PÔVODNÉ OZNÁMENIA

Závislosť tvorby 1,2,3,3-tetrachlórbutánu pri chlorácii 1,3-dichlór-2-buténov od množstva katalyzátora a od teploty

J. VOJTKO, M. HRUŠOVSKÝ

Katedra organickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Sledovala sa závislosť adičnej chlorácie zmesi *cis*-1,3-dichlór-2-buténu a *trans*-1,3-dichlór-2-buténu, katalyzovanej chloridom fosforečným. Zistilo sa, že chlorid fosforečný je vhodným selektívnym katalyzátorom adičnej chlorácie tejto zmesi a že zvýšenie teploty výrazne podporuje selektivitu chlorácie.

Priamou chloráciou zmesi *cis*-1,3-dichlór-2-buténu a *trans*-1,3-dichlór-2-buténu vzniká prevažne 2,3,4-trichlór-1-butén, 1,2,3,3-tetrachlórbután a 1,2,2,3,4-pentachlórbután [1]. Vzájomné množstvá týchto látok závisia od teploty. V literatúre [1, 2] sa uvádza, že optimálna pracovná teplota je —15 °C, pri ktorej vzniká 65 až 70 % 2,3,4-trichlór-1-buténu, 20—25 % 1,2,3,3-tetrachlórbutánu a 10—15 % 1,2,2,3,4-pentachlórbutánu. Zistilo sa [3], že uvedené výsledky možno dosiahnuť aj pri laboratórnej teplote, pričom pri chlorácii treba udržiavať vhodný molárny pomer chlóru a 1,3-dichlór-2-buténov tak, aby nevznikal 1,2,2,3,4-pentachlórbután. Účelom našej práce bolo zistiť selektívny katalyzátor, ktorý by uprednostnil adičnú chloráciu 1,3-dichlór-2-buténov na úkor substitučnej chlorácie, za účelom prípravy 1,2,3,3-tetrachlórbutánu pri laboratórnej teplote. Ako katalyzátor sa zvolil chlorid fosforečný, ktorý sa osvedčil ako dobrý prenášač chlóru pri iných chloráciách [4]. Stanovilo sa optimálne množstvo katalyzátora pri teplote 22 °C a preskúmal sa vplyv teploty na chloráciu zmesi 1,3-dichlór-2-buténov za použitia uvedeného množstva katalyzátora.

Experimentálna časť

Použité látky

Zmes *cis*-1,3-dichlór-2-buténu a *trans*-1,3-dichlór-2-buténu, pripravená podľa [5], rektifikovaná (destilačný rez 49,5—51,5 °C/40 torr); fyzikálne konštanty: $n_D^{20} = 1{,}4721$; $\varrho_4^{20} = 1{,}1588$.

Červený fosfor p. a.

Plynný chlór, sušený kyselinou sírovou.

Silikagél PHH (Spolana Velvary, Karlove Vary), zrnitosť 0,3—0,4 mm.

Kyselina chlorovodíková čistá.

Peroxid vodíka p. a., 30 % roztok.

Zariadenie a metóda

Pracovné zariadenie bolo jednotné. Pozostávalo z týchto častí:

Chlór, dávkovaný z bomby ihlovým ventilom, viedol sa cez manostat, kapilárny

prietokomer a sušičku s kyselinou sírovou do chloračnej aparatúrky, uloženej v ultratermostate, udržujúcom pracovnú teplotu s presnosťou ±0,2 °C. Chloračná aparatúrka mala tvar premývačky s rozšírenou hornou časťou na udržiavanie konštantnej výšky hladiny chlórovanej zmesi (pretože sa pri chlorácii objem chlórovanej zmesi zväčšuje). Chlór sa do aparatúry privádzal kapilárou. Násypné zariadenie zároveň slúžilo na odvod plynných splodín, najmä plynného chlorovodíka. Molárny pomer zmesi 1,3-dichlór-2-buténov a chlóru bol 2 : 1 (na zamedzenie tvorby 1,2,2,3,4-pentachlórbutánu). Ako vsádzka sa dávkovala zmes (10 g) 1,3-dichlór-2-buténov, ktorá sa pred chloráciou prečistila od vody a iných polárnych látok adsorpciou na silikagéli, čistenom kyselinou chlorovodíkovou a peroxidom vodíka a aktivovanom 5 hodín pri 200 °C. Katalyzátor sa pridával vo forme červeného fosforu do chloračnej aparatúrky a priamo tam sa nachlóroval za vzniku chloridu fosforečného. Potom sa pridala zmes 1,3-dichlór-2-buténov a chlórovalo sa do 50 % konverzie.

Výsledky

Experimentálne práce sa delili na dve časti. V prvej časti sa pri laboratórnej teplote stanovila závislosť výťažku 1,2,3,3-tetrachlórbutánu od množstva katalyzátora a v druhej časti sa pri optimálne zvolenom množstve katalyzátora preskúmala závislosť výťažku 1,2,3,3-tetrachlórbutánu od teploty v danom rozsahu.

Tabuľka 1

Zloženie produktov chlorácie zmesi 1,3-dichlór-2-buténov plynným chlórom v závislosti od množstva chloridu fosforečného ako katalyzátora

Množstvo katalyzátora	*trans*-1,3-dichlór-2-butén (% hm.)	*cis*-1,3-dichlór-2-butén (% hm.)	2,3,4-trichlór-1-butén (TCB) (% hm.)	1,2,3,3-tetrachlórbután (TeCB) (% hm.)	doteraz neidentifikované produkty (% hm.)	$S\left(\frac{g\ TeCB}{g\ TCB}\right)$
surovina bez fosforu	43,7	4,8	35,5	13,5	2,5	0,381
surovina + 0,01 % P	44,2	5,8	31,8	16,2	2,0	0,510
surovina + 0,05 % P	44,8	5,4	18,6	28,4	2,8	1,525
surovina + 0,08 % P	42,6	6,3	17,3	31,4	2,4	1,815
surovina + 0,10 % P	42,8	6,4	8,9	38,4	3,5	4,315
surovina + 0,15 % P	41,1	8,2	7,8	40,3	2,6	5,170
surovina + 0,25 % P	42,6	7,5	7,3	40,1	2,7	5,490
surovina + 0,50 % P	42,5	7,3	7,3	39,9	3,0	5,460
surovina + 1,00 % P	41,5	7,5	7,7	41,1	2,2	5,340

Zloženie reakčných produktov, analyzovaných pomocou plynovej chromatografie [6], v závislosti od množstva katalyzátora, udaného ako percentuálne množstvo fosforu na váhu 1,3-dichlór-2-buténov, uvádzame v tab. 1.

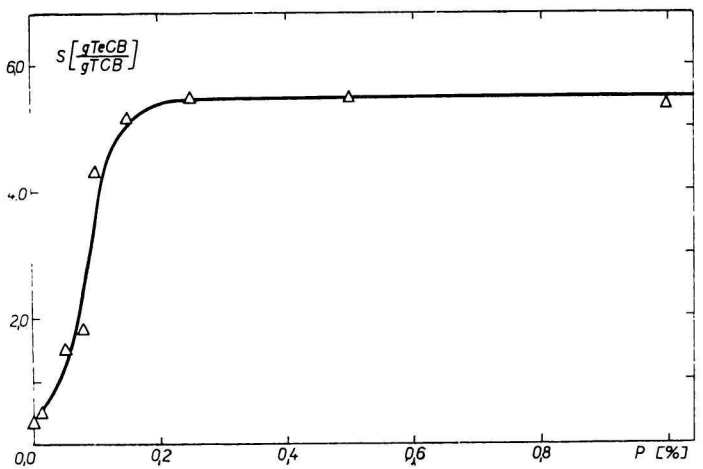
Na základe tab. 1 sme zostrojili obr. 1, kde sa naniesla závislosť pomeru váhových množstiev 1,2,3,3-tetrachlórbutánu k váhovým množstvám 2,3,4-trichlór-1-buténu od množstva katalyzátora. Koncentrácia katalyzátora je vyjadrená ako prídavok percentuálneho množstva červeného fosforu vzhľadom na konštantné množstvo pridávanej zmesi 1,3-dichlór-2-buténov. Na obr. 1 uvedené optimálne množstvo katalyzátora je $0{,}25 \pm 0{,}05$ % hm.

Závislosť výťažku 1,2,3,3-tetrachlórbutánu od teploty sa sledovala s prídavkom 0,25 % katalyzátora pri rôznych teplotách (obr. 2).

Diskusia

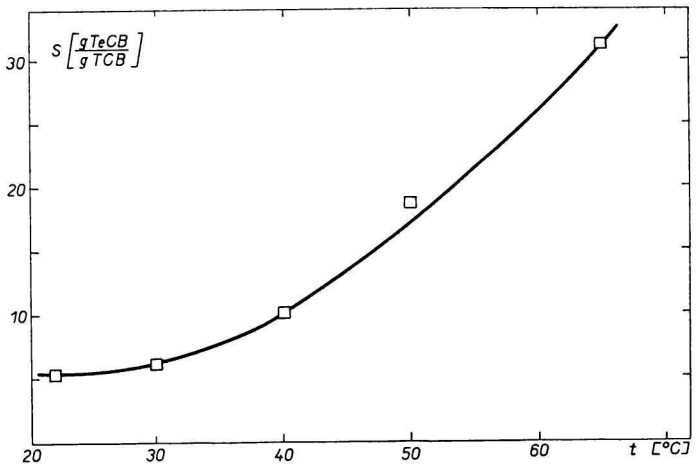
Z experimentálnych výsledkov vidieť, že použitie chloridu fosforečného ako katalyzátora adičnej chlorácie zmesi 1,3-dichlór-2-buténov sa osvedčilo. Množstvo 1,2,3,3-tetrachlórbutánu v porovnaní s 2,3,4-trichlór-1-buténom sa pri teplote 22 °C zväčšilo viac než 14-krát a pri teplote 65 °C približne 84-krát.

Z obr. 1 je zrejmé, že pridávanie katalyzátora nad hranicu 0,25 % nemá nijaký vplyv na zvýšenie výťažku 1,2,3,3-tetrachlórbutánu za daných podmienok. Chlorid fosforečný pôsobí katalyticky pravdepodobne ako prenášač chlóru v dôsledku rovnováhy medzi PCl_5, PCl_3 a Cl_2 [7]. Hlavné reakcie za uvedených podmienok majú zrejme priebeh, vyjadrený reakciami podľa rovníc *A* a *B*:



Obr. 1. Závislosť selektivity adičnej chlorácie zmesi 1,3-dichlór-2-buténov od množstva katalyzátora.

S — selektivita, vyjadrená ako pomer množstva 1,2,3,3-tetrachlórbutánu v gramoch k množstvu 2,3,4-trichlór-1-buténu v gramoch, vzniknutých počas jednotlivých chlorácií; % *P* — množstvo katalyzátora, vyjadrené ako prísada červeného fosforu v % hm. na váhu vsádzky 1,3-dichlór-2-buténov.



Obr. 2. Závislosť selektivity adičnej chlorácie zmesi 1,3-dichlór-2-buténov s prídavkom 0,25 % PCl_5 od teploty chlorácie.
S — selektivita, vyjadrená ako pomer množstva 1,2,3,3-tetrachlórbutánu v gramoch k množstvu 2,3,4-trichlór-1-buténu v gramoch, vzniknutých počas jednotlivých chlorácií; teplota je vyjadrená v °C.

$$CH_2Cl-CH=CCl-CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_2Cl-CHCl-CHCl_2-CH_3 + PCl_3, \quad (A$$

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5. \quad (B)$$

Z priebehu krivky na obr. 1, rovnobežnej s osou x, možno sa domnievať, že pri katalytickom účinku chloridu fosforečného rozhodujúcu úlohu majú kinetické faktory chlorácie, najmä rýchlosť adičnej a substitučnej chlorácie 1,3-dichlór-2-buténov, ako aj rýchlosť katalyzovanej adičnej chlorácie, opísanej rovnicami *A* a *B*. Na dosiahnutie maximálnej katalytickej účinnosti chloridu fosforečného, ako vyplýva z obr. 1, stačí už pomerne nízka koncentrácia katalyzátora, a to 0,25 % hm. po prepočítaní na červený fosfor pri 22 °C.

Na obr. 2 vidieť, že selektivita adičnej chlorácie výrazne vzrastá s teplotou a pri hornej hranici experimentálne sledovanej teploty podiel substitučnej chlorácie v porovnaní s adičnou sa stáva prakticky zanedbateľným. Tieto poznatky sa dali očakávať a sú v súhlase aj s priebehom nekatalyzovanej chlorácie [2, 3]. Mechanizmus katalyzovanej aj nekatalyzovanej chlorácie zmesi 1,3-dichlór-2-buténov je predmetom ďalšieho štúdia.

ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ 1,2,3,3-ТЕТРАХЛОРБУТАНА ПРИ ХЛОРИРОВАНИИ 1,3-ДИХЛОР-2-БУТЕНОВ ОТ КОЛИЧЕСТВА КАТАЛИЗАТОРА И ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Я. Войтко, М. Грушовский

Кафедра органической технологии Словацкого политехнического института, Братислава

Изучалось хлорирование реакцией присоединения смеси *цис*- и *транс*-1,3-дихлор-2-бутенов, катализированное пятихлористым фосфором, с целью получения 1,2,3,3-тетрахлорбутана в зависимости от количества катализатора и от температуры. Примененный пятихлористый фосфор проявился как селективный катализатор, ведущий преимущественно к реакциям присоединения, а не к реакциям замещения. Нашли, что оптимальным количеством прибавления при температуре 22° является 0,25 ± 0,05 весовых процентов катализатора, выраженных как прибавление красного фосфора на вес смеси 1,3-дихлор-2-бутенов. Повышение температуры значительно способствует селективность реакции присоединения при хлорировании.

Перевела Т. Диллингерова

THE FORMATION DEPENDENCE OF 1,2,3,3-TETRACHLOROBUTANE ON THE QUANTITY OF CATALYST AND TEMPERATURE BY CHLORINATION OF 1,3-DICHLORO-2-BUTENES

J. Vojtko, M. Hrušovský

Department of Organic Technology, Slovak Technical University, Bratislava

The relation between the addition of chlorine in a mixture of *cis*- and *trans*-1,3-dichloro-2-butenes in order to prepare 1,2,3,3-tetrachlorobutane, catalysed by phosphorus pentachloride on one hand and the amount of catalyst and temperature on the other hand was studied. Phosphorus pentachloride used by the authors was proven to be a selective catalyst, significantly preferring addition of chlorine to substitution. The optimum amount of catalyst was found to be 0.25 ± 0.05 % (w/w) at 22 °C, expressed as an admixture of red phosphorus by weight of the mixture of 1,3-dichloro-2-butenes. Temperature elevation considerably favours the selectivity of addition.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Carothers W. H., Berchett G. I., *J. Am. Chem. Soc.* ***55***, 2004 (1933).
2. Klebaňskij A. L., Beleňkaja A. P., Čevyčalova K. K., *Ž. prikl. chim.* ***19***, 200 (1946).
3. Hrušovský M. a spol., Neuverejnené výsledky.
4. Dolgov B. N., *Katalýza v organickej chémii*, 662. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1962.

5. Hatsch L. E., Ballin S. G., *J. Am. Chem. Soc.* ***71***, 1039 (1949).
6. Vojtko J., Hrušovský M., *Chem. zvesti* ***20***, 446 (1966).
7. Houben—Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band V/3, *Halogen-Verbindungen*, 901. G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1962.

Do redakcie došlo 27. 2. 1967
V revidovanej podobe 1. 8. 1967

Adresa autorov:

Ing. Ján Vojtko, prof. Dr. Ing. Mikuláš Hrušovský, Katedra organickej technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.