифура (2,1,5-*a,z*+1; 2,1,5-*f,g*) циклогептаэйкоза-9,26-диола (VI), 1,10,16,25-тетраокси-13,28-дитиа-4,7,19,22-тетраазатетрафура (2,1,5-*a,z*+4; 2,1,5-*i,j*; 2,1,5-*o,p*; 2,1,5-*x,y*) циклотриаконта-3,8,18,23-тетраона (VII), 1,7,10,13-тетраокси-4-тиа-10,11,12-бензодифура (2,1,5-*a,o*; 2,1,5-*f,g*) пентадекан-9,14-диола (VIII), 1,7,10,13,16,19,22,25,28-нонаокси-4-тиадифура (2,1,5-*a,z*+4; 2,1,5-*f,g*) циклотриаконта-9,29-диола (IX) в исследуемой реакции. Результаты экспериментов представлены на рис. 1 и приведены в таблице.

Из рис. 1 видно, что при использовании в качестве добавки соединения I к нафтенату меди в зависимости от количества макроциклического полиэфира содержание 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси возрастает и проходит через слабо выраженный максимум. При этом эффективным количеством I является 5 вес. % по 1,4-ДХБ-2. Приведенные в таблице данные показывают, что, кроме соединения VII, добавки используемых макроциклических полиэфиров к нафтенату меди оказывают активирующее влияние на ход изомеризации. В отличие от нафтената меди при применении в качестве катализаторов хлоридов цинка и железа добавки I оказывают ингибирующее влияние на ход изомеризации. Наблюдаемые факты дают основание предположить, что в условиях реакции происходит взаимодействие макроциклического полиэфира с катализатором с образованием промежуточного комплексного соединения [5—8].

В соответствии с [9] предполагается образование следующих комплексных соединений:



Таблица

Влияние добавок макроциклических полиэфиров к нафтенату меди при изомеризации 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 (Cu^{+} — 0,05 вес. % полиэфир — 5 вес. %, 120°, 1 ч)

Макроциклический полиэфир	Молярный избыток полиэфира к катализатору	Состав реакционной смеси, %		
		3,4-ДХБ-1	1,4-ДХБ-2	
			цис-	транс-
—	—	7,5	32,3	59,7
I	17,7	17,0	28,6	74,4
II	24,2	19,0	27,5	53,5
III	29,0	15,2	29,8	55,0
IV	9,0	20,7	26,8	52,5
V	15,2	20,3	27,0	52,7
VI	11,0	18,2	28,0	53,8
VII	10,4	6,0	33,1	60,9
VIII	9,0	17,4	28,4	54,2
IX	12,1	16,8	29,1	54,1

Полученные экспериментальные результаты при сочетании нафтената меди с I (рис. 1) соответствуют переходному состоянию по диссоциативному [3] и ассоциативному [4] механизмам лигандного обмена. Наблюдаемое явление может быть объяснено образованием комплексных соединений как типа (а), так и (б). Исходя из аналогии строения соединения (б) и продукта взаимодействия ПЭГ с солями переходных металлов [10] было интересно изучить влияние добавок ПЭГ на активность используемых катализаторов. Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Кривая, соответствующая сочетанию нафтената меди с добавками ПЭГ, имеет характер ярко выраженного максимума, что согласуется с диссоциативным механизмом лигандного обмена [3]. Это указывает на то, что по донорной силе ПЭГ превосходит макроциклический по-

лизфир. Следовательно, химическая природа лигандного окружения металла при применении ПЭГ и макроциклического полиэфира различна. Исходя из этого можно предположить, что при использовании каталитической системы нафтенат меди—краун-эфир каталитическая форма промежуточного комплексного соединения с большей вероятностью может быть отнесена к соединениям типа (а).

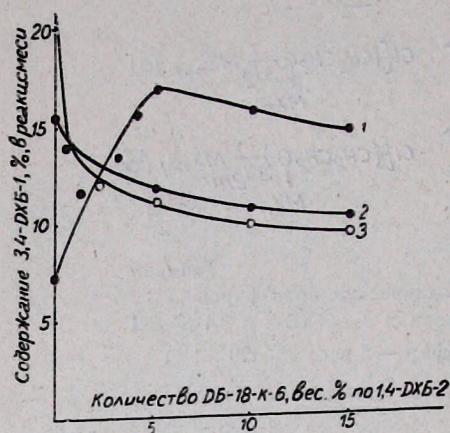


Рис. 1. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии солей металлов с дибензо-18-краун-6-эфиром (120°, 1 ч, [M]=0,05%), 1 — нафтенат меди, 2 — FeCl₃, 3 — ZnCl₂.

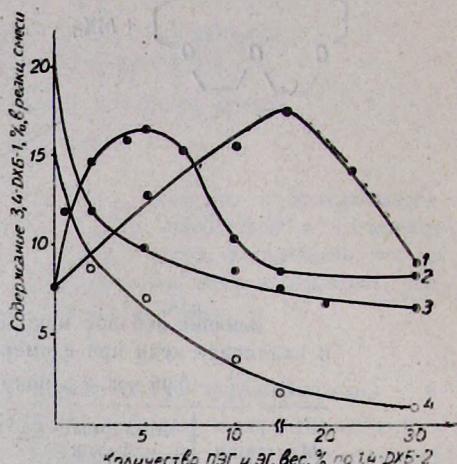


Рис. 2. Изомеризация 1,4-ДХБ-2 в 3,4-ДХБ-1 в присутствии солей металлов с добавками (120°, 1 ч, [M]=0,05%), 1 — нафтенат меди с ПЭГ, 2 — нафтенат меди с ЭГ, 3 — FeCl₃ с ПЭГ, 4 — ZnCl₂ с ПЭГ.

Деактивирующее влияние добавки полиэфира VII к нафтенату меди, по-видимому, объясняется неэффективной диссоциацией образованного комплексного соединения. Учитывая данные [3] можно было предположить, что при этом в присутствии 10-кратного молярного избытка полиэфира по нафтенату меди равновесие диссоциации направлено в сторону образования исходного комплексного соединения. Для доказательства сделанного предположения изомеризацию дихлорбутенов проводили в присутствии эквимольного по катализатору количества полиэфира VII. В результате содержание 3,4-ДХБ-1 в реакционной смеси возросло до 15,5%, что подтверждает справедливость сделанного предположения. Из данных таблицы также следует, что другие использованные полиэфиры, взятые примерно в таком же молярном избытке по катализатору, также проявляют наглядное активирующее влияние на ход изомеризации. Наблюдаемые факты можно объяснить тем, что в случае полиэфира VII координационная связь образуется с участием атомов азота, и лигандный обмен при этом осуществляется по диссоциативному механизму. При использовании других полиэфиров координационная связь осуществляется с участием атомов кислорода и по аналогии с работой [4] лигандный обмен в этих случаях происходит преимущественно по ассоциативному механизму; при этом степень изомеризации мало чувствительна к количеству добавки.

Учитывая, что длина и разветвленность алкильного радикала практически не оказывают влияния на активность катализатора [1], использование добавок ПЭГ с большим молекулярным весом становится целесообразным. Поэтому на примере нафтената меди изучено влияние добавок этиленгликоля на ход реакции. Данные рис. 2 подтверждают факт аналогичного поведения этиленгликоля и ПЭГ в качестве добавок к нафтенату меди.

Полученные результаты при использовании хлоридов железа и цинка с добавками I и ПЭГ показывают, что в обоих случаях происходит ингибирование изомеризации (рис. 1, 2) и, по-видимому, активная форма комплексного соединения в этих случаях имеет одинаковую природу. Дезактивирующее влияние добавок полиэфиров и ПЭГ на хлориды железа и цинка аналогично [3] объясняется стабильностью образующихся комплексных соединений, которые в условиях эксперимента не подвергаются диссоциации.

Экспериментальная часть

В круглодонной реакционной колбе с рубашкой для поддержания заданной температуры реакции термостатированием, снабженной термометром, обратным холодильником и мешалкой, при 120° перемешивали смесь 6.0 г 1,4-ДХБ-2 (степень чистоты, 99,5), 0,05 вес. % (в пересчете на металл) катализатора и 0—412 мол. % по катализатору добавки. Через 1 ч 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-1 5% и полиэтиленгликоль 5% на хромосорбе W). Количественное определение компонентов реакционной смеси проводили методом внутренней нормализации.

ՊՈՒԼԷՔԻԼԵՆԳԼԻԿՈՒԻ ԵՎ ՄԱԿՐՈՑԻԿԻԿ ՊՈՒԼԷՔԵՐՆԵՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՅՑՄԵՐԻ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ 1,4-ԴԻՔԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԸ 3,4-ԴԻՔԼՈՐ-1-ԲՈՒՏԵՆԻ
ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԻԶՈՄԵՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ

Է. Մ. ԱՍԱՐՅԱՆ, Ե. Լ. ՍԱՀԱՅԱՆ, Ե. Գ. ՊԱՐՈՆԻՅԱՆ,
Ա. Յ. ՄԱԽԱՍՅԱՆ և Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է պոլիէթիլենգլիկոլի-20000 և մակրոցիկլիկ պոլիէթերների հավելույթների ազդեցությունը 1,4-դիքլոր-2-բուտենը 3,4-դիքլոր-1-բուտենի իզոմերման ռեակցիայի վրա պղնձի, ցինկի և երկաթի աղերի ներկայությամբ: Հաստատված է, որ օգտագործվող հավելույթները ակտիվացնում են պղնձի նաֆթենատին, իսկ ցինկի և երկաթի քլորիդների վրա ունեն հակառակ ազդեցություն:

THE INFLUENCE OF ADDITIVES OF MACROCYCLIC POLYETHERS
AND POLYETHYLENGLYCOL ON THE CATALYTIC
ISOMERIZATION OF 1,4-DICHLORO-2-BUTENE
TO 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

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

The influence of additives of macrocyclic polyethers and polyethylene glycol-20000 on the isomerization of 1,4-dichloro-2-butene to 3,4-dichloro-1-butene in the presence of copper, iron and zinc salts has been studied. It has been found that the employed additives are the activators for cupric naphthanate, and on the contrary they have the desactivation effect on ferric and zinc chlorides.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева Н. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 9, с. 584.
2. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Гульнева Н. В., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 616.
3. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 11, с. 709.
4. Асатрян Э. М., Саакян Н. Л., Малхасян А. Ц., Мартиросян Г. Т. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 273.
5. King R. B., Heckley P. R. — J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 3118.
6. De Villardt G. G., Charpin P. — J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1978, № 3, p. 90.
7. Гурьянова Е. Н., Ганюшин Л. А., Ромм И. П., Щербачева Э. С., Мясум-заде М. — ЖОХ, 1981, т. 51, с. 437.
8. Бочкин А. М., Помогайло А. Д. — Тез. докл. XIV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Иваново, 1981, ч. 1, с. 126.
9. Ениколопян Н. С., Бочкин А. М., Помогайло А. К., Кузаев А. Н., Иванченко П. А., Ивлева И. Н., Дьячковский Ф. С. — ДАН СССР, 1982, т. 265, № 1, с. 95.
10. Кузаев А. И., Помогайло А. Д., Мамбетов У. А. — ВМС, 1981, т. 23А, с. 213.

Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 282—288 (1988 г.)

УДК 547.473.2.07.(088.8)

СИНТЕЗ И МАСС-СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ 2-ПРОПИ-
НИЛОВЫХ И 2-БУТИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ НЕКОТОРЫХ
2,3-ЗАМЕЩЕННЫХ-4-БУТАНОЛИД-4-
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Г. Г. ДАНАГУЛЯН, Н. Г. БАЛАСАНЯН,
Э. Р. КАЛАШЯН и П. Б. ТЕРЕНТЬЕВ

Ереванский институт народного хозяйства
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 30 V 1986

Взаимодействием 2-алкил-3-метил-4-бутанолид-4-карбонových кислот и хлорангидридов 2-алкил-2-карбоксо-3-метил-4-бутанолид-4-карбонových кислот с пропар-