

УДК 547.464.7; 544.478

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ
ЗАМЕЩЁННЫХ ВИНИЛЦИКЛОПРОПАНОВГ. З. Раскильдина^{1,*}, Ю. Г. Борисова¹, А. Р. Давлетшин², С. С. Злотский¹

Представлено академиком РАН А.А. Берлиным 12.04.2019 г.

Поступило 19.02.2019 г.

Изучена каталитическая изомеризация замещённых винил-*гем*-дихлорциклопропанов в присутствии ряда цеолитных катализаторов. Показано, что единственными продуктами реакции являются замещённые *гем*-дихлорциклопентены. Исследовано влияние ряда факторов (вид катализатора, температура, продолжительность реакции) на выход продуктов изомеризации.

Ключевые слова: каталитическая изомеризация, винил-*гем*-дихлорциклопропаны, цеолитные катализаторы, *гем*-дихлорциклопентены.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524873266-269>

При дихлоркарбенировании промышленных диенов с высокими выходами образуются винил-*гем*-дихлорциклопропаны, которые широко используются в синтезе реагентов, олиго- и полимеров [1–5].

В работе мы впервые осуществили гетерогенно-каталитическую изомеризацию моно-дихлоркарбенированных олефинов **1а–г** в соответствующие *гем*-дихлорциклопентены **2а–г**.

Известно, что при высоких температурах (450–550 °С) винил-*гем*-дихлорциклопропаны претерпевают частичное или полное дегидрохлорирование, при этом в продуктах реакции присутствуют в небольших количествах ($\leq 20\%$) изомерные исходным *гем*-дихлорциклопентены [6].

С целью осуществления изомеризации винил-*гем*-дихлорциклопропанов **1а–г** мы использовали известный отечественный цеолит SAPO-34 [7], который применяется в промышленности в процессах риформинга алканов и алкенов.

Было установлено, что при каталитической изомеризации соединений **1а–г** при температуре 180–280 °С и продолжительности реакции 1 ч выход целевых циклопентенов **2а–г** составил 10–95% (селективность $\geq 95\%$) (схема 1).

В присутствии инертного в данной реакции оксида кремния даже при $t = 280$ °С превращение реагентов **1а–г** не наблюдалось.

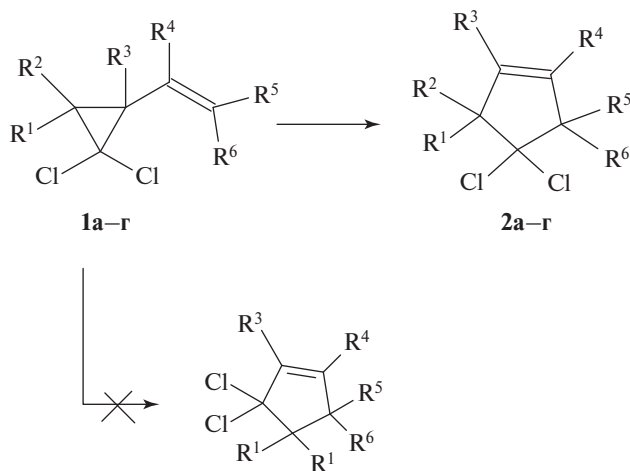
В продуктах реакции не обнаружены изомерные циклопентенам **2а–г** 5,5-дихлорпроизводные. Мы

объясняем это меньшей прочностью связи R^3C-CCl_2 (42–43 ккал/моль) (прочность связи рассчитана методом M06-2X/MG3S [12]), чем $R^3C-CR^1R^2$ (49–50 ккал/моль) в циклопропановом фрагменте.

Судя по выходу **2а–г**, 2,2-дизамещённые олефины **1б**, **в** по активности близки и превосходят 2-монопроизводные **1а**, **г** (рис. 1).

На примере изомеризации олефина **1в** мы установили что, высокий выход ($\geq 90\%$) достигается при 280 °С за 1 ч и 230 °С за 1,5 ч (табл. 1).

Мы нашли, что другие промышленные цеолитные катализаторы риформинга H-Y [8] и Цео-



$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H$ (**1а**, **2а**)

$R^1, R^2, R^3, R^5, R^6 = H, R^4 = CH_3$ (**1б**, **2б**)

$R^1, R^2, R^4, R^5 = H, R^3, R^6 = CH_3$ (**1в**, **2в**)

$R^3, R^4 = H, R^1, R^2, R^5, R^6 = CH_3$ (**1г**, **2г**)

Схема 1

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет

² АО "Институт нефтехимпереработки", Уфа

*E-mail: graskildina444@mail.ru

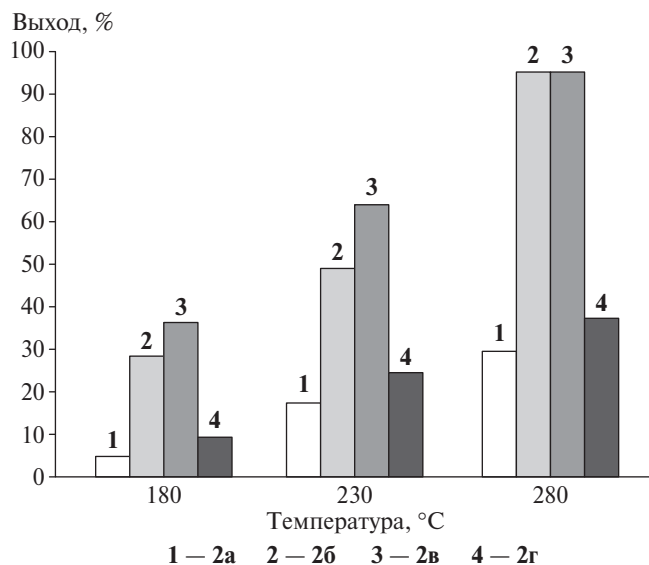


Рис. 1. Каталитическая изомеризация замещённых винилциклопропанов **1a–г** в присутствии катализатора SAPO-34, время контакта 1 ч.

Таблица 1. Влияние продолжительности реакции на выход циклопентена **2в** в присутствии катализатора SAPO-34

Время контакта, ч	Выход, %		
	180 °C	230 °C	280 °C
0,5	22	45	80
1	38	65	95
1,5	70	90	99

кар-600 [9] также катализируют изомеризацию олефинов **1a–г** при 280 °C, при этом цеолит Н-У практически не уступает SAPO-34, тогда как выходы продуктов **2a–г** в присутствии Цеокара-600 в 1,2–1,5 раза меньше (рис. 2).

Низкая эффективность катализатора Цеокара-600, вероятно, связана с его малой удельной поверхностью (320 м²/г) по сравнению с SAPO-34 (630 м²/г) и Н-У (600 м²/г). При этом наличие атомов Pt на поверхности Цеокара-600 не влияет на процесс изомеризации.

Таким образом, гетерогенно-каталитическая изомеризация винил-гем-дихлорциклопропанов является удобным способом селективного получения гем-дихлорциклопентенов.

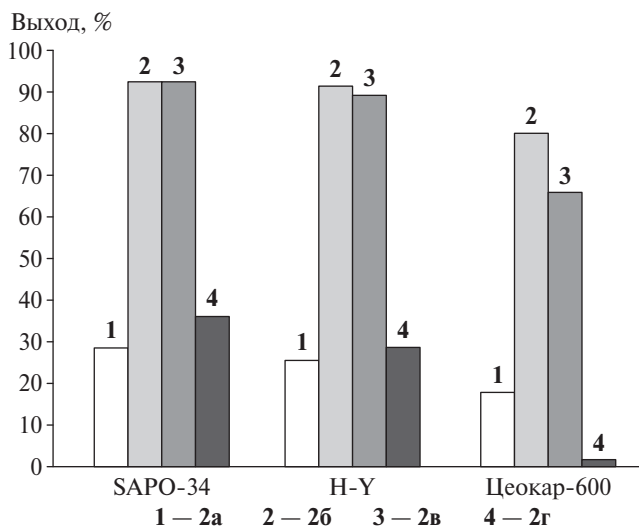


Рис. 2. Каталитическая изомеризация замещённых винилциклопропанов **1a–г** в присутствии различных катализаторов, время контакта 1 ч, $t = 280$ °C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализаторов в работе использованы цеолиты: SAPO-34 (синтезирован в ИНХС РАН им. А.В. Топчиева), Н-У и Цеокар-600 (произведены ООО “Салаватский катализаторный завод”) (табл. 2). Перед применением все цеолиты подвергались прокаливанию в токе азота при 550 °C в течение 5 ч.

В работе использованы замещённые винил-гем-дихлорциклопропаны **1a–г**, полученные по известной методике с применением хлороформа, 50%-го раствора щёлочи и межфазного катализатора Катамина АВ [11].


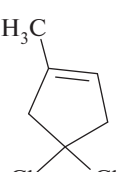
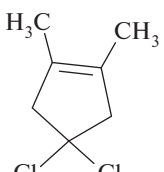
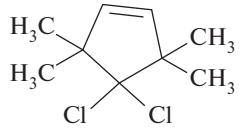
Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker AM-500 с рабочими частотами 500 и 125 МГц соответственно в растворителе CDCl₃. Внутренний стандарт — ТМС. Химические сдвиги приведены по шкале δ (м.д.) относительно ТМС как внутреннего стандарта. Константы спин-спиновой взаимодействия (*J*) приведены в Гц.

Масс-спектры получали на приборе “Кристалл-5000 М”. Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура в колонке от 80 до 280 °C, температура переходной линии 300 °C, температура источника ионов 300 °C. Повышение

Таблица 2. Характеристики используемых катализаторов [7, 9, 10]

Катализатор	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ , модуль цеолита	Размер элемент. ячейки, нм	Кислотность, мэкв, Н ⁺ /г	Na ₂ O, %	Диаметр пор, Å	Объём пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
SAPO-34 [7]	22	10	0,06	0,05	3,8	0,27	630
Н-У [9]	6	24	2,1	0,60	0,74	0,56	600
Цеокар-600 (содержит Pt) [10]	5	50	0,54	0,1	—	0,5	320

Таблица 3. Физико-химические константы соединений 2а–г

Соединение (выход, %)	$T_{\text{кип}}$	^1H , м.д.	^{13}C , м.д.	m/e^* , ($I_{\text{отн}}^{**}$, %)
2а (30) 	100 °С (760 мм рт.ст.)	5,39 с (2H, CH=CH, $J=8,8$), 2,53 д (2H, CH ₂ , $J=3,2$)	123,39 (CH=CH), 53,29 (2 CH ₂), 139,51 (C=)	(138/140/142)/35/16/5 M ⁺ , (115/117)/(100/32), (77/79)/(44/12), (51)/(39)
2б (95) 	42 °С (60 мм рт.ст.)	1,35 с (3H, CH ₃), 2,53 д (2H, CH ₂ , $J=3,9$), 2,85 д (2H, CH ₂ , $J=3,9$), 5,67 с (1H, CH)	17,37 (CH ₃), 53,22 (CH ₂), 61,68 (CH ₂), 81,16 (C), 124,92 (CH=), 140,06 (C=)	(152/154/156)/35/16/5 M ⁺ , (115/117)/(100/34), (77/79)/(87/26), (51)/(25)
2в (95) 	83 °С (20 мм рт.ст.)	1,29 с (3H, CH ₃), 1,52 с (3H, CH ₃), 3,10 с (2H, CH ₂), 3,18 с (2H, CH ₂)	16,26 (CH ₃), 18,43 (CH ₃), 54,88 (CH ₂), 59,70 (CH ₂), 82,01 (C), 138,52 (C=)	(164/166/168)/20/14/3 M ⁺ , (129/131)/(100/30), 93/97, (77/79)/(70/15), (51)/(20)
2г (36) 	76 °С (10 мм рт.ст.)	1,25 с (12H, 4 CH ₃), 5,39 с (2H, CH=CH, $J=8,9$)	28,19 (4 CH ₃), 52,60 (C), 86,37 (C), 137,23 (CH=CH)	(194/196/198)/11/9/2 M ⁺ , (157/159)/(100/5), 82/14, (77/79)/(50/9), (41)/(16)

Примечание. * — отношение массы осколочного иона к заряду; ** — относительная интенсивность пиков.

температуры происходило со скоростью 20 °С/мин. Газ-носитель — гелий.

Изомеризацию проводили на проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Объём реактора 30 см³, давление атмосферное, интервал температур от 180 до 280 °С. Сырьё в количестве 50 мл (смесь винил-*гем*-дихлорциклопропана в декане в объёмном соотношении 1 : 3 в пользу декана) подавалось с помощью насоса. Отобранный катализатор осушали свежeproкаленным хлоридом кальция, отфильтровывали соль и упаривали при слабом вакууме (кроме **2а**). Физико-химические константы соединений **2а–г** представлены в табл. 3.

Источник финансирования. Исследования выполнены при поддержке гранта Республики Башкортостан молодым учёным (от 08.02.2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесов С.В., Воробьева А.И., Злотский С.С., Хамидулина А.Р., Муслухов Р.Р., Спирихин Л.В. // ДАН. 2008. Т. 418. № 2. С. 203–204. DOI: 10.1134/S0012500808010059.
2. Thankachan Amrutha P., Sindhu K.S., Keerthi Krishnan K., Anilkumar Gopinathan // Org. Biomol. Chem. 2015. V. 13. P. 8780. DOI: 10.1039/C5OB01088H.
3. Seuyep D.N., touKam S., Luinstra G.A., Theato P. // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 2724–2730. DOI: 10.1039/C3PY00109A.
4. Арбузова Т.В., Хамидулина А.Р., Злотский С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. В. 6. С. 15.
5. Богомазова А.А., Михайлова Н.Н., Злотский С.С. // Germany, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. S. 89.
6. Hudlicky T., Reed J.W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. P. 4864–4876. DOI: 10.1002/anie.200906001.
7. Соколова С.В., Трегер Ю.А., Мурашева О.П. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 15–20.
8. Агабеков Е.В., Сеньков Г.М. // Катализ в промышленности. 2007. № 4. С. 38–43.
9. Максимов А.Л., Дзюбенко А.А., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 62–69. DOI: 10.1134/S0965544111010117.
10. Павлов М.Л., Алябьев А.С., Макеева Е.А. // Нефтегазовое дело. 2012. Т. 10. № 1. С. 169–173.
11. Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 220–225. DOI: 10.7868/S0028242117020149.
12. Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. Iss. 19. P. 194101. DOI: 10.1063/1.2370993.

**CATALYTIC ISOMERIZATION
OF SUBSTITUTED VINYL CYCLOPROPANES****G. Z. Raskil'dina¹, Yu. G. Borisova¹, A. R. Davletshin², S. S. Zlotsky¹**¹*Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation*²*Institute of Petrochemical Processing, Ufa, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.A. Berlin, April, 12, 2019

Received April 19, 2019

The catalytic isomerization of substituted vinyl-gem-dichlorocyclopropanes was studied in the presence of a series of zeolite catalysts. It is shown that the only reaction products are substituted gem-dichlorocyclopentenes. The influence of a number of factors (type of catalyst, temperature, reaction time) on the yield of isomerization products was investigated.

Keywords: vinyl-gem-dichlorocyclopropane, isomerization, catalyst, zeolite, Zeocar-600.