

ХИМИЯ

Т. В. ЦИЛЮРИК, И. П. СТЕПАНОВА

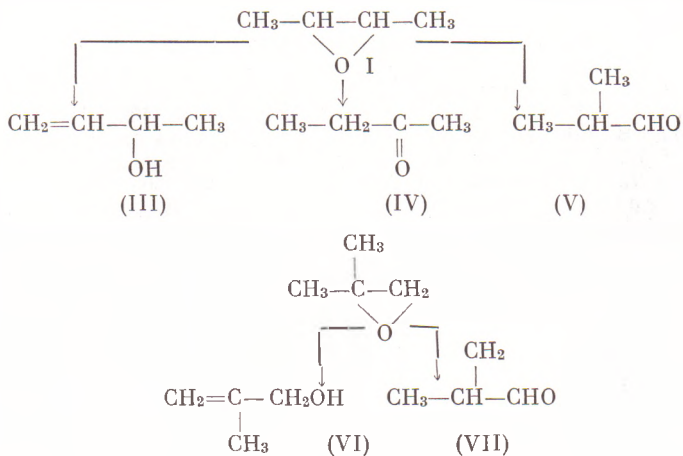
ОКИСЕЙ БУТЕНОВ

(Представлено академиком М. И. Кабачником 30 V 1973)

Синтез ненасыщенных спиртов изомеризацией окиси бутенов представляет большой практический и теоретический интерес. К настоящему времени исследована лишь реакция изомеризации окиси пропилена в аллиловый спирт на трехзамещенном фосфате лития (¹⁻³).

Нами изучено превращение окисей бутена-2 и изобутилена соответственно в метилвинилкарбинол и изопропенилкарбинол (металлиловый спирт) на катализаторе на основе трехзамещенного фосфата лития. Исходные окиси получены нами с количественными выходами эпоксидированием соответствующих бутенов органическими гидроперекисями (⁴). Опыты по изомеризации проводились в проточной системе, обеспечивающей изотермические условия протекания реакции.

Изучение реакций изомеризации окиси бутена-2 (I) в интервале температур 240—315° С и объемной скорости 1—3 час⁻¹ показало, что при более низких температурах образуется в основном метилвинилкарбинол (III) (выход 99,1 % от теории). При повышении температуры, наряду с ненасыщенным спиртом, наблюдается образование небольших количеств метилэтилкетона (IV) и изомасляного альдегида (V) (выходы метилвинилкарбинола 89,1 %, метилэтилкетона 6,26 %, изомасляного альдегида 1,57 % от теории).



При изомеризации окиси изобутилена (II) в интервале температур 170-230° и объемной скорости 1-4 час⁻¹ образуется ненасыщенный спирт - изопропенилкарбинол (VI) и изомасляный альдегид (VII), причем выход последнего увеличивается с повышением температуры (при 210° и объем

ной скорости 1–1,5 час⁻¹ выход изопропенилкарбинола 94,0%, изомасляного альдегида 6,0% от теории).

Полученные изомеризацией окисей бутена-2 и изобутилена ненасыщенные спирты были выделены и охарактеризованы: метилвинилкарбинол — т. кип. 97,0°, d_4^{25} 0,8240, n_D^{25} 1,4087, металиловый спирт — т. кип. 113–114°, d_4^{20} 0,8527, n_D^{20} 1,4229. Полученные константы соответствуют данным (6). Структура полученных спиртов была подтверждена и.к. спектроскопией (рис. 1). В и.к. спектре метилвинилкарбинола имеются полосы валентных колебаний групп, отвечающих $\text{CH}_2=\text{CH}$ (919, 991, 1422 см⁻¹), $\text{C}-\text{O}$ вторичного спирта (1064 см⁻¹), OH (1290, 3320 см⁻¹). Характеристические частоты и.к. спектра металилового спирта соответствуют: 893 см⁻¹ — колебаниям группы CH_2 , 1019 см⁻¹ — валентным колебаниям группы $\text{C}-\text{O}$ первичного спирта; 3410–3340 см⁻¹ — валентным колебаниям группы $-\text{OH}$.

Кинетика реакции изомеризации окисей изучалась в условиях, исключаящих диффузионное торможение. На рис. 2 представлены кинетические

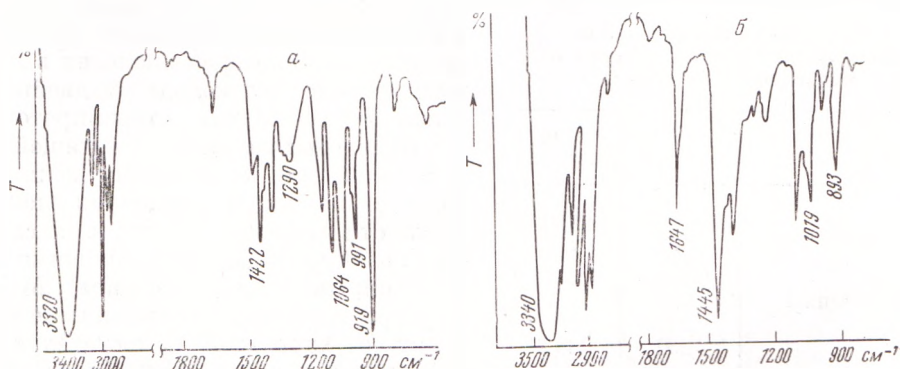


Рис. 1. И.к. спектр метилвинилкарбинола (а) и изопропенилкарбинола (б)

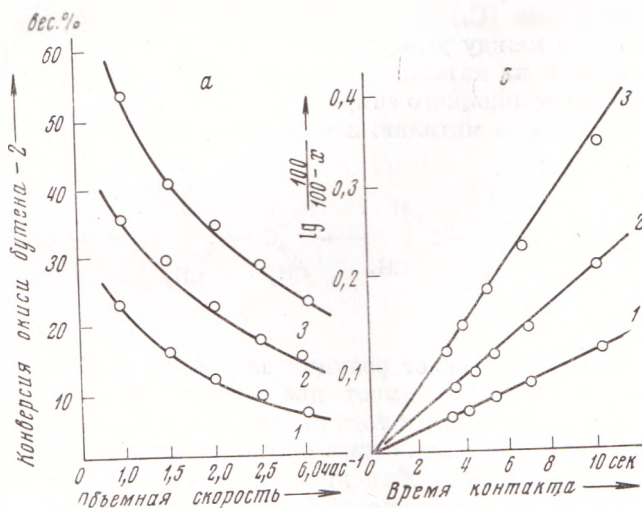


Рис. 2. Кинетические кривые расхода окиси бутена-2 при изомеризации (а: 1 — 230°; 2 — 240°; 3 — 250°) и полулогарифмические анаморфозы кривых 1–3 (б)

кривые расхода окиси бутена-2 в метилвинилкарбинол и обработка их по интегральному методу. Прямолинейность зависимости $\lg 100/(100-x)$ от времени наглядно доказывает первый порядок реакции. По углу наклона прямых рассчитаны константы скорости реакции. Аналогично рассчитаны

константы скорости изомеризации окиси изобутилена в металлиловый спирт (табл. 1).

Как видно, константы скорости изомеризации окиси изобутена в металлиловый спирт во много раз выше скорости изомеризации окиси бутена-2 в метилвинилкарбинол. Значительное различие реакционной способности данных окисей можно объяснить механизмом реакции изомеризации окисей в ненасыщенные спирты.

Предлагаемый ниже механизм, в отличие от других ⁽²⁾, позволяет объяснить образование ненасыщенного спирта как основного продукта реакции, побочных продуктов и различную реакционную способность окисей в реакции изомеризации. При этом образование побочных продуктов протекает по несколько иному механизму.

Как известно, литиевые катализаторы этого типа имеют основной характер ^(2, 3). Отрыв протона нуклеофильным центром катализатора (N:) происходит, по нашему мнению, от углеродного атома C₁ метильной груп-

Таблица 1

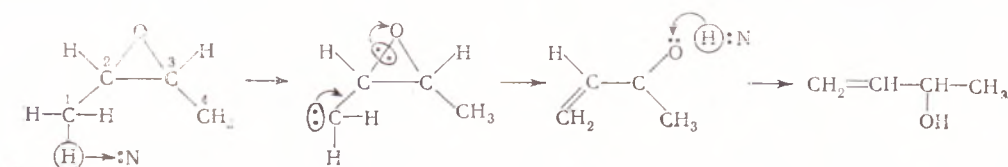
Константы скорости реакции
изомеризации окисей бутенов в
ненасыщенные спирты

	Т-ра, °C	k · 10 ² , сек ⁻¹
Окись изобутена	160	10,6
	170	22,5
	180	47,2
Окись бутена-2	230	3,5
	240	6,5
	250	11,2

пы (нумерация углеродных атомов на схеме), находящейся в α-положении к окисному кольцу. Известно ⁽⁶⁾, что существует некоторая аналогия в поведении окисного кольца и двойной связи. В этом случае отрыв протона от метильной группы, находящейся в α-положении к окисному кольцу, облегчен наличием смещения электронов от метильной группы к окисному кольцу (некоторая аналогия с σ-π-сопряжением у олефинов). Место разрыва окисного кольца также зависит от характера заместителей и происходит преимущественно со сто-

роны заместителей, проявляющих +I-эффект ⁽⁶⁾. При этом разрыв углерод-кислородной связи происходит таким образом, что кислород отрывается от углеродного атома (C₂) вместе с электронной парой. За счет образования двойной связи между углеродами C₁ и C₂ и атаки кислорода протоном, адсорбированном на катализаторе, происходит стабилизация молекулы с получением ненасыщенного спирта.

Схема образования метилвинилкарбинола из окиси бутена-2



Таким же образом протекает реакция для окиси изобутена с той разницей, что окись изобутена имеет две электронодонорные метильные группы, находящиеся у одного и того же атома углерода окисного кольца. В результате этого облегчен как отрыв протона, так и разрыв углерод-кислородной связи, чем и можно объяснить значительное различие в скоростях реакции изомеризации для окисей бутена-2 и изобутена.

Образование побочных продуктов, метилэтилкетона и изомасляного альдегида, при изомеризации окиси бутена-2 происходит по несколько иному механизму. В этом случае протон отрывается от углеродного атома (C₂) окисного кольца. При перемещении гидрид-иона от углеродного атома C₂ к C₂ образуется енольная форма метилэтилкетона, которая при присоединении протона к кислородному атому изомеризуется в метилэтилкетон. «Метидное» же перемещение дает енольную форму изомасляного альдегида, которая превращается в изомасляный альдегид.

Трудностью отрыва протона от углеродного атома окисного кольца объясняется сравнительно небольшая скорость протекания этих вторичных реакций.

Схема образования метилэтилкетона

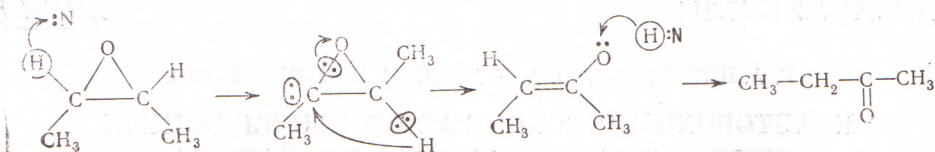
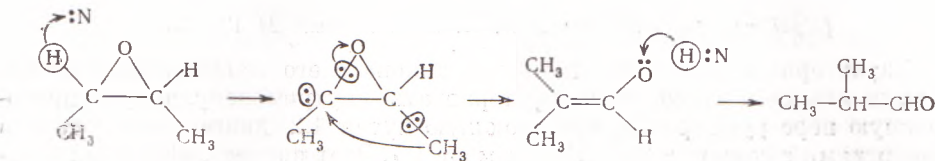


Схема образования изомасляного альдегида



Ярославский технологический институт

Поступило
3 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Г. Сергеев, Л. М. Букреева, А. Г. Полковникова, Хим. наука и пром., 2, 133 (1957); ЖПХ, 31, 1415 (1958). ² P. Desmarescaux, Inform. chim., № 74, 27 (1969). ³ M. Coudurier, M. V. Mathiev et al., Bull. Soc. chim. France, 1968, 1821. ⁴ В. М. Обухов, М. И. Фарберов и др., Нефтехимия, 11, 410 (1971); А. В. Бондаренко, Т. В. Цилюрики и др., Нефтехимия, 12, 250 (1972). ⁵ Словарь органических соединений, ред. И. Хейльброн, Г. М. Бэнбери, 2, ИЛ, 1949. ⁶ Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Л., 1968.