

Т. ЛЕСМЕНТ

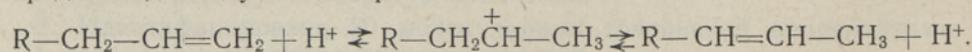
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В *n*-ОКТЕНАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Интерес исследователей к олефиновым углеводородам объясняется их высокой реакционной способностью. Получение поверхностно-активных веществ, полимерных материалов, фармацевтических препаратов, средств защиты растений и т. д. связано с моноолефиновыми углеводородами. Но в связи с легкостью миграции двойной связи под действием катализаторов обычно всегда получается смесь изомеров, различающихся по своим свойствам. Двойная связь мигрирует как под действием кислотных, так и щелочных катализаторов. Для объяснения механизма реакций изомеризации, вызываемых различными катализаторами, наиболее часто пользуются концепцией иона карбония. В общем виде изомеризация олефинов в ионной интерпретации дана А. Петровым [1].

Как указывает Х. Даннинг [2], катализаторы, имеющие кислую характеристику, могут быть нескольких типов:

- 1) вещество может быть кислотой, донором протонов, как серная кислота, фосфорная, плавиковая, хлорная;
- 2) вещество может быть кислотой Льюиса, или акцептором электронов — фторид бора, хлористый алюминий, хлорное железо;
- 3) относительно нейтральное вещество может адсорбировать ионы водорода и быть потенциально кислым веществом — окись алюминия, фтористый водород;
- 4) два относительно нейтральных вещества могут реагировать или соединяться с образованием комплексов, имеющих кислую характеристику — окись кремния—окись алюминия.

Механизм миграции двойной связи в присутствии кислоты можно представить следующим образом:

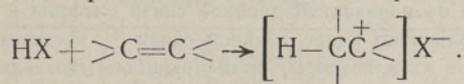


Сначала протон присоединяется к концевому углероду с образованием более стабильного карбоний-иона. Последующее отщепление протона ведет к превращению карбоний-иона либо в исходное соединение, либо в *цис*-, *транс*- β -олефин.

Протон, отщепляемый карбоний-ионом, может снова вернуться в состав активного центра катализатора или передается другой молекуле, инициируя таким образом цепную реакцию.

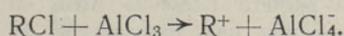
Г. Пайнес [3] предполагает, что механизм образования карбоний-ионов может идти тремя путями.

1. Присоединением протона кислоты к олефиновому углеводороду:

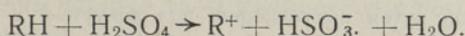


Эта реакция является по существу реакцией нейтрализации, т. е. она протекает между кислотой и основанием, поэтому концентрация карбоний-ионов зависит от силы кислоты.

2. Отнятием галоидного иона от алифатического галогенида кислотой Льюиса. Примером может служить действие хлористого алюминия на алкилгалогенид:



3. Окислением углеводорода, например, окислением алкана серной кислотой:



Вследствие недостаточного количества электронов карбоний-ионы вступают в многочисленные реакции. Эти реакции, лежащие в основе механизма изомеризации, объясняют вместе с тем протекание ряда побочных реакций, сопровождающих во многих случаях изомеризацию.

В изложенной ниже работе использовались только кислотные катализаторы, поэтому механизм изомеризации двойной связи под действием щелочных катализаторов здесь рассматриваться не будет.

Экспериментальная часть

1. Характеристика применяемых реагентов

В настоящей работе для определения изомеризации двойной связи под действием катализаторов использовались *n*-октены. В прошлом сообщении [4] указывались пути синтеза олефинов с различным положением двойной связи путем восстановления ацетиленовых производных, а также приведена методика определения различных изомеров по двойной связи. Заключается она в озонировании олефина, дальнейшем окислении щелочной суспензией окиси серебра, выделении Na-солей карбоновых кислот, метилировании их диметилсульфатом и хроматографировании метиловых эфиров кислот. В табл. 1 дана характеристика *n*-октенов, применяемых в настоящей работе, и сравнение с данными литературы.

Таблица 1
Характеристика синтезированных *n*-октенов и сравнение с данными литературы

Углеводород	Температура кипения, °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
Октен-1	122,3—122,5	1,4097	0,7223	[5]
	120,9—121,5	1,4094	0,7160	[6]
	121 —122	1,4096	0,7159	Наст. раб.
Октен-2	125 —125,3	1,4148	0,7223	[5]
	125 —126	1,4150	0,7550	[7]
	125	1,4138	0,7211	Наст. раб.
Октен-4	122 —123	1,4140	0,7184	[5]
	121,4—122,3	1,4122	0,7147	[8]
	122	1,4144	0,7200	Наст. раб.

Поскольку существует мнение, что изомерный состав алкилароматических соединений обуславливается изомеризацией двойной связи олефина и дальнейшим присоединением бензольного кольца по месту двойной связи [9], представляет интерес выяснить вопрос, как же влияют катализаторы, применяющиеся при алкилировании, на изомеризацию двойной связи.

Наиболее частым катализатором алкилирования является безводный хлористый алюминий.

Кроме безводного хлористого алюминия, для алкилирования часто используется комплекс $AlCl_3$ с алкилароматическими соединениями, что позволяет уточнить дозировку $AlCl_3$ в реакциях и в промышленном отношении является более удобным. Комплекс приготавливали из расчета 1 г/моль $AlCl_3$ на 0,5 г/моля этилбензола и 0,17 г/моля воды перемешиванием при температуре $60^\circ C$ в течение 2,5 ч.

Интересным катализатором алкилирования является соединение $AlCl_2H_2PO_4$ [10]. Для получения этого соединения использовали 100%-ную ортофосфорную кислоту, полученную из 85%-ной путем высушивания под вакуумом с остаточным давлением 10 мм рт. ст. при температуре 100° . К 100%-ной ортофосфорной кислоте при перемешивании прибавляли эквимолекулярное количество $AlCl_3$. При этом наблюдалось сильное вспенивание и бурное выделение хлористого водорода. После прибавления всего рассчитанного количества $AlCl_3$ полученную массу нагревали на масляной бане при 80° в течение 10—12 ч до полного прекращения выделения хлористого водорода.

Кроме соединения $AlCl_2H_2PO_4$, нами был использован катализатор $AlCl_2HSO_4$ для выяснения, как это соединение влияет на изомеризацию двойной связи в *n*-октене.

Катализатор получали смешением эквимолекулярных количеств $AlCl_3$ и H_2SO_4 и нагреванием смеси при 120° до прекращения выделения хлористого водорода. $AlCl_2HSO_4$ удобнее в обращении, чем хлористый алюминий, благодаря своей меньшей гигроскопичности.

Концентрированная серная кислота также использовалась рядом авторов в качестве катализатора алкилирования [11, 12], причем количество ее берется почти равное количеству вступающего в реакцию олефина. Мы работали с концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,8355).

2. Методика проведения опытов и полученные результаты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали катализатор, а затем быстро приливали рассчитанное количество моноолефина. Реакционная колба термостатировалась при 20° . По истечении времени контакта безводный хлористый алюминий и катализаторы на его основе разлагались прибавлением воды. Органический слой отделяли, нейтрализовали содой до нейтральной реакции, сушили над безводным $CaCl_2$ и перегоняли. Затем пробу подвергали озонированию и дальнейшему анализу, как указано в работе [4].

В табл. 2 приведены результаты ряда опытов контакта октена-1 с 5% $AlCl_3$ (молярное соотношение катализатор : олефин — 0,056 : 1) в зависимости от продолжительности контакта.

Из данных табл. 2 видно, что времени контакта 0,5 ч при молярном соотношении $AlCl_3$: октен, равном 0,056 : 1, достаточно, чтобы изомеризовать исходный олефин почти наполовину, но глубокой изомеризации при этом не получается. Приблизительно равные количества четырех различных изомеров наблюдаются через 1,5—2 ч. Увеличение содержания октена-1 после 6 ч контакта в сравнении с содержанием его при меньшей продолжительности контакта можно объяснить, очевидно, неодинаковой полимеризацией отдельных изомеров октена, происходящей под влиянием $AlCl_3$, поскольку, как будет видно в дальнейшем, обратной изомеризации двойной связи не наблюдается.

В табл. 3 приведен изомерный состав *n*-октенов после контакта ок-

Таблица 2

Зависимость изомеризации октена-1 от времени
контакта с $AlCl_3$

№ опыта	Время контакта, ч	Олефины, %			
		Октен-1	Октен-2	Октен-3	Октен-4
1	0,1	92	4,2	2,4	1,4
2	0,5	53,8	42,3	2,6	1,3
3	1	40,5	34,6	14,7	10,2
4	1,5	23,2	26,9	26,9	23
5	2	26	17	26	31
6	6	45,7	22	20	11,3

тена-1 с вдвое бóльшим количеством хлористого алюминия при тех же условиях, что и в опытах 1—6.

Таблица 3

Зависимость изомеризации октена-1 от времени
контакта с $AlCl_3$
(молярное соотношение 0,112:1)

№ опыта	Время контакта, ч	Олефины, %			
		Октен-1	Октен-2	Октен-3	Октен-4
7	0,1	54,8	24,14	17,52	3,54
8	1	49,0	31,0	14,7	5,3
9	2	Полимеризация			

Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что увеличение количества катализатора усиливает полимеризацию олефина, но изомеризирующее действие проявляется не так глубоко за одно и то же время контакта.

Поскольку уже за 0,5 ч контакта с $AlCl_3$ изомеризация проходит довольно сильно, мы при использовании других катализаторов проводили опыты при тех же условиях, что и опыт 2 (табл. 2).

В случае комплекса $AlCl_3$ с этилбензолом количество катализатора бралось из расчета 5% $AlCl_3$ на олефин — такое количество используется при реакциях алкилирования, и 1 и 2% $AlCl_3$ на олефин — при таком количестве катализатор используется для очистки олефинов.

В случае соединений $AlCl_2H_2PO_4$ и $AlCl_2HSO_4$ количество катализатора определялось в соответствии с теми количествами, в которых они применяются для других реакций. Так, в нашей лаборатории выяснено, что для алкилирования оптимальным количеством $AlCl_2H_2PO_4$ и $AlCl_2HSO_4$ является 20% на олефин.

Концентрированная серная кислота в реакциях алкилирования используется в количествах, равных количеству олефина, а для очистки олефинов — в количестве 5—10% на олефин.

В случаях контакта с серной кислотой реакционную смесь разлагали водой со спиртом, затем органическую часть экстрагировали петролейным эфиром и после отгонки эфира перегоняли.

В табл. 4 приведены данные по влиянию различных катализаторов на изомеризацию двойной связи в октене. Время контакта во всех случаях было 0,5 ч, температура 20°.

Таблица 4

Зависимость изомеризации двойной связи в октене-1 от катализатора и его количества

№ опыта	Катализатор	Количество катализатора, моль/моль олефина	Олефины, %			
			Октен-1	Октен-2	Октен-3	Октен-4
2	$AlCl_3$	0,056	53,8	42,3	2,6	1,3
10	Комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом	0,034	52,2	20,0	14,7	13,1
11	То же	0,013	92,7	6,28	0,82	0,2
12	" "	0,006	96,3	3,7	—	—
13	$AlCl_2H_2PO_4$	0,115	75,15	23,7	1,15	—
14	" "	0,029	99	1	—	—
15	$AlCl_2HSO_4$	0,115	82,2	17,8	—	—
16	H_2SO_4	1,14	35	30,4	25,0	9,6
17	" "	0,114	74	13,5	9,3	3,2
18	" "	0,057	88	5	4	3

Из данных табл. 4 видно, что комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом обладает наиболее сильным изомеризирующим действием и влияет на перемещение двойной связи в центр цепи сильнее, чем безводный хлористый алюминий.

Концентрированная серная кислота в больших количествах также сильно изомеризует октен-1, а в малых количествах ее изомеризирующее действие не очень велико, поэтому она вполне может быть применена для очистки олефиновых фракций углеводородов.

Представлялось также интересным проверить действие тех же катализаторов на обратную изомеризацию двойной связи от центра цепи к ее концу. Для этой цели использовали синтезированный октен-4 и октен-2.

Поскольку из всех проверенных катализаторов наибольшим изомеризирующим действием обладают комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом и безводный хлористый алюминий, было проверено действие именно этих катализаторов в тех же условиях, когда двойная связь октена-1 перемещается в центр. Результаты этих опытов показаны в табл. 5.

Таблица 5

Изомеризация двойной связи октена-4 и октена-2 под действием кислотных катализаторов

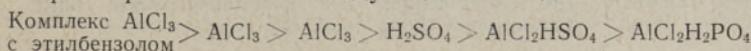
№ опыта	Катализатор	Количество катализатора, моль/моль олефина	Олефины, %			
			Октен-1	Октен-2	Октен-3	Октен-4
19	$AlCl_3$	0,056	—	1	2	97
20	Комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом	0,034	1,24	1,26	1,6	96
21	$AlCl_2H_2PO_4$	0,115	—	—	1	99
22	Комплекс $AlCl_3$ с этилбензолом	0,034	—	84,6	13,0	2,4

Из таблицы видно, что при данных условиях обратной изомеризации двойной связи от центра углеродной цепи к ее концу практически не происходит.

Выводы

1. Проверено действие различных кислотных катализаторов на изомеризацию двойной связи в *n*-октенах.

2. Установлено, что изомеризирующее действие исследованных катализаторов проявляется в следующей последовательности:



3. Установлено, что использованные катализаторы не вызывают обратной изомеризации двойной связи от центра углеродной цепи к ее концу.

Автор выражает благодарность профессору С. И. Файнгольду за ценные указания и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А., Каталитическая изомеризация углеводородов, М., 1960.
2. Dunning H. N., Ind. Eng. Chem., **45**, 3, 551 (1953).
3. Пайнес Г., Гофман Н., Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки, т. 3, М., 1962.
4. Лесмент Т., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР. Химия * Геология, **16**, № 1, 19 (1967).
5. Egloff G., Phys. Const. of Hydrocarbons, vol. 1, pp. 215—216.
6. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Платэ А. Ф., Розенгарт М. И., Тарасова Р. А., Ж. орг. химии, **17**, 8, 1503—1509 (1947).
7. Bourguet M., Bull. 4, **41**, 1475 (1927).
8. Неппе А. Л., Greenlee K. W., J. Am. Chem. Soc., **65**, 2020 (1943).
9. Файнгольд С. И., Синтетические моющие средства из нефтяного и сланцевого сырья, Л., 1964.
10. Топчиев А. В., Завгородний С. В., Крючкова В. Г., Реакция алкилирования органических соединений олефинами, М., 1962.
11. Мамедалиев Ю. Г., Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив, Баку, 1945.
12. Далин М. и др., Алкилирование бензола олефинами, М., 1957.

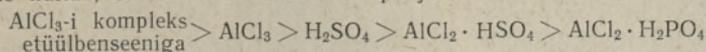
Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/IV 1967

T. LESMENT

***n*-OKTEENIDE KAKSIKSIDEME ISOMERISATSIOON MÖNEDE HAPPELISTE KATALÜSAATORITE TOIMEL**

Alkeenide rafineerimisel ja alküülimisel kasutatavate happeliste katalüsaatorite toimel migreerub kaksikside süsinikahela lõpust tsentrisse. Reaktsiooniproductide uurimine näitab, et isomeriseeriva toime põhjal reastuvad katalüsaatorid järgmiselt:



kaksiksideme isomerisatsioon väheneb

Kaksiksideme isomerisatsioon sõltub ka reaktsiooni tingimustest. Vastupidist isomerisatsiooninähtust (1-okteenide teke), mida kontrolliti samade katalüsaatoritega ja 4-okteeniga, ei märgatud.

T. LESMENT

ISOMERISATION DER DOPPELBINDUNG VON *n*-OKTENEN UNTER DER EINWIRKUNG EINIGER SÄURIGER KATALYSATOREN

Unter der Einwirkung säuriger Katalysatoren, die beim Raffinieren und Alkylieren von Alkenen gebraucht werden, migriert die Doppelbindung vom Ende der Kohlenstoffkette in deren Zentrum. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigt, daß sich die Katalysatoren ihrer Isomerisationswirkung nach wie folgt einreihen:

Komplex des AlCl_3 mit Ethylbenzen $> \text{AlCl}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{AlCl}_2 \cdot \text{HSO}_4 > \text{AlCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$

die Isomerisation der Doppelbindung nimmt ab

Die Isomerisation der Doppelbindung hängt auch von den Bedingungen der Reaktion ab. Eine umgekehrte Isomerisationserscheinung (Entstehung von 1-Oktenen) wurde nicht beobachtet (das wurde mit denselben Katalysatoren und mit 4-Okten kontrolliert).