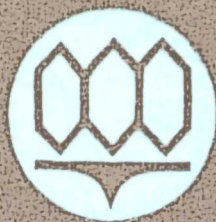


П-165

26

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО
ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ
КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ



СВЕРДЛОВСК, 1974

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

вып. 26

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ХИМИИ

1974

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ



СВЕРДЛОВСК

Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов.

Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Представлены данные по изучению процесса алкилирования бензола и его гомологов, хлор- и бромбензола, фенола в присутствии серной кислоты, хлористого алюминия, фтористого водорода. Изучен изомерный состав полученных продуктов. Приведены кинетические и термодинамические характеристики рассматриваемых процессов. Показано изменение состава продуктов реакции от условий проведения процесса и химических свойств исходных компонентов.

Сборник представляет интерес для работников химической промышленности, научно-исследовательских институтов и студентов высших учебных заведений.

Ответственный редактор В. Г. ПЛЮСНИН.



174533

© УНЦ АН СССР, 1974

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

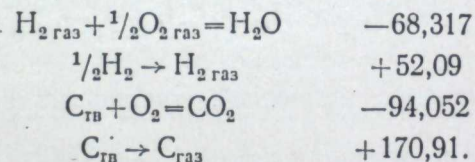
АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ • 1974

УДК 547.21/31:541.115+547.52/59:541.115

В. Г. ПЛЮСНИН, В. Д. СКОБЕЛЕВА

РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теплоты образования и энергии связей — очень важные молекулярные константы, имеющие большое значение в термохимии, химической термодинамике и кинетике химических реакций. Обычно используются стандартные теплоты образования органических соединений из простых веществ ΔH_0 , т. е. веществ в том виде, в каком они существуют в природе (например, твердый углерод и молекулярный водород), и атомарные теплоты образования соединений из свободных атомов в основном состоянии $\Delta H_{ат}$. Теплоты образования в большинстве случаев определяются, исходя из теплот сгорания органических соединений. Для определения теплот образования необходимы и другие величины. Изменение теплосодержания при основных процессах, ккал:



С учетом указанных величин стандартная теплота образования углеводородов C_nH_m по теплоте сгорания определяется по уравнениям:

$$\Delta H^0 = 94,052n + 34,158m - \Delta H_{сгор}(\text{C}_n\text{H}_m), \quad (1)$$

$$\Delta H_{ат}^0(\text{газ}) = 264,965n + 86,241m - \Delta H_{сгор}(\text{C}_n\text{H}_m). \quad (2)$$

Связь $\Delta H_{ат}^0(\text{газ})$ и ΔH_0 определяется уравнением¹

$$\Delta H_{ат} = 170,913n + 52,09m - \Delta H^0. \quad (3)$$

¹ Далее рассматриваются теплоты образования газообразных веществ и поэтому индекс «газ» при $\Delta H_{ат}(\text{газ})$ не пишем, а вместо ккал/моль — ккал.

Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов.

Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Представлены данные по изучению процесса алкилирования бензола и его гомологов, хлор- и бромбензола, фенола в присутствии серной кислоты, хлористого алюминия, фтористого водорода. Изучен изомерный состав полученных продуктов. Приведены кинетические и термодинамические характеристики рассматриваемых процессов. Показано изменение состава продуктов реакции от условий проведения процесса и химических свойств исходных компонентов.

Сборник представляет интерес для работников химической промышленности, научно-исследовательских институтов и студентов высших учебных заведений.

Ответственный редактор В. Г. ПЛЮСНИН.



174533

© УНЦ АН СССР, 1974

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

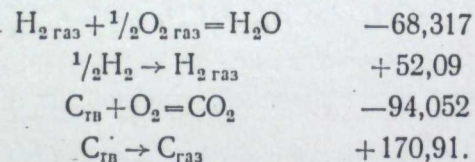
АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ • 1974

УДК 547.21/31:541.115+547.52/59:541.115

В. Г. ПЛЮСНИН, В. Д. СКОБЕЛЕВА

РАСЧЕТ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теплоты образования и энергии связей — очень важные молекулярные константы, имеющие большое значение в термохимии, химической термодинамике и кинетике химических реакций. Обычно используются стандартные теплоты образования органических соединений из простых веществ ΔH_0 , т. е. веществ в том виде, в каком они существуют в природе (например, твердый углерод и молекулярный водород), и атомарные теплоты образования соединений из свободных атомов в основном состоянии $\Delta H_{ат}$. Теплоты образования в большинстве случаев определяются, исходя из теплот сгорания органических соединений. Для определения теплот образования необходимы и другие величины. Изменение теплосодержания при основных процессах, ккал:



С учетом указанных величин стандартная теплота образования углеводородов C_nH_m по теплоте сгорания определяется по уравнениям:

$$\Delta H^0 = 94,052n + 34,158m - \Delta H_{сгор}(\text{C}_n\text{H}_m), \quad (1)$$

$$\Delta H_{ат}^0(\text{газ}) = 264,965n + 86,241m - \Delta H_{сгор}(\text{C}_n\text{H}_m). \quad (2)$$

Связь $\Delta H_{ат}^0(\text{газ})$ и ΔH_0 определяется уравнением¹

$$\Delta H_{ат} = 170,913n + 52,09m - \Delta H^0. \quad (3)$$

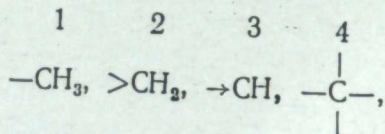
¹ Далее рассматриваются теплоты образования газообразных веществ и поэтому индекс «газ» при $\Delta H_{ат}(\text{газ})$ не пишем, а вместо ккал/моль — ккал.

Учитывая большое значение теплот образования для термодинамических и кинетических исследований и ограниченное количество калориметрических данных, проведена большая работа по созданию различных расчетных схем для определения стандартных теплот образования путем расчета. Возможность такого определения основана на использовании выявленных закономерностей, присущих гомологическим рядам. Многие из этих закономерностей получили теоретическое объяснение или были выведены теоретическим путем.

Для получения теплот образования, удовлетворительно согласующихся с экспериментальными данными, разработаны сложные аддитивные схемы, в какой-то мере учитывающие взаимное влияние атомов в молекуле. Общим принципом построения этих схем является разбиение молекулы на отдельные фрагменты. Последним приписываются определенные величины физико-химических свойств, которые затем суммируются. В качестве таких фрагментов могут быть выбраны группы атомов, химические связи, совокупности связей и т. д. Эти методы расчета хорошо описаны в различных источниках [1—9].

Рассмотрим лишь метод В. М. Татевского [1, 2], как наиболее теоретически обоснованный и имеющий прямое отношение к излагаемому ниже вопросу об энергии связей.

В. М. Татевский [1, 2] провел классификацию связей (C—C) и (C—H) в зависимости от того положения, которое занимает данная связь в структуре молекулы. Так, в углеводородах ряда алканов в результате сочетаний первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода им установлено [1] десять подтипов (C—C)- и четыре подтипа (C—H)- связей:



где 1—4 — первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода.

Для каждого из сочетаний связей (C_i—C_j), куда входит вполне определенное число связей (C_{ij}—H), определены, исходя из теплот образования алканов, значения постоянных A_{ij}. Сумма последних дает теплоту образования соединения. В общем виде постоянная A_{ij} представлена уравнением вида

$$A_{ij} = B(C_i - C_j) + \frac{4-i}{i} B(C_i - H) + \frac{4+j}{j} B(C_j - H),$$

тогда

$$\Delta H_{C_n H_{2n+2}} = \sum_{i < j = 1}^4 n_{ij} A_{ij}.$$

Численные значения постоянных для расчета теплот образования алканов из атомов, пересчитанные нами на теплоту возгонки углерода (170,91 ккал), следующие:

$$\begin{array}{lll} A_{12} = 477,27 & A_{22} = 280,06 & A_{32} = 147,69 \\ A_{13} = 412,31 & A_{23} = 214,46 & A_{33} = 113,92 \\ A_{14} = 379,94 & A_{24} = 181,63 & A_{44} = 79,27 \end{array}$$

Используя этот метод, В. М. Татевский [1] определил постоянные для алкенов, алкинов, гидроароматических и ароматических углеводородов. Метод точен, но недостатком его, да и других инкриментных методов является то, что в них не выявлена энергия отдельных связей (C_i—C_j) и (C_{ij}—H). Это ограничивает область их использования.

1. РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ В АЛКАНАХ

Атомарная теплота образования органических соединений представляет собой тепловой эффект реакции взаимодействия свободных атомов, в результате чего между атомами возникают химические связи. Так как тепловой эффект реакции представляет собой разность, то изменение энергии системы в процессе образования химического соединения из свободных атомов обусловлено главным образом энергиями связей. В силу этого теплоту образования обычно приравнивают сумме энергий связей D:

$$-\Delta H_{\text{ат}} = \sum D_{\text{св}}.$$

Точное значение величины энергии связей очень важно, так как оно позволило бы рассчитать по уравнениям (1)—(3) теплоту сгорания, теплоты образования из атомов и элементов для соединений, у которых отсутствуют экспериментальные данные. Кроме того, по энергиям связей можно рассчитать теплоту образования радикалов, энергию диссоциации связи, получить химическую оценку прочности связи и т. д.

Во многих источниках приведены энергии связей углерод—углерод и углерод—водород [3, 4, 10—13]. Однако они основаны на неверном допущении, что энергии всех связей (C—C), (C=C) и (C≡C), а также (C—H) одинаковы, независимо от того, в каких соединениях они находятся. Расчет теплот сгорания и образования по этим энергиям связей в сравнительно небольшом количестве случаев дает близкие к экспериментальным данным результаты. Большие расхождения наблюдаются при расчете изоалканов и недопустимо большие расхождения — при расчете ароматических соединений, алкенов и соединений, содержащих больше одной двойной связи в молекуле. Причина, видимо, в том, что средние значения энергии связи (C—H) в группах —CH₃, >CH₂ и в (C—C) в метильной и метиленовой группах значительно отличаются.

Различные значения (C—H)-связей убедительно показаны на примере последовательной диссоциации атомов водорода в метане. При среднем значении энергии связи (C—H) в метане (99 ккал)

отрыв первого водородного атома $D(\text{CH}_3-\text{H})=102,5$, а последнего $D(\text{C}-\text{H})=81$ ккал [14]. Таким образом, теплота образования метана может быть представлена соотношением только такого типа:

$$-\Delta H_{\text{ат}}(\text{CH}_4) = D_1(\text{CH}_3-\text{H}) + D_2(\text{CH}_2-\text{H}) + D_3(\text{CH}-\text{H}) + D_4(\text{C}-\text{H}).$$

Энергия диссоциации D_1 определена точно, чего нельзя сказать о D_2 и D_3 . При исследовании методом электронного удара диссоциации метана и метил-радикала Уолдрон [14] получил для $D_2=78\pm 5$, $D_3=128,9$ ккал, а Лангер с сотрудниками [15] нашли, что величина $D_2=87\pm 7$, $D_3=92\pm 7$ ккал. Различные значения связи (C—H) в метане получены потому, что в процессе диссоциации осуществляется не только разрыв связи, но и перестроение (электронное и пространственное) образующихся радикалов. При отрыве одного атома водорода в метане метильный радикал перестраивается из тетраэдрического расположения с sp^3 -связями, по всей вероятности, в плоское расположение с гибридизацией sp^2 -связей. При диссоциации радикала ($\text{CH}_3\cdot$) происходит перестроение его в радикал ($\text{CH}_2\cdot$) и т. д. до последнего, где энергия диссоциации $D(\text{C}-\text{H})$ включает энергию валентного состояния атома углерода в основном состоянии [16]. Таким образом, в многоатомных молекулах диссоциация связи относится к процессу, связанному еще и с перестроением радикалов.

Непостоянство энергии связи присуще не только (C—H), но и углерод-углеродным (C—C) и (C=C) и другим типам связей. Стивенсеном [17] было показано, что энергия диссоциации углерод-углеродной связи зависит от того, между какими углеродными атомами — первичными, вторичными и т. д. рвется связь.

Из сказанного следует, что при постоянном значении энергии связей (C—C) и (C—H) нельзя получить удовлетворительных результатов по теплотам образования даже в гомологическом ряду алканов. Однако, как показал В. М. Татевский [1, 2], можно достичь большой точности в определении теплот образования, если учесть типы и подтипы связей (C—C) и (C—H). Инкрименты В. М. Татевского (см. выше) представляют собой сумму энергии связей для каждого подтипа связи (C_i-C_j) и ($C_{ij}-\text{H}$). Анализ этих инкриментов приводит к тому, что энергию любой связи (C_i-C_j) можно установить только по трем величинам энергии связей ($C_1-\text{H}$), ($C_2-\text{H}$) и ($C_3-\text{H}$). Причем, нетрудно усмотреть, что эти энергии связей могут быть заменены теплотой образования радикалов ($\text{CH}_3\cdot$), ($\text{CH}_2\cdot$) и ($\text{CH}\cdot$). Таким образом, точность установления величин энергии связей (C_i-C_j) зависит исключительно от точности определения теплоты образования этих трех радикалов.

Экспериментально определить энергию какой-либо связи удается только в ограниченном числе случаев, когда в молекуле имеются связи только одного типа. Более доступно определение энергии диссоциации химической связи. Диссоциация соединения на отдельные составляющие атомы, сопровождающаяся разрывом определенного числа углерод-углеродных и углерод-водородных связей,

есть процесс, обратный образованию соединения. Значит тепловой эффект полной диссоциации молекулы на свободные атомы приравниваем атомарной теплоте образования. Для углеводородов

$$\Delta H_{\text{ат}} = -[\sum D(C_i-C_j) + \sum D(C_{ij}-\text{H})].$$

Отсюда следует, что разрыв какой-либо одной связи эквивалентен ее образованию. Необходимо иметь в виду, что при разрыве связи тепло поглощается, а при образовании — выделяется.

В результате развития физических методов исследования, в частности масс-спектропии, стало возможным определение энергии разрыва связей с большой точностью. Окончательно установлены величины энергии сублимации углерода (170,913 ккал при 25°С); энергии диссоциации хлора, фтора, азота, кислорода, окиси углерода и т. д. Далеко не так точно определяется энергия разрыва связи в многоатомных молекулах. В большинстве случаев для этого используется метод пиролиза в присутствии толуола как газа-носителя и метод электронного удара (масс-спектрометрия), где измеряется потенциал появления ионных осколков. По этим ионам и рассчитывается энергия образования радикалов или энергия разрыва связи. Точность этих методов порядка 2 ккал [17—19]. В основном энергия разрыва связей дана при той температуре, при которой велось определение (450—1000°С). Приведение энергии связи к стандартным условиям вносит элемент неточности.

Хотя метод определения энергии диссоциации связей в многоатомных молекулах и не обладает высокой точностью, нами сделана попытка путем расчета установить величины энергии связей в углеводородах с использованием атомарных теплот образования и надежных экспериментальных данных по энергиям разрыва связей ($C_{ij}-\text{H}$) в алканах. В основу расчета энергии связей заложено:

1) атомарная теплота образования соединения равна сумме энергий разрыва связей с образованием свободных атомов в основном состоянии;

2) энергия образования и энергия разрыва связей — обратные величины, определяемые типом и подтипом химической связи;

3) энергия однотипных и подтипных связей остается постоянной и не зависит от молекулярного веса соединения; иначе говоря, сохраняется аддитивность типов и подтипов связей во всех случаях.

Определение энергии связи путем расчета, с использованием данных по теплотам образования и энергий разрыва связей, лучше провести на материалах алканов. По этому классу углеводородов больше всего экспериментальных данных по теплотам образования. Кроме того, последние определены с большой точностью.

Выше указано, что для определения энергии всех подтипов углерод-углеродных связей достаточно знать или энергию связей ($C_1-\text{H}$), ($C_2-\text{H}$), ($C_3-\text{H}$), или теплоту образования радикалов ($\text{CH}_3\cdot$), ($\text{CH}_2\cdot$) и ($\text{CH}\cdot$). Средняя энергия связи ($C_1-\text{H}$) в радикале ($\text{CH}_3\cdot$) может быть найдена по теплоте его образования. Последняя определяется по энергии диссоциации связи (CH_3-H) в метане.

Энергия диссоциации первого водородного атома в метане равна 102 ± 2 ккал [13, 20] и рассчитана с той точностью, с какой возможно определить по методу электронного удара. В наших расчетах принята энергия разрыва связи $D(\text{CH}_3-\text{H})=101,84$ ккал. При теплоте образования метана, равной 397,12 ккал, на долю радикала (CH_3) остается: $397,12 - 101,84 = 295,28$ ккал.

Насколько правильно выбрана величина $D(\text{CH}_3-\text{H})$, можно проверить по энергии разрыва связи (C_1-C_1) в этане, теплота образования которого $\Delta H_{\text{ат}}=674,56$ ккал. При энергии радикала (CH_3), равной 295,28 ккал, на долю связи (C_1-C_1) в этане приходится: $674,56 - 2(295,28) = 84$ ккал. Указанная величина энергии разрыва связи (C_1-C_1) на основании опытных данных наиболее достоверна [16]. Таким образом, средняя величина энергии связи (C_1-H) в радикале (CH_3) равна 98,43 ккал.

Теплоту образования радикала (CH_2) можно определить по энергии диссоциации связи (CH_2-H) в радикале (CH_3). К сожалению, данные по энергии диссоциации связи ($\text{C}-\text{H}$) в этом радикале сильно расходятся, о чем говорилось выше. Имеются данные по энергии диссоциаций связи в этане $D(\text{C}_2\text{H}_5-\text{H})=98,2$ ккал (при образовании первичного пропильного радикала 95; н. бутильного 94). Учитывая, что теплота образования радикала (CH_2) определяет энергию связи (C_1-C_2) и (C_2-C_2), наилучшая коррекция получается, если энергию разрыва связи (CH_2-H) принять равной 95,28 ккал, что близко к энергиям разрыва связей ($\text{C}-\text{H}$) в этане, пропане и бутане. При этой величине разрыва связи (CH_2-H) на долю (CH_2)-группы остается $295,28 - 95,28 = 200$ ккал. Средняя энергия связи ($\text{C}-\text{H}$) в радикале (CH_2) 100 ккал.

Теплота образования радикала (CH) находится во взаимосвязи с энергией образования связи (C_2-C_2), определяемой гомологической разностью, приходящейся на группу (CH_2) в н. алканах. Гомологическая разность в последних при теплоте возгонки углеорода 170,91 ккал составляет 280,03 ккал. Так как увеличение гомологического ряда на группу (CH_2) вносит дополнительно две связи ($\text{C}-\text{H}$) и одну (C_2-C_2), то при теплоте образования радикала (CH_2) = 200 ккал на связь (C_2-C_2) остается 80,03 ккал. Этих данных достаточно для определения и уточнения связей (C_1-C_2) и (C_2-C_2) по теплотам образования н. алканов.

По энергиям разрыва связи (C_3-H) имеются только две экспериментальные величины. При последовательном разрыве связей ($\text{C}-\text{H}$) в метане для отрыва последнего атома водорода $D(\text{C}_3-\text{H})$ дается величина 81 ккал, а при разрыве связи (CH_3)₃ $\text{C}-\text{H}$ с образованием трет-бутильного радикала 89 ккал [13, 16]. Для расчета энергии связей в алканах использована последняя величина. Она более правильна, поскольку определена в многоатомной молекуле.

Итак, в расчетах энергий связей по теплотам образования алканов приняты следующие величины:

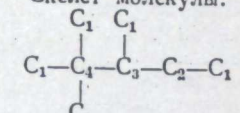
	$\Delta H_{\text{ат}}$, ккал
(CH_3)	296,28
(CH_2)	200
(CH)	89

Используя эти значения, по известным теплотам образования соответствующих алканов последовательно определяем энергии связей (C_i-C_j) по уравнению

$$\Delta H_{\text{ат}} = D(\text{C}_i-\text{C}_j) + n_1 \Delta H_{\text{ат}}(\text{CH}_3) + n_2 \Delta H_{\text{ат}}(\text{CH}_2) + n_3 \Delta H_{\text{ат}}(\text{CH}) \quad (4)$$

Энергии однотипных связей, полученные из теплот образования различных алканов, корректировали так, чтобы расхождения расчетных и экспериментальных данных были в пределах ошибок опыта. Результаты определения энергии связей по теплотам образования алканов приводятся в табл. 1.

Таблица 1
Энергии связей (C_i-C_j) и теплоты образования радикалов (CH_3), (CH_2), (CH), ккал

Подтип связи	Условное обозначение связи	Величины энергии связи	Пример расчета
C_1-C_1	C_1-C_1	84,00	2,2,3-Триметилпентан Скелет молекулы: 
$\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}$	C_1-C_2	82,00	
C_1-C_3	C_1-C_3	87,37	3 (C_1-C_4) = 3 · 84,52 = 253,56 1 (C_3-C_4) = 1 · 84,60 = 84,60 1 (C_1-C_3) = 1 · 87,37 = 87,37 1 (C_2-C_3) = 1 · 84,75 = 84,75 1 (C_1-C_2) = 1 · 82,00 = 82,00
C_1-C_4	C_1-C_4	84,52	
C_2-C_2	C_2-C_2	80,03	5 (CH_3) = 5 · 295,28 = 1476,40 1 (CH_2) = 1 · 200,00 = 200,00 1 (CH) = 1 · 89,00 = 89,00
C_2-C_3	C_2-C_3	84,75	
C_2-C_4	C_2-C_4	82,04	$\Delta H_{\text{ат}} = 2357,68$; $\Delta H_{\text{ат}}(\text{эксп}) = 2357,52$; $\Delta H_{\text{ат}} - \Delta H_{\text{ат}}(\text{эксп}) =$ $= 2357,68 - 2357,52 =$ $= -0,16$ ккал
C_3-C_3	C_3-C_3	88,51	
C_3-C_4	C_3-C_4	84,60	$\Delta H_{\text{ат}} = 2357,68$; $\Delta H_{\text{ат}}(\text{эксп}) = 2357,52$; $\Delta H_{\text{ат}} - \Delta H_{\text{ат}}(\text{эксп}) =$ $= 2357,68 - 2357,52 =$ $= -0,16$ ккал
C_4-C_4	C_4-C_4	80,19	
$-\text{CH}_3$ $>\text{CH}_3$ $\rightarrow\text{CH}$		295,28 200,00 89,00	

Результаты расчета теплот образования с использованием установленной энергии связей (см. табл. 1) приведены в табл. 2. Здесь же приведены экспериментальные атомарные теплоты образования, рассчитанные по уравнениям (1) и (2) с учетом теплоты сублимации углерода (170,91 ккал). Теплоты образования заимствованы из сводки, приведенной В. М. Татевским [1].

Таблица 2

Теплоты образования алканов в газообразном состоянии по экспериментальным данным и энергиям связей, ккал

Углеводород	Эксперимент			Расчет $-\Delta H_{ат}$ по энергиям связей	Ошибка расчета
	$-\Delta H_0$	$-\Delta H_{ат}$	Ошибка определения (\pm)		
Метан	17,98	397,17	0,07	397,17	0,00
Этан	20,27	674,59	0,16	674,56	+0,03
Пропан	24,82	954,28	0,14	954,56	-0,28
н. Бутан	30,37	1234,91	0,16	1236,59	+0,32
2-Метилпропан	32,42	1236,96	0,13	1236,95	+0,01
н. Пентан	35,00	1514,63	0,16	1514,62	+0,01
2-Метилбутан	36,92	1516,55	0,20	1516,33	+0,22
2,2-Диметилпропан	39,67	1519,30	0,25	1519,20	+0,10
н. Гексан	39,96	1794,68	0,19	1794,68	0,00
2-Метилпентан	41,66	1796,90	0,25	1796,36	+0,04
3-Метилпентан	41,02	1795,74	0,23	1795,71	+0,03
2,2-Диметилбутан	44,95	1799,07	0,23	1798,75	+0,32
2,3-Диметилбутан	42,49	1797,21	0,24	1797,05	+0,16
н. Гептан	44,89	2074,69	0,19	2074,68	+0,01
2-Метилгексан	46,60	2076,40	0,30	2076,36	+0,04
3-Метилгексан	45,96	2075,76	0,30	2075,74	+0,02
2,2-Диметилпентан	49,29	2079,09	0,32	2078,75	+0,34
2,3-Диметилпентан	47,62	2077,42	0,30	2076,43	+0,99
2,4-Диметилпентан	48,30	2078,11	0,23	2078,10	+0,01
3,3-Диметилпентан	48,17	2077,98	0,22	2078,34	-0,36
2,2,3-Триметилбутан	48,96	2078,77	0,27	2078,30	+0,47
3-Этилпентан	45,34	2075,15	0,28	2075,09	+0,06
н. Октан	49,82	2354,72	0,20	2354,71	+0,01
2-Метилгептан	51,50	2356,40	0,31	2356,42	-0,02
3-Метилгептан	50,84	2355,72	0,27	2355,77	-0,05
4-Метилгептан	50,69	2355,59	0,28	2355,77	-0,18
3-Этилгексан	50,40	2355,30	0,26	2355,12	+0,18
2,2-Диметилгексан	53,71	2358,61	0,24	2358,78	-0,17
2,3-Диметилгексан	51,13	2356,03	0,36	2356,46	-0,43
2,4-Диметилгексан	52,44	2357,34	0,27	2357,48	-0,14
2,5-Диметилгексан	54,21	2358,11	0,36	2358,13	-0,02
3,3-Диметилгексан	52,61	2357,51	0,26	2358,37	-0,86
3,4-Диметилгексан	50,91	2355,81	0,37	2355,81	0,00
2,2,3-Триметилпентан	52,61	2357,52	0,36	2357,68	-0,16
2,3,3-Триметилпентан	51,73	2356,63	0,33	2357,62	-0,99
2,3,4-Триметилпентан	51,97	2356,87	0,40	2357,15	-0,28
2-Метил-3-этилпентан	50,48	2355,38	0,31	2355,81	-0,43
2,2,3,3-Тетраметилбутан	53,99	2358,89	0,46	2358,89	0,00
н. Нонан	54,74	2634,73	0,22	2634,74	-0,01
Средняя ошибка	—	—	0,29	—	0,21

Сравнение результатов экспериментальных величин с рассчитанными, проведенными по энергиям связей, показывает, что расхождение их в пределах ошибок экспериментальных определений.

Теплоты образования нормальных и разветвленных алканов по энергиям связей рассчитаны до C_9 (см. табл. 2). Для высших разветвленных алканов отсутствуют экспериментальные данные по атомарным теплотам образования в газообразном состоянии, но для некоторых из них имеются данные по теплотам образования в жидком состоянии. Результаты расчета теплот образования жидких разветвленных алканов с числом углеродных атомов выше 10 инкриментными методами для некоторых сочетаний связей углерод — углерод неудовлетворительны. Наибольшее отклонение от экспериментальных данных получено в тех случаях, когда в алканах имеются связи $C_4-C_2-C_4$ и наименьшее — при сочетании связей $C_4-C_2-C_3$ и $C_4-C_3-C_4$. Высказывается мнение [21], что это не случайные погрешности опытных и расчетных данных, а ошибки, связанные с пространственным стеснением внутреннего вращения. Если последнее верно, то следует ожидать, что такие отклонения будут наблюдаться и при расчете теплот образования по энергиям связей.

Таблица 3

Теплоты образования высших разветвленных алканов с сочетанием атомов C_4-C_4 и $C_4-C_2-C_4$

Число углеводородных атомов	Алкан	Эксперимент		Расчет $-\Delta H_{ат}$	Ошибка расчета	Поправка на разветвленность
		ΔH_0	$-\Delta H_{ат}$			
9	2,2,3,3-Тетраметилпентан	58,21	2638,10	2638,51	-0,41	0,00
10	2,2,3,3-Тетраметилгексан	62,00	2917,08	2917,51	-0,42	0,00
11	2,2,5,5-Тетраметилгептан	12,29	3203,09	3203,43	-0,34	0,00
12	3,3,6,6-Тетраметиллоктан	76,19	3481,35	3481,95	-0,60	0,00
9	2,2,4,4-Тетраметилпентан	57,66	2637,65	2642,88	-0,22	-5,00
11	3,3,5,5-Тетраметилгептан	66,12	3196,29	3201,84	-0,55	-5,00
11	2,2,4,4,5-Пентаметилгексан	67,27	3197,43	3201,98	+0,45	-5,00
13	2,3,3,5,5,6-Гексаметилгептан	75,72	3756,98	3761,08	-0,01	-5,00
15	5,5,7,7-Тетраметилундекан	27,35	4317,93	4312,04	+0,81	-5,00

В табл. 3 приведены результаты расчета теплот образования высших разветвленных алканов по энергиям связей (см. табл. 1). Экспериментальные данные по теплотам образования этих соединений в жидком состоянии заимствованы из сводки, приведенной В. А. Киреевым [21]. Расчет атомарных теплот образования в газообразном состоянии проведен по уравнению (3), где ΔH_0 (газ) определяли из соотношения

$$\Delta H_0 (\text{газ}) = \Delta H_0 (\text{ж}) + \Delta H_{исп}$$

Теплота испарения рассчитана по разности инкриментов теплот сгорания жидких и газообразных алканов В. М. Татевского [1]:

$$\Delta H_{исп} = 1,93C_{12} + 1,49C_{13} + 1,33C_{14} + 1,18C_{22} + 0,9C_{23} + 0,65C_{24} + 0,9C_{33} + 0,5C_{34} + 0,5C_{44}.$$

Сочетание связей $C_1-C_2-C_1$ занимает особое место в разветвленных алканах (см. табл. 3). Подтверждением этому служит тот факт, что расхождение в расчетных и экспериментальных данных порядка 5 ккал остается постоянным для приведенных представителей изоалканов разного молекулярного веса и разветвленности. Последнее указывает также на то, что это расхождение следует отнести только на две связи центрального атома углерода, связывающего углеродные атомы C_1 . В сочетании связей $C_1-C_2-C_1$ энергия связи $D(C_2-C_1) = 79,54$ ккал, что на 2,5 ккал меньше, чем в других сочетаниях.

В табл. 4, заимствованной из сводок В. А. Киреева [21] и Ю. А. Лебедева [22], приведены ошибки расчета теплот атомизации различными методами. Взяты только соединения, у которых расхождения при этом превышали ошибку экспериментального определения. Видно, что метод расчета по энергиям связи не уступает наиболее точным из инкриментных методов Цана [5] и В. М. Татевского [1]. Однако преимущество его в том, что он дает представление о величине энергии химической связи и позволяет рассчитать величину любого углеводородного радикала.

2. ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Выше указано, что по энергиям углерод-углеродных и углерод-водородных связей (см. табл. 1) можно с большой точностью рассчитывать стандартные теплоты образования нормальных и изоалканов. Очевидно, с меньшей точностью, используя энергии связи, можно рассчитать теплоты образования алкильных радикалов.

Образование радикалов происходит вследствие разрыва какой-либо углерод-углеродной или углерод-водородной связи. Если при этом происходит распад молекулы R_1R_2 на два радикала, то энергии разрыва связи представляют собой тепловой эффект реакции распада молекулы R_1R_2 на два радикала R_1 и R_2 . Как в любой химической реакции, энергия разрыва связи будет равна разности теплот образования полученных радикалов и исходной молекулы, что представляется уравнением вида

$$D(R_1 - R_2) = \Delta H_0(R_1) + \Delta H_0(R_2) - \Delta H_0(R_1R_2). \quad (5)$$

Замена ΔH_0 на $\Delta H_{ат}$ приводит к уравнению вида

$$D(R_1 - R_2) = \Delta H_{ат}(R_1R_2) - \Delta H_{ат}(R_1) - \Delta H_{ат}(R_2). \quad (6)$$

Если один из радикалов является одноатомным газом, то в уравнении (5) теплота образования этого радикала будет равна

Таблица 4
Отклонения рассчитанных теплот атомизации алканов от экспериментальных данных, ккал [21, 22]

Алкан	$\Delta H_{ат}$ (эксп)	Значение теплот по различным схемам					по энергиям связей
		Лейдлера	Цана—Аллена—Скиннера	Платта	Гринильдса—Россини	Татевского [1]	
2-Метилпропан	1236,65 ± 0,20	+0,35	-0,02	-0,20	+0,65	-0,81	+0,01
2,2-Диметилпропан	1519,25 ± 0,25	+0,35	+0,90	+0,91	+1,47	-0,45	+0,22
3-Метилпентан	1795,68 ± 0,23	+0,62	+0,01	+0,32	-0,06	+0,10	+0,03
2,2-Диметилбутан	1799,01 ± 0,23	+0,59	+0,01	+0,11	-0,11	+0,38	+0,32
2,3-Диметилбутан	1797,15 ± 0,24	+0,65	+0,03	-0,31	-0,22	-0,03	+0,10
3-Метилгексан	2085,70 ± 0,30	+0,60	0,00	+0,09	+0,05	-0,03	+0,02
3-Этилпентан	2075,08 ± 0,28	+1,22	+0,14	+0,02	+0,13	+0,02	+0,06
2,3-Диметилпентан	2077,36 ± 0,30	+0,44	-0,75	-0,79	-1,99	+1,11	+0,99
3,3-Диметилпентан	2077,91 ± 0,22	+1,69	-0,02	-0,30	-0,62	-0,33	-0,36
2,2,3-Триметилбутан	2078,70 ± 0,27	+2,40	-0,40	-0,23	-0,34	-0,43	+0,47
3-Метилпентан	2355,64 ± 0,27	+0,66	+0,07	-0,01	+0,12	+0,13	-0,05
4-Метилпентан	2355,51 ± 0,28	+0,79	+0,20	+0,07	+0,47	+0,26	-0,18
2,2,3-Триметилпентан	2357,51 ± 0,36	+3,70	+0,35	-0,02	+0,32	-0,24	-0,16
2,3,4-Триметилпентан	2356,79 ± 0,40	+2,51	+0,21	+0,02	+0,10	+0,02	-0,28
Среднее отклонение	± 0,27	± 1,82	± 0,20	± 0,25	± 0,335	± 0,30	± 0,236

энергии диссоциации молекулы газа на атомы. В уравнении (6) в силу того, что в одноатомном радикале нет химической связи, теплота образования одноатомного радикала равна нулю. Формулы (5), (6) дают возможность по известным теплотам образования вычислять энергию разрыва связи и наоборот.

В качестве примера приведем расчет теплот образования изобутильного и этильного радикалов из 3-метилпентана, н. бутана и этана, $\Delta H_{ат}$ и ΔH_0 которых приведен в табл. 2.

Скелет	Скелет
$\begin{array}{c} C_1-C_2-C_3 \\ \\ C_1 \end{array}$	$\begin{array}{c} C_1-C_2 \\ \\ C_3 \end{array}$
1 $(C_1-C_2)=1.82,0=82,00$	1 $(C_1-C_2)=82,00$
1 $(C_2-C_3)=1.84,75=84,75$	1 $(CH_3^{\cdot})=295,28$
1 $(C_1-C_4)=1.87,37=87,37$	1 $(CH_2^{\cdot})=200,00$
2 $(CH_3^{\cdot})=2.295,28=590,56$	
1 $(CH_2^{\cdot})=1.200,00=200,00$	
1 $(CH^{\cdot})=1.89=89,00$	
$\Delta H_{ат}(R_1^{\cdot})=1133,68$ ккал (по уравнению (3) $\Delta H_0(R_1^{\cdot})=18,78$ ккал.)	$\Delta H_{ат}(R_2^{\cdot})=577,28$ ккал (по уравнению (3) $\Delta H_0(R_1^{\cdot})=24,97$ ккал.)

3-Метилпентан	$D(C_2-C_3)=1795,74-1133,63-577,28=84,83$
	$D(C_2-C_3)=18,78+24,97+41,02=84,77$
Бутан	$D(C_3H_7-H)=1234,91-1133,63=101,28$
	$D(C_3H_7-H)=18,78+52,09+30,37=101,24$
Этан	$D(C_2H_5-H)=24,07+52,99+20,47=97,53$

По справочнику [20] энергия разрыва связи (C—H) с образованием изобутильного радикала при 400°С равна 93 ккал,

Таблица 5

Теплоты образования радикалов и энергии разрыва связей (R—H)

Радикал	$\Delta H_{ат}$	ΔH_0	$D(R-H)$
CH [·]	89,00	—	—
CH ₂ [·]	200,00	—	—
CH ₃ [·]	295,28	—	—
C ₂ H ₅ [·]	577,28	25,00	97,32
н. C ₃ H ₇ [·]	857,31	20,05	97,25
н. C ₄ H ₉ [·]	1137,34	15,11	97,28
н. C ₅ H ₁₁ [·]	1417,37	10,17	97,28
изо-C ₃ H ₇ [·]	854,26	23,10	101,26
изо-C ₄ H ₉ [·]	1133,76	17,69	100,83
трет-C ₄ H ₉ [·]	1139,60	12,93	97,26

а для этильного радикала $97,0 \pm 1$ ккал при 0°С. С учетом поправок на различие условий образования радикалов и точности экспериментальных данных расхождения не так уж велики.

Теплоты образования радикалов, рассчитанные по энергиям связей, приведены в табл. 5. Видно, что энергия разрыва связи определяется только типом связей и энергии их находятся в полном соответствии с теплотами образования соединений.

Возможность расчи-

тывать алкильные радикалы по установленным энергиям связей позволит находить энергию связей углерода с другими элементами, такими, как галогены, кислород, азот, сера и др., что расширит наши представления о прочности связи и облегчит термодинамические и термодинамические расчеты.

3. ЭНЕРГИЯ ДВОЙНОЙ И ПРИМЫКАЮЩИХ К НЕЙ ПРОСТЫХ СВЯЗЕЙ В АЛКЕНАХ

Под влиянием двойной связи происходит укорочение связей, окружающих углеродный атом двойной связи. Поэтому в замещенных этиленах связи (=C—H) и (=C—C_i) имеют большую энергию, чем аналогичные связи в алканах. Таким образом, в алкенах необходимо определить не только энергию двойной, но и примыкающих к ней связей. Допуская, что влиянием атомов, непосредственно не связанных с рассматриваемой связью в алкенах, можно пренебречь, и, используя экспериментально установленные теплоты образования алкенов, определяем энергию примыкающих связей либо по энергии разрыва двойной связи, либо по энергиям разрыва связей (CH—H) и (C—H) в этилене.

По данным [23], величина энергии разрыва двойной связи в этилене равна 145,8 ккал. Это значение завышено, так как в основу расчета заложено неверное допущение, что все связи (C—H) в этилене равноценны (98,7 ккал) средней величине связи (C—H) в алканах. При этом на метиленовый радикал этилена приходится 197,4 ккал — это меньше, чем установлено нами на радикал (CH₂[·]) в алканах. Если даже принять теплоту образования радикала (CH₂[·]) в этилене равной теплоте образования его в алканах ($\Delta H(CH_2^{\cdot})=200$ ккал), то на двойную связь при теплоте образования этилена ($\Delta H_{ат}=537,68$ ккал) остается 137,68 ккал. И в этом случае она будет завышена, так как в силу укорочения связей (C—H) в этилене теплота образования радикала (CH₂[·]) в нем должна быть больше таковой в алканах.

Анализ результатов по межатомным расстояниям показал, что наилучшим образом с межатомными расстояниями коррелируется энергия двойной связи в этилене, равная 135,0 (см. ниже). При этом значении энергии двойной связи вклад радикала (CH₂[·]) в теплоту образования этилена составит:

$$\Delta H_{ат}(CH_2^{\cdot}) = \frac{537,68 - 135,0}{2} = 201,34 \text{ ккал.}$$

Теплота образования радикала (=CH[·]) в замещенных этиленах может быть найдена с использованием экспериментально определенной теплоты образования радикала (C₂H₃[·]). В литературе [20,25] для радикала $\Delta H_0(C_2H_3^{\cdot})$ приводятся два близких значения: 65,0

и 65,23 ккал, что соответствует $\Delta H_{\text{ат}}(\text{C}_2\text{H}_3) = 433,08$ ккал. При этом значении радикала (C_2H_3) энергия разрыва связи первого водородного атома в метиленовой группе этилена будет

$$D(=\text{CH}-\text{H}) = 537,68 - 433,08 = 104,6 \text{ ккал.}$$

На долю второго атома водорода остается

$$D(=\text{C}-\text{H}) = 201,36 - 104,6 = 96,76 \text{ ккал.}$$

Энергию примыкающих к двойной простым связям определяли с использованием полученных выше теплот образования радикалов и теплот образования различных алкенов. Последние заимствованы из сводки, приведенной В. М. Татевским [1], и пересчитаны на теплоту сублимации углерода (170,91 ккал). При расчете было допущено, что двойная связь не оказывает заметного влияния на алкильные радикалы, замещающие водородные атомы метиленовой группы двойной связи. Таким образом, теплоту образования алкильных радикалов определяли так, как у алканов.

Теплоты образования *цис*- и *транс*-алкенов отличаются примерно на 1 ккал, независимо от того, с каким алкильным радикалом (первичным, вторичным и т. д.) осуществляется связь алкенового радикала. Это дает основание полагать, что разница получается за счет изменения энергии двойной, а не примыкающих связей. Учитывая это, расчет примыкающих к двойной простым связям для однотипных радикалов проводили при постоянном их значении, независимо от величины и разветвленности алкильного радикала.

В качестве примера приведем расчет связи ($=\text{C}-\text{C}_2$) в 1-бутене ($\Delta H_{\text{ат}} = 1100,51$) и 1-октене ($\Delta H_{\text{ат}} = 2220,55$):

Скелет $\text{C}_2 = \text{C}_3 - \text{C}_2 - \text{C}_1$	Скелет $\text{C}_2 = \text{C}_3 - \text{C}_2 - \text{C}_1 - \text{C}_2 - \text{C}_3 - \text{C}_2 - \text{C}_1$
$R'_0(\text{C}_2 = \text{C}_3) = 433,08$	$R'_0(\text{C}_2 = \text{C}_3) = 433,08$
$R_{\text{алк}} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3^{\cdot} = 295,28 \\ \text{CH}_2^{\cdot} = 200,00 \\ (\text{C}_1 - \text{C}_2) = 82,00 \end{array} \right.$	$R_{\text{алк}} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ (CH}_3^{\cdot}) = 295,28 \\ 5 \text{ (CH}_2^{\cdot}) = 1000,00 \\ (\text{C}_1 - \text{C}_2) = 82,00 \\ 2 \text{ (C}_2 - \text{C}_2) = 320,00 \end{array} \right.$
$D(R'_0 - R_{\text{алк}}) = x$	$D(R'_0 - R_{\text{алк}}) = x$
$1010,36 + x$	$2130,36 + x$
$x = 1100,51 - 1010,36 = 90,15$	$x = 2220,55 - 2130,36 = 90,19$

Аналогично были рассчитаны все ординарные связи, примыкающие к двойной связи, при замещении первых и вторых атомов водорода в этилене алкильными группами с первичным, вторичным и т. д. углеродными атомами. Результаты расчета приведены в табл. 6. Видно, что для энергетической характеристики всех возможных структурных форм алкенов дополнительно вводится 12 энергий связи. Из них четыре относятся к энергии двойной связи и 8 к энергиям примыкающих к двойной простым связям.

Энергия двойной связи в алкенах понижается в зависимости от числа замещения водородных атомов в метиленовой группе этена алкильными радикалами независимо от типа и величины радикала. Она остается постоянной только в однозамещенном алкене и двухзамещенном в *транс*-положении. Наибольшее понижение энергии двойной связи (до 4,65 ккал) наблюдается для четырехзамещенного алкена. Энергия примыкающей к двойной простой

Таблица 6

Энергии двойной и примыкающих к ней связей, ккал

Углеводород	Энергия радикала	D(C=C), ккал	Примыкающие к двойной связи				Условное обозначение связи
			$=\text{C}_3-\text{C}_1$ $=\text{C}_4-\text{C}_1$	$=\text{C}_3-\text{C}_2$ $=\text{C}_4-\text{C}_2$	$=\text{C}_3-\text{C}_3$ $=\text{C}_4-\text{C}_3$	$=\text{C}_3-\text{C}_4$ $=\text{C}_4-\text{C}_4$	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	—	135,00	—	—	—	—	$\text{C}_2=\text{C}_2$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$	433,08	135,00	92,08	90,08	95,08	92,40	$\text{C}_2=\text{C}_3$
$\text{RHC}=\text{CHR}$	327,22	133,72	92,08	90,08	95,08	92,40	<i>цис</i> - $\text{C}_3=\text{C}_3$
$\text{RHC}=\text{CHR}$	328,22	134,72	92,08	90,08	95,08	92,40	<i>транс</i> - $\text{C}_3=\text{C}_3$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CR}_1\text{R}_2$	336,06	134,72	92,08	90,08	95,08	92,40	$\text{C}_2=\text{C}_4$
			85,41	83,41	88,41	85,73	
$\text{R}_1\text{HC}=\text{CR}_3\text{R}_4$	231,47	133,13	92,08	90,08	95,08	92,40	$\text{C}_3=\text{C}_4$
			85,41	83,41	88,41	85,73	
$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$	130,35	130,35	92,08	90,08	95,08	92,40	$\text{C}_4=\text{C}_4$
			85,41	83,41	88,41	85,73	

связи зависит от типа алкильного радикала (первичный, вторичный, третичный, четвертичный) и не зависит от его величины и разветвленности. Если углеродному атому двойной связи присписать индекс, соответствующий числу углерод-углеродных связей, приходящихся на данный атом, и сопоставить энергию примыкающей связи с таковой в алканах, то при замещении первого водородного атома повышение энергии примыкающей связи Δ_1 в зависимости от типа радикала описывается уравнением

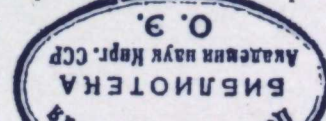
$$\lg \Delta_1 = 0,075i + 0,59,$$

$$\Delta_1 = D(=\text{C}_3-\text{C}_i) - D(\text{C}_3-\text{C}_i),$$

где $i = 1, 2, 3, 4$ (первичный, вторичный, третичный, четвертичный углеродный атом алкильного радикала).

Повышение энергии примыкающей связи при замещении второго водородного атома метиленовой группы $\Delta_2 = \Delta_1 - 6,67$ ккал.

При постоянном значении энергии однотипных связей, образованных алкильными радикалами с углеродным атомом при двойной связи, энергия последней не остается постоянной. Она равна 135,0 ккал для алкенов, имеющих алкильные группы при одном углеродном атоме двойной связи, и для *транс*-алкенов. В *цис*-алкенах, трех- и четырехзамещенных энергия двойной связи сни-



174533

жается. Возможно, что расположение алкильных групп у обоих углеродных атомов приводит к растяжению двойной связи.

Расчет теплот образования алкеновых углеводородов по установленным энергиям двойной и примыкающих к ней связей приведен в табл. 7. Видно, что отклонение расчетных данных от экспериментальных находится в пределах точности эксперимента.

Таблица 7

Теплоты образования алкенов в газообразном состоянии по экспериментальным данным и энергиям связей, ккал

Углеводород	Эксперимент			Расчет — $\Delta H_{ат}$ по энергиям связей	Ошибка расчета
	ΔH_0	— $\Delta H_{ат}$	ошибка опреде- ления (±)		
Этен	+12,50	537,68	0,07	537,68	0,00
Пропен	+4,88	820,40	0,12	820,40	0,00
1-Бутен	—0,15	1100,51	0,19	1100,43	+0,08
цис-2-Бутен	—1,83	1102,19	0,30	1101,96	+0,23
транс-2-Бутен	—2,58	1102,94	0,24	1102,96	—0,02
2-Метилпропен	—4,29	1104,65	0,26	1104,39	+0,26
1-Пентен	—5,00	1380,45	0,43	1380,51	—0,06
цис-2-Пентен	—6,51	1381,96	0,26	1381,96	0,00
транс-2-Пентен	—7,59	1383,04	0,26	1382,96	+0,08
2-Метил-1-бутен	—8,68	1384,13	0,23	1384,22	—0,09
3-Метил-1-бутен	—6,92	1382,37	0,22	1382,47	—0,10
2-Метил-2-бутен	—10,17	1385,62	0,22	1385,40	+0,22
1-Гексен	—9,96	1660,50	0,44	1660,53	—0,03
цис-2-Гексен	—11,56	1662,10	0,53	1662,00	+0,10
транс-2-Гексен	—12,56	1663,10	0,53	1663,00	+0,10
цис-3-Гексен	—11,56	1662,10	0,53	1661,94	+0,16
транс-3-Гексен	—12,56	1663,10	0,53	1662,94	+0,16
цис-4-Метил-2-пентен	—13,26	1663,80	0,56	1663,98	—0,18
транс-4-Метил-2-пентен	14,26	1664,80	0,56	1664,98	—0,18
2-Метил-1-пентен	—13,56	1664,10	0,56	1664,25	—0,15
3-Метил-1-пентен	—11,02	1661,56	0,56	1661,85	—0,29
4-Метил-1-пентен	—11,66	1662,20	0,47	1662,26	—0,04
2-Метил-2-пентен	—14,96	1665,40	0,56	1665,26	+0,14
3-Метил-2-пентен	—14,32	1664,86	0,55	1665,29	—0,45
2-Этил-1-бутен	—12,92	1663,46	0,55	1664,22	—0,76
2,3-Триметил-1-бутен	—14,78	1665,32	0,27	1666,15	—0,81
3,3-Диметил-1-бутен	—14,25	1664,79	0,28	1664,79	0,00
2,3-Диметил-2-бутен	—15,91	1666,45	0,27	1666,45	0,00
1-Гептен	—14,89	1940,53	0,44	1940,56	—0,03
1-Октен	—19,82	2220,55	0,45	2220,59	—0,04
1-Нонен	—24,74	2500,56	0,46	2500,62	—0,06
1-Децен	—29,67	2780,58	0,48	2780,65	—0,07
1-Ундецен	—34,60	3060,60	0,50	3060,68	—0,08
1-Додецен	—39,52	3340,62	0,52	3340,71	—0,09
Средняя ошибка	—	—	0,393	—	0,12

4. ЭНЕРГИЯ СВЯЗЕЙ В ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ

По классификации углерод-углеродных связей, принятой нами для определения их энергии, как показал В. М. Татевский [1] в алкадиенах с сопряженными связями, имеется 21 группа соединений, которые представляют различным образом замещенный бутадиев. Однако для расчета теплот образования алкадиенов с сопряженными связями по разработанному им групповому методу потребовалось бы, помимо установленных постоянных для алкенов и алканов, определение дополнительно еще трех постоянных.

При определении энергии связи в алкенах установлено, что заметное влияние двойная связь оказывает на непосредственно примыкающие к ней связи. Представляло интерес рассмотреть диеновые углеводороды с сопряженными связями как алкены, в которых первые водородные атомы в этене замещены алкеновыми радикалами с углеродным атомом, имеющим двойную связь. В этом случае необходимо было бы определить энергию только одной центральной связи ($=C-C=$) из соотношения

$$D(=C-C=) = \Delta H_{ат}(C_nH_{2n-2}) - \left[\Delta H_{R_1} + \Delta H_{R_2} + \sum D(=C-C_i) + \sum R_{алк} \right],$$

где R_1 и R_2 — радикалы с двойной связью, приведенные в табл. 6; $D(=C-C_i)$ — энергия связей алкильного радикала с углеродным атомом двойной связи;

$R_{алк}$ — теплота образования алкильных радикалов, присоединенных к углеродным атомам двойной связи.

Если указанные соображения верны, то теплоты образования алкадиенов, рассчитанные по энергиям связей алкенов и при постоянном значении энергии центральной связи ($=C-C=$), должны дать удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными.

Величина энергии связи ($=C-C=$) определяется по теплоте образования бутадиена $\Delta H_{ат} = 970,14$ ккал и экспериментально установленной теплоте образования радикала $\Delta H R(C_2H_3) = 433,08$ из соотношения

$$D(=C-C=) = \Delta H_{ат} - 2 \Delta H(R'),$$

$$D(=C-C=) = 970,14 - 2 \cdot 433,08 \approx 104 \text{ ккал.}$$

Кроме бутадиена, экспериментально определена теплота образования только 2-метил-1,3-бутадиена. Используя установленные ранее энергии связей и теплоты образования соответствующих алкенов и радикалов (см. табл. 1, 2 и 6), рассчитали теплоту образования 2-метил-1,3-бутадиена при ($=C-C=$), равном 104 ккал.



$$C_1 = C_2 - C_3 = C_4$$

$$R(C_2=C_1) = 336,06$$

$$R(C_2-C_3) = 433,08$$

$$R(CH_3) = 295,28$$

$$(=C-C_1) = 85,41$$

$$(=C-C) = 104,00$$

$$\Delta H_{ат} (эксп) = \Delta H_{ат} (расч) = 1253,27 - 1253,83 = -0,57 \text{ ккал.}$$

Ошибка в расчете невелика. К сожалению, ее нельзя сравнить с точностью экспериментального определения теплоты образования 2-метил-1,3-бутадиена.

Так как теплоты образования, установленные по экспериментальным данным для других алкадиенов, отсутствуют, В. М. Татевский [1, 2] на основе тщательно проведенного анализа групповым методом рассчитал теплоты образования ряда алкадиенов с сопряженной связью. С целью сопоставления нами проведен расчет теплот образования ряда алкадиенов при постоянном значении энергии центральной связи бутадиена и соответствующих энергий связей и теплот образования радикалов алкенов и алканов. Результаты приводятся в табл. 8. Видно, что расхождения между результатами расчета по групповому методу В. М. Татевского и по установленным энергиям связей несущественны.

Таблица 8
Рассчитанные значения теплот образования алкадиенов при 25° С, ккал

Углеводород	По Татевскому [1]		Наши данные -ΔH _{ат}	Расхождение
	ΔH _о	-ΔH _{ат}		
1,3-Бутадиен	+26,00*	970,14	970,14	0,00
2-Метил-1,3-бутадиен	+18,10*	1253,27	1253,83	-0,57
1-цис-3-Пентадиен	+19,43	1251,91	1251,79	-0,12
1-транс-3-Пентадиен	+18,50	1252,72	1252,84	-0,12
1-цис-3-Гексадиен	+13,51	1531,86	1531,61	+0,25
1-транс-3-Гексадиен	+12,86	1532,79	1532,54	+0,25
4-Метил-1,3-пентадиен	+10,95	1535,35	1535,42	+0,07
2-цис-4-Гептадиен	+7,87	1813,58	1813,22	+0,36
2-транс-4-Гептадиен	+6,94	1814,51	1814,22	+0,29
2,5-Диметил-1-цис-3-гексадиен	-0,12	2096,66	2096,52	+0,14
2,5-Диметил-2,4-гексадиен	-4,10	2100,60	2100,68	-0,08

* Экспериментальные данные.

Последнее дает основание считать, что энергия центральной связи в бутадиене не изменяется в замещенных бутадиенах. Расчет теплот образования алкадиенов с сопряженными связями по теплотам образования радикалов с двойной связью, найденных для алкенов, дает вполне удовлетворительные результаты.

В полиенах с сопряженными и несопряженными связями нет особых связей, энергию которых нужно было бы определять. Поэтому теплоты образования их могут быть рассчитаны по установленным выше энергиям связей.

5. ЭНЕРГИЯ ТРОЙНОЙ И ПРИМЫКАЮЩИХ К НЕЙ ПРОСТЫХ СВЯЗЕЙ

Литературные данные по энергии тройной связи сильно расходятся. Рассчитанная по средней энергии связи (C—H) в алканах, она составляет 199,60 ккал [23]. При этой энергии на долю связи (C—H) в ацетилене при ΔH_{ат} = 391,90 ккал приходится

$$D(C-H) = \frac{391,90 - 199,60}{2} = 96,15 \text{ ккал.}$$

Эта величина ниже среднего значения энергии связи (C—H) в этене на 5,15 ккал, что не согласуется с межатомным расстоянием связей (C—H) в этене и ацетилене. В последнем длина такой связи меньше, чем в этене, и энергия ее должна быть больше.

Энергия связи (C—H) в бензоле, как будет установлено ниже на основе экспериментальных данных, составляет 103 ккал. Поэтому надо полагать, что энергия связи в ацетилене должна равняться или быть больше энергии разрыва связи (C—H) в бензоле. Если принять ее равной 103 ккал, то энергия тройной связи в ацетилене будет 185,79 ккал.

Еще большее несоответствие с указанным будет в случае принятия энергии тройной связи в 230 ккал (D_{C—H} = 86,9 ккал). Эта величина дана в справочниках [20, 25] и рассчитана по термодинамическим данным. Там же приведена энергия разрыва связи (C—H) в ацетилене, определенная двумя различными методами: фотодиссоциацией получена величина меньше 121 ккал, а ионной перезарядкой больше 116. Если принять энергию разрыва связи (C—H) в ацетилене, равной 116 ккал (ΔH_{ат} = 391,9 ккал), то на долю тройной связи остается: 391,9 — 2·116 = 159,60 ккал.

По нашему мнению, эта величина энергии тройной связи занижена, если сравнивать ее с энергией двойной. Если учесть межатомные расстояния тройной и примыкающих к ней связей (C—H) и (C—C), то наилучшая коррекция, как показано ниже, будет в том случае, если принять энергию диссоциации связи (C—H) в ацетилене равной 106 ккал (на 3 ккал больше, чем в бензоле). При этом энергия связи в ацетилене будет 391,90 — 2·106 = 179,90. Нами принято 180,0 ккал. По этим данным и теплотам образования алкинов, заимствованных у В. М. Татевского [1] (пересчитанных на теплоту сублимации углерода 170,9 ккал), определены энергии примыкающих к тройной связи одинарных связей (≡C—C₁).

Теплота образования алкинов с четвертичным атомом углерода

экспериментально не определена. Однако учитывая, что разности простых связей в ацетилене почти количественно равны разностям между энергиями связей с первичным, вторичным и третичным атомами углерода в алкенах, для связи ($\equiv\text{C}-\text{C}_4$) принята энергия $D(\equiv\text{C}-\text{C}_4)=95,76$ ккал. Результаты расчета энергий простых связей в алкинах, примыкающих к тройной, следующие:

Углеводород	Условное обозначение	D, ккал
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{C}_3\equiv\text{C}_3$	180,00
$\text{HC}-\text{C}\cdot$	$\text{C}_3\equiv\text{C}_4$	285,95
$\equiv\text{C}-\text{H}$	$\equiv\text{C}_3-\text{H}$	105,95
$\equiv\text{C}-\text{C}_1$	$\equiv\text{C}_4-\text{C}_1$	95,50
$\equiv\text{C}-\text{C}_2$	$\equiv\text{C}_4-\text{C}_2$	93,35
$\equiv\text{C}-\text{C}_3$	$\equiv\text{C}_4-\text{C}_3$	98,50
$\equiv\text{C}-\text{C}_4$	$\equiv\text{C}_4-\text{C}_4$	95,80

Таблица 9

Теплоты образования алкинов в газообразном состоянии по экспериментальным данным и энергиям связей, ккал

Углеводород	Эксперимент			Расчет по энергиям связей	Ошибка расчета
	ΔH_0	$-\Delta H_{\text{ат}}$	Ошибка определения (\pm)		
Ацетилен	—	391,90	0,20	391,90	0,00
1-Пропин	+44,32	676,77	0,21	676,73	+0,04
2-Бутин	+34,68	961,50	0,24	961,56	-0,06
1-Бутин	+39,48	956,47	0,21	956,58	-0,11
1-Пентин	+34,50	1236,77	0,50	1236,61	+0,16
2-Пентин	+30,80	—	0,50	—	—
1-Гексин	+29,55	1216,76	—	1216,64	+0,12
3-Метил-1-бутин	+32,60	1238,65	0,50	1238,66	-0,01
3-Метил-1-пентин	—	1518,30	—	1518,29	+0,01
1-Гептин	+24,62	1796,84	—	1796,67	+0,17
1-Октин	+19,70	2076,84	—	2076,70	+0,14
1-Нонин	+14,77	2356,88	—	2356,73	+0,15
1-Децин	+9,85	2636,82	—	2636,76	+0,06
1-Ундецин	+4,92	2916,89	—	2916,79	+0,10
1-Додэцин	-0,01	3196,92	—	3196,82	+0,10
1-Тридецин	-4,93	3476,92	—	3476,85	+0,07
1-Тетрадецин	-9,86	3756,95	—	3756,88	+0,07

В табл. 9 даны теплоты образования алкинов, которые определены по экспериментальным данным и рассчитаны по энергиям связей, приведенным выше. Расчет по энергиям связей теплот образования дает вполне удовлетворительные результаты.

6. ЭНЕРГИЯ СВЯЗЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Алкилпроизводные бензола, начиная с моноалкилбензолов, можно рассматривать как соединения двух радикалов — фенольного $R_{\text{ф}}$ и алкильного R_1 . Теплота образования радикалов может

быть определена по уравнениям (5) и (6). Для этого необходимо знать теплоты образования соединения, включающего этот радикал, и энергию диссоциации связи, в результате которой образуется радикал. Метод определения теплот образования алкильных радикалов рассмотрен выше. Здесь же рассмотрим вопрос об определении теплоты образования фенольного радикала.

Экспериментально теплота образования фенольного радикала не определена. Однако известна энергия диссоциации связи в толуоле $D(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3)=91$ ккал [24]. Используя эту величину и теплоту образования толуола ($\Delta H_{\text{ат}}=1601,16$ ккал), по уравнению (6) определяем теплоту образования фенольного радикала:

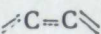
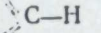
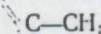


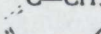
$$\Delta H_{\text{ат}}(R_{\text{ф}})=1601,16 - 295,28 - 91,00 = 1214,88 \text{ ккал.}$$

По уравнению (6) находим и энергию диссоциации связи

$$D(\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}) = \Delta H_{\text{ат}}(\text{C}_6\text{H}_6) - \Delta H_{\text{ат}}(R_{\text{ф}}),$$

$$D(\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}) = 1318,18 - 1214,88 = 103,30 \text{ ккал.}$$

Зная теплоту образования фенольного, алкильного радикалов и теплоту образования алкилбензолов, представляется возможность рассчитать по уравнениям (5) и (6) энергию связи алкильного и фенольного радикалов. Для расчета энергии алкильных и фенольных радикалов использованы экспериментальные данные по теплотам сгорания $\Delta H_{\text{сгор}}$ алкилбензолов, приведенные в работе В. М. Татевского [1]. Оказалось, что энергия связи фенольного и алкильного радикалов зависит только от того, какой углеродный атом (первичный, вторичный, третичный или четвертичный) алкильного радикала связан с углеродным атомом ароматического ядра, и не зависит от величины и разветвленности алкильного радикала. Таким образом, установлены четыре подтипа связей ароматического ядра с алкильным радикалом. Энергия подтипов связей ароматического ядра и алкильных радикалов характеризуется следующими цифрами:

Условное обозначение связи	Величина энергии связи, ккал
 $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$	116,39
 $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	103,30
 $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_1$	90,80
 $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_2$	89,05
 $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_3$	93,42
 $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_4$	89,15

При определении энергии двойной связи в алкенах углеродные атомы двойной связи в этилене рассматривались как вторичные. По аналогии можно было бы рассматривать углеродные атомы

Теплоты образования газообразных алкилбензолов по экспериментальным данным и рассчитанные по энергиям связей, ккал

Углеводород	Эксперимент			Расчет - $\Delta H_{ат}$ по энергиям связей	Ошибка расчета
	ΔH_0	- $\Delta H_{ат}$	Ошибка определе- ния(±)		
Бензол	+19,82	1318,19	0,12	1218,19	0,00
Толуол	+11,9	1601,15	0,15	16,1,08	+0,07
Этилбензол	+7,12	1881,06	0,20	1881,34	-0,27
o-Ксилол	+4,51	1883,65	0,26	1883,47	+0,19
m-Ксилол	+4,12	1884,07	0,18	1883,97	+0,19
p-Ксилол	+4,29	1883,90	0,24	1883,97	-0,16
n-Пропилбензол	+1,87	2162,41	0,20	2161,36	+0,05
Изопропилбензол	+0,94	2162,34	0,26	2162,68	-0,34
1-Метил-2-этилбензол	+0,29	2162,99	0,28	2163,72	-0,72
1-Метил-3-этилбензол	+0,46	2163,74	0,29	2164,22	-0,47
1-Метил-4-этилбензол	+0,78	2164,07	0,35	2164,22	-0,15
1,2, 3-Триметилбензол	-2,29	2165,58	0,30	2165,86	-0,30
1,2, 4-Триметилбензол	-3,30	2166,62	0,27	2166,36	+0,26
1,3, 5-Триметилбензол	-3,84	2167,13	0,34	2166,86	+0,27
n. Бутилбензол	-3,30	2441,67	0,31	2441,39	+0,28
Изобутилбензол	-5,15	2443,52	0,34	2443,73	-0,21
втор-Бутилбензол	-4,17	2442,54	0,33	2442,18	+0,33
трет-Бутилбензол	-5,42	2443,79	0,34	2443,79	0,00
1, 2-Диэтилбензол	-4,53	2442,90	0,40	2442,98	-0,08
1, 3-Диэтилбензол	-5,22	2443,59	0,40	2443,48	+0,11
1, 4-Диэтилбензол	-5,32	2443,69	0,40	2443,48	+0,21
1-Метил-2-н. пропилбензол	-5,17	2443,54	0,50	2443,83	-0,29
1-Метил-3-н. пропилбензол	-5,86	2444,23	0,50	2444,23	0,00
1-Метил-4-н. пропилбензол	-5,97	2444,34	0,50	2444,23	+0,11
1-Метил-2-изопропилбензол	-6,10	2444,47	0,50	2445,07	-0,60
1-Метил-3-изопропилбензол	-6,79	2445,16	0,50	2445,57	-0,41
1-Метил-4-изопропилбензол	-6,90	2445,27	0,50	2445,57	-0,30
1-2-Диметил-3-этилбензол	7,11	2445,48	0,50	2446,11	-0,63
1, 2-Диметил-4-этилбензол	-7,61	2446,28	0,60	2446,61	-0,33
1, 3-Диметил-2-этилбензол	-7,11	2445,48	0,60	2446,11	-0,63
1, 3-Диметил-4-этилбензол	-7,91	2446,28	0,60	2446,51	-0,23
1, 3-Диметил-5-этилбензол	-8,50	2446,87	0,60	2447,11	-0,24
1, 4-Диметил-2-этилбензол	-7,91	2446,28	0,60	2446,61	-0,33
1, 2, 3, 4-Тетраметилбензол	-10,02	2448,39	0,70	2448,25	-0,15
1, 2, 3, 5-Тетраметилбензол	-10,71	2449,08	0,70	2448,75	+0,33
1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол	-10,82	2449,19	0,70	2448,75	+0,44
n. Амилбензол	-8,23	2721,69	0,37	2721,42	+0,27
n. Гексилбензол	-13,15	3001,70	0,39	3001,45	+0,25
n. Гентилбензол	-18,08	3281,72	0,42	3281,48	+0,24
n. Октилбензол	-23,00	3561,74	0,46	3561,51	+0,23
n. Нонилбензол	-27,93	3841,75	0,50	3841,54	+0,21
n. Децилбензол	-32,86	4121,77	0,54	4121,57	+0,20
n. Ундецилбензол	-37,78	4401,79	0,59	4401,60	+0,19
n. Додещилбензол	-42,71	4681,81	0,64	4681,63	+0,18
o. Тридецилбензол	-47,63	4961,72	0,69	4961,66	+0,16
n. Тетрадецилбензол	-52,56	5241,84	0,75	5241,69	+0,15
n. Пентадецилбензол	-57,49	5521,86	0,80	5521,72	+0,14
n. Гексадецилбензол	-62,41	5801,87	0,85	5801,75	+0,12
Средняя ошибка	—	—	0,45	—	0,25

ароматического ядра как третичные. Однако, сравнивая энергии связей с участием третичного атома углерода в алкенах и алканах с энергией связи ($C_{ар}-C_i$), видно, что последняя в среднем на 4 ккал больше таковой в алканах.

Представляло интерес установить, остается ли постоянной энергия связи ($C_{ар}-H$) и ($C_{ар}-C_i$) при образовании полиалкилбензолов. Для этого определили последовательно по уравнению (6) при постоянных ($C_{ар}-H$) и ($C_{ар}-C_i$) теплоты образования метилбензолов вплоть до пентазамещенного. Выяснилось, что полученные теплоты образования полиалкилбензолов совпадают с экспериментальными данными с точностью, которая превышает точность экспериментального определения при условии введения в уравнение (6) поправки 0,5 ккал на каждую алкильную группу, расположенную в ортоположении. Таким образом, бесспорно доказано постоянство энергии связи ($C_{ар}-H$), определяющей величину ароматического радикала, и энергии связи ($C_{ар}-C_i$). Ввиду ограниченного числа экспериментально определенных теплот образования других полиалкилбензолов, в особенности алкилбензолов с четвертичным атомом углерода, не представлялось возможным с такой же полнотой проверить постоянство ($C_{ар}-H$) на других алкилбензолах. Но надо полагать, что установленная закономерность общая для всех полиалкилбензолов. В согласии с указанным выше для расчета теплот атомизации полиметил- и полиалкилбензолов с одинаковыми алкильными группами уравнение (6) принимает вид:

$$\Delta H_{ат} = \Delta H_{ат}(R_{\phi}) + z \Delta H_{ат}(R_i) + zD(C_{ар}-C_i) - 0,5y,$$

$$\Delta H_{атR_{\phi}} = 1318,18 - 103,3z,$$

где z , y — число алкильных групп в алкилбензоле и ортоположении.

Рассчитанные теплоты образования ароматических углеводородов с использованием скорректированных энергий подтипов связей ($C_{ар}-C_i$) приведены в табл. 10. Сравнение расчетных и экспериментальных данных указывает на вполне удовлетворительное их совпадение с учетом пределов точности экспериментального определения. Последнее дает основание использовать установленные энергии связей для расчета теплот образования и теплот сгорания алкилбензолов, для которых эти величины экспериментально не определены, а также для определения энергии связи. Это подтверждает следующий пример определения энергии связи ($C_{ар}-F$) для фторбензола $\Delta H_0 = -26,48$ ккал и 1,3-дифторбензола $\Delta H_0 = -71,37$ ккал [25]. В расчете принято постоянство энергии связей C_6H_5-F и $C_6H_4 \begin{matrix} F \\ \diagdown \\ F \end{matrix}$ и использованы теплоты образования

«фенильных» радикалов из элементов: $\Delta H_0(R_i) = 71,03$; $\Delta H_0(R_{\phi}) = -122,24$ при $D(C_6H_5-H) = 103,3$ ккал и теплота образования

фтора $\Delta H_0(F) = 18,5$ ккал.

Тогда

$$D(C_6H_5-F) = 71,03 + 18,50 + 26,48 = 116,01 \text{ ккал.}$$

$$2D(C_6H_4-F) = 122,24 + 2 \cdot 18,5 + 71,37 = 230,61 \text{ ккал.}$$

$$D(C_6H_4-F) = \frac{230,61}{2} = 115,30 \text{ ккал.}$$

Учитывая, что теплоты образования галогидпроизводных определяются с меньшей точностью, чем для углеводородов, совпадение результатов энергии разрыва связи ($C_{ар}-F$), рассчитанных по фторбензолу и 1,3-дифторбензолу, вполне удовлетворительны. Таким образом, даже наличие такого электроотрицательного заместителя в ароматическом ядре, каким является фтор, не изменяет постоянства связи ($C_{ар}-H$) и однотипной связи ($C_{ар}-F$) в моно- и дифторбензоле.

Итак, из экспериментальных данных по энергии диссоциации связи ($C_6H_5-CH_3$) определена энергия диссоциации связи $D(C_6H_5-H)$ в бензоле. Доказано, что энергия этой связи остается постоянной для всех атомов водорода бензольного ядра и даже в том случае, когда часть из них замещена алкильной группой. На основе этого можно установить энергию углерод-углеродной связи в ароматическом ядре:

$$D(C_{ар}-C_{ар}) = \frac{1318,18 - 6 \cdot 103,30}{6} = 116,39 \text{ ккал.}$$

Из изложенного выше следует, что энергию связей углерод-углерод ($C_{ар}-C_{ар}$) и энергию связей углерод-водород ($C_{ар}-H$) можно однозначно установить на основе экспериментально определенных атомарной теплоты образования бензола и энергии диссоциации связи $C_6H_5-CH_3$. Отсюда следует несостоятельность одного из тезисов концепции теории резонанса, который основан на разности экспериментально определенной теплоты образования бензола и рассчитанной по энергиям связей, установленных без учета типов и подтипов углерод-углеродных связей.

7. КОРРЕЛЯЦИЯ ЭНЕРГИЙ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ С ГЕОМЕТРИЧЕСКИМИ И ФИЗИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Представляло интерес установить, коррелируются ли установленные выше величины энергий связей с межатомными расстояниями силовыми константами и частотами валентных колебаний углеводородов. По данным связей и спектроскопическим исследованиям органических соединений имеются обширные обзоры, поэтому ограничимся изложением статистического материала.

Соотношение между энергией связи и межатомным расстоянием

Скиннер [26] формулирует следующим образом зависимость между длинами связей и их энергией: «Энергия связи в молекуле есть функция длины связи и валентных углов: когда связи направлены под «нормальным» валентным углом, энергия определяется длиной связи. Если же связи напряжены в результате заметного искажения углов, энергии связей могут быть понижены без соответствующего увеличения длины связи». По Скиннеру, зависимость энергии связи D и ее длины l в известном приближении подчиняется уравнению

$$Dl^n = A,$$

где A и n — постоянные, зависящие от каждого типа связей ($C-C$), ($C-O$), ($C-N$) и т. д., причем n находится в пределах 2,5—5,0. Это соотношение проверено нахождением постоянных A и n по этану и этилену. Оказалось, что при $n=3,4$ на кривую, описывающую уравнение $Dl^{3,4} = A$, довольно близко ложится бензол и примыкающие к двойной связи ($=C-C_i$) и ($C_{ар}-C_1$). Большие отклонения имеют ацетилен, примыкающие к нему связи ($\equiv C-C_i$) и центральная связь в бутadiене.

Глокер [27] установил, что между длиной связи и ее энергией существует зависимость, описываемая уравнением $D(C-C) = -68,2477l - 423,5984l^2 + 1050,6534l^3 - 380,5358l^4$. Для расчета постоянных он использовал следующие данные по энергиям связей, ккал: ацетилен 183,8; этилен 131,20; бензол 118,41; этан 84,91 и отличная от принятой нами ниже длина связи в этилене 1,348 Å. Файльхенфельд [28] дает соотношение, где энергия связи обратно пропорциональна длине связи в кубе.

Используя установленные нами энергии связей в этане, этилене, ацетилене и данные по длинам связей, которые получены спектроскопическими методами (ИКС и КРС) и приведены в обзоре Г. В. Быкова [29] в соотношении

$$D = \frac{a}{l} + \frac{b}{l^2} + \frac{c}{l^3},$$

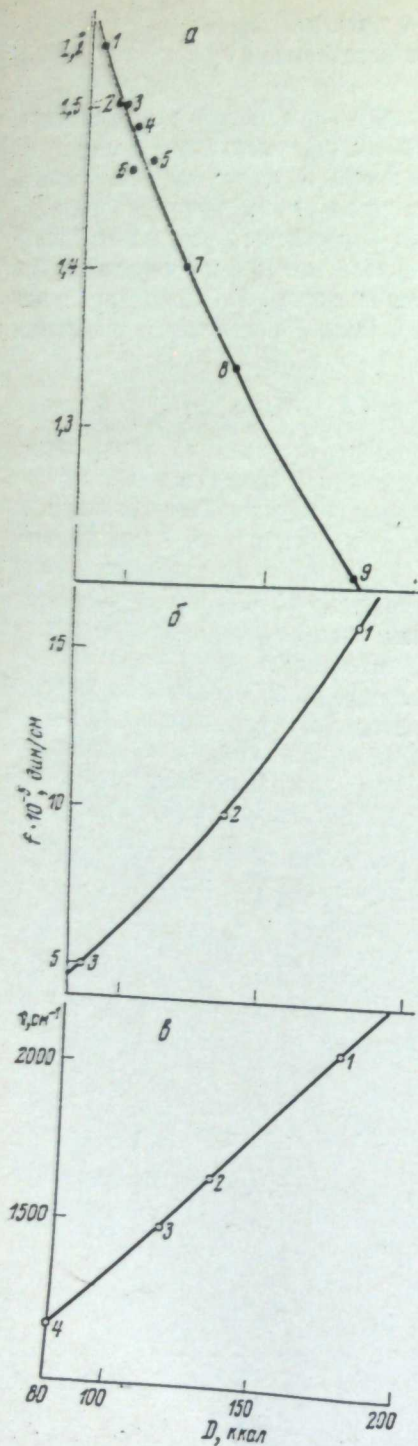
были определены постоянные a , b , c для двух межатомных расстояний в этане:

I. $l = 1,538 \text{ Å}$

$$Dl^3 = 1232l - 461,2l^2 - 498,6. \quad (7)$$

II. $l = 1,543 \text{ Å}$

$$Dl^3 = 911l - 340l^2 - 287,6. \quad (8)$$



Кривые, описываемые уравнениями (7), (8), изображены на рисунке а. Расхождение этих кривых становится заметным после точки, соответствующей бензолу.

Расчет энергии связи по уравнениям (7) и (8) с использованием известных межатомных расстояний приведен в табл. 11.

Видно, что практически совпадают все расчетные и установленные нами энергии связей. Кроме этана, этилена и ацетилен, сюда относятся бензол и примыкающие связи в этилене, толуоле и ацетилене. Заметно отклоняются данные по центральной связи в бутадие и дифениле. Вероятно, в этих случаях имеет место растяжение связи примыкающими группами без заметного изменения энергии связи, что отмечено Стивенсоном [17].

Хорошая корреляция между энергиями связей и межатомными расстояниями в этане, бензоле, этилене и ацетилене дает основание считать, что если не абсолютные значения энергий связей (они могут уточняться по мере накопления экспери-

Зависимость энергии связи от межатомных расстояний (а), силовых постоянных (б) и частот валентных колебаний (в).

а: 1 — этан (C_1-C_1); 2 — толуол ($C_{ar}-C_1$); 3 — пропен ($=C-C_1$); 4 — ди-

фенил ($\text{C} \equiv \text{C} \text{C} \text{C}$); 5 — метилацетилен ($\text{C} \equiv \text{C}-C_1$); б — бутадие ($=C-C=$);

7 — бензол ($\text{C} \equiv \text{C} \text{C} \text{C} \text{C}$); 8 — этилен ($C=C$); 9 — ацетилен ($C \equiv C$).

в: 1 — ацетилен; 2 — этилен; 3 — этан; б: 1 — ацетилен; 2 — этилен; 3 — бензол; 4 — этан.

ментальных данных по энергиям разрыва связей (C—H), положенных в основу расчета энергии связи), то соотношения энергий связей в этих соединениях установлены правильно.

Таблица 11
Зависимость энергии связи от межатомных расстояний

Углеводород	Условные обозначения	Длина связи l , Å	Энергия связи D , ккал		
			установленная	расчетная (I)	расчетная (II)
CH_3-CH_3	C_1-C_1	1,538 (I)	84,00	83,94	84,00
		1,543 (II)			
C_6H_6	$C=C$	1,397	116,4	116,6	116,5
$C_6H_5-CH_3$	$=C-C_1$	1,501	90,80	92,26	92,79
$CH_2=CH_2$	$C=C$	1,337	135,0	135,3	134,99
$CH_2=CH-CH_3$	$=C_3-C_1$	1,501	92,0	92,26	92,79
$CH_2=C(CH_3)_2$	$=C_4-C_1$	1,505	88,8	91,28	91,92
$HC \equiv CH$	$C_3 \equiv C_3$	1,207	180,0	180,6	180,25
$HC \equiv C-CH_3$	$\equiv C_4-C_1$	1,462 ± 0,005	95,5	101,3	101,63
$H_2C=CHCH=CH_2$	$C_3=C_2$	1,337	135,0	135,3	134,99
$H_2C=CH-CH=CH_2$	$=C_3-C_3=$	1,476 ± 0,01	104,0	98,13	98,38
$HC \equiv C-C \equiv CH$	$\equiv C-C \equiv$	1,377	118,0	120,5	123,40
$C_6H_5-C_6H_5$	$\text{C} \equiv \text{C}$	1,489 ± 0,007	99,5	95,40	95,45

В диапазон энергий и длин связей этана и ацетилен укладываются все углерод-углеродные связи. Таким образом, по кривым, которые описываются уравнениями (7) и (8), представляется возможность определять одну из неизвестных величин D или l углерод-углеродных связей.

Большая разница в энергиях простой связи в алканах и примыкающих к кратным связям, полученная при расчете энергий связей по термохимическим данным, объясняется тем, что длины простых связей заметно укорачиваются под влиянием кратных. Г. В. Быков [29] дает эмпирическое уравнение, позволяющее определять укорочение простых связей, примыкающих к кратным:

$$l = 1,54 - 0,04n,$$

где n — число π -электронов при атомах, образующих кратную связь.

Зависимость энергии связей от силовых постоянных

Фокс и Мартин [30] нашли, что энергия связи (C—C) в предельных и (C=C) в непредельных углеводородах зависит от силовой постоянной $f=0,6$. Используя литературные данные по

силовым константам растяжения связей [31] в этане и ацетилене, определяем постоянные n и A по уравнению вида

$$f^n = AD.$$

Оказалось, что при $n=0,66$ получается удовлетворительная сходимость силовых констант, рассчитанных по уравнению

$$f^{0,66} = 0,0344D \text{ или } \lg f = 1,515 \lg D - 2,222, \quad (9)$$

с литературными данными. Однако с большей точностью силовые константы определяются по более сложному уравнению

$$D = 20,8f - 0,9f^2 + 0,02f^3. \quad (10)$$

Результаты расчета силовых констант по энергиям связей по уравнениям (9) и (10) приведены в табл. 12.

Таблица 12
Зависимость энергии связи от силовой постоянной

Углеводород	Условное обозначение связи	D, ккал	f · 10 ⁻⁵ , дин/см (эксперимент)	По уравнению	
				(9)	(10)
Этан	C—C	84,0	5,0	4,94	5,0
Этилен	C=C	135,0	9,8	10,14	9,7
Ацетилен	C≡C	180,0	15,7	15,68	15,5
Бензол	≡C=C≡	116,6	—	8,00	—
Толуол	≡C—C ₁	90,8	—	5,80	—
Алкен	=C—C	92,00	—	5,90	—
Алкин	≡C—C ₁	95,50	—	6,20	—
Бутадиен	=C—C=	104,0	—	6,90	—

Зависимость энергии связи от частоты валентных колебаний

Силовая постоянная f в двухатомных молекулах связана с частотой валентных колебаний ν соотношением

$$\nu = \frac{a}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{M}},$$

где M — приведенная масса молекулы,

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2};$$

a — постоянная, зависящая от того, в каких единицах выражены f и M .

Это соотношение справедливо и для многоатомных молекул [32], имеющих характеристические частоты колебаний. В этом

случае частоту ν полагают пропорциональной \sqrt{f} . В крайних случаях, когда массы атомов сильно отличаются, рекомендуется [31] для определения M брать группы атомов, примыкающих к рассматриваемой связи: например, при определении силовой константы связи (C—Br) в молекуле Br—C—Cl₃ группу CCl₃.

При определении силовых констант углерод-углеродных связей, учитывая одинаковую массу обоих атомов, образующих связь, нами использовано соотношение

$$\nu = a \sqrt{f}. \quad (11)$$

По известным частотам валентных колебаний тройной связи в ацетилене и силовой постоянной $f \cdot 10^{-5}$ дин/см определена постоянная a . Соотношение (11) приняло вид

$$\begin{aligned} \lg \nu &= 0,5 \lg f + 2,71471, \\ \lg f &= 2 \lg \nu - 5,42942. \end{aligned} \quad (12)$$

По уравнению (12) и силовым константам, приведенным ниже, рассчитаны частоты валентных колебаний. Они характеризуются следующими цифрами:

	f · 10 ⁻⁵ , дин/см	ν, см ⁻¹	
		расчет	эксперимент
Этан	5	1599	1200
Этилен	9,8	1623	1680—1620
Ацетилен	15,7	2056	2140—2100

При сравнении расчетных величин ν с экспериментальными данными, заимствованными у Беллами [33], видно, что расхождения находятся в допустимых пределах. Из соотношений (9) и (12) следует:

$$\begin{aligned} 2 \lg \nu - 5,42942 &= 1,515D - 2,222, \\ \lg \nu &= 0,758 \lg D + 1,604, \\ \lg D &= 1,32 \lg \nu - 2,222. \end{aligned} \quad (13)$$

Кривые, описываемые зависимостями f от D и ν от D , представлены² на рисунке, б, в.

Таким образом устанавливается зависимость между характеристическими частотами валентных колебаний и энергией связи.

Учитывая, что соотношения (12) и (13) охватывают крайние углерод-углеродные связи (простую и тройную), надо полагать, что они будут пригодны и для характеристики других углерод-

² Зависимость ν от D , выраженная уравнением (13), очень близка к прямой и может быть представлена уравнением

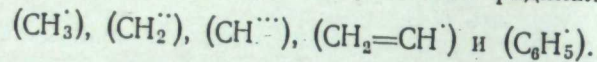
$$\nu = 9,4D + 368.$$

ных связей, укладываемых в эту «вилку». В дальнейшем будет проверена пригодность соотношений (12) и (13) для оценки связей (C—O), (C—N) и других, где масса атомов близка к массе атома углерода.

При исследовании органических соединений широко используются спектроскопические методы (ИКС, КРС и др). Общий их недостаток — при исследовании многоатомных молекул получаются настолько сложные спектры, что их толкование затруднено. Выведенные выше соотношения, помимо самостоятельного их значения, могут облегчить эту задачу.

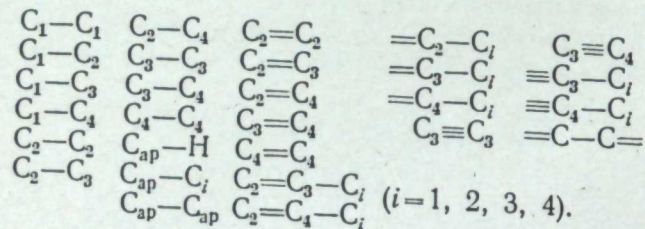
Выводы

1. Для расчета энергии связей в алканах, алкенах, полиенах, алкинах и алкилбензолах по известным атомарным теплотам образования достаточно знать энергии образования радикалов:



2. На основе имеющихся в литературе экспериментальных данных по энергиям диссоциации связей (C—H) в метане, этане, пропане, бутане, этене и связи (C_{ар}—C₁) в толуоле установлены теплоты образования указанных выше радикалов.

3. Рассматривая атомарную теплоту образования как сумму энергии связей C_i—C_j и (C_{ij}—H), по установленным теплотам образования радикалов (CH₃·), (CH₂·), (CH·), (C₂H₃) и (C₆H₅) находим величины энергий следующих типов связей:



Индексы при атоме углерода указывают на число углерод-углеродных связей у данного атома.

4. Теплота образования того или иного соединения равна сумме энергий связей в данном соединении. Проведен расчет по энергиям связи атомарных теплот образования большого числа алканов, алкенов, алкинов и алкилбензолов. Он показал, что по установленным энергиям связей с ошибкой, не превышающей точность экспериментального определения, можно рассчитать теплоты образования, а следовательно, и сгорания указанных соединений. Исключение составляют изоалканы, имеющие группировку (C₁—C₂—C₁). Найдена поправка к этому типу соединений.

5. Установленные величины энергии связей позволяют находить энергию радикалов, что дает возможность находить энергии связей и теплоты образования других классов органических соединений по уравнениям:

$$\Delta H_{ат}(R_1R_2) = \Delta H_{ат}(R_1^\cdot) + \Delta H_{ат}(R_2^\cdot) + D(R_1 - R_2),$$

$$\Delta H_0(R_1R_2) = \Delta H_0(R_1^\cdot) + \Delta H_0(R_2^\cdot) - D(R_1 - R_2),$$

где R₂ может быть энергией диссоциации двухатомной молекулы галогенов, кислорода, азота и др.

6. В основу расчета энергии связей в алканах, алкенах и алкилбензолах были заложены теплоты образования пяти указанных выше радикалов, которые устанавливали по экспериментально определенным энергиям диссоциации связей D(R—H) и D(R₁—R₂). Следовательно, достоверность полученных данных по энергиям связей определяется точностью, с которой определены энергии диссоциации этих связей.

7. Установлена зависимость, представленная эмпирическими уравнениями энергии связи от межатомных расстояний, силовых констант и частот валентных колебаний, охватывающая все возможные углерод-углеродные связи, за исключением конденсированных ароматических соединений. Установленные энергии связей вполне удовлетворительно коррелируются с геометрическими и физическими параметрами углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский. Химическое строение углеводородов и закономерности их в физико-химических свойствах. М., Изд-во МГУ, 1953.
2. В. М. Татевский, В. А. Бендерский, С. С. Яровой. Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1960.
3. K. J. Laidler. *Canad. j. Chem.*, 1956, **34**, 628.
4. T. Allen. *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 1039.
5. C. T. Zahn. Там же, 1934, **2**, 671.
6. H. A. Skinner. *J. Chem. Soc.*, 1962, **11**, 4396.
7. R. Platt. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 419.
8. R. Platt. Там же, 1952, **56**, 328.
9. J. V. Greenchiels, F. D. Rossini. *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 271.
10. V. H. Dibeler, R. N. Reese, J. Res. Nat. Bur. Stand., 1955, **54**, 269.
11. E. J. Prosen, F. D. Rossini. Там же, 1946, **36**, 269.
12. H. A. Skinner. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1964, **15**, 449.
13. J. A. Hipple, D. P. Stevenson. *Phys. Rev.*, 1943, **63**, 121.
14. J. D. Woldren. *Trans. Farad. Soc.*, 1954, **50**, 102.
15. A. Langer, J. A. Hipple, D. P. Stevenson. *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1836.
16. К. Мортимер. Теплоты реакций и прочность связей. М., «Мир», 1964.
17. D. P. Stevenson. *Trans. Farad. Soc.*, 1953, **49**, 867.
18. Т. Л. Коттрелл. Прочность химических связей. М., ИЛ, 1956.
19. M. Swarc. *Chem. Rev.*, 1950, **47**, 75.
20. В. И. Веденеев, Л. В. Гуревич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Френкевич. Энергия разрыва химических связей. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.

21. В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970.
22. Ю. А. Лебедев, В. А. Мирошниченко, Ю. К. Кнобель. Термохимия нитросоединений. М., «Наука», 1970.
23. Д. Ж. Робертс, М. Касерно. Основы органической химии, т. 1. М. «Мир», 1968.
24. R. J. Kandel. J. Chem. Phys., 1954, 22, 1496.
25. М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
26. H. A. Skinner. J. Chem. Phys., 1953, 21, 1242.
27. G. Glocker. Там же, 1957, 61, 31.
28. H. Feilchanfeld. Там же, 1135.
29. Г. В. Быков. История стереохимии органических соединений. М., «Наука», 1966.
30. J. J. Fox, A. E. Martin. J. Chem. Soc., 1939, 884.
31. А. Ремик. Электронные представления в органической химии. М., ИЛ, 1950.
32. М. В. Волькенштейн. Строение и физические свойства молекул. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955.
33. П. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., «Мир», 1963.

УДК 547.535.033.095.25.097.3

В. В. МОЛЧАНОВА, Л. М. ПОДКИНА

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МЕТИЛИРОВАНИЯ МЕЗИТИЛЕНА ХЛОРИСТЫМ МЕТИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Реакция метилирования мезитилена хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия изучена очень мало [1, 2]. В одной из ранних работ [1] было сделано наблюдение, что метилирование более низших углеводородов протекает значительно медленнее, чем метилирование более высоких гомологов. В дальнейшем работ по метилированию мезитилена хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия мы не встречали. Между тем эта реакция имеет определенный интерес для решения вопроса ориентации и реакционной способности метилбензолов и для выявления возможности получения дуrolа из мезитилена. В предыдущих сообщениях нами показана необычная метаориентация метильных групп, наблюдаемая при метилировании толуола и ксилолов. Первичными продуктами являются *m*-ксилол, мезитилен и изодурол [3]. В молекуле мезитилена нет свободных метаположений, таким образом, четвертая метильная группа должна вступить в орто- и пара-положение по отношению к любой из метильных групп. Нуклеофильные реакции должны протекать медленнее по сравнению с *m*-ксилолом, так как электронная плотность на незамещенных углеродных атомах больше. Электрофильные реакции, наоборот, быстрее. При повышенных температурах в присутствии неэквивалентных количеств хлористого алюминия состав алкилата стремится к термодинамическому, поэтому при метилировании мезитилена в тетраметилбензольной фракции можно ожидать образование дуrolа.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакции метилирования мезитилена и изучению изменения изомерного состава в три- и тетраметилбензольных фракциях.

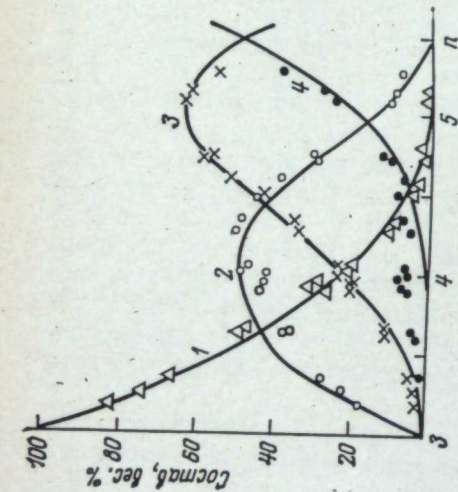
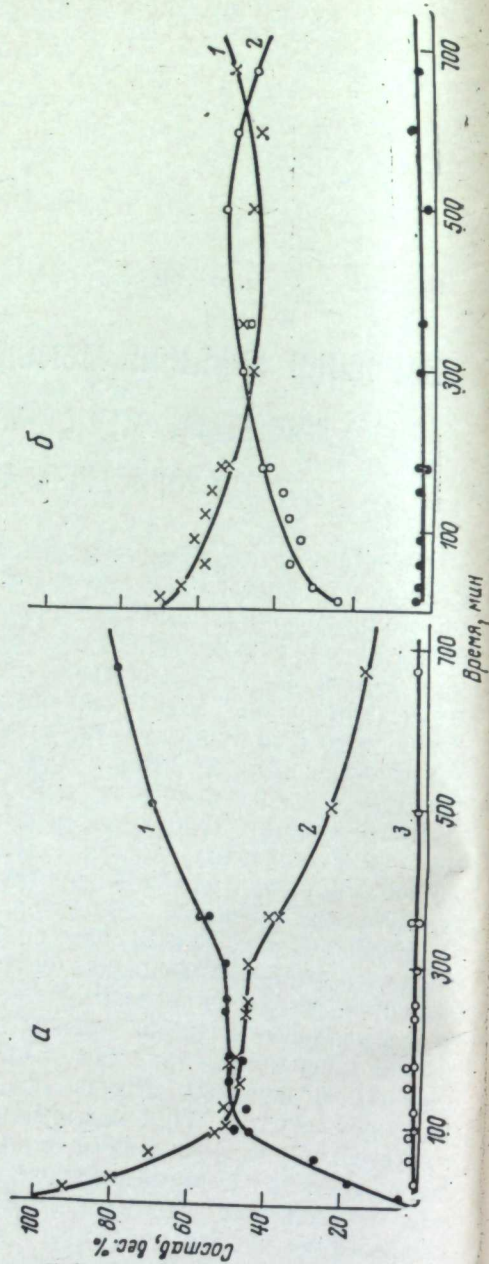


Рис. 1. Зависимость состава алкилата от молярного соотношения (n).
1 — триметилбензол; 2 — тетраметилбензол; 3 — пентаметилбензол; 4 — гексаметилбензол.

Рис. 2. Зависимость изменения изомерного состава в три-метилбензольных фракциях от продолжительности реакции.
а: 1 — 1,2,4-триметилбензол (псевдокумол); 2 — 1,3,5-триметилбензол (мезитилен); 3 — 1,2,3-триметилбензол (гемимеллитол); б: 1 — 1,2,3,5-тетраметилбензол (изодурол); 2 — 1,2,4,5-тетраметилбензол (дурол); 3 — 1,2,3,4-тетраметилбензол (пренитол).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию метилирования мезитилена проводили при 100°C в присутствии 0,3 моля хлористого алюминия.

Мезитилен (ГОСТ ТУМХП 2683—51), предварительно высушенный и перегнанный над металлическим натрием, имел следующие физико-химические константы: т. кип. $160^{\circ}\text{C}/737$ мм; d_{20}^{40} 0,8635; n_D^{20} 1,4980.

Безводный хлористый алюминий и хлористый метил применялись продажные, первый получен из ГДР с маркой «ч», второй — марки ТУ-БУ-29-56.

Метилирование мезитилена проводили по методике и в аппаратуре, описанной в работе [4]. Три- и тетраметилбензольные фракции анализировали методом ГЖХ на приборе «Цвет-1»¹. Методика анализа описана в работе [5]. Экспериментальные данные по метилированию мезитилена и составу три- и тетраметилбензольных фракций представлены в таблице и на рис. 1, 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения соотношения констант скоростей образования метилбензолов на каждой стадии последовательной реакции метилирования мезитилена при 100°C использовали данные таблицы. Ввиду небольших количеств ксилолов, образовавшихся за счет реакции диспропорционирования мезитилена, при расчете n (молярное соотношение хлористый метил:бензол) брали сумму триметилбензолов и ксилолов. Реакция метилирования мезитилена

Метилирование мезитилена при 100°C в присутствии 0,3 моля хлористого алюминия

n	Продолжительность, мин	Состав алкилата по фракциям, вес. %				
		137—145° C	164—176° C	196—206° C	229—232° C	265—267° C
3,186	15	3,2	77,9	17,2	1,5	0,2
3,264	30	6,4	68,0	22,3	2,9	0,4
3,353	60	6,0	60,9	27,4	5,0	0,7
3,582	90	6,5	43,1	39,0	9,4	2,0
3,615	95	5,7	43,6	36,8	11,0	2,9
3,621	100	5,8	43,9	35,5	10,9	3,9
3,665	120	6,0	39,7	39,2	11,6	3,5
3,977	145	3,3	25,8	43,3	20,8	6,8
3,902	150	4,2	27,0	43,8	20,1	4,9
3,927	160	3,9	27,7	42,6	19,9	5,9
4,049	180	2,4	21,2	47,2	22,8	6,4
4,049	180	2,2	20,5	48,4	23,0	5,9
4,283	240	—	10,4	50,6	33,8	5,2
4,345	255	—	8,9	49,1	35,1	6,9
4,495	300	0,3	3,6	45,5	43,1	7,5
4,579	360	—	2,5	39,0	52,5	6,0
4,729	360	—	1,5	30,1	58,6	9,8
4,735	370	—	1,4	31,1	55,6	11,9
5,080	500	—	0,7	10,9	64,3	24,1
5,270	600	—	—	7,2	55,0	37,8
5,136	675	—	0,5	9,4	62,5	27,6

Примечание. При расчете n ксилолы не учитывались.

¹ На хроматографе анализ проводили В. А. Валиулина и В. П. Катков.

протекала последовательно в три ступени (см. рис. 1). Расчеты показали, что наилучшее соотношение констант скорости, удовлетворяющее опытным данным, следующее:

$$k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,5 : 0,1.$$

При указанном соотношении констант уравнения состава алкилатов², мол.%, имеют вид:

$$C_0 = 100 \cdot e^{-k_1 t};$$

$$C_1 = -2e^{-k_1 t} + 2e^{-k_2 t};$$

$$C_2 = 1,111e^{-k_1 t} - 2,5e^{-k_2 t} + 1,389e^{-k_3 t};$$

$$C_3 = 100 - (C_0 + C_1 + C_2).$$

На рис. 1 показаны рассчитанные кривые весового состава в зависимости от t и нанесены в виде точек экспериментальные данные, взятые из таблицы. Видно, что их сходимость с теоретическими кривыми хорошая.

«Кажущиеся» константы скорости на первой ступени реакции метилирования мезитилена при 100°C для различных моментов времени характеризуются следующими цифрами:

Время реакции, мин	30	60	95	100	145	150	160	180
$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	1,29	0,83	0,87	0,82	0,93	0,87	0,80	0,86
Время реакции, мин	180	240	255	300	360	360		
$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	0,88	0,94	0,95	1,11	1,03	1,17		
Среднее	0,928 \cdot 10^{-2}							

Примечание. Величина k_1 рассчитана по формуле $C_0 = 100 \cdot e^{-k_1 t}$.

Видно, что первая константа скорости выше последующих, которые практически остаются постоянными. Это объясняется различными условиями метилирования в начальный момент реакции и последующий, т. е. вначале идет комплексообразование; в дальнейшем хлористый алюминий полностью связан в комплекс. Поэтому среднее значение кажущейся константы скорости вычисляли без учета первой. Сопоставление кажущихся констант скоростей метилирования *m*-ксилола ($k_1 = 0,18 \cdot 10^{-1}$) [7] с кажущейся константой скорости метилирования мезитилена на первой ступени реакции показывает, что скорость метилирования мезитилена меньше, чем *m*-ксилола. Это уменьшение подтверждает, что одна из стадий внутрикислотного взаимодействия является нуклеофильной [3]. На рис. 2, а показано изменение изомерного состава, происходящее в триметилбензольных фракциях при

² Переход молярных процентов в весовые осуществлен по формуле, приведенной в работе [6].

метилировании мезитилена. Видно, что в промежутке времени от 100 до 300 мин состав триметилбензольной фракции остается примерно постоянным, затем идет увеличение псевдокумола во фракциях.

В тетраметилбензольных фракциях в первый момент реакции образуется в основном изодурол, затем преобладает дурол (см. рис. 2, б). Максимум содержания последнего соответствует максимуму тетраметилбензольной фракции в алкилате (см. таблицу и рис. 2, б). Этот максимум наступает через 6 ч, т. е. примерно за то же время, которое необходимо для получения максимума тетраметилбензольной фракции при метилировании толуола, при этом выход фракции и содержание дурола в ней практически одинаковы [5].

Выводы

1. Установлено соотношение констант скоростей образования метилбензолов в реакции метилирования мезитилена при 100°C в присутствии 0,3 моля хлористого алюминия.
2. Определены «кажущиеся» константы скорости для реакции метилирования мезитилена на первой ступени реакции.
3. Скорость реакции метилирования мезитилена меньше, чем *m*-ксилола.
4. Путем метилирования мезитилена хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия можно получить дурол с выходом 24—26% от алкилата.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Jacobson. Ber., 1881, 14, 2624.
2. O. Jacobson. Ber., 1887, 22, 826.
3. В. В. Молчанова, М. П. Цветкова, В. Г. Плюснин. Алкилирование бензола и его производных. Свердловск, 1974 (УИЦ АН СССР), стр. 3.
4. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин. Изв. СО АН СССР, 1962, 1, 83.
5. В. Г. Плюснин, В. В. Молчанова, Л. М. Подкина, Н. А. Шевченко. Статья в наст. сборнике, стр. 40.
6. Н. М. Родигин, Э. Н. Родигина. Последовательные химические реакции. М., Изд-во АН СССР, 1960.
7. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАИ СССР, 1968, вып. 16, стр. 57.

УДК 668.735.095.25.097.3

В. Г. ПЛЮСНИН, В. В. МОЛЧАНОВА,
Л. М. ПОДКИНА, Н. А. ШЕВЧЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ДУРОЛА МЕТИЛИРОВАНИЕМ ТОЛУОЛА ХЛОРИСТЫМ МЕТИЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ¹

Дурол является сырьем для получения пиромеллитового диангидрида. На основе последнего получают термопластик (полипиромеллитимид), обладающий рядом уникальных свойств. Полипиромеллитимид (Н-пленка) может применяться в авиационной и космической технике [1, 2].

В литературе описаны способы получения дурола поликонденсацией псевдокумола с формальдегидом [3] и метилированием псевдокумола хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия [4]. В обоих случаях используется дорогой и дефицитный псевдокумол. Более экономичен способ получения дурола из толуола.

Ранее нами [5—7] были показаны особенности реакции метилирования толуола хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия. Эти особенности определили в основном оптимальные условия проведения процесса метилирования. Было установлено, что температура процесса должна быть не ниже 100°С. Верхний предел определяется температурой кипения реакционной смеси. Соотношение реагентов (хлористый алюминий, толуол, хлористый метил) равно, соответственно, 0,3:1:3. Скорость подачи хлористого метила равна скорости его конверсии. Ниже приводим данные исследования некоторых факторов, влияющих на выход и состав тетраметилбензолных фракций, а также на скорость процесса. Опыты проводили при 100, 110 и 120°С на лабораторной установке, описанной ранее [7].

¹ В экспериментальной работе принимала участие Г. С. Фрицлер.

Тетраметилбензолные фракции достаточно четко выделялись из алкилата на ректификационной колонне. Зависимость выхода тетраметилбензолных фракций и содержание дурола в них от количества хлористого алюминия и от температуры представлены в табл. 1. Выход дурола определяли путем вымораживания его из тетраметилбензолной фракции при 0°С (приведены средние значения из двух-трех опытов).

На выход тетраметилбензолных фракций (фракция C₁₀H₁₄) при n=4 (n — молярное отношение среднего числа метильных групп к бензолному ядру) увеличение количества хлористого алюминия на 1 моль толуола влияет незначительно (см. табл. 1).

Таблица 1
Данные по метилированию толуола при 100, 110 и 120°С
в присутствии различных количеств хлористого алюминия

Температура, °С	Кол-во Al ₂ Cl ₆ , моль/моль толуола	Продолжительность реакции	n	Выход фракции C ₁₀ H ₁₄ , вес. %	Выход дурола* во фракции C ₁₀ H ₁₄ , вес. %
100	0,15	9 ч 30 мин	2,2	5,0	32,6
100	0,3	8 00	4,1	57,8	48,3
100	0,4	4 25	4,0	51,1	47,6
100	0,6	3 10	4,1	47,6	26,2
100	2,0	2 45	4,1	45,3	Следы
100	3,0	1 35	3,8	44,6	»
110	0,3	7 00	4,1	61,4	40,2
110	0,4	4 00	4,1	55,6	37,3
110	0,6	3 10	4,2	49,4	31,7
120	0,15	11 00	4,0	59,6	52,0
120	0,3	6 10	4,1	61,4	48,8

* При охлаждении фракции до -5° дурол не выпадал в осадок.

Выход фракции C₁₀H₁₄ в среднем 53,0% от алкилата. Повышение температуры реакции на выход этой фракции также не оказывает особенного влияния. Однако содержание дурола сильно зависит от количества хлористого алюминия. Наибольшее содержание дурола в тетраметилбензолных фракциях достигается в присутствии 0,15—0,4 моля хлористого алюминия на 1 моль толуола. С увеличением количества хлористого алюминия содержание дурола во фракции уменьшается, а в присутствии 2 и 3 молей его практически нет. Повышение температуры не очень сказывается и на продолжительности реакции. Небольшое влияние повышения температуры на скорость течения реакции было замечено нами ранее [8]. Для сокращения продолжительности реакции изучили влияние скорости подачи хлористого метила в реактор на процесс метилирования. Провели серию опытов. Хлористый метил подавали с различной скоростью, но такое количество его, чтобы поглотилось 160 г, или 3 моля, хлористого метила на 1 моль толуола. Опыты проводили при 100, 110 и 120°С.

Результаты опытов приведены в табл. 2. Как видно, скорость подачи хлористого метила существенно влияет на состав алкилата. При более быстром пропускании его в алкилате остается значительное количество не вступившего в реакцию толуола; в то

Таблица 2
Метилирование толуола при 100 (А), 110 (Б) и 120° С (В)
в присутствии 0,4; 0,3 и 0,3 моля хлористого алюминия, соответственно

№ опыта	Продолжительность	n	Состав алкилата по фракциям, вес. %					
			109— 111° С	137— 145° С	164— 176° С	196— 206° С	229— 232° С	265— 267° С
А								
1	0 ч 55 мин	3,5	21,1	11,1	6,2	6,5	24,5	30,6
2	0 56	3,2	23,6	14,4	6,7	7,2	19,2	28,9
3	1 20	3,4	19,6	13,1	8,8	9,8	21,5	27,2
4	3 50	3,6	8,8	14,8	13,5	23,0	26,7	13,2
5	4 25	3,8	3,0	11,9	14,5	36,2	27,0	7,4
6	4 50	4,0	1,0	4,2	15,6	51,1	24,4	4,0
Б								
1	3 05	3,2	22,5	11,6	9,6	7,2	39,9	9,2
2	4 25*	3,0	22,3	17,2	10,0	10,5	29,3	10,7
3	4 25	3,6	4,3	12,6	18,5	31,2	28,7	4,7
4	5 30	4,0	0,8	3,6	16,5	51,1	23,2	4,8
5	6 30	4,3	—	—	4,7	61,7	30,6	3,0
6	8 30**	3,9	—	2,2	21,5	61,1	14,4	0,8
В								
1	6 10	4,0	0,4	1,5	11,7	61,8	22,7	1,9
2	6 15	3,9	—	3,0	19,9	63,1	13,8	0,2
3	4 40	4,1	—	1,0	13,0	60,2	22,6	3,2
4	4 40	3,9	—	1,8	11,4	65,8	16,6	4,4
5	3 00	3,9	—	3,6	20,2	56,2	17,2	2,8
6	1 30	3,1	20,2	15,6	10,4	10,3	31,8	11,7

* Нагревали 1 ч без пропускания CH_3Cl .
** Нагревали 3 ч без пропускания CH_3Cl .

же время в алкилате образуются значительные количества пента- и гексаметилбензолов. При скорости подачи хлористого метила, равной скорости его конверсии, состав алкилата соответствует $n=4$. Увеличение поверхности контакта хлористого метила с реакционной массой повышает скорость реакции.

Для сокращения продолжительности реакции проводили опыты с двумя барбатерами при 120° С в присутствии 0,3 моля хлористого алюминия на 1 моль толуола. Опыты 1, 2 (см. табл. 2, В) проведены с одним барбатером при скорости пропускания хлористого метила, равной скорости его конверсии, опыты 3, 4 — с двумя барбатерами. Опыты 5, 6 проведены при большей скорости

подачи хлористого метила. При этом значительно снизился выход тетраметилбензольной фракции. Продолжительность реакции с двумя барбатерами сокращается примерно на 1 ч. Таким образом, продолжительность реакции зависит от способа подачи хлористого метила или от конструкции аппарата. Кроме того, скорость пропускания хлористого метила должна быть равна скорости его конверсии.

С целью сокращения расхода хлористого алюминия проведены опыты с многократным использованием катализаторного слоя в реакции метилирования. После двухкратного использования катализаторного слоя реакция резко замедляется. Если каждый раз отбирать половину катализаторного слоя и заменять его эквивалентным количеством свежего хлористого алюминия, то активность катализатора не изменится со временем. Опыты с многократным использованием нижнего катализаторного слоя проводили с разделением слоев: верхний обрабатывали как обычно, 1/2 нижнего снова возвращали в реакцию с добавлением хлористого алюминия 0,15 моля на 1 моль толуола. Состав тетраметилхлорбензольных фракций приводим по данным хроматографического анализа (табл. 3).

Таблица 3
Метилирование толуола при 120° С в присутствии 1/2 нижнего катализаторного слоя от предыдущего метилирования и 1/2 части свежего хлористого алюминия

№ опыта	Продолжительность	Состав алкилата по фракциям, вес. %			Состав фракции $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, вес. %		
		190— 205° С	до 190 и 205— 265° С	остаток	дуrol	изодуrol	пренитол
Верхние слои							
2	6 ч 00 мин	58,5	41,1	0,4	51,9	43,5	4,6
3	7 00	65,6	33,5	0,9	54,0	41,5	4,5
4	6 55	66,0	32,5	1,5	50,3	45,9	3,8
5	6 15	59,6	38,9	1,5	50,4	44,8	4,8
6	5 40	58,8	39,9	1,3	50,9	44,7	4,4
7	6 00	64,0	35,0	1,0	53,2	42,8	4,0
8	6 20	61,5	37,2	1,3	50,7	45,3	4,0
9	6 00	62,6	35,3	2,1	48,5	46,1	5,4
10	6 00	49,0	49,5	1,5	52,1	43,3	4,6
Нижние слои							
2—5	6 30	32,3	19,1	48,6	42,3	53,0	4,7
6	5 40	41,0	23,3	35,7	43,4	52,0	4,6
7	6 00	41,6	24,5	33,9	39,9	55,0	5,1
8	6 00	27,3	39,6	33,1	34,7	61,4	3,9

Метилбензолы анализировали методом газожидкостной хроматографии на приборе «Цвет-1». Использовалась капиллярная

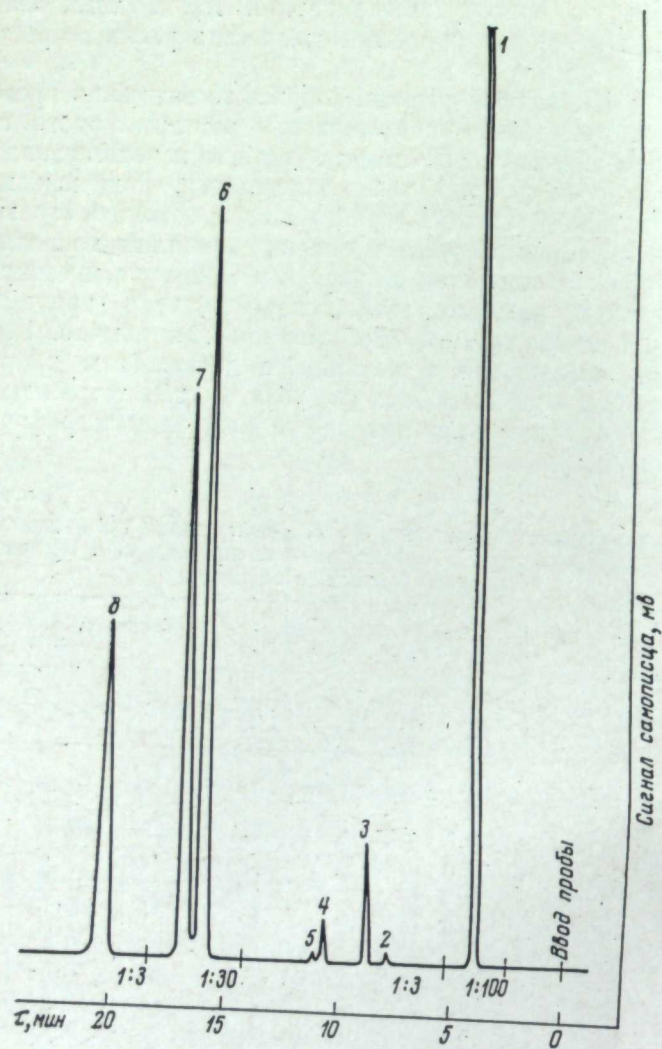


Рис. 1. Хроматограмма метилбензолов, фракция 190—205° С.

1 — толуол (в качестве растворителя); 2—4 — 1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-триметилбензол, соответственно; 5—7 — 1,2,4,5-, 1,2,3,5-, 1,2,3,4-тетраметилбензол, соответственно.

колонка из нержавеющей стали диаметром 0,35 мм и длиной 50 м. Неподвижная фаза — полифениловый эфир 5Ф4Э ($C_{30}H_{22}O_4$). Температура колонки 130° С, скорость газаносителя (аргон) 8 мл/мин. Давление на входе в колонку 1,5 атм. Количественный расчет компонентов смеси проводили методом внутренней нормализации. Типичная хроматограмма метилбензолов [фракция 190—205° С приведена на рис. 1. Хроматографический анализ отфильтрованного дуrolа показал выход основного продукта 99,8%.

Для увеличения срока действия катализатора, а также для работы в антикоррозионных условиях необходима тщательная осушка сырья. Для толуола целесообразна азеотропная осушка [9] или высушивание путем соприкосновения с HCl газом [10]. Выпускаемый в промышленности жидкий хлористый метил, содержащий менее 0,02% влаги, не относится к коррозионно-агрессивной жидкости [11]. Кроме готового (товарного) хлористого алюминия, для получения комплекса можно использовать металлический алюминий и выделяющийся в реакции хлористый водород [12].

В результате проведенной работы предлагаем принципиальную технологическую схему получения дуrolа путем метилирования толуола хлористым метилом (рис. 2). Технологический процесс

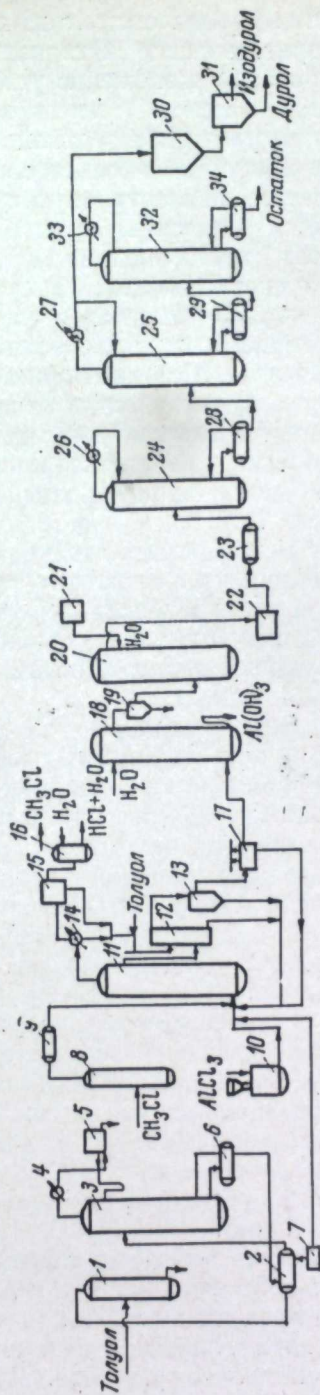


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема процесса алкилирования толуола хлористым метилом в присутствии Al_2Cl_6 . 1 — всудоотделитель; 2 — теплообменник; 3 — колонна азеотропной осушки; 4, 14, 26, 27 и 33 — конденсаторы-холодильники; 5, 12, 13, 17 и 19 — отстойники; 6, 23, 28, 29 и 34 — подогреватели; 7, 8 — емкость (7 — для сухого толуола, 8 — для хлористого метила); 9 — осушитель; 10 — аппарат для приготовления катализаторного комплекса; 11 — алкилятор; 15 — сепаратор; 16 — скруббер для удаления хлоридов; 18, 20 — колонна (18 — для разложения хлористого алюминия, 20 — промывная); 21, 22 — емкость (21 — для воды, 22 — для водорода); 24, 25, 32 — ректификационные колонны; 30 — кристаллизатор; 31 — вакуум-фильтр.

производства дурола состоит из следующих стадий: 1) подготовка сырья и приготовление каталитического комплекса; 2) метилирование толуола; 3) разложение углеводородного слоя и промывание реакционной массы; 4) ректификация алкилата; 5) выделение дурола из тетраметилбензольной фракции.

Толуол поступает в водоотделитель 1, затем через теплообменник 2 подается на азеотропную сушку в колонку 3. Куб колонны подогревается выносным кипятильником 6. Пары азеотропной смеси через теплообменник 4 поступают в отстойник 5, где происходит расслаивание. Высушенный толуол через емкость сухого толуола 7 вводится в алкилатор 11, снабженный мешалкой. Из емкости 8 через осушитель 9 в алкилатор подается хлористый метил. Каталитический комплекс (хлористого алюминия с толуолом) готовится в аппарате 10, снабженном мешалкой. Процесс приготовления каталитического комплекса периодический. Готовый комплекс подается в низ алкилатора 11. Толуол, хлористый метил и хлористый алюминий поддерживаются в соотношении 1:3:0,3 соответственно. В алкилаторе при 120°C происходит метилирование толуола и возвратных полиметилбензолов. Отходящий из алкилатора газ, содержащий пары толуола, проходит через конденсатор-холодильник 14, сепаратор 15 и поступает в скруббер для улавливания хлористого водорода 16, а непрореагировавший хлористый метил собирается в сборник и возвращается в цикл.

Толуол, выделяемый из отходящего газа в сепараторе 15, поступает в емкость сухого толуола. Реакционная смесь из алкилатора поступает в отстойник-разделитель 12, где каталитический комплекс отделяется, и 1/2 часть его возвращается в алкилатор, куда подается каталитический комплекс, содержащий 0,15 моля Al_2Cl_6 . Верхний слой поступает в дополнительный отстойник 13, а затем охлаждается в оросительном отстойнике 17. Далее алкилат подается в нижнюю часть насадочной колонны 18, сверху которой подается вода для разрушения хлористого алюминия, содержащегося в небольшом количестве в алкилате.

Углеводородный слой через отстойник 19 самотеком поступает в нижнюю часть насадочной колонны 20, орошаемую из емкости 21. Промытая реакционная масса стекает в емкость 22, откуда откачивается на ректификацию в колонну 24. В ней отбираются нижние углеводороды до 190°C. Кубовую жидкость этой колонны направляют в реакционную колонну 25 для отбора целевой фракции с т. кип. 190—205°C. Подвод тепла в колонны осуществляется через выносные кипятильники 28 и 29. Пары тетраметилбензольной фракции с верха колонны 25 поступают в конденсатор-холодильник 27, а затем в кристаллизатор 30. Из кристаллизатора суспензия подается на фильтр 31 для отделения дурола от маточного раствора. Дурол — готовый товарный продукт, выход 48,8%; т. пл. 80°C без предварительной очистки.

Маточный раствор, состоящий в основном из изодурола, пренитола и дурола, идет на диспропорционирование для получения дополнительного количества дурола.

Кубовый остаток колонны 25 направляют в ректификационную колонну 32. В ней отбираются с верха колонны высшие полиметилбензолы (пента- и гексаметилбензол) с т. кип. фракции 205—265°C. Низшие и высшие метилбензолы возвращаются в алкилатор 11. Неиспользованные для метилирования, половины нижнего слоя собираются вместе. Их разлагают водой, промывают соляной кислотой от следов хлористого алюминия. Для нейтрализации соляной кислоты алкилат обрабатывают щелочью. Затем алкилат отмывают от щелочи водой. Высушенный алкилат разгоняют на тех же ректификационных колоннах для выделения тетраметилбензольной фракции. Низшие и высшие метилбензолы, как показано выше, возвращаются в цикл.

Простота технологии, большая экономичность и возможность практически полного использования побочных продуктов позволяет рекомендовать этот способ для промышленного внедрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валенбергер. Химия и технология полимеров, 1965, 2, 85.
2. Л. В. Осипова, Г. Л. Кореньков. Химическая промышленность за рубежом, 1971, 8 (104), 3.
3. J. G. Hendrickson, E. T. Wadsworth. Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 877.
4. Пат. США № 3031513, 1962.
5. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1968, вып. 16, стр. 49.
6. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин, М. П. Цветкова. Там же, стр. 63.
7. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин. Изв. СО АН СССР, 1962, 1, 83.
8. В. В. Молчанова, В. Г. Плюснин. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1968, вып. 16, стр. 57.
9. Л. Хорсли. Таблицы азеотропных смесей. М., ИЛ, 1951.
10. H. Edgar. Пат. ФРГ № 1287055, 1969.
11. В. Н. Долинкин, Д. Б. Хаскина, В. И. Максимова. Хим. пром., 1970, 7, 502.
12. Г. Е. Сулейманова. Авт. свид. № 136717. — Бюлл. изобр., 1960, № 6.

УДК 547.539.211.2'313.4-44

Н. В. ГЕЙН, Н. И. ПЛОТКИНА

АЛКИЛИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА Н. БУТИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

Алкилароматические углеводороды широко используются в качестве сырья для промышленного органического синтеза. Особое внимание уделяется галоидзамещенным алкилбензолам, так как введение атома галоида в бензольное кольцо придает термостойкость и ряд других ценных свойств получаемым на их основе полимерам [1, 2]. Наличие атома галоида позволяет использовать галоидбензолы в химических процессах для замены его на другие функциональные группы, а введение бутильной группы изостроения обеспечивает защиту определенных положений ароматического кольца при проведении направленных синтезов.

Настоящая работа является частью общего исследования закономерностей замещения атомов водорода в ароматическом кольце [3, 4]. Кроме того, были выявлены оптимальные условия получения продуктов алкилирования хлорбензола н. бутиленом в присутствии фтористого водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ¹

Опыты проводили на установке и по методике, принятой нами для алкилирования хлорбензола пропиленом [5] и изобутиленом [6]. Сырьем служили хроматографически чистый хлорбензол, технический фтористый водород, физико-химические показатели которых описаны ранее [5, 6], и н. бутилен с чистотой 83,8%. Прimesи в основном состояли из н. бутана.

Изучено влияние скорости подачи олефина, количества катализатора в системе и молярного отношения н. бутилен: хлорбензол на выход продуктов алкилирования. Анализ алкилатов осуществляли хроматографическим методом на приборе УХ-1 по ме-

¹ При участии А. И. Черкасовой, В. А. Черемных, В. А. Валиулиной.

тодике, описанной в работе [7]. Основным продуктом реакции является моно-втор-бутилхлорбензол. Максимальное содержание его в алкилате достигает 40%. Среднее соотношение орто-, пара-, метаизомеров (1:2,1:0,9) мало зависит от изменения параметров процесса. Суммарное количество ди- и триалкилзамещенных хлорбензола в изученных условиях не превышает 20%.

Многokратной ректификацией на колонне эффективностью 30 т. т. получена фракция 210—212° С (при 730 мм рт. ст.), содержащая 96,6% моно-втор-бутилхлорбензолов. Прimesи состояли из полимеров и гидрополимеров, кипящих в том же температурном интервале. Характеристика выделенной фракции и для сопоставления литературные данные для фракций моно-втор-бутилхлорбензола из работ [8,9] приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические константы моно-втор-бутилхлорбензольных фракций

Интервал кипения, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная масса	Содержание, %		
				С	Н	Cl
210—212°/730 мм	0,9986	1,5051	168,8	71,64	8,57	19,79
81—82°/8 мм [8]	1,0122	1,5095	—	—	—	21,28
212—214 [9]	1,0010	1,4965	—	—	—	21,41

Изомеры втор-бутилхлорбензола имеют близкие температуры кипения, поэтому разделить их методом ректификации не удалось.

С целью проверки возможности протекания параллельных основному процессу реакций диспропорционирования и переалкилирования были обработаны фтористым водородом моно-втор-бутилхлорбензольная фракция и алкилат из нескольких опытов. Хроматографический анализ продуктов после 3 и 6 ч обработки не показал заметного изменения их состава. Практически не изменился состав обрабатываемых продуктов и после предварительной добавки к ним хлорбензола. Эти результаты позволяют заключить, что реакция алкилирования в принятых условиях не сопровождается процессами диспропорционирования и переалкилирования.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние скорости подачи олефина в реактор на течение процесса алкилирования изучали в серии опытов с $n=1,0$ (n — молярное отношение пропилен: хлорбензол) и $f=5,0$ (f — молярное отношение HF: хлорбензол). Из результатов видно, что при скорости менее 100 г/ч на 1 кг хлорбензола алкилат содержит около 40% моно-втор-бутилхлорбензола (рис. 1). Увеличение скорости

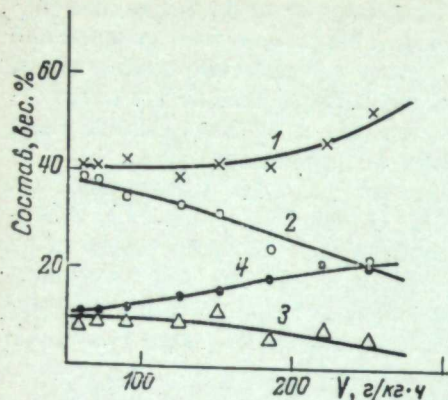


Рис. 1. Зависимость состава алкилата от скорости подачи олефина.

1 — хлорбензол; 2, 3 — втор-бутилхлорбензолы (2 — моно-, 3 — сумма ди- и три-); 4 — полимеры.

20% от веса алкилата. Вследствие этого при $f=1,5$ выход моно-втор-бутилхлорбензолов (в процентах на израсходованный хлорбензол) равен 99,5%, а при $f=8,0$ только 74%.

В опытах с низким содержанием HF в реакционной смеси ($f=0,4-1,0$) наблюдалась неполная конверсия н. бутилена, но количество полимеров для всей серии опытов постоянно (15—17%).

Таким образом, присутствие большого количества HF в системе ($f > 1,5$) позволяет получить алкилаты с более высоким содержанием основного продукта реакции — моно-втор-бутилхлорбензола, но выход его по хлорбензолу уменьшается вследствие расхода последнего на образование ди- и триалкилзамещенных. Аналогичное явление происходило при алкилировании хлорбензола про-

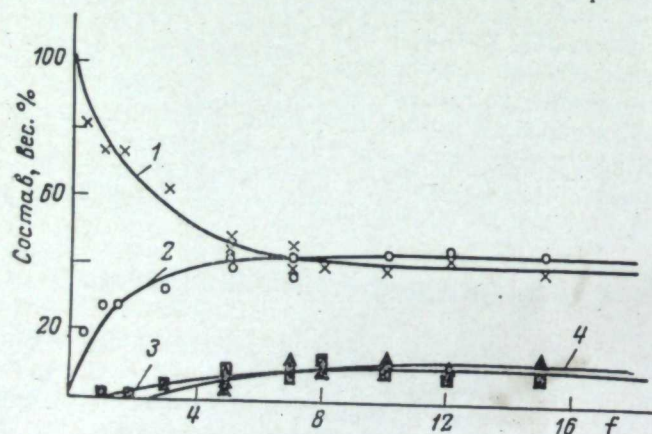


Рис. 2. Зависимость состава алкилата от количества HF в реакционной смеси.

1 — хлорбензол; 2—4 — втор-бутилхлорбензолы (2 — моно-, 3 — ди-, 4 — три-).

сопровождается повышением содержания полимеров и соответствующим снижением количества продуктов алкилирования.

Изучение зависимости состава алкилата от количества катализатора при $n=1,0$ (рис. 2) показало, что с увеличением величины f от 0,4 до 6—8 содержание в алкилате моно-втор-бутилхлорбензолов повышается от 19 до 43%, т. е. в 2,5 раза. При $f > 1,5$ появляются ди- и триалкилзамещенные хлорбензола, суммарное количество которых при $f=8,0$ составляет

пиленом и изобутиленом [5—6]. Оптимальными условиями получения моно-втор-бутилхлорбензолов являются молярные отношения н. бутилена: хлорбензол и фтористый водород: хлорбензол, равные 0,5—1,0 и 3,0—5,0 соответственно; скорость поступления н. бутилена в реактор 0,2—0,3 моля на 1 моль хлорбензола.

Экспериментальные данные, полученные в условиях проведения опытов (табл. 2), были использованы для определения условных констант скорости реакции K при различных количествах катализатора по формуле, приведенной в работе [10],

$$K = - \frac{2,3 \lg C/C_0}{\tau}$$

где C_0 — начальная концентрация хлорбензола; C — концентрация его к моменту времени τ . Как и следовало ожидать, величина K растет с увеличением содержания HF в системе (см. табл. 2).

Таблица 3
Зависимость состава алкилатов, масс. %, от величины n

n	Хлорбензол	Втор-бутилхлорбензол			Полимеры
		моно-	ди-	три-	
0,30	72,5	19,9	1,8	1,4	4,4
0,50	59,1	27,9	3,0	2,1	7,9
0,65	53,9	28,7	3,5	3,2	10,3
0,74	46,8	32,3	5,1	4,9	10,9
0,77	43,2	37,1	5,7	3,8	10,2
1,05	38,3	33,2	7,2	6,7	14,3
1,04	39,6	33,4	5,4	5,3	16,3
1,14	36,5	32,9	8,3	6,8	16,2
1,27	29,8	32,3	11,2	10,7	16,0
1,30	27,8	34,2	10,9	10,0	17,1
1,70	24,0	29,5	11,0	11,1	24,4
2,06	22,8	27,5	9,2	8,7	31,8
2,37	21,4	22,6	9,7	10,5	35,8

Примечание. Условия опытов: $f=5,0$; скорость подачи газа 125 г/ч на 1 кг хлорбензола.

Таблица 2
Расчет константы скорости реакции алкилирования хлорбензола н. бутиленом при различных количествах катализатора

f	τ , мин	Содержание хлорбензола, мол. доли	$K \cdot 10^4$, мин ⁻¹
0,4	240	0,866	0,60
1,0	230	0,807	0,93
1,5	240	0,800	0,94
3,0	246	0,716	1,36
5,0	240	0,597	2,15
7,0	231	0,581	2,34
8,0	244	0,518	2,69
10,0	230	0,515	2,88
15,0	235	0,513	2,84

Примечание. Условия опытов: $n=1,0$; скорость подачи олефина: 125 г/ч на 1 кг хлорбензола, $t=20^\circ \text{C}$.

Логарифмическая зависимость константы скорости реакции от концентрации HF (в молях на литр) использована нами для расчета порядка реакции по катализатору [11]. Из рис. 3 видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию. Тангенс угла наклона прямой равен 1,25, т. е. порядок реакции по HF выражается дробной величиной, близкой к единице.

В табл. 3 представлены результаты изучения зависимости состава алкилатов от молярного отношения компонентов. С увеличением n резко возрастает содержание по-

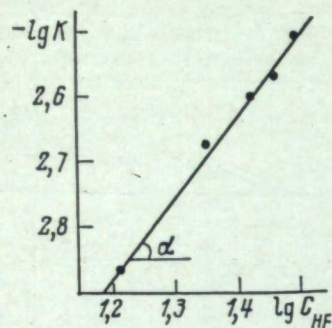


Рис. 3. Зависимость константы скорости K от концентрации HF (в логарифмических координатах).

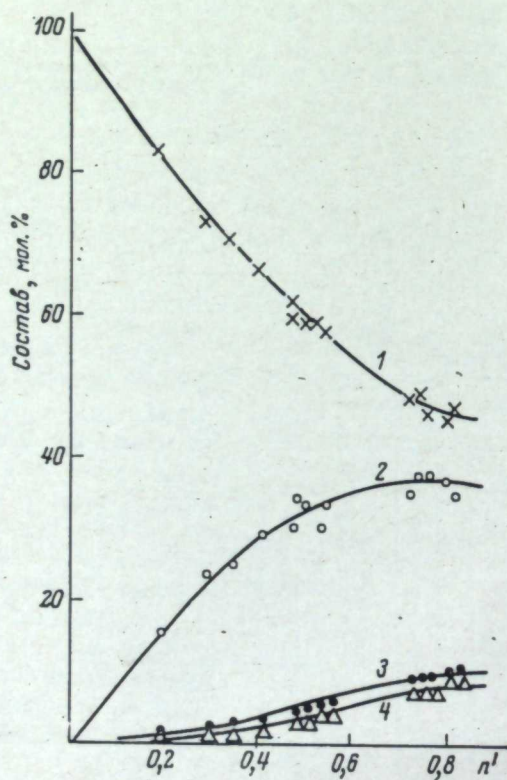


Рис. 4. Зависимость состава алкилата от молярного соотношения n . бутилена : хлорбензол (n').

Условные обозначения см. на рис. 2.

лимеров в алкилате, а при $n > 1,0$, несмотря на присутствие в реакционной смеси большого количества HF , наблюдается неполная конверсия бутилена. По экспериментальным данным (см. табл. 3) рассчитана величина n' (молярное отношение n . бутилена и хлорбензола, участвующих в реакции алкилирования) и вычислен состав системы. Реакция алкилирования хлорбензола n . бутиленом ($f=5,0$) заканчивается при $n'=0,9$ (рис. 4). На кривой содержания моноалкилпроизводных нет явно

выраженного максимума, характерного для последовательно протекающих реакций. Количество диалкилзамещенных хлорбензола в изученных условиях не превышает 10—12%. Вследствие этого рассчитать соотношение констант скорости последовательного замещения атомов водорода на *втор*-бутильные группы в молекуле хлорбензола не представляется возможным.

По указанной выше формуле была рассчитана условная константа скорости алкилирования для серии опытов, проведенных при оптимальных условиях получения целевого продукта и времени подачи олефина от 69 до 476 мин (табл. 4). Результаты указывают на то, что изучаемая реакция описывается кинетическими уравнениями первого порядка относительно хлорбензола. Среднеквадратичная величина условной константы скорости реакции равна $2,15 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Выводы

1. Основными продуктами алкилирования хлорбензола n . бутиленом в присутствии HF являются моно-*втор*-бутилхлорбензолы с максимальным содержанием в алкилате около 40%. Среднее соотношение орто-, пара- и метанзомеров равно 1 : 2,1 : 0,9. Суммарное количество ди- и триалкилзамещенных хлорбензола не превышает 20%.

2. Выявлены следующие условия проведения реакции для получения моно-*втор*-бутилхлорбензолов: молярное отношение n . бутилена к хлорбензолу 0,5—1,0; а HF к хлорбензолу 3,0—5,0; скорость поступления олефина в реактор 0,2—0,3 моля/ч на 1 моль хлорбензола.

3. С увеличением содержания катализатора в реакционной смеси растет величина константы скорости реакции алкилирования.

Таблица 4
Расчет условной константы скорости реакции алкилирования хлорбензола n . бутиленом

τ , мин	n'	Содержание хлорбензола, мол. доли	$-\lg C/C_0$	$k \cdot 10^3$, мин^{-1}
69	0,191	0,832	0,0799	2,66
114	0,296	0,735	0,1337	2,69
166	0,346	0,715	0,1457	2,01
220	0,411	0,660	0,1805	1,89
211	0,484	0,625	0,2041	2,23
227	0,485	0,597	0,2240	2,27
243	0,507	0,575	0,2403	2,27
306	0,509	0,593	0,2269	1,71
352	0,547	0,486	0,3134	2,05
405	0,758	0,461	0,3363	1,91
476	0,821	0,466	0,3507	1,70

Рассчитанный порядок реакции по HF (при молярном соотношении HF : хлорбензол 3—10) равен 1,25.

4. Скорость расходования хлорбензола в процессе алкилирования отвечает закономерностям реакций первого порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон. Хим. пром., 1961, 6, 1.
2. В. А. Арлюк, И. Л. Гольдштейн, Е. Н. Еремина, В. П. Шамина, И. П. Китнер. Производство и переработка пластмасс из синтетических смол. М., 1971 (НИИТЭХИМ), стр. 15.
3. В. Г. Плюснин. Фтористый водород как катализатор реакций алкилирования и полимеризации. (Автореф. докт. дисс.). Свердловск, 1954.
4. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюснин. Ж. физ. хим., 1970, 44, 8, 1943.
5. В. Г. Плюснин, Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1968, вып. 16, стр. 3.
6. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюснин, Нефтехимия, 1971, 11, 1, 26.
7. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюснин, И. В. Бутина, Н. А. Шевченко. Хим. пром., 1969, 7, 21.
8. G. Neppion, V. Riegonek. J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2751.
9. И. П. Цукерваник. Ж. общ. хим., 1938, 8, 16, 1512.
10. Н. М. Родигин, Э. Н. Родигина. Последовательные химические реакции. М., Изд-во АН СССР, 1960.
11. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1962.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ • 1974

УДК 547.539.311.2'313.3-44

Н. И. ПЛОТКИНА, М. И. КАЧАЛКОВА, Н. А. ШЕВЧЕНКО

АЛКИЛИРОВАНИЕ БРОМБЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Алкилгалоидбензолы, и в частности алкилбромбензолы, применяются в качестве исходных и промежуточных продуктов в производстве красителей, полимерных материалов и других химических продуктов, а также широко используются в лабораторной практике [1—3]. Наиболее распространенный способ получения алкилбромбензолов — алкилирование бромбензола спиртами, олефинами или галоидалкилами в присутствии таких катализаторов, как металлический алюминий и его галоидные соединения [4—8], фтористый бор [9], серная кислота [10, 11] и алюмосиликаты [12]. Основная задача исследований — выявление оптимальных условий получения моноалкилпроизводных бромбензола. Диалкилзамещенные соединения рассматривались как побочные продукты. Е. П. Бабин и А. А. Колпачки [13, 14] изучили реакцию алкилирования бромбензола как процесс последовательного замещения, используя катализаторы Фриделя — Крафтса — Густавсона.

В продолжение наших работ по изучению закономерностей электрофильного замещения атомов водорода в ароматическом кольце алкильными радикалами и атомами галоидов [15—17] представлялось целесообразным исследовать реакцию алкилирования бромбензола, катализируемую серной кислотой. Цель данной работы — изучение кинетики реакции и выяснение влияния условий ее проведения на выход и состав алкилатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов были взяты: бромбензол, свежеперегнанный, хроматографически чистый с физико-химическими константами, соответствующими литературным данным; пропиленовая фракция с содержанием пропилена 99,5% и этилена 0,5%; концентрированная (93,5—94,0%) серная кислота марки «х.ч.».

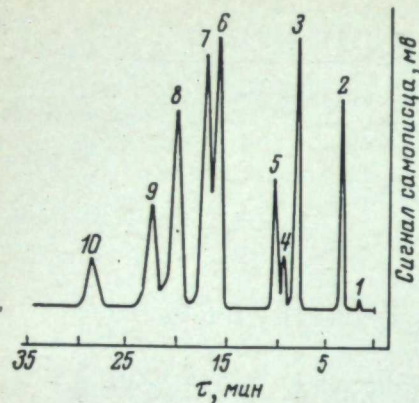


Рис. 1. Хроматограмма разделения продуктов алкилирования бромбензола пропиленом.

1 — полимеры; 2 — бромбензол; 3—10 — изопропилбромбензолы (3 — орто-, 4 — мета-, 5 — пара-, 6—9 — ди-, 10 — три-).

реакции, сушили хлористым кальцием и анализировали методом ГЖХ. Хроматографирование алкилатов производили на хроматографе фирмы «Руче» (модель 24) с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась стеклянная колонка длиной 150 см и диаметром 0,4 см, заполненная целитом (фракция 100—120 меш), пропитанным полиэтиленгликольдипинатом в количестве 10% от веса целита. Газ-носитель — азот. Анализ осуществляли в изотермическом режиме при 148°С.

Хроматограмма одного из алкилатов приведена на рис. 1. Методом вакуумной ректификации выделены моно-, ди- и триизопробромбензольные фракции. Разделение изомеров этим способом осуществить не удалось.

Исследование показало, что бромбензол взаимодействует с серной кислотой с образованием сульфокислот [1], которые находятся в катализаторном слое. Пропилен взаимодействует с серной кислотой с образованием кислых эфиров [18]. Изучена зависимость состава алкилата от температуры реакций, содержания катализатора в реакционной смеси и молярного отношения пропилен: бромбензол.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных показал, что изучаемый процесс протекает в три ступени с образованием моно-, ди- и триизопробромбензолов. Содержание полимеров в алкилатах всех опытов не превышает 0,5%. В отличие от серной кислоты, на хлористом алюминии и $AlCl_3 \cdot HPO_4$ [14] реакция протекает только в две ступени. В работе [10] показано, что при алкилировании бром-

бензола проводили в стеклянном реакторе, снабженном механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. В реактор загружали рассчитанное количество бромбензола и серной кислоты. Сушеный пропилен подавался через барботер. Скорость поступления газа контролировали реометром. Реактор помещали в термостат и поддерживали выбранную для опыта температуру.

Количество прореагировавшего пропилен определяли по привесу реакционной массы. После отстаивания алкилат отделяли от кислотного слоя, промывали до нейтральной

бензола пропиленом в присутствии серной кислоты для получения максимального количества моноизопробромбензолов необходима температура 40°С.

В настоящей работе изучено влияние температуры реакции на содержание в алкилатах ди- и триизопробромбензолов.

При поглощении системой 2 молей пропилен на 1 моль бромбензола максимальное содержание диалкилпроизводных достигается при 20—30°С (табл. 1). Дальнейшее повышение темпера-

Таблица 1
Зависимость состава алкилата, вес. %, от температуры реакции

Температура, °С	n'	Бромбензол	Изопробромбензолы				Привес кислотного слоя	Бромбензол		Пропилен	
			моно-	ди-	три-	полимеры		в алкилате	в кислотном слое	в алкилате	в кислотном слое
20	1,9	0,5	18,8	63,7	17,0	0,1	8,3	95,6	4,4	88,8	11,2
30	2,1	0,2	10,6	65,5	23,7	0,1	13,1	88,1	11,9	89,4	10,6
40	2,4	—	2,4	53,0	44,5	0,1	18,2	80,9	19,1	88,9	11,1
50	2,4	—	2,6	47,6	49,8	0,2	21,5	81,0	19,0	89,2	10,8

Примечание. Условия опытов: молярное отношение бромбензола к пропилену (по привесу) и к $H_2SO_4 = 1:2:2$; скорость подачи газа 0,05 л/мин при загрузке 0,4 моля бромбензола.

туры реакции приводит к накоплению триизопробромбензола, так как часть бромбензола взаимодействует с катализаторным слоем и не участвует в реакции алкилирования, а подаваемый пропилен расходуется на алкилирование ди- до триалкилпроизводных. Как показал расчет, величина n' (молярное отношение пропилен, участвующего в реакции алкилирования, к бромбензолу, находящемуся в углеводородном слое, т. е. за вычетом поглощенного катализаторным слоем) возрастает от 1,9 при 20°С до 2,4 при 40—50°С. Расчет распределения бромбензола и пропилен между углеводородным и кислотным слоями указывает на то, что количество поглощенного кислотой пропилен в изученном интервале температур остается примерно постоянным (10—11%), а поглощение бромбензола возрастает (от 4,4 до 19%). При температуре ниже 40°С скорость алкилирования значительно уменьшается. Поэтому дальнейшее исследование проводили при 40°С.

Для получения моно- и диизопробромбензолов достаточно 0,5—1,0 моля кислоты на 1 моль бромбензола (табл. 2). С увеличением содержания катализатора в реакционной смеси возрастает взаимодействие бромбензола и пропилен с кислотным слоем. При этом количество поглощенного кислотой пропилен во всех опытах меньше, чем бромбензола, вследствие чего повышается величина n'. Как и при повышении температуры реакции, увеличение содержания H_2SO_4 в реакционной смеси способствует сульфированию бромбензола и образованию кислых эфиров.

Таблица 2
Зависимость состава алкилата от величины f (молярного соотношения кислота : бромбензол)

f	n'	Состав, мол. %				Распределение, вес. %			
		бром-бензол	изопропилбромбензолы			бромбензола		пропилена	
			моно-	ди-	три-	в алкилате	в кислотном слое	в алкилате	в кислотном слое
При $n=1,0$									
0,5	1,21	17,8	46,9	32,1	3,2	96,6	3,4	100,0	—
1,0	1,18	19,24	46,3	31,6	2,9	93,4	6,6	100,0	—
2,0	1,24	15,9	44,2	38,2	1,7	81,9	18,1	100,0	—
3,0	1,36	11,5	46,4	38,9	3,2	75,0	25,0	99,2	0,8
5,0	1,33	11,7	47,6	36,1	4,6	66,7	33,3	90,3	9,7
7,0	1,50	7,4	40,7	46,2	5,7	54,8	45,2	86,7	13,3
10,0	2,25	0,2	9,5	52,5	36,7	30,4	69,6	70,5	29,5
При $n=2,0$									
0,5	1,84	1,9	24,5	61,1	12,5	97,6	2,6	89,4	10,6
1,0	2,08	0,5	15,6	60,0	23,9	94,4	5,6	89,0	11,0
2,0	2,38	—	3,1	56,5	40,4	80,9	19,1	88,9	11,1
3,0	2,46	—	2,1	50,5	47,4	71,4	28,6	88,8	11,2
5,0	2,56	—	—	43,9	56,1	62,9	37,1	82,5	17,5
7,0	2,78	—	—	19,4	80,6	56,2	43,8	79,4	20,6
10,0	2,93	—	—	7,3	92,7	32,5	67,5	45,9	54,1

Примечание. Условия опытов: температура 40° С; скорость подачи пропилена 0,05 л/мин при загрузке 0,4 моля бромбензола.

Таблица 3
Расчет константы скорости первой ступени алкилирования

τ , мин	Состав, мол. %				C/C_0	$k \cdot 10^{-2}$, мин ⁻¹
	бром-бензол	изопропилбромбензолы				
		моно-	ди-	три-		
3	96,0	2,4	1,3	0,3	0,960	1,36
5	92,9	3,2	2,9	1,0	0,929	1,47
6	92,5	4,5	2,4	0,6	0,925	1,30
8	87,7	6,2	4,8	1,3	0,877	1,63
10	86,5	8,9	3,9	0,7	0,865	1,45
12	85,9	9,1	4,3	0,7	0,859	1,26
14	80,6	11,8	6,1	1,5	0,806	1,53
15	79,6	10,7	8,0	1,7	0,796	1,62
25	71,4	22,0	5,5	1,1	0,714	1,34
30	66,2	25,2	7,6	1,0	0,662	1,37

Примечание. Условия опытов: температура 40° С; $f=1,0$; скорость подачи газа равна скорости его конверсии.

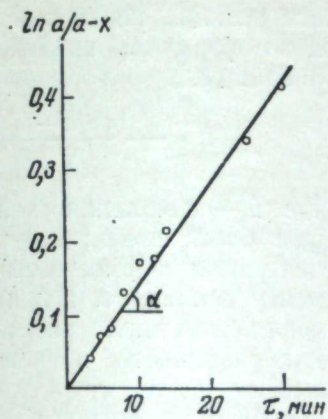


Рис. 2. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой расхода бромбензола в реакции алкилирования.

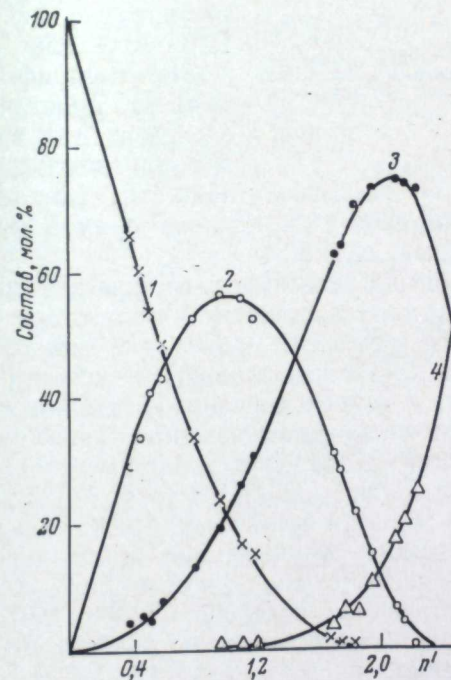


Рис. 3. Зависимость состава алкилата от молярного соотношения пропилен: бромбензол.

1 — бромбензол; 2—4 — изопропилбромбензолы (2 — моно-, 3 — ди-, 4 — три-).

Таблица 4
Зависимость состава алкилата, вес. %, от мольного соотношения пропилен : бромбензол

n	Бромбензол	Изопропилбромбензолы		
		моно-	ди-	три-
0,15	59,6	33,9	6,3	0,2
0,20	53,7	38,4	7,8	0,1
0,25	47,1	45,6	7,2	0,1
0,30	41,9	47,3	10,5	0,3
0,50	27,8	54,9	17,0	0,3
0,70	18,9	57,0	23,5	0,6
1,0	11,5	50,7	36,3	1,5
1,3	1,3	27,1	66,1	5,5
1,5	0,9	24,9	67,2	5,9
1,7	0,3	18,5	73,1	8,1
2,0	0,1	12,8	74,3	12,8
2,5	—	6,9	73,5	20,9
3,0	—	3,7	72,6	23,7
3,5	0,1	0,8	70,6	28,5

Примечание. Условия опытов: температура 40° С; молярное отношение H₂SO₄: бромбензол равно 2,0; скорость подачи пропилена 0,2 молл/ч на 1 моль бромбензола.

порядок реакции по бромбензолу (рис. 2). Константа скорости, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямой α , совпадает со средней квадратичной величиной.

Результаты изучения зависимости состава алкилатов от n в условиях, оптимальных по количеству катализатора и температуре реакции, приведены в табл. 4. Полученные данные были использованы для подбора соотношения констант скорости на всех ступенях алкилирования и для составления уравнений зависимости состава алкилатов от n' по разработанному ранее методу [20, 21].

Наиболее хорошее соответствие экспериментальных точек теоретическим кривым состава алкилатов (рис. 3) получено при соотношении констант $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,36 : 0,04$. Близкие величины относительных констант получены при алкилировании хлорбензола пропиленом в присутствии серной кислоты при соотношении 1 : 0,50 : 0,114 и фтористого водорода 1 : 0,38 : 0,07 [22], что указывает на идентичность каталитических свойств этих кислот в реакции алкилирования.

Выводы

1. Алкилирование бромбензола пропиленом в присутствии серной кислоты протекает с образованием моно-, ди- и триалкилпроизводных бромбензола. Состав продуктов реакции определяется тем-

пературой проведения процесса, количеством катализатора в реакционной смеси и молярным отношением пропилен: бромбензол. Выходы моно-, ди- или триалкилбромбензолов в оптимальных условиях достигают 56, 75 и 93%, соответственно.

2. При содержании большого избытка кислоты ($f > 2$) наблюдается частичное взаимодействие бромбензола и пропилена с катализаторным слоем.

3. Расчет константы скорости на первой ступени реакции и соотношения констант скорости замещения атомов водорода в ароматическом кольце алкильными радикалами показал, что изучаемый процесс протекает как последовательная реакция и соответствует закономерностям первого порядка по бромбензолу.

где a — начальная концентрация бромбензола; $a - x$ — концентрация бромбензола к моменту времени τ . Близкие значения констант, рассчитанных для различного времени, указывают на то, что в отношении бромбензола реакция подчиняется закономерностям первого порядка. Средняя квадратичная величина константы равна $1,43 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой расходования бромбензола во времени подтверждает первый порядок реакции по бромбензолу (рис. 2). Константа скорости, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямой α , совпадает со средней квадратичной величиной.

Результаты изучения зависимости состава алкилатов от n в условиях, оптимальных по количеству катализатора и температуре реакции, приведены в табл. 4. Полученные данные были использованы для подбора соотношения констант скорости на всех ступенях алкилирования и для составления уравнений зависимости состава алкилатов от n' по разработанному ранее методу [20, 21].

Наиболее хорошее соответствие экспериментальных точек теоретическим кривым состава алкилатов (рис. 3) получено при соотношении констант $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,36 : 0,04$. Близкие величины относительных констант получены при алкилировании хлорбензола пропиленом в присутствии серной кислоты при соотношении 1 : 0,50 : 0,114 и фтористого водорода 1 : 0,38 : 0,07 [22], что указывает на идентичность каталитических свойств этих кислот в реакции алкилирования.

Выводы

1. Алкилирование бромбензола пропиленом в присутствии серной кислоты протекает с образованием моно-, ди- и триалкилпроизводных бромбензола. Состав продуктов реакции определяется тем-

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Ворожцов. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1950.
2. Н. В. Шорыгина. Стирол. М., Госхимиздат, 1950.
3. Препаративная органическая химия. Под ред. Н. С. Вульфсона. М., «Химия», 1964.
4. М. Б. Турова-Поляк, Н. П. Добросельская. Ж. общ. хим., 1959, 29, 4, 1072.
5. В. Д. Азатян. Докл. АН Арм. ССР, 1957, 25, 5, 235.
6. В. Д. Азатян. Изв. АН Арм. ССР, 1959, 12, 3, 195.
7. Boedtker. Bull. Soc. Chim, 1906, 35, 826.
8. Schreiner. J. Prakt. Chem., 1910, 81, 557.
9. А. В. Топчиев. Избранные труды, т. 2. Алкилирование. М., «Наука», 1965.
10. Ю. Г. Мамедалиев, Р. А. Бабаханов. Изв. АН Азерб. ССР, серия физ.-техн. и хим. наук, 1958, 1, 65.
11. Р. А. Бабаханов, Э. Э. Гайдарова. Азерб. хим. ж., 1964, 4, 67.
12. Ю. Г. Мамедалиев, Р. А. Бабаханов. Изв. АН Азерб. ССР, 1957, 8, 41.
13. Е. П. Бабин, А. А. Колпакчи. Ж. физ. хим., 1970, 44, 1, 69.
14. А. А. Колпакчи. Алкилирование галогенбензолов на катализаторах Фриделя — Крафта — Густавсона и некоторые сопутствующие реакции. (Автореф. канд. дисс.). Днепропетровск, 1969.
15. В. Г. Плюснин. Фтористый водород как катализатор реакции алкилирования и полимеризации. (Автореф. докт. дисс.). Свердловск, 1954.
16. В. Г. Плюснин, Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1968, вып. 16, стр. 3.
17. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюснин. Ж. физ. хим., 1970, 44, 8, 1943.
18. Х. Р. Рустамов, Т. П. Поршакова. Докл. АН Узб. ССР, 1960, 4, 32.
19. Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1955.
20. В. Г. Плюснин, Н. Н. Родигин. Ж. физ. хим., 1957, 31, 9, 2066.
21. Н. М. Родигин, Э. Н. Родигина. Последовательные химические реакции. М., Изд-во АН СССР, 1960.
22. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн. Алкилирование бензола и его производных. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР), стр. 28.

УДК 547.539.211.2'313.3-44

Н. И. ПЛОТКИНА, Л. М. ТИМОХОВА, Н. В. ГЕЙН, М. И. КАЧАЛКОВА

АЛКИЛИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота широко используется в качестве катализатора для проведения реакции алкилирования в научных исследованиях и промышленных процессах [1—7]. В литературе описано алкилирование хлорбензола пропиленом в присутствии серной кислоты с целью выявления оптимальных условий получения моноизопропилхлорбензолов [8, 9]. Систематическое исследование этой реакции как последовательного процесса ранее не проводилось. Поэтому целесообразно изучить состав продуктов последовательного алкилирования хлорбензола пропиленом в зависимости от условий проведения реакции и сопоставить каталитические свойства серной кислоты и фтористого водорода, использованного нами ранее при алкилировании хлорбензола [10, 11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследования использованы: хлорбензол, хроматографически чистый, свежеперегнанный (т. кип. 130°/740 мм, n_D^{20} 1,5247); пропиленовая фракция с содержанием пропилена 89,4, пропана 10,2, этилена 0,1, воздуха 0,3%; 92—93%-ная серная кислота марки «х.ч.»; d_4^{20} 1,8287.

Опыты проводили в стеклянном реакторе с механической мешалкой и обратным холодильником. Заданную температуру реакции поддерживали с помощью термостата. Осушенный 68%-ной серной кислотой пропилен из газгольдера подавали в реактор через барботер. Скорость подачи газа контролировали реометром. После окончания реакции и отстаивания алкилат отделяли от катализаторного слоя, отмывали до нейтральной реакции и после осушки хлористым кальцием анализировали¹ методом ГЖХ на приборе марки УХ-1 по методике, описанной в работах [10—12].

¹ При участии В. А. Валиулиной.

С целью разделения и идентификации продуктов реакции алкилаты подвергали перегонке на колонне с 30 т. т.

Было изучено влияние температуры реакции, количества катализатора, скорости подачи пропилена и молярного соотношения пропилен: хлорбензол (n) на выход и состав алкилатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для выяснения зависимости состава алкилата от температуры реакции проведены две серии опытов (рис. 1) с конечным молярным соотношением n , равным 1,0 и 2,0, которое определяли по привесу реакционной массы, и с молярным отношением H_2SO_4 : хлорбензол (f), равным 2,0. Пропилен подавали в реактор с постоянной скоростью 0,1 л/мин (при загрузке хлорбензола 0,4 моля).

Максимальное содержание моноизопропилхлорбензола в получено в интервале 10—30°С (см. рис. 1, а), что согласуется с данными работы [8], а диизопропилхлорбензолов — при 50—60°С (см. рис. 1, б). При более высоких и более низких температурах наблюдается поглощение части пропилена серной кислотой. Кроме того, при температуре выше 50°С происходит частичное сульфирование хлорбензола, поэтому все последующие опыты проводили при 20°С. Содержание полимеров во всех алкилатах этих серий не превышало 0,5%.

Результаты изучения влияния количества H_2SO_4 на состав алкилатов в серии опытов при $n=3,0$ (по привесу) приведены в табл. 1. Видно, что конечным продуктом реакции, как и в случае алкилирования в присутствии HF [10], является тетраизопропилхлорбензол.

С повышением величины f (1,5—5,0) увеличивается количество пропилена, участвующего в реакции алкилирования, вследствие чего растет содержание триизопропилхлорбензолов и соответственно уменьшается содержание диалкилзамещенных хлорбен-

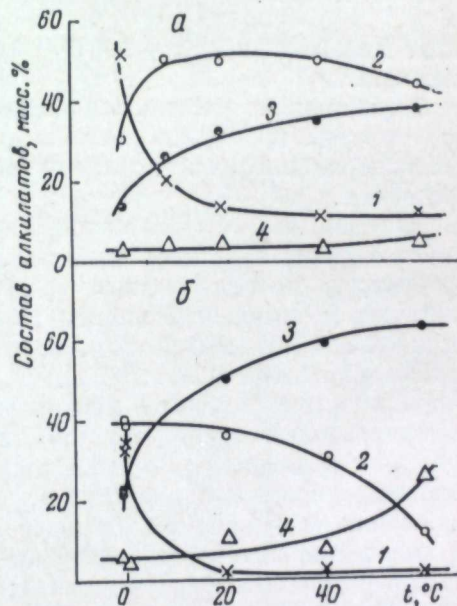


Рис. 1. Зависимость состава алкилата от температуры реакции и при $n=1,0$; $f=2,0$ (а) и $n=2,0$; $f=2,0$ (б).
1 — хлорбензол; 2 — моно-, 3 — ди-, 4 — триизопропилхлорбензолы.

Таблица 1

Зависимость состава алкилатов, масс. %, от количества серной кислоты

f	Хлорбензол	Изопропилхлорбензолы				Полимеры	n'	Распределение пропилена, %	
		моно-	ди-	три-	тетра-			в алкилате	в кислотном слое
1,5	0,2	11,6	50,3	33,6	3,9	0,4	2,18	72,9	27,1
3,0	—	1,9	46,7	46,2	5,2	—	2,48	83,2	16,8
5,0	0,2	0,5	30,3	64,6	4,4	—	2,67	86,7	13,3
7,0	—	—	31,3	65,5	3,2	—	2,67	86,1	13,9
10,0	—	—	33,3	65,1	1,6	—	2,63	87,7	12,3

Примечание. Условия опытов: $n=3,0$; температура реакции 20°C ; скорость подачи газа $0,1 \text{ л/мин}$.

зола. Дальнейший рост f до $10,0$ практически не изменяет состав алкилата.

Специально проведенными опытами показано, что в условиях, при которых проводили сернокислотное алкилирование, реакции диспропорционирования, изомеризации и переалкилирования не протекают.

Изучение зависимости состава алкилатов от скорости поступления олефина в реактор показало, что наиболее высокий выход продуктов, соответствующих заданному молярному отношению реагентов (т. е. моноизопропилхлорбензолов для $n=1,0$ и диизопропилхлорбензолов для $n=2,0$), может быть получен при скорости подачи пропилена около 100 г/ч на 1 кг хлорбензола. Повышение скорости влечет за собой увеличение содержания более глубоко алкилированных продуктов (ди- и триизопропилхлорбензолов). При этом в каждом из опытов сохраняется одинаковое молярное отношение пропилен: хлорбензол, участвующих в реакции алкилирования ($n'=1,65$ при загрузке $n=2,0$). Остается постоянным и количество пропилена, поглощенного каталитическим слоем. Содержание полимеров в алкилатах этой серии, как и в предыдущих, $0,2-0,5\%$.

По-видимому, при подаче пропилена в реактор с большой скоростью концентрация его в системе не выравнивается, вследствие чего нарушается ход последовательного замещения. Можно полагать, что увеличение интенсивности перемешивания позволит повысить оптимальную скорость поступления олефина в реакционную смесь.

Сопоставление хроматограмм алкилатов, полученных в одинаковых условиях с использованием серной кислоты и фтористого водорода, показало полную идентичность их как по количественному составу, так и по соотношению изомеров на всех ступенях замещения (рис. 2).

Расшифровку пиков моноизопропилхлорбензолов проводили по хроматограмме чистых орто- и параизомеров. Среднее соотно-

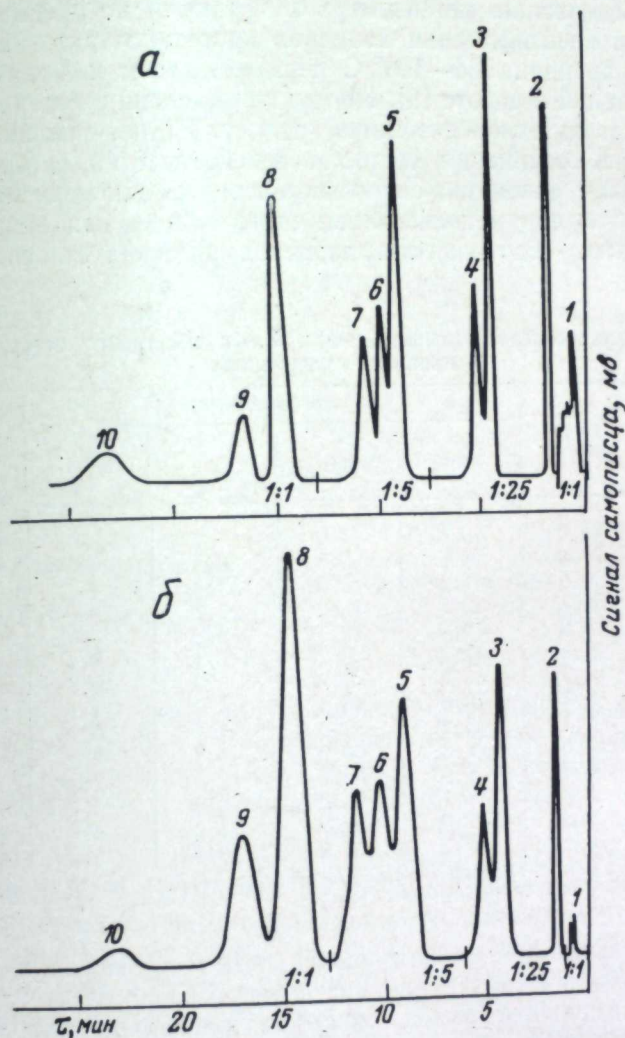


Рис. 2. Хроматограммы продуктов алкилирования хлорбензола пропиленом в присутствии фтористого водорода (а) и серной кислоты (б).

1 — полимеры; 2 — хлорбензол; 3 — ортоизопропилхлорбензол; 4 — параизопропилхлорбензол; 5—7 — диизопретилхлорбензолы; 8, 9 — триизопретилхлорбензолы; 10 — тетраизопретилхлорбензол.

шение орто- и параизопротилхлорбензолов в алкилатах (1,5 : 1) мало зависит от изменения условий реакции. Эти данные подтверждены анализом моноизопротилхлорбензольной фракции (186—190°C) методом комбинационного рассеяния света на спектрометре ДФС-12. Содержание метаномера во фракции не превышает 5%. С целью идентификации изомеров проведено также частичное окисление фракции 186—190°C перманганатом калия по методике, описанной в работе [9]. Продукты окисления содержат главным образом парахлорбензойную кислоту. Не вступившие в реакцию жидкие соединения состояли в основном из ортоизомеров. Таким образом, различная способность к окислению может быть причиной ошибок при использовании этого метода для определения количественного соотношения изомеров изопротилхлорбензола.

Таблица 2
Зависимость состава алкилата, масс. %, от молярного отношения пропилен : хлорбензол

n'	Хлорбензол	Изопротилхлорбензолы				Полимеры
		моно-	ди-	три-	тетра-	
0,16	84,0	10,8	4,0	1,2	—	—
0,24	74,9	18,7	5,3	0,8	—	—
0,45	60,0	30,1	8,6	1,2	—	0,2
0,71	35,3	49,7	13,2	1,7	—	0,1
0,93	25,6	49,6	22,5	2,3	—	0,1
1,19	16,4	47,2	28,2	7,1	—	—
1,31	13,7	50,8	30,9	3,7	0,4	0,7
1,52	5,1	40,6	46,4	6,7	0,7	0,2
1,64	1,1	35,2	51,8	11,1	1,1	0,1
1,75	1,0	21,8	60,2	14,3	0,7	0,1
2,31	0,5	20,5	62,1	14,5	2,5	0,2
2,44	0,3	16,1	61,3	19,0	2,2	0,2
2,80	0,2	12,9	58,2	24,3	3,2	0,1
3,06	—	7,2	57,2	30,4	4,0	0,4
					5,2	0,2

Примечание. Условия опытов: температура реакции 20° С; скорость подачи пропилена 100 г/ч на 1 кг хлорбензола; f=2,0.

Из результатов изучения зависимости состава алкилатов от молярного соотношения пропилен и хлорбензола следует, что при f=2,0 максимальный выход моно- и диизопротилхлорбензолов достигает 50 и 62%, соответственно (табл. 2). Содержание в алкилатах триизопротилхлорбензолов для этой величины f не превышает 28%, даже при подаче в систему 4 молей пропилен на 1 моль хлорбензола. С увеличением f до 7,0 содержание триалкилзамещенных хлорбензола достигает 71%, а при f=10,0 равно 95%. В данном случае имеет место та же закономерность, что и при алкилировании с фтористым водородом. На основании данных табл. 2 по методике расчета теоретического состава продуктов последовательных реакций первого по-

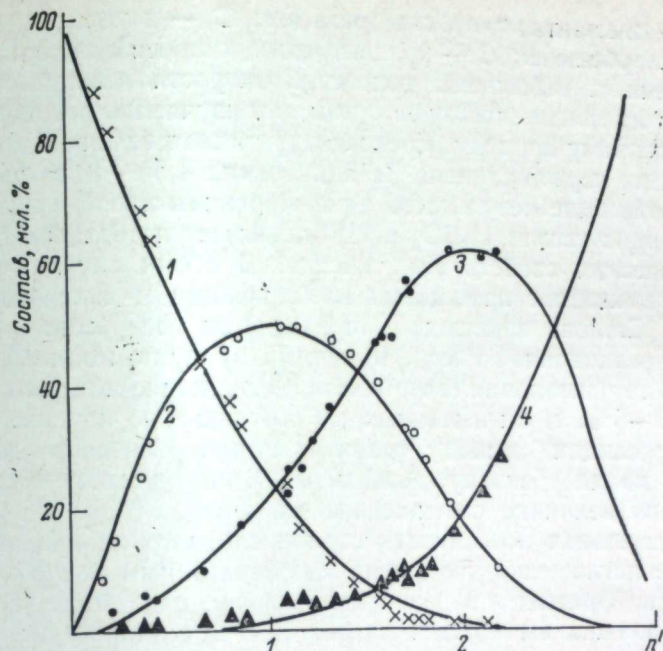


Рис. 3. Зависимость состава алкилатов от молярного соотношения пропилен: хлорбензол (n').
1 — хлорбензол, 2 — моно-, 3 — ди- и 4 — триизопротилхлорбензолы.

рядка [13, 14] определены соотношения констант скорости последовательного алкилирования хлорбензола пропиленом до моно-, ди- и триалкилзамещенных $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,50 : 0,114$. Рассчитанные для этого соотношения констант теоретические кривые в координатах состав алкилата — n', где n' — молярное отношение пропилен: хлорбензол, участвующих в реакции алкилирования, представлены на рис. 3. Хорошее соответствие экспериментальных точек теоретическим кривым указывает на то, что изучаемая реакция имеет первый порядок по хлорбензолу. Близкие по величине соотношения констант $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,38 : 0,08$ получены при проведении этой реакции в присутствии HF [11].

С целью определения константы скорости реакции на первой ступени проведена серия опытов с подачей пропилен со скоростью, обеспечивающей полную конверсию последнего (опыты на грани проскока газа). Опыты проводили при 20° С, f=2,0 и продолжительности подачи олефина от 4 до 20 мин. На основании полученных экспериментальных данных по формуле, приведенной в работе [15],

$$k = - \frac{2,3 \lg C/C_0}{\tau}$$

где k — константа скорости реакции; C_0 — начальная концентрация хлорбензола; C — концентрация хлорбензола, остающаяся ко времени τ . Вычислены константы скорости реакции. Близкие значения их свидетельствуют о том, что изучаемая реакция протекает по первому порядку. Среднеквадратичная величина константы скорости на первой ступени реакции равна $4,50 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

Сопоставление результатов алкилирования хлорбензола пропиленом в присутствии H_2SO_4 и HF указывает на большое сходство каталитических свойств этих кислот. В обоих случаях реакция не сопровождается процессами изомеризации и диспропорционирования. Степень замещения определяется содержанием катализатора в реакционной смеси. Конечным продуктом алкилирования является тетраизопротилхлорбензол, содержание которого не превышает 3—5%. В оптимальных по соотношению компонентов условиях реакции выход триизопротилхлорбензолов достигает 95—97% по хлорбензолу. Алкилаты имеют одинаковый состав и близкое по величине соотношение изомеров.

Отличительная особенность сернокислотного алкилирования — частичное поглощение пропилена каталитическим слоем с образованием растворимых в воде кислых эфиров, вследствие чего часть кислоты должна выводиться из системы. Алкилирование на фтористом водороде сопровождается образованием растворимых в алкилатах полимеров, которые при перегонке концентрируются в остатке в виде вязких продуктов, но катализатор полностью регенерируется. Количество побочных продуктов растет пропорционально увеличению молярного соотношения пропилен: хлорбензол: H_2SO_4 (HF).

Выводы

1. Изучена зависимость состава алкилатов от условий проведения реакции алкилирования хлорбензола пропиленом в присутствии серной кислоты. Максимальный выход моно-, ди-, три- и тетраизопротилхлорбензолов в оптимальных по соотношению компонентов условиях достигает 50, 62, 95 и 5%, соответственно.
2. Константа скорости реакции на первой ступени k_1 $4,50 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Отношение констант скорости, рассчитанное для трех ступеней последовательного замещения, $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,50 : 0,114$.
3. Алкилаты, полученные в присутствии H_2SO_4 и HF , имеют одинаковый состав и близкое по величине соотношение изомеров, что указывает на идентичность каталитических свойств этих кислот в изучаемой реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. F. Birch, A. E. Dunstan, F. A. Fidler, F. V. Pim, T. Tait. Ind. Eng. Chem., 1939, 31, 7, 884.
2. Ю. Г. Мамедалиев. Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив. Баку, Азнефтиздат, 1945.

3. Л. Шмерлинг. Катализ в органической химии. М., ИЛ, 1953, стр. 123.
4. X. P. Рустамов. Химия в Узбекистане. Ташкент, «Наука», 1965, стр. 476.
5. L. F. Albright. Chem. Eng., 1966, 73, T-21, 209.
6. B. W. Ioffe, R. Lehmann, B. W. Stoljarow. J. Prakt. Chem., 1967, 36, 1-2, 101.
7. K. W. Li, R. E. Eckert, L. F. Albright. Ind. Eng. Chem., 1970, 9, 3, 441.
8. Ю. Г. Мамедалиев, Ш. В. Велиев. Докл. АН СССР, 1953, 92, 2, 325.
9. P. A. Бабаханов, Э. Э. Гайдарова. Азерб. хим. ж., 1964, 4, 67.
10. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, В. Г. Плюссин, И. В. Бутина, Н. А. Шевченко. Хим. пром., 1967, 7, 501.
11. Н. И. Плоткина, Н. В. Гейн, Плюссин. Ж. физ. хим., 1970, 44, 1943.
12. И. В. Бутина, Н. И. Плоткина, Н. А. Шевченко, Н. В. Гейн. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАИ СССР, 1968, вып. 16, стр. 9.
13. В. Г. Плюссин, Н. М. Родигин. Ж. физ. хим., 1957, 31, 2066.
14. Н. М. Родигин, Э. Н. Родигина. Последовательные химические реакции. М., Изд-во АН СССР, 1960.
15. Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., Госхимиздат, 1955.

УДК 547.533'313.3:66.095.253.7

А. П. ЛЫСЕНКО, Г. И. ЯКУНИНА, М. И. ЗЕЛЕНЦОВА,
В. И. КОРЕНСКИЙ, Э. М. МУЗАЛЕВСКАЯ

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

Изопропилтолуолы находят широкое применение в качестве исходных продуктов для производства моющих средств [1], синтетического каучука [2, 3], пластических масс [4] и в других областях химического синтеза. При алкилировании толуола олефинами применяют различные катализаторы ($AlCl_3$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , BF_3 , $FePO_4$), синтетические алюмосиликаты, гидроксофториды алюминия и др. [5—12]. Одним из эффективных катализаторов алкилирования ароматических соединений олефинами является фтористый водород [13—16]. Цель настоящей работы — изучение процесса алкилирования толуола пропиленом в присутствии HF и нахождение оптимальных условий получения алкилтолуолов различной степени замещения.

Работы проводили на установке периодического действия, разработанной для алкилирования ароматических углеводородов [13]. Для отвода выделяющегося тепла и выдерживания температуры реактор термостатировался смесью спирта с водой, охлаждаемой твердой углекислотой. Реактор снабжен мешалкой, карманом для контрольного термометра и барботером для подачи олефина. Сверху реактор соединен с атмосферой через обратный холодильник, склянку с гранулированным NaOH и склянку с водой. Таким образом процесс алкилирования осуществляли при атмосферном давлении.

Опыты проводили в следующем порядке. В реактор, загруженный толуолом, при перемешивании подавали необходимое количество фтористого водорода. Затем через барботер в нужном количестве пропускали пропилен. Температуру в реакторе поддерживали термостатом в пределах $20 \pm 1^\circ C$. Полученный катализатор разделяли в делительной воронке. Растворенный в верхнем углеводородном слое HF нейтрализовался содовым раствором. Алкилат после сушки анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе УХ-1. Использовали колонку длиной 185 см и диаметром 0,4 см, заполненную кирпичом ТНД—ТСМ

(размер зерен 0,3—0,5 мм), который пропитывали полиэтиленгликолем с молекулярным весом 15 000 (15% от веса кирпича).

Газом-носителем служил гелий, пропускаемый со скоростью 67 мл/мин. Анализ проводили в изотермическом режиме при $150^\circ C$. Расчет компонентов смеси производили методом внутренней нормализации. Идентификацию компонентов производили по чистым веществам. Параллельно с хроматографическим методом анализа проводили разгонку алкилата на ректификационной колонне эффективностью 20 т. т. с отбором фракций, $^\circ C$: толуола 108—110, изопропилтолуолов 175—178, диизопропилтолуолов 215—220 и триизопропилтолуолов 246—256. Было использовано следующее сырье: 1) толуол марки «ч.д.а.», ГОСТ 5789-51; т. кип. 110—111 $^\circ C$; d_4^{20} 1,4953—1,4973; n_D^{20} 0,8660—0,8670; 2) пропилен имел состав, установленный методом газовой хроматографии, %: пропилен 89,7; пропан 10,2; этилен 0,1; 3) фтористый водород в качестве примеси содержал 1—2% H_2O .

Для того чтобы определить оптимальные условия получения алкилатов, следовало изучить зависимость состава алкилата от таких факторов, как количество фтористого водорода, скорость подачи пропилена в реактор и соотношение исходных компонентов (пропилен: толуол).

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС АЛКИЛИРОВАНИЯ

Влияние количества фтористого водорода. При изучении влияния количества фтористого водорода на процесс получения изопропилтолуолов различной степени замещения выяснено, что от его содержания в системе зависит полнота конверсии пропилена. Конверсия пропилена достигает 100% при величине f (молярное соотношение HF — толуол), равной 1 (рис. 1). В этих условиях содержание моноалкилированного продукта в алкилате при использовании эквимолярного соотношения пропилен: толуол достигает 60%. Однако при проведении процесса алкилирования при больших молярных соотношениях пропилен: толуол для получения ди- или триизопропилтолуолов этого количества фтористого водорода недостаточно. Для достижения полной конверсии пропилена в процессе алкилирования количество фтористого водорода по отноше-

Таблица 1
Влияние скорости подачи пропилена на состав алкилата, вес. %, при эквимолярном соотношении пропилен: толуол

Скорость подачи, кг/кг толуола в 1 ч	Толуол	Изопропилтолуолы		Остаток
		моно-	ди-	
0,370	17,4	57,1	18,7	6,8
0,531	16,9	55,6	19,7	7,8
0,622	19,7	51,8	20,6	7,9
0,969	18,3	54,5	19,1	8,1
1,500	23,7	42,1	24,0	10,2

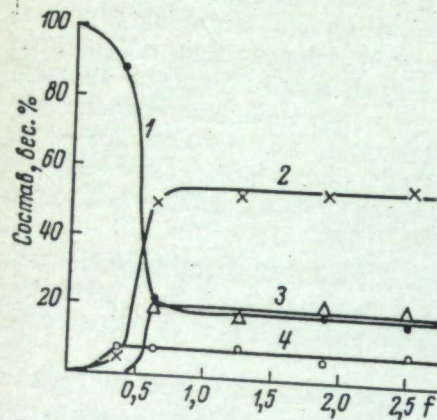


Рис. 1. Зависимость выхода изопрпилтолуолов от молярного соотношения фтористый водород:толуол. 1 — толуол; 2 — изопрпилтолуол; 3 — ди-изопрпилтолуол; 4 — остаток.

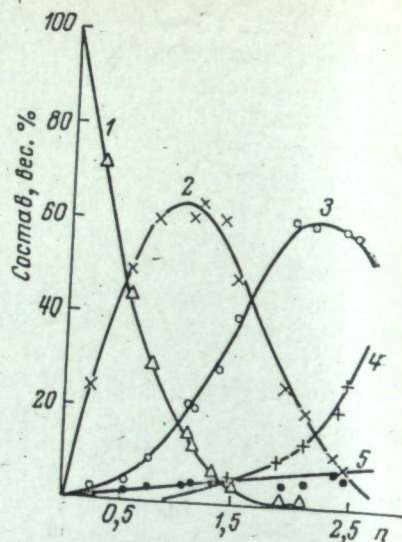


Рис. 2. Зависимость состава алкилата от молярного соотношения пропилен:толуол. 1 — толуол; 2 — моно-; 3 — ди-, 4 — триизопрпилтолуол; 5 — полимеры.

нию к толуолу в молях следует брать примерно равным величине n (молярное соотношение пропилен:толуол). Это позволяет проводить процесс вплоть до исчерпывающего алкилирования. Такое переменное количество катализатора и применяли в дальнейшем.

Влияние скорости подачи пропилена. Было изучено влияние скорости подачи пропилена на состав алкилата при 20°C в диапазоне от 0,37 до 1,5 кг пропилена на 1 кг толуола в час. Практически скорость подачи до 1 кг пропилена на 1 кг толуола в 1 ч при принятых условиях опыта не влияет на состав алкилата. При дальнейшем увеличении ее резко уменьшается выход монопродукта и увеличивается количество полиалкилтолуолов и входящих в состав остатка полимеров (табл. 1). Таким образом, скорость подачи около 1 кг пропилена на 1 кг толуола в 1 ч была использована при дальнейшем изучении реакции.

Влияние молярного соотношения пропилен:толуол на состав алкилата. Изучение процесса алкилирования толуола в присутствии фтористого водорода показало, что в ароматическом ядре толуола происходит замещение только трех водородных атомов на изопрпилльные группы. Поэтому исследовали зависимость состава алкилата от величины n (молярное соотношение пропилен:толуол) в интервале 0,20—3,00. Состав алкилата, определенный методом газо-жидкостной хроматографии, уточняли по уравнениям материального баланса, примененным нами ранее [13, 14].

Зависимость состава алкилата от молярного соотношения пропилен:толуол приведена на рис. 2. По расположению кривых можно сделать вывод о том, что реакция алкилирования толуола пропиленом, протекающая в присутствии фтористого водорода, является последовательной. С возрастанием молярного соотношения пропилен:толуол содержание последних продуктов уменьшается и возрастает количество алкилированных продуктов. Содержание каждого промежуточного продукта в процессе алкилирования достигает максимального значения: для изопрпилтолуола примерно 64,0 вес.% при $n=1$, для диизопрпилтолуола 60,5 вес.% при $n=2,0$.

Триизопрпилтолуол, являясь конечным продуктом алкилирования, накапливается в системе.

Кроме образования изопрпилтолуолов, процесс алкилирования сопровождается побочной реакцией полимеризации пропилена. Количество полимеров возрастает с увеличением молярного соотношения пропилен:толуол.

Методом комбинационного рассеяния света был определен следующий состав: орто-, мета- парамоноизопрпилтолуолы 26, 43 и 31%, соответственно.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА

Представляет определенный интерес вычислить коэффициенты в формулах количественной зависимости состава алкилата от молярного соотношения реагирующих компонентов [15,16] и определить кинетические характеристики реакции алкилирования.

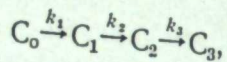
В табл. 2 представлены составы алкилатов, полученных при различных значениях n' (молярное соотношение пропилен:толуол). Величина n' здесь соответствует количеству пропилена, участвующего только в реакции алкилирования без учета параллельно протекающей реакции полимеризации.

Ранее показано [13], что изопрпилбензолы — устойчивые соединения, которые не подвергаются дезалкилированию или диспропорциониро-

Таблица 2
Зависимость состава алкилата, вес. %, от молярного соотношения пропилен:толуол

n'	Толуол	Изопрпилтолуолы		
		моно-	ди-	три-
0,22	79,3	19,2	1,5	—
0,49	54,1	42,7	3,2	—
0,66	39,8	54,2	6,0	—
0,96	19,1	66,4	13,5	1,0
1,04	17,2	64,5	15,7	2,6
1,16	9,9	66,6	21,5	2,0
1,22	7,9	64,7	24,5	2,9
1,35	4,5	59,0	34,0	2,5
1,63	0,5	40,0	56,5	3,2
1,74	0,2	33,0	59,3	7,5
1,81	1,3	26,7	61,3	10,7
2,00	0,6	16,5	65,0	17,9
2,11	—	11,4	65,8	22,8

ванию при действии фтористого водорода. Изопропилтолуолы также не являются исключением. Таким образом, реакция алкилирования толуола пропиленом в присутствии фтористого водорода необратима на всех ступенях и может рассматриваться по схеме необратимо-последовательной реакции в виде



где C_0, C_1, C_2, C_3 — содержание толуола, моно-, ди-, триизопропилтолуола, соответственно;

k_1, k_2, k_3 — константы скорости реакции. Скорость подачи олефина в реактор на границе проскока свидетельствует о том, что алкилирующий агент, равномерно расходующаясь, непрерывно восполняется в ходе реакции. Меняется только концентрация толуола, и процесс алкилирования толуола пропиленом можно рассматривать как реакцию первого порядка. Для подобных реакций возможно установление соотношения констант скоростей по методу, описанному в работах [15, 16]. Используя данные табл. 1, устанавливаем методом подбора и расчета соотношение констант $k_1 : k_2 : k_3 = 1 : 0,202 : 0,045$, которое наиболее совпадает с экспериментальными данными.

Учитывая определенные соотношения констант скоростей и решая дифференциальные уравнения последовательных реакций [15, 16] для трех ступеней, получаем формулы состава алкилата в следующем виде, мол. %:

$$C_0 = 100e^{-k_1 t};$$

$$C_1 = 100 \cdot (1,253e^{-0,202k_1 t} - 1,253e^{-k_1 t});$$

$$C_2 = 100 \cdot (0,265e^{-k_1 t} - 1,613e^{-0,202k_1 t} + 1,347e^{-0,045k_1 t});$$

$$n_1 = 3 + 2,241e^{-k_1 t} - 0,893e^{-0,202k_1 t} - 1,347e^{-0,045k_1 t}.$$

По приведенным формулам вычислен состав алкилата в молярных процентах, соответствующий различным значениям $k_1 t$. Результаты расчетов использованы для построения теоретических кривых состава в зависимости от молярного соотношения пропилен : толуол ($n_1 = 0,1-3,0$). Аналогичные кривые можно построить и для состава алкилата в весовых процентах методом [13].

Близкое расположение теоретических кривых и экспериментальных точек (рис. 3) показывает, что реакция алкилирования толуола пропиленом подчиняется кинетическим закономерностям реакций первого порядка, а отношение констант скоростей образования алкилтолуолов близко к истинному.

Кинетические кривые процесса алкилирования толуола пропиленом при 0°C представлены на рис. 4. Как видно, выход продуктов и последовательность алкилирования следуют тем же закономерностям, что и на рис. 3, располагаясь лишь определенным образом по оси абсцисс во времени.

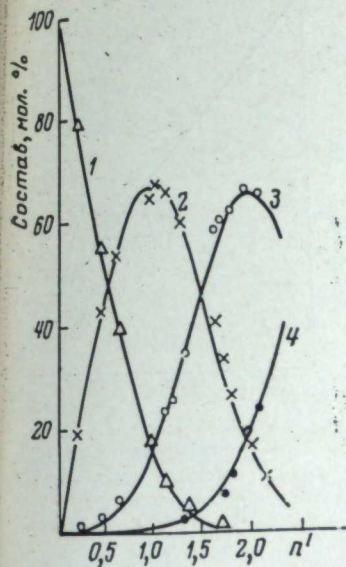


Рис. 3. Зависимость состава алкилатов от n_1 .

1 — толуол; 2 — моно-, 3 — ди-, 4 — триизопропилтолуол.

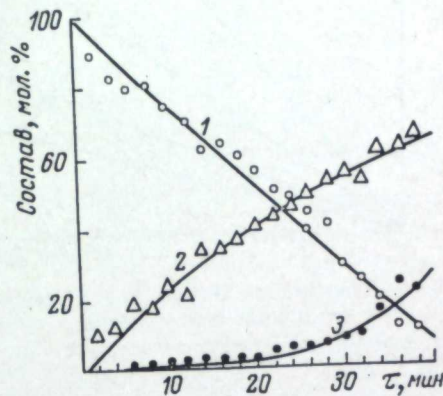


Рис. 4. Зависимость состава алкилата от времени.

1 — толуол; 2 — моно-, 3 — диизопропилтолуолы.

Для определения эффективных констант скорости реакции поставлены специальные опыты. Алкилирование проводили в условиях строгого термостатирования реактора, количественной подачи пропилена на границе проскока и отбора проб алкилата из реактора во времени. За скорость первой ступени реакции (толуол → изопропилтолуол) принята скорость уменьшения количества толуола в алкилате. Была использована известная формула [17]:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C},$$

где C_0 — начальное количество толуола, моль; C — количество непрореагировавшего толуола, моль. Зависимость $\ln C_0/C$ от τ , полученная при температурах от -2 до 20°C , представлена на рис. 5. Видно, что температура влияет на скорость процесса. Линейная зависимость $\ln C_0/C$ от времени τ показывает, что константы скорости, несколько колеблясь, остаются примерно постоянными при одной температуре. Это еще раз подтверждает, что изучаемая реакция по расходуемому компоненту — толуолу — является реакцией первого порядка. С ростом температуры, следуя экспоненциальному закону, константы скорости увеличиваются. Средневероятные их значения, вычисленные по способу средних [18], при $-2, +2, 15$ и 20°C равны, соответственно, $2,94 \cdot 10^{-2}$; $4,14 \cdot 10^{-2}$; $6,96 \cdot 10^{-2}$ и $12,31 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$.

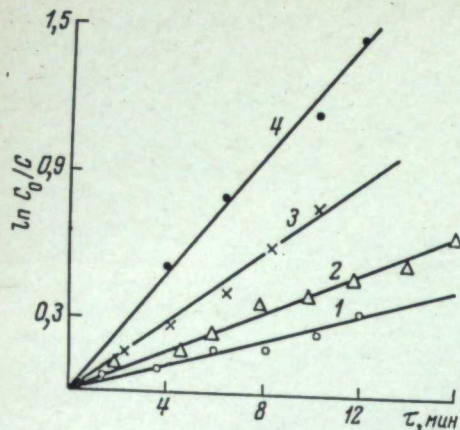


Рис. 5. Зависимость $\ln C_0/C$ от времени при различных температурах.
1—4 — температура, соответственно, —2, +2, 15, 20° С.

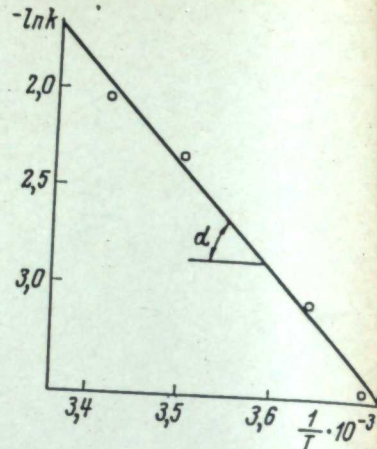


Рис. 6. Зависимость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры.

По найденным величинам эффективных констант скоростей, определенных для различных температур, вычислена энергия активации процесса [17], величина которой колебалась от 9,6 до 10,9 ккал/моль.

Зависимость константы скорости k от абсолютной температуры T в аррениусовских координатах приведена на рис. 6. Энергия активации, определенная по тангенсу угла наклона прямой [17], с учетом определенных констант скорости при разных температурах, равна 10,7 ккал/моль. Необходимо отметить совпадение полученных результатов, но последний, очевидно, более точен. Учитывая, что зависимость $\ln k$ от $1/T$ является линейной, можно сделать вывод, что энергия активации при этих температурах постоянная величина.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ПРОПИЛЕНОМ

Фтористый водород, как активный катализатор многих химических процессов, уже освоен промышленностью. По нашим рекомендациям он был применен в промышленном производстве как катализатор при переработке пиролизных смол [19, 20] и проведены полупромышленные работы по гидро-дегидрополимеризации канифоли в присутствии HF [21]. Большой опыт работы с фтористым водородом позволил нам предложить принципиальную технологическую схему производства алкилирования толуола пропиленом (рис. 7).

Сырой толуол из емкости 1 непрерывно поступает через теплообменник 3 в колонну азеотропной осушки 2. Сухой толуол соби-

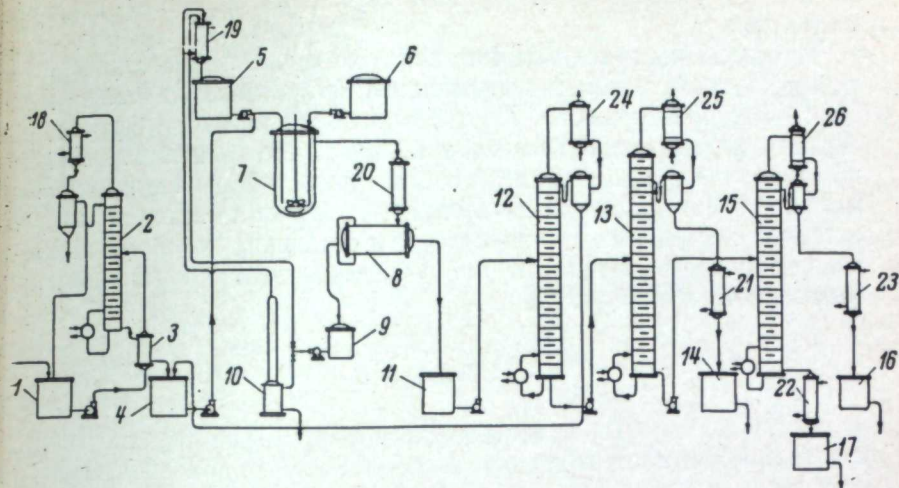


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема алкилирования толуола пропиленом в присутствии фтористого водорода.

1 — емкость сырого толуола; 2 — колонна азеотропной осушки толуола; 3 — теплообменник; 4—6 — емкость (4 — сухого толуола; 5 — для HF; 6 — для пропилена); 7 — реактор; 8 — отстойник-разделитель; 9 — промежуточная емкость для HF; 10 — колонка регенерации HF; 11 — емкость для алкилата; 12, 13 — колонна отгона (12 — толуола, 13 — изопропилтолуола); 14 — емкость для изопропилтолуола; 15 — колонна отгона диизопропилтолуола; 16, 17 — емкость (16 — для диизопропилтолуола, 17 — для остатка); 18—23 — холодильники; 24—26 — дефлегматоры.

рается в емкость сырья 4, а сырой после отделения воды возвращается в емкость 1. Для полного обезвоживания сырья, как показал опыт, требуется перегнать примерно десятикратное его количество к количеству имеющейся влаги.

Толуол из емкости 4, фтористый водород из емкости 5 и пропилен из емкости 6 специальными дозировочными насосами в определенных молярных соотношениях непрерывно подаются вниз реактора 7 на реакцию алкилирования. Молярное соотношение пропилен : толуол устанавливается в соответствии со степенью замещения алкилтолуола. Катализат сверху реактора самотеком через холодильник 20 поступает в отстойник-разделитель 8. Фтористый водород, отслаиваясь внизу, непрерывно отводится в промежуточную емкость 9, затем либо вновь используется (через основную емкость 5) в процессе, либо поступает в колонну регенерации 10. Здесь он отгоняется через холодильник 19 в емкость 5, а 37%-ная азеотропная смесь HF и воды периодически снизу куба колонны отгоняются на нейтрализацию. Необходимо иметь в виду, что фтористый водород ниже 85%-ной концентрации теряет свои каталитические свойства и требует укрепления на колонне регенерации. Алкилат из отстойника-разделителя 8 поступает последовательно в ректификационные колонны 12, 13 и 15. В первой из них отгоняется толуол и с ним растворенный фтористый водород, которые возвращаются в емкость сухого сырья 4;

во второй отбирается изопропилтолуол, в третьей — диизопропилтолуол.

Предложенная технологическая схема алкилирования ароматических соединений с применением фтористого водорода имеет целый ряд преимуществ. Простота технологического оформления, легкость регенерации катализатора, легкая его транспортабельность по схеме, применение для аппаратного оформления дешевого материала (сталь-3), незначительная коррозия аппаратуры, отсутствие промывных сточных вод и в конечном счете высокая производительность позволяют рекомендовать этот процесс для промышленного использования.

Выводы

1. Изучен процесс алкилирования толуола пропиленом в присутствии фтористого водорода. Алкилирование проходит легко при атмосферном давлении и комнатной температуре.
2. Реакция алкилирования толуола пропиленом в присутствии HF является последовательной; она подчиняется кинетическим закономерностям реакций первого порядка и протекает в три стадии с образованием моно-, ди- и триизопропилтолуолов.
3. Определены соотношения констант скорости образования изопропилтолуолов и выведены формулы состава алкилатов в зависимости от молярного соотношения пропилен : толуол.
4. Определены константы скорости реакции алкилирования толуола пропиленом при различных температурах и энергия активации процесса.
5. Предложена принципиальная технологическая схема алкилирования толуола пропиленом в присутствии фтористого водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Козорезов, А. З. Дорогочинский. Изв. высш. учебн. завед., Нефть и газ, 1959, 8, 45.
2. P. Powers. Ind. Eng. Chem., 1946, 38, 837.
3. Пат. США № 2450028. Цит. по Ch. A., 1949, 43, 8976.
4. А. В. Бондаренко, М. И. Фарберов. Прикл. хим., 1957, 5, 781.
5. Ю. Г. Мамедалиев. Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив. Баку, Азнефтеиздат, 1945.
6. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. М., Изд-во АН СССР, 1956.
7. М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендерова, Т. В. Прокофьева. Алкилирование бензола олефинами. М., Госхимиздат, 1957.
8. H. Grote, S. Gerald. Chem. Eng. Progr., 1960, 56, 1, 60.
9. R. N. Schreve. Ind. Eng. Chem., 1954, 46, 9.
10. L. Albright, R. N. Schreve. Ind. Eng. Chem., 1958, 50, 9, 1318.
11. Ю. Г. Мамедалиев, Г. М. Мамедалиев, С. М. Алиев, Н. И. Гусейнов. Производство бензола, Л., Госхимиздат, 1962, стр. 226.

12. Э. Хабибулаева, Е. Г. Грещева, Т. В. Антипина. Нефтехимия, 1970, 10, 1, 34.
13. В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Е. П. Бабин. Ж. физ. хим., 1957, 31, 10, 2229.
14. А. П. Лысенко, В. Г. Плюснин. Труды Ин-та хим. УФАН СССР, 1960, вып. 4, стр. 33.
15. Н. М. Родигин, Э. Н. Родигина. Последовательные химические реакции. М., Изд-во АН СССР, 1960.
16. В. Г. Плюснин, Н. М. Родигин. Ж. физ. хим., 1957, 31, 10, 2066.
17. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1969.
18. Л. М. Батунер, М. Е. Позин. Математические методы в химической технике. Л., «Химия», 1968.
19. В. Г. Плюснин, С. И. Черткова, Н. И. Плоткина, А. П. Лысенко. Производство бензола. Л., Госхимиздат, 1962, стр. 150.
20. В. Г. Плюснин, Н. И. Плоткина, С. И. Черткова, А. П. Лысенко, Н. В. Гейн, Д. Ф. Варфоломеев. Переработка смолы пиролиза нефтяных углеводородов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1965, вып. 8.
21. В. Б. Смоленский, В. Г. Плюснин, Н. И. Королева, К. П. Потанов, А. П. Лысенко, Г. В. Каширо, Г. Е. Бриль. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, «Наука и техника», 1964, стр. 55 и 100.

УДК 547.564+541.124

В. И. КОРЕНСКИЙ, А. П. ЛЫСЕНКО, Г. А. СЕМЕРНЕВА,
М. П. ЦВЕТКОВА

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ И ПОДВИЖНОСТИ АЛКИЛЬНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ ФЕНОЛА ПРОПИЛЕНОМ

Изопропилфенолы находят различное применение в зависимости от их строения. Параизопропилфенол используется в качестве исходного сырья для получения мономеров в производстве пластмасс [1]. Орто- и метаизопропилфенолы служат для получения инсектицидов изопропилфенил-*N*-метилкарбаматов [2].

Изомерный состав изопропилфенолов, получаемых при алкилировании фенола пропиленом, в значительной степени зависит от применяемого катализатора. В присутствии фенолятов алюминия, магния и других металлов наблюдали характерное ортоалкилирование фенола [3—5]. Фтористый бор способствует образованию ортоизомера, а серная кислота — смеси орто- и параизопропилфенолов [6]. Указанные катализаторы вызывают орто- и параориентацию изопропильной группы в фенольном ядре, что согласуется с влиянием гидроксильной группы как ориентанта первого рода. В присутствии активированной глины получают и метаизопропилфенол [7, 8].

Ранее нами было проведено алкилирование фенола пропиленом в присутствии фтористого водорода [9] и хлористого алюминия [10]. Полученный алкилат имел сложный состав, для установления которого предпринята настоящая работа. Наряду с определением изомерного состава продуктов алкилирования исследована возможность превращения одних изомеров в другие и получения моно- из полиалкилпроизводных.

Ранее было показано [9], что при обработке изопропилфенолов фтористым водородом в течение одних суток не наблюдается заметного перемещения алкильных групп. Согласно литературным данным, алкилирование бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия сопровождается побочной реакцией перемеще-

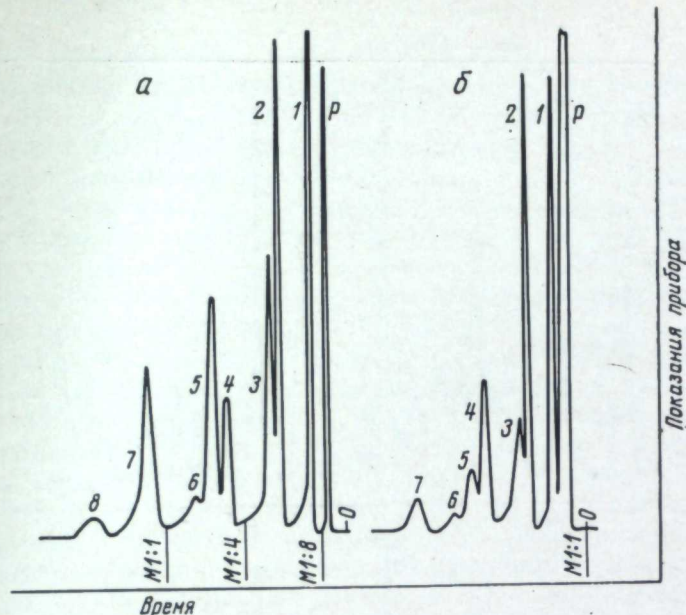


Рис. 1. Хроматограммы алкилата, полученного в присутствии фтористого водорода (а) и хлористого алюминия (б).
1 — фенол; 2—3 — изопропилфенолы (2 — орто-, 3 — пара-);
4 — 2,6-диизопропилфенол (ди-1); 5 — 2,4-диизопропилфенол (ди-2);
6 — 2,5-диизопропилфенол (ди-3); 7 — 2, 4, 6-триизопропилфенол (три-1); 8 — 2, 4, 5-триизопропилфенол (три-2); P — растворитель.

ния алкильных заместителей [11]. В связи с этим представляло интерес изучить возможность изомеризации изопропилфенолов под влиянием этого катализатора.

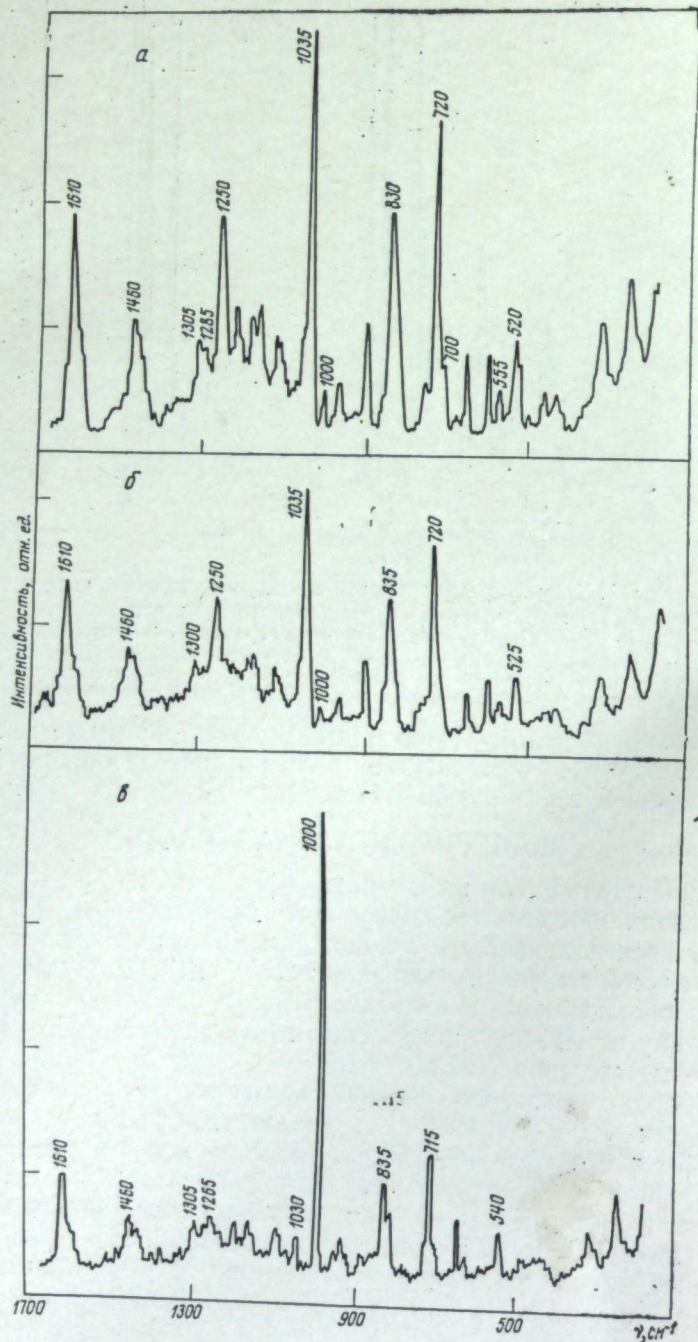
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ¹

Алкилат разгоняли на колонне эффективностью 30 т. т. и анализировали методом газожидкостной хроматографии [12]. Продукты идентифицировали методом инфракрасной спектроскопии (ИК) и комбинационного рассеяния света (КР). Для обнаружения метаизопропилфенола в алкилате использован только метод КР, поскольку по ИК-спектрам указанного соединения имеются противоречивые сведения [13, 14].

ИК-спектры изопропилфенолов сняты на спектрометре UR-20 в области 700—4000 см^{-1} с призмами NaCl, LiF и толщиной поглощающего слоя 20—100 $\mu\text{м}$. Спектры жидких изопропилфенолов сняты без использования какого-либо растворителя, а твердых изопропилфенолов — в виде пасты на вазелиновом масле.

Спектры КР сняты на спектрометре ДФС-12. Для возбуждения комбинационного рассеяния использована ртутная лампа типа ДРС-600 (линия Hg 4358 Å). Скорость сканирования 6,1 Å/мин.

¹ Принимала участие Л. Н. Брызгалова.



Определением физико-химических констант установлено, что фракции 206—224, 232—249 и 252—264° С состоят, соответственно, из моно-, ди- и триизопропилфенолов [9].

Из хроматограмм неразогнанного алкилата (рис. 1) видно, что фракция моноизопропилфенола состоит из двух изомеров. Присутствие в алкилате орто- и параизопропилфенолов подтверждено ранее по физико-химическим константам этих веществ [9, 12]. Можно предположить, что метаизомер на хроматограммах выходит совместно с другим изомером. С целью обнаружения метаизопропилфенола были сняты спектры КР фракций моноизопропилфенола, полученных при алкилировании фенола пропиленом в присутствии фтористого водорода и хлористого алюминия (рис. 2).

Вместе с этим, учитывая возможность образования метаизомера при изомеризации ортоизопропилфенола, которая проводится в более жестких условиях, был снят КР-спектр фракции моноизопропилфенола, полученной при обработке ортоизопропилфенола эквимолярным количеством хлористого алюминия в течение 1,5 ч (см. рис. 2, в). Линия 1000 см^{-1} в спектре КР, характерная для метаизомера [15], малозаметна на рис. 2, а, б и очень интенсивна на рис. 2, в. Это указывает на образование значительных количеств метаизопропилфенола при изомеризации ортоизопропилфенола. По данным КР-спектров найдено, что содержание метаизомера во фракции моноизопропилфенола при алкилировании в присутствии фтористого водорода и хлористого алюминия не превышает 2 вес.%. Количество метаизомера в результате изомеризации ортоизопропилфенола под влиянием хлористого алюминия достигает 53 вес.% от фракции.

Фракция диизопропилфенола состоит из трех изомеров (см. рис. 1). Эти изомеры обозначены в соответствии с их порядковым номером на хроматограммах как ди-1, ди-2 и ди-3. С целью идентификации диизопропилфенолов сняты ИК-спектры фракций алкилата в один градус 233 и 238° (рис. 3). По данным хроматографии, фракция 233° С почти на 100% состоит из ди-1, а фракция 238° С представляет смесь 16% ди-1 и 84% ди-2. В ИК-спектрах указанных фракций (см. рис. 3) наблюдаются характерные полосы поглощения изомеров ди-1 и ди-2. По приведенным в литературе частотам [16], первый изомер является 2,6-диизопропилфенолом, а второй 2,4-диизопропилфенолом (табл. 1). Подтверждением данного типа замещения служит характерная картина спектра в области 1660—2000 см^{-1} (см. рис. 3).

Рис. 2. КР-спектры моноизопропилфенольной фракции, полученной при алкилировании фенола пропиленом в присутствии фтористого водорода (а) и хлористого алюминия (б) и при изомеризации ортоизопропилфенола (в).

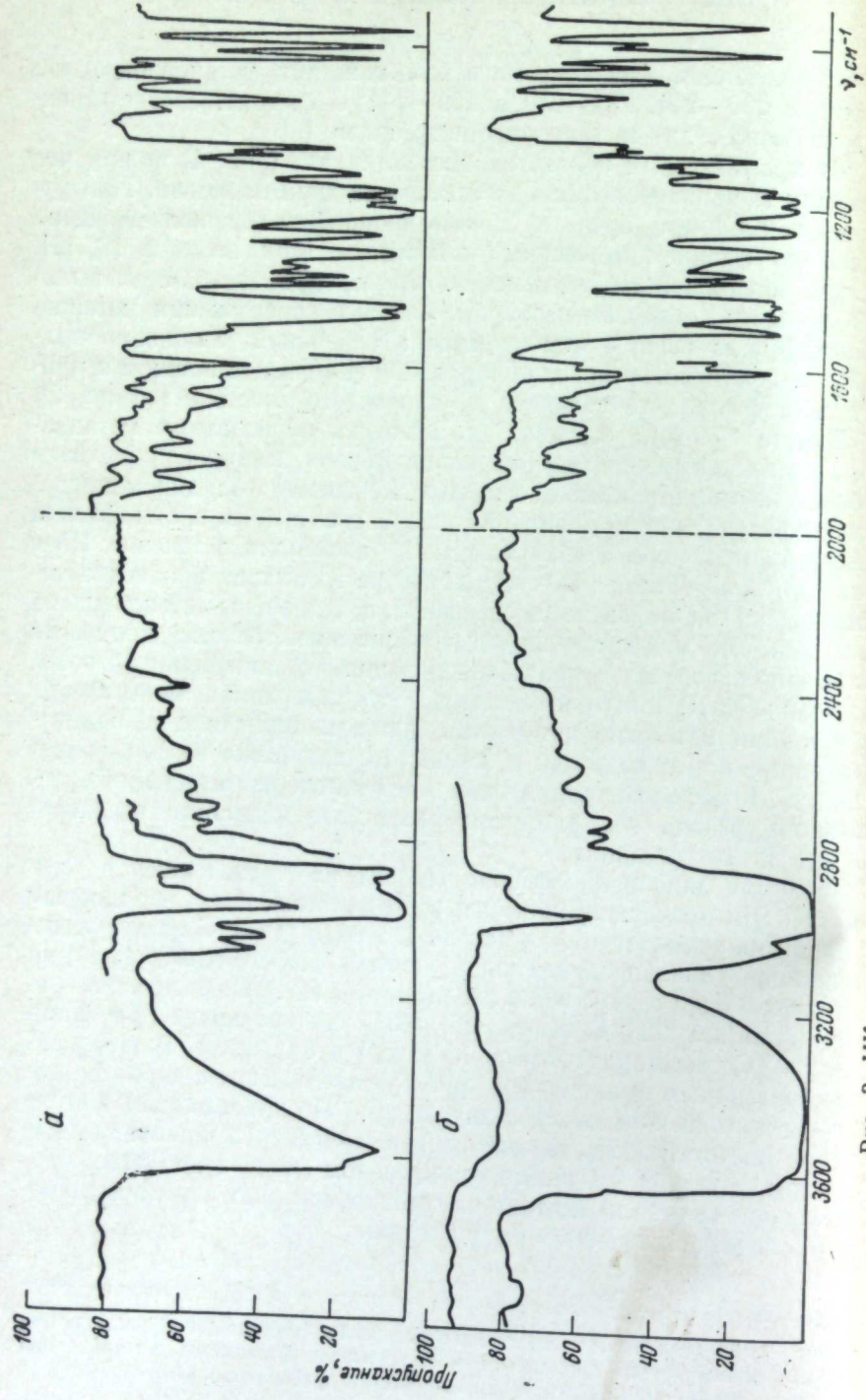


Рис. 3. ИК-спектры диизопропилфенольных фракций 233 (а) и 238°С (б).

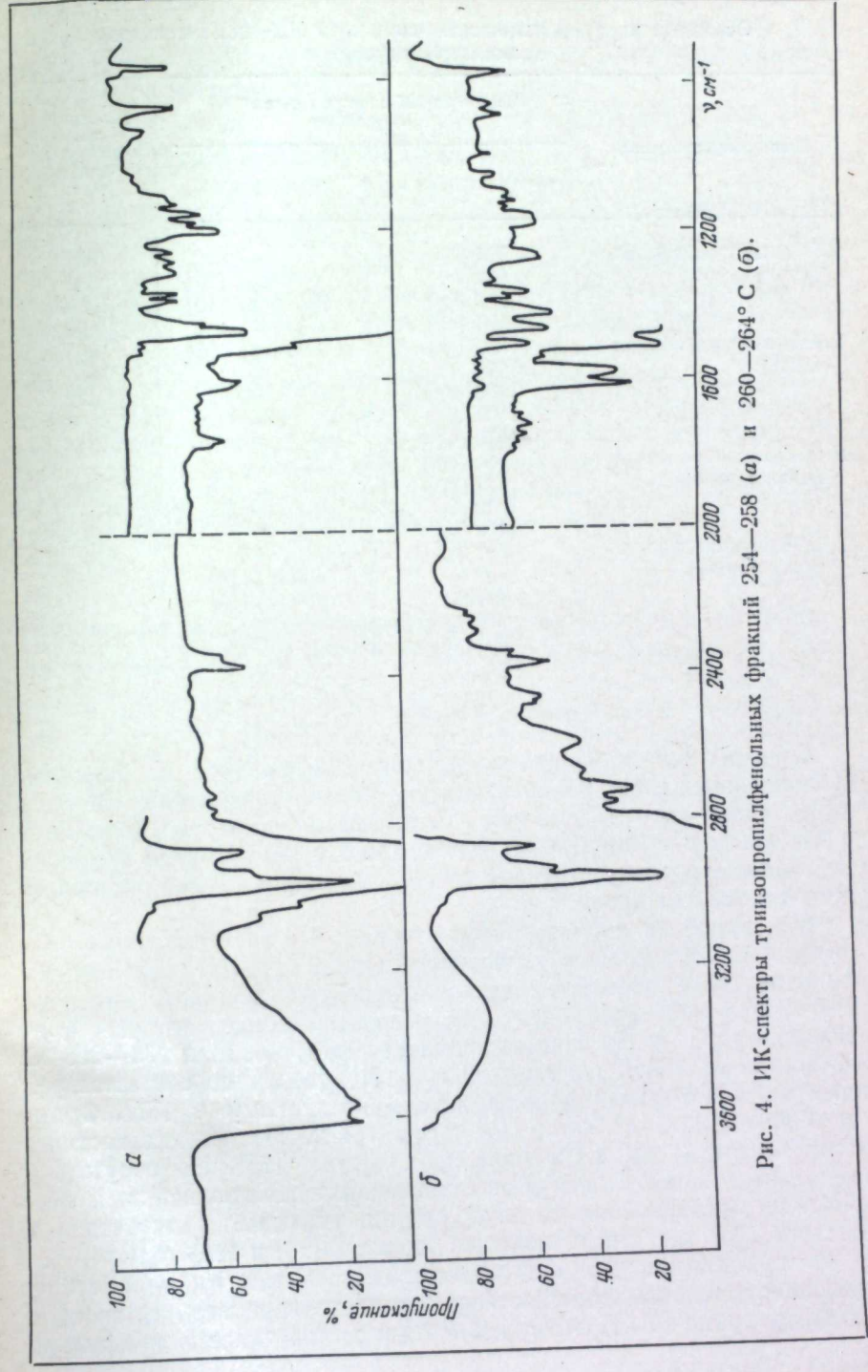


Рис. 4. ИК-спектры триизопропилфенольных фракций 254—258 (а) и 260—264°С (б).

Таблица 1

Основные характеристические частоты в ИК- и КР-спектрах полиизопропилфенолов

Полиизопропилфенол	Частота в ИК-спектрах ν , см^{-1} , по данным		Экспериментальная частота в КР-спектрах ν , см^{-1}
	экспериментальным	литературным	
2,6-Диизопропилфенол (ди-1)	795 (с)	—	685
	932 (ср)	932 (ср) [16]	830
	1050 (ср)	1048 (ср) [16]	1050
	1591 (ср)	—	1590
2,4-Диизопропилфенол (ди-2)	892 (ср)	895 (ср) [16]	855
	1084 (с)	—	1070
	1430 (с)	—	—
	1506 (с)	—	—
2,4,6-Триизопропилфенол (три-1)	1610 (ср)	—	1615
	760 (ср)	—	—
	875 (ср)	—	—
	1200 (с)	См. спектр в [17]	—
2,4,5-Триизопропилфенол (три-2)	1470 (с)	—	—
	780 (с)	—	—
	870 (с)	870 (с) [18]	—
	895 (с)	890 (с) [18]	—
	999 (ср)	—	—
	1460 (с)	—	—
	1508 (с)	—	—

Примечание. С — сильная, ср — средняя.

Спектры КР диизопропилфенолов в литературе не описаны. В полученных нами КР-спектрах указанных соединений имеются характерные частоты (см. табл. 1), основные из которых совпадают с частотами в ИК-спектрах. Изомер ди-3 в чистом виде выделить не удалось, поэтому строение его, как показано дальше, подтверждено косвенным путем.

Как видно из хроматограмм (см. рис. 1), фракция триизопропилфенола состоит из двух изомеров (три-1 и три-2). Для идентификации этих изомеров сняты ИК-спектры фракций алкилата 254—258 и 260—264°С (рис. 4), основные частоты которых приведены в табл. 1. По данным хроматографии, фракция 254—258°С представляет собой изомер три-1, и ИК-спектр ее соответствует спектру 2,4,6-триизопропилфенола; приведенному в [17]. Фракция 260—264°С является изомером три-2. По характеристическим частотам это 2,4,5-триизопропилфенол [18]. На отсутствие алкильных заместителей в ортоположениях по отношению к гидроксилу одновременно с двух сторон указывает отсутствие в области 3600 см^{-1} узкой полосы ОН-групп [19] в ИК-спектре.

В присутствии фтористого водорода реакция алкилирования фенола пропиленом протекает без заметного перемещения изопропильных групп [9]. Поэтому изомерный состав диизопропилфенола

зависит от состава моно-, а состав образующегося ди- влияет на состав триизопропилфенола. Исходя из схемы превращений изомеров, можно предположить, что изомер ди-3 является 2,5- или 3,4-диизопропилфенолом.

ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Изомерный состав продуктов, получаемых при алкилировании, подтверждает, что в присутствии обоих катализаторов правила ориентации сохраняются (табл. 2). Методом комбинационного рассеяния света доказано наличие следов метанопропилфенола, лежащих в пределах ошибки метода хроматографии. Первая изопропильная группа вступает в орто- и параположение по отношению к гидроксилу ароматического ядра. Соотношение орто- и параизомеров в алкилате при молярном соотношении пропилен : фенол $n=1$ в присутствии фтористого водорода равно 3 : 2, а в присутствии хлористого алюминия 7 : 3. В обоих случаях с увеличением n наблюдается уменьшение доли ортоизомера в смеси. В составе диизопропилфенолов уменьшается содержание 2,6-изомера.

Таблица 2

Изомерный состав изопропилфенолов, получаемых при алкилировании фенола пропиленом, %

n	Моно-		Ди-			Три-	
	2-	4-	2,6-	2,4-	2,5 или 3,4	2,4,6-	2,4,5-
А							
0,33	61,7	38,3	34,6	54,3	11,1	—	—
0,50	61,6	38,4	36,7	50,8	12,5	100	—
1,04	60,4	39,6	31,7	57,0	11,3	84,3	15,7
1,52	55,5	44,5	29,3	56,6	14,1	85,8	14,2
2,03	55,2	44,8	28,5	55,8	15,7	85,1	14,9
2,51	46,3	53,7	26,9	57,3	15,8	86,1	13,9
Б							
0,33	71,6	28,4	57,9	42,1	—	—	—
0,46	73,8	26,2	63,7	36,3	—	—	—
1,02	72,0	28,0	60,3	34,3	5,4	100	—
1,36	67,8	32,2	52,0	35,3	12,7	100	—

Примечание. Количество катализатора: 5 молей HF на 1 моль фенола при 20°С (А) и 0,1 моль AlCl_3 на 1 моль фенола при 100°С (Б).

Строение изопропилфенолов, получающихся при алкилировании, свидетельствует о том, что рядом с изопропильной группой в ароматическом ядре может находиться только один заместитель — гидроксил, или другая изопропильная группа. Указанное явление

ние объясняется пространственными препятствиями, создаваемыми заместителями, и приводит к вступлению в фенольное ядро только трех изопропильных групп.

ОБРАБОТКА ИЗОПРОПИЛФЕНОЛОВ ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

Для установления влияния хлористого алюминия на состав изопропилфенолов проведена их обработка этим катализатором. При контактировании моно- и диизопропилфенолов с 0,1 моля хлористого алюминия на 1 моль алкилфенола при 100°С в течение 3 ч получены продукты диспропорционирования. Перераспределение алкильных групп в моно- и диизопропилфенолах заканчивается через 2—3 ч (рис. 5).

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии хлористого алюминия обмен алкильными группами между изопропилфенолами может иметь место и при проведении реакции алкилирования фенола пропиленом. Интересно, что даже в условиях обмена алкильными группами образование метанпропилфенола при алкилировании не происходит. Необходимо было выяснить, с чем связано указанное явление.

Состав продуктов обработки орто- и параизопропилфенолов хлористым алюминием, взятым в количестве 0,1 моля на 1 моль фенола (при 100°С), подтверждает, что отмеченное выше перемещение алкильных групп совершается в основном межмолекулярно

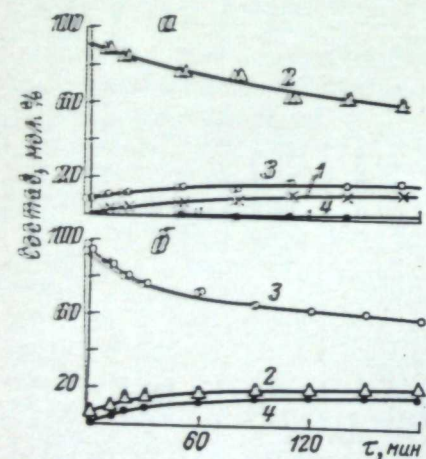


Рис. 5. Состав смеси изопропилфенолов, полученный при обработке хлористым алюминием моноизопропилфенола (а) и диизопропилфенола (б), в зависимости от продолжительности контакта.

1 — фенол; 2—4 — изопропилфенолы (2 — моно-, 3 — ди-, 4 — три-).

путем диспропорционирования. Внутримолекулярный обмен заместителями протекает незначительно, без заметного изменения исходных изомеров (табл. 3).

Перемещение изопропильных групп может происходить как из ортоположения в пара-, так и из пара- в орто-, судя по образованию из ортоизопропилфенола 2,6- и 2,4-диизопропилфенолов, а из параизопропилфенола в основном 2,4-изомера. В первом случае возможны переходы заместителей из орто- в орто и орто- в пара-, во втором — перемещение из пара- в ортоположение.

С целью изомеризации ортоизопропилфенола в более ценный параизомер проведена обработка первого повышенным

Таблица 3

Результаты обработки изопропилфенолов хлористым алюминием при 100°С

Исходное вещество	Продолжительность, ч	Продукты изомеризации, %					Продукты диспропорционирования, вес. %		
		моно-		ди-			P ₀	P ₁	P ₂
		2-	4-	2,6-	2,4-	2,5- или 3,4-			
Ортоизопропилфенол	0	100	—	—	—	—	100	—	
	1	96,6	3,4	55,6	38,9	5,5	1,8	94,7	3,5
	2	93,6	6,4	39,1	52,9	8,0	4,6	86,7	8,7
	3	94,5	5,5	36,6	51,3	12,1	6,0	82,6	11,4
	4	94,5	5,5	33,3	56,8	9,9	7,0	79,7	13,3
Параизопропилфенол	0	—	100	—	—	—	100	—	
	1	0,1	99,9	—	100	—	5,4	84,3	10,3
	2	0,5	99,5	—	96,2	3,8	9,4	72,7	17,9
	3	2,2	97,8	—	95,1	4,9	9,4	72,8	17,8
	4	1,7	98,3	—	91,0	9,0	11,8	65,8	22,4

Примечание. Количество катализатора: 0,1 моля AlCl₃ на 1 моль фенола; P₀ — фенол, P₁ и P₂ — моно- и диизопропилфенолы.

Таблица 4

Результаты обработки ортоизопропилфенола повышенным количеством хлористого алюминия при 100°С

Продолжительность, ч	Продукты изомеризации, %					Продукты диспропорционирования, вес. %		
	моно-		ди-			P ₀	P ₁	P ₂
	2-	прочие	2,6-	2,4-	прочие			
0	100	—	—	—	—	—	100	—
1/3	70,8	29,2	2,1	19,2	78,7	11,7	66,1	22,2
2/3	19,2	80,8	—	13,2	86,8	13,3	61,6	25,1
1	9,7	90,3	—	7,0	93,0	12,2	64,5	23,3
2	1,9	98,1	—	2,4	97,6	13,8	60,1	26,1
3	1,1	98,9	—	1,6	98,4	15,1	56,2	28,7

Примечание. Количество катализатора: 1 моля AlCl₃ на 1 моль фенола; P₀ — фенол, P₁ и P₂ — моно- и диизопропилфенолы.

количеством хлористого алюминия (1 моля катализатора на 1 моля фенола) при 100°С. Результаты опыта представлены в табл. 4. Видно, что наряду с диспропорционированием происходит изомеризация исходного изомера. Методом комбинационного рассеяния света было установлено присутствие в продуктах реакции метанпропилфенола. Соотношение орта-, мета-, параизомеров через 1,5 ч равно 6 : 53 : 41.

Рассмотренные закономерности образования изомеров при алкилировании, диспропорционировании и изомеризации изопропилфенолов имеют практическое значение. Установлено влияние условий проведения реакции имеющихся в ароматическом

ядре заместителей на изомерный состав конечных продуктов. Активным катализатором, вызывающим перемещение изопропильных групп, является хлористый алюминий. Изменяя его количество, можно регулировать изомерный состав получаемых продуктов. При алкилировании фенола пропиленом образование изомеров происходит в соответствии с правилами ориентации. Аномальная ориентация изопропильных групп в метаположение к гидроксилу ароматического ядра наблюдается только при больших количествах хлористого алюминия.

Выводы

1. С помощью методов ИК- и КР-спектроскопии подтверждено строение изопропилфенолов, получаемых при алкилировании фенола пропиленом в присутствии фтористого водорода и хлористого алюминия.
2. Изомерный состав продуктов, получаемых при алкилировании фенола пропиленом, в присутствии HF и $AlCl_3$ определяется ориентирующим влиянием заместителей в ароматическом ядре.
3. В реакции алкилирования при вступлении первой изопропильной группы в фенольное ядро отсутствует метаориентация.
4. При больших количествах хлористого алюминия (1 моль/моль фенола) имеет место аномальная ориентация в метаположение по отношению к гидроксилу ароматического ядра.
5. Реакция алкилирования в присутствии хлористого алюминия сопровождается межмолекулярным обменом изопропильных заместителей.
6. Хлористый алюминий, в зависимости от его количества, может быть использован как для получения моно- из полиизопропилфенолов, так и превращения одних изомеров в другие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брит. пат. № 971753. Цит. по Ch. A., 1964, 61, 16287d.
2. Справочник химика. 2-е изд. Л., «Химия», 1967, стр. 524, 554.
3. Пат. ФРГ № 944014. Цит. по Реф. ж., Хим., 1957, 67199П.
4. Пат. США № 2831898. Там же, 1960, 9Л141.
5. Пат. ФРГ № 1044825. Там же, 1961, 9Л141.
6. Н. И. Шуйкин, Е. А. Викторова. Усп. хим., 1960, 29, 10, 1229.
7. Герм. пат. № 1186077. Цит. по Ch. A., 1965, 62, P16126f.
8. Герм. пат. № 1280255. Там же, 1969, 70, 197951.
9. В. И. Коренский, В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Ж. прикл. хим., 1970, 43, 8, 1818.
10. В. Г. Плюснин, В. И. Коренский, А. П. Лысенко. Статья в наст. сборнике, стр. 92.
11. В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин, М. И. Насакина, Н. М. Родигин. Ж. физ. хим., 1960, 34, 2, 267.
12. В. И. Коренский, В. Г. Плюснин, И. В. Бутина, А. П. Лысенко, Н. А. Шевченко. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1968, вып. 16, стр. 34.

13. И. Кеслер. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. М., «Мир», 1964.
14. П. Симова, М. Попова, К. Димитров, Н. Пецев. Докл. Болг. АН, 1964, 17 (2), 113.
15. П. Симова, М. Попова, Х. Димиров, Н. Пецев. Там же, 17 (3), 227.
16. Т. Н. Плиев, А. П. Лизогуб, В. Н. Полетаева. Ж. прикл. спектроскопии, 1967, 7, 6, 875.
17. A. A. Morton, A. E. Brachman. J. Amer. Chem. Soc., 1964, 76, 5-6, 2973.
18. М. Н. Волкотруб, С. П. Старков, Л. В. Глушкова. Ж. прикл. спектроскопии, 1970, 13, 5, 930.
19. Т. Н. Плиев. Докл. АН СССР, 1967, 176, 1, 113.

УДК 547.562:547.313.3:66.095.253.7

В. Г. ПЛЮСНИН, В. И. КОРЕНСКИЙ, А. П. ЛЫСЕНКО

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Безводный хлористый алюминий — доступный катализатор, который нашел широкое применение в промышленности. Он является активным катализатором алкилирования и способен вызвать перемещение алкильных групп в ароматических соединениях [1]. Его применение связано с необходимостью водно-щелочной обработки продуктов. В присутствии хлористого алюминия проводили алкилирование фенола изобутиленом [2], диизобутиленом [3], амиленовой фракцией крекинга и пиролиза [4], циклогексеном [5] и различными спиртами [6—8].

В настоящей работе проводили алкилирование фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия с целью изучения реакции и сопоставления с результатами, полученными ранее при алкилировании фенола пропиленом в присутствии фтористого водорода [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьем служил свежеперегнанный технический фенол с т. пл. 41° . Пропилен, по данным хроматографии, имел чистоту 98,8%. В качестве катализатора использовали безводный очищенный хлористый алюминий (ГОСТ 4452-66).

Алкилирование проводили в стеклянном трехгорлом реакторе емкостью 1 л, снабженном мешалкой (2000 об/мин), обратным холодильником и барботером. Температуру масляной бани поддерживали на постоянном уровне (100°C). В реактор помещали 2 моля фенола с 0,2 молями хлористого алюминия, смесь расплавляли и пропускали слабый ток хлористого водорода при 100°C в течение 10—15 мин. Затем подавали пропилен со скоростью, обеспечивающей полноту его поглощения. По окончании опыта содержимое реактора выливали в смесь льда с соляной кислотой (750 мл воды,

50 мл соляной кислоты). Из полученной смеси алкилат экстрагировали 4-кратной промывкой 200 мл четыреххлористого углерода. После сушки экстракта безводным сульфатом натрия растворитель отделяли от алкилата путем прямой отгонки до 150°C . Алкилат ректифицировали на колонне эффективностью 30 т. т. Анализ проводили методом газожидкостной хроматографии, описанным ранее [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью реакции алкилирования фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия является необходимость введения HCl в реагирующую систему. При алкилировании, по-видимому, имеет место образование активированных комплексов с участием HCl. Реакция протекает с заметным индукционным периодом, который указывает на время достижения стационарной концентрации активированного промежуточного комплекса [11]. Установлено, что индукционный период тем больше, чем ниже температура и больше количество катализатора.

Подбор условий алкилирования показал, что количество хлористого алюминия в пределах 0,01—0,1 моля на 1 моль фенола не оказывает сильного влияния на скорость реакции. Дальнейшие опыты проводили в присутствии 0,1 моля катализатора, поскольку в этом случае требовалось меньше вводить в систему HCl. Попытка взять 0,4 моля хлористого алюминия на 1 моль фенола привела к осмолению смеси. Влияние температуры изучали в пределах 60 — 140°C . При 100°C продолжительность реакции была минимальной, поэтому опыты проводили при этой температуре.

По результатам алкилирования фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия устанавливали зависимость состава алкилата от молярного соотношения пропилен:фенол (n) (рис. 1, а). Величину n вычисляли по пропилену, израсходованному на образование алкилфенолов. Из-за малых количеств хлористого алюминия, взятого для алкилирования (0,1 моля на 1 моль фенола), реакция не протекает дальше молярного соотношения $n=1,2$ — $1,3$. Как и в случае фтористого водорода [9, 10], остановку реакции можно объяснить связыванием катализатора образующимися полиалкилфенолами. В присутствии хлористого алюминия экспериментальные данные позволили установить состав алкилата только вблизи первого максимума. Максимальное содержание моноизопропилфенола в алкилате (47 вес.%) выше, чем полученное ранее в присутствии фтористого водорода (42,5 вес.%) [9], и достигается при $n=0,87$. Содержание ди- и триизопропилфенолов равно, соответственно, 24 и 4 вес.%, а непрореагировавшего фенола 25%.

Для установления количественных зависимостей между составом алкилата, константами скорости и скоростью реакции изучена кинетика реакции алкилирования фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия. Ранее сообщалось [9, 10], что в при-

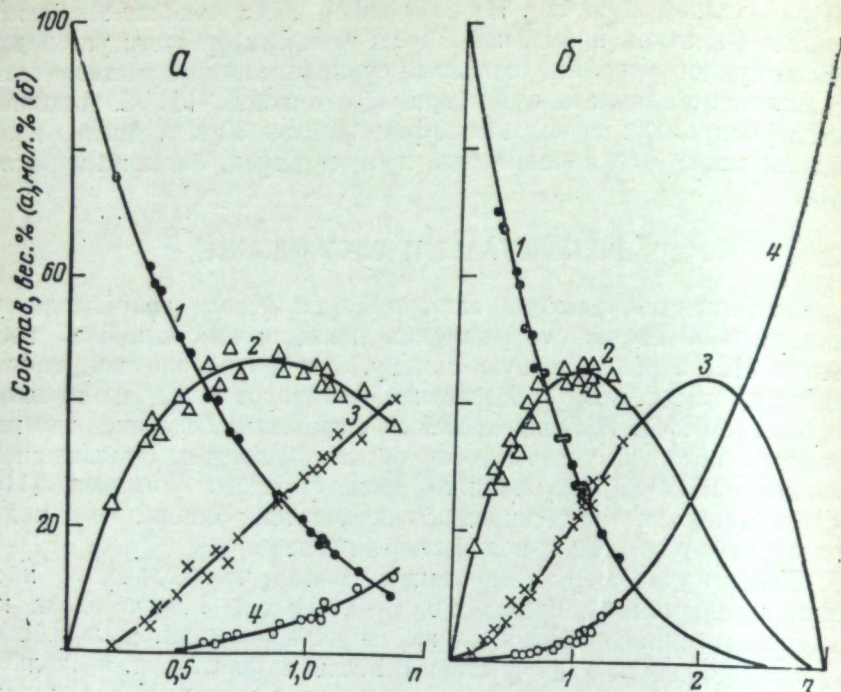


Рис. 1. Состав алкилата в зависимости от молярного соотношения n : экспериментальные данные (а), расчетные кривые и экспериментальные точки (б).
1 — фенол; 2 — моноизопропилфенол; 3 — диизопропилфенол; 4 — триизопропилфенол.

сутствии фтористого водорода указанная реакция является последовательной. Необходимо было установить, применимы ли в случае хлористого алюминия закономерности последовательной трехступенчатой реакции первого порядка, протекающей по схеме фенол $\xrightarrow{k_1}$ моноизопропилфенол $\xrightarrow{k_2}$ диизопропилфенол $\xrightarrow{k_3}$ триизопропилфенол,

где k_i — константы скорости на последовательных ступенях алкилирования.

Относительная константа скорости, вычисленная известным методом [12] по первому максимуму (см. рис. 1, а), оказалась равной $a_1 = \frac{k_2}{k_1} = 0,64$. Используя метод численного дифференцирования экспериментальных данных, удалось наряду с a_1 найти также относительную константу скорости $a_2 = \frac{k_3}{k_1}$. С этой целью, обозначив через C_i содержание соответствующих продуктов в алкилате, из дифференциальных уравнений последовательной реакции

$$\frac{dC_1}{dC_0} = a_1 \frac{C_1}{C_0} - 1, \quad (1)$$

$$\frac{dC_2}{dC_0} = a_2 \frac{C_2}{C_0} - a_1 \frac{C_1}{C_0}$$

определили относительные константы скорости в общем виде

$$a_1 = \frac{C_0}{C_1} \left[1 - \frac{dC_1}{dC_0} \right], \quad (2)$$

$$a_2 = \frac{C_0}{C_2} \left[a_1 \frac{C_1}{C_0} - \frac{dC_2}{dC_0} \right] = \frac{C_0}{C_2} \left[1 - \frac{dC_1}{dC_0} - \frac{dC_2}{dC_0} \right],$$

где C_0 ; C_1 ; C_2 ; C_3 — содержание в алкилате, соответственно, фенола, моно-, ди- и триизопропилфенолов, мол. %.

Входящие в уравнения (2) производные $\frac{dC_i}{dC_0}$ находили методом численного дифференцирования по формуле [13]

$$\frac{dC_i}{dC_0} = \frac{\sum (C_i X)}{10 \cdot \Delta C_0}. \quad (3)$$

По экспериментальным значениям C_i после пересчета весовых процентов в молярные для пяти точек, взятым из рис. 1, а, через одинаковые интервалы $\Delta C_0 = 5\%$ (см. таблицу), вычислены вначале производные $\frac{dC_i}{dC_0}$ по формуле (3), а затем по формуле (2)

относительные константы скорости $a_1 = 0,64$ и $a_2 = 0,31$. Уравнения состава алкилата при соотношении скоростных посто-

Результаты численного дифференцирования

$y=f(x)$				Вычисления
$y=C_1, C_2,$ мол. %	$x=C_0,$ мол. %	X	$X \cdot y$	
41,5	45,0	2	83,0	$\frac{dC_1}{dC_0} \Big _{C_0=35} = -\frac{9,2}{10,5} = -0,184;$ $a_1 = \frac{35}{44,7} \cdot (1 - 0,184) = 0,64.$
43,3	40,0	1	43,3	
44,7	35,0	0	0	
45,5	30,0	-1	-45,5	
45,0	25,0	-2	-90,0	
$\sum (X \cdot y) = -9,2$				
12,3	45,0	2	24,6	$\frac{dC_2}{dC_0} \Big _{C_0=35} = \frac{32,9}{10,5} = -0,658;$ $a_2 = \frac{35,0}{18,0} \cdot [1 - 0,184 - 0,658] = 0,31.$
15,0	40,0	1	15,0	
18,0	35,0	0	0	
21,5	30,0	-1	-21,5	
25,5	25,0	-2	-51,0	
$\sum (X \cdot y) = -32,9$				

Примечание. X — число интервалов, $\Delta C_0 = 5\%$.

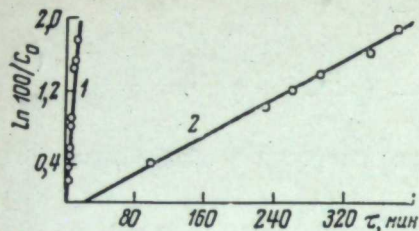


Рис. 2. Зависимость $\ln 100/C_0$ от продолжительности опыта τ .

1 — в присутствии фтористого водорода;
2 — в присутствии хлористого алюминия.

(4), приведенные на рис. 1, б, в зависимости от молярного соотношения $n = \frac{C_1 + 2C_2 + 3C_3}{100}$. Видно, что экспериментальные точки

до $n=1,3$ хорошо ложатся на расчетные кривые. Отсюда следует: 1) реакция алкилирования является последовательной; 2) она имеет первый порядок относительно алкилфенолов; 3) для расчета относительных констант скорости можно использовать метод численного дифференцирования.

Проведено сравнение скорости реакции алкилирования фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия и фтористого водорода. Алкилирование в присутствии фтористого водорода осуществляли при условиях, описанных ранее [9].

Изучая изменение содержания непрореагировавшего фенола в алкилате, нашли, что зависимость величины $\ln 100/C_0$ от продолжительности опыта τ для обоих катализаторов является линейной (рис. 2). Последнее указывает на протекание реакции алкилирования по первому порядку относительно фенола. Константы скорости вступления первой изопропильной группы в фенольное ядро, вычисленные по уравнению первого порядка $k_1 = \frac{\ln 100/C_0}{\tau}$,

для хлористого алюминия и фтористого водорода равны, соответственно, 0,005 и 0,152 мин^{-1} . Таким образом, скорость реакции алкилирования в первом случае в 30 раз меньше, чем во втором. В присутствии хлористого алюминия индукционный период реакции составляет 25—30 мин, в то время как при фтористоводородном алкилировании он отсутствует (см. рис. 2).

Приведенные данные свидетельствуют о преимуществах фтористоводородного алкилирования, которое протекает легко и быстро при комнатной температуре. Тем не менее легкодоступный катализатор хлористый алюминий можно использовать для получения изопропилфенолов в лабораторных условиях. При этом моноизопрпилфенол можно получать в реакции алкилирования с более высоким выходом, чем в присутствии фтористого водорода.

янных $k_1:k_2:k_3=1:0,64:0,31$ имеют вид [12]

$$C_0 = 100e^{-k_1 t};$$

$$C_1 = 100(2,788e^{-0,64k_1 t} - 2,778e^{-k_1 t});$$

$$C_2 = 100(2,576e^{-k_1 t} -$$
 (4)

$$-5,387e^{-0,64k_1 t} + 2,811e^{-0,31k_1 t});$$

$$C_3 = 100 - C_0 - C_1 - C_2.$$

Кривые состава алкилата, вычисленного по уравнениям

Выводы

1. Алкилирование фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия является последовательной реакцией первого порядка.

2. Максимальное число изопропильных групп, которое можно ввести в фенольное ядро, равно трем. Соотношение констант скорости последовательного замещения водородных атомов в фенольном ядре $k_1:k_2:k_3=1:0,64:0,31$.

3. Скорость реакции алкилирования фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия в 30 раз меньше, чем в присутствии фтористого водорода.

ЛИТЕРАТУРА

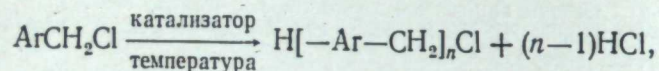
1. М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендерова, Т. В. Прокофьева. Алкилирование бензола олефинами. М., Госхимиздат, 1957.
2. Пат. США № 2923745. Цит. по Ch. A., 1960, 54, 9847f.
3. Л. Е. Остроумова, З. М. Мещерякова, И. И. Бондаревская. Лакокрасочные материалы и их применение, 1960, 2, 16.
4. В. И. Исагулянц. Труды Моск. нефт. ин-та, 1940, 2, 227.
5. А. Р. Абдурасулева, К. Н. Ахмедов. Ж. общ. хим., 1963, 33, 11, 3733.
6. И. П. Цукерваник. Ж. общ. хим., 1935, 5, 767.
7. И. П. Цукерваник, З. Н. Назарова. Ж. общ. хим., 1937, 7, 623.
8. В. И. Исагулянц, П. П. Багрянцева. Нефтяное хозяйство, 1938, 2, 36.
9. В. И. Коренский, В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко. Ж. прикл. хим., 1970, 8, 1818.
10. В. И. Коренский, В. Г. Плюснин, И. В. Бутина, А. П. Лысенко, Н. А. Шевченко. Алкилирование бензола и его гомологов в присутствии кислотных катализаторов. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1968, вып. 16, стр. 34.
11. С. Бенсон. Основы химической кинетики. М., «Мир», 1964.
12. Н. М. Родигин, Э. Н. Родигина. Последовательные химические реакции. М. Изд-во АН СССР, 1960.
13. S. Whitaker, R. L. Pigford. Ind. Eng. Chem., Intern. Edit., 1960, 2, 185.

УДК 547.539.212:542.953.5

К. А. ЧАРУШНИКОВ, М. А. БУЛАТОВ, С. С. СПАССКИЙ,
З. С. ПУРГИНА

ПОЛУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ИЗ ХЛОРМЕТИЛИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО РЕАКЦИИ ФРИДЕЛЯ — КРАФТСА

Среди различных способов получения полимеров, содержащих ароматические звенья в основной цепи, широко распространен и усиленно разрабатывается синтез полимеров по реакции Фриделя — Крафтса [1]. Полимеры по этому способу образуются в результате поликонденсации хлорметилованных ароматических соединений в присутствии таких катализаторов, как $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ и др. В общем виде это может быть представлено уравнением



где Ar — ароматический радикал или его производные.

Анализ литературных данных [2] показал, что условия получения таких полимеров разработаны главным образом для производных бензола и дифенилоксида. Кроме того, эти условия предназначены для глубоких превращений исходных соединений с целью получения готового материала или изделия терморезистивного типа, поэтому они непригодны для получения соединений олигомерного характера. Между тем последние, например ненасыщенные олигомеры, находят все более широкое применение, поскольку позволяют получать изделия высокого качества и избежать трудностей технологического характера при изготовлении крупногабаритных деталей [3].

Цель настоящего исследования — нахождение оптимальных условий для синтеза олигомеров из хлорметилованных производных дифенилоксида, дифенилметана, дифенила, нафталина и антрацена в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса. Такие олигомеры могут быть использованы для получения высоко-

полимеров или синтеза новых ненасыщенных олигомеров, отличающихся как по своей природе, так и степени ненасыщенности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные хлорметилованные ароматические соединения синтезировали и идентифицировали по известным методикам [4—9]. Катализаторы ($SnCl_4$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$) использовались сорта «ч»; $ZnCl_2$ перед употреблением прокаливали 15—20 мин при 350—400°С и вводили в реактор в виде насыщенного эфирного раствора для лучшего диспергирования в реакционной массе. Бензол и метанол использовали марки «ч.д.а.».

Поликонденсацию хлорметилованных производных осуществляли в стеклянном реакторе при перемешивании в токе азота для более полного и быстрого удаления из реакционной массы выделяющегося HCl . Обогрев осуществляли на водяной бане. Процесс контролировали по количеству выделившегося HCl путем поглощения его водой с последующим титрованием стандартным раствором 0,5 н. КОН в присутствии фенолфталеина. Полученный олигомер растворяли в бензоле (если реакцию осуществляли в расплаве), раствор промывали 0,1 н. раствором HCl , водой, 10—12%-ным раствором Na_2CO_3 и снова водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, после чего дважды переосаждали метанолом и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. В полученном продукте определяли содержание хлора и молекулярный вес.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При исследовании поликонденсации хлорметилованных производных дифенилоксида в присутствии $SnCl_4$, $FeCl_3$ и $ZnCl_2$ последний оказался наилучшим. В его присутствии осуществляется надежный контроль за процессом, который можно останавливать при достижении желаемой глубины превращения компонентов. В то же время $ZnCl_2$ является достаточно активным катализатором и количество его, требуемое для реакции, невелико (1,0 вес. %). Как видно из табл. 1, $SnCl_4$ и $FeCl_3$ также обеспечивают получение олигомеров, даже при меньших концентрациях, чем $ZnCl_2$. Однако в присутствии $FeCl_3$ заметный индукционный период на начальных стадиях процесса и быстрое протекание реакции на последующих (см. рисунок) осложняют контроль за реакцией, и поэтому процесс трудно остановить на желаемой глубине превращения компонентов. В присутствии $SnCl_4$ процесс идет бурно, на грани выброса реакционной массы, особенно на начальных стадиях. Поэтому в дальнейших экспериментах использовали только $ZnCl_2$. За оптимальную концентрацию его в реакционной массе при поликонденсации производных дифенилоксида принята концентрация, равная 1,0%.

Таблица 1

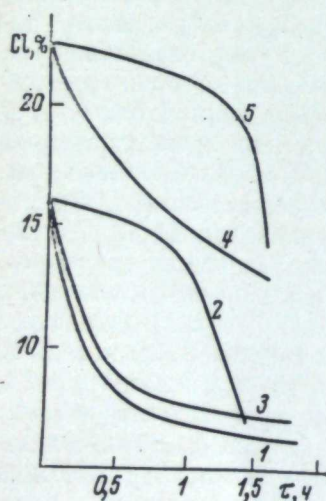
Поликонденсация хлорметилированных производных дифенилоксида в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта

Хлорметилированное производное	Условия реакции				Характеристика олигомера				
	Катализатор	Концентрация катализатора, вес. %	Время, мин	Температура, °С	Данные элементарного анализа, вес. %			Теоретическое содержание Cl, %	Мол. вес
					C	H	Cl		
4-Феноксibenзилхлорид	ZnCl ₂	1,0	120	70	83,3	4,88	2,1	3,94	885
	»	1,0	180	75	79,5	6,50	1,5	3,31	1050
	»	1,0	120	60	78,2	5,56	4,35	6,82	500
	FeCl ₃	0,23	100	55	80,36	5,98	2,61	4,38	800
	SnCl ₄	0,03	200	55	82,5	5,40	1,98	3,56	980
»	»	0,025	180	55	81,9	5,55	2,22	4,14	840
2,4'-Дихлорметилдифенилоксид	ZnCl ₂	1,0	100	55	—	—	8,84	18,4	900
4,4'-Дихлорметилдифенилоксид	»	1,0	70	55	—	—	15,3	19,5	700
Смесь после хлорметилирования	»	1,0	120	55	—	—	12,00	13,9	1000

Уменьшение количества катализатора приводит к повышению времени реакции, а увеличение — к бурному течению процесса.

Содержание хлора в олигомерах оказывается ниже теоретического, рассчитанного по найденному молекулярному весу (см. табл. 1). Последнее обстоятельство указывает на то, что при постепенном росте цепи макромолекулы происходит внутреннее замыкание цикла. В. В. Коршак и др. [10] показали возможность такой циклизации при поликонденсации хлористого бензила. Из продуктов поликонденсации 4-феноксibenзилхлорида нам удалось выделить небольшое количество олигомера, не содержащего хлора.

Таким образом, при поликонденсации монохлорметильных производных наряду с олигомерными молекулами, имеющими концевые CH₂Cl-группы,



Зависимость содержания хлора в реакционной массе от времени поликонденсации хлорметилированных производных дифенилоксида при различных катализаторах и температуре. 4-Феноксibenзилхлорид: 1 — 1,0% ZnCl₂, 55°С; 2 — 0,23% FeCl₃, 55°С; 3 — 0,055% SnCl₄, 24°С; смесь хлорметилированных производных, обогащенная 4,4'- и 2,4'-изомерами: 4 — 1,0% ZnCl₂, 75°С; 5 — 0,24% FeCl₃, 60°С.

могут образовываться продукты, не содержащие реакционноспособных групп. Использование для поликонденсации смеси моно- и дихлорметильных производных не устраняет возможности внутримолекулярной циклизации, но позволяет избежать образования инертных молекул (см. табл. 1).

Относительные скорости и условия поликонденсации хлорметилированных производных ароматических соединений представлены в табл. 2. Относительную скорость определяли отношением средней скорости поликонденсации соответствующего хлорметилированного соединения к средней скорости поликонденсации 4-феноксibenзилхлорида до глубины 30%. Наиболее реакционноспособными соединениями являются производные дифенилового эфира и нафталина. Поликонденсацию указанных соединений осуществляли в более мягких условиях и с высокими скоростями. При получении олигомеров из производных дифенилметана, дифенила и антрацена требуются более жесткие условия. Кроме того, при осуществлении поликонденсации хлорметилированных производ-

Таблица 2

Поликонденсация хлорметилированных ароматических соединений в присутствии ZnCl₂

Хлорметилированное производное	Молярное соотношение компонентов	Условия реакции			Содержание Cl в олигомере, %	Относительная скорость реакции
		Концентрация ZnCl ₂ , вес. %	Температура, °С	Время, мин		
4-Феноксibenзилхлорид	—	1,0	70	120	2,1	1,00
4,4'-Ди(хлорметил)дифенилоксид	—	1,0	80	70	15,3	0,40
2,4'-Ди(хлорметил)дифенилоксид	—	1,0	80	100	8,84	0,22
1-Хлорметилнафталин	—	1,0	70	40	6,50	0,40
1-Хлорметилнафталин и 1,5-дихлорметилнафталин	1:1	1,0	90	70	13,00	0,15
4-Хлорметилдифенил	2:1	1,0	80	40	10,50	0,26
4-Хлорметилдифенил и 4,4'-дихлорметилдифенил	—	2,0	80	25	10,00	0,40
4-Хлорметилдифенилметан	—	4,0*	80	60	4,00	0,33
4-Хлорметилдифенил и 4,4'-дихлорметилдифенил	1:1	2,0	90	30	12,60	0,35
4-Хлорметилдифенилметан	2:1	2,0	85	40	7,50	0,4
4-Хлорметилдифенилметан	—	2,0	90	120	2,78	0,25
4-Хлорметилдифенилметан и 4,4'-дихлорметилдифенилметан	1:1	2,0	90	120	9,0	0,13
9, 10-Дихлорметилантрацен	2:1	2,0	90	95	6,2	0,20
Антрацен и 9, 10-ди(хлорметил)антрацен	—	4,0**	80	100	12,5	0,11
Антрацен и 9, 10-ди(хлорметил)антрацен	1:1	4,0**	70	100	4,0	0,28

* Опыт осуществляли в дихлорэтаноле, концентрация 4-хлорметилдифенила 16-вес. %.
** Опыты осуществляли в нитробензоле, концентрация хлорметильных производных 22-вес. %.

ных дифенила и антрацена необходимо применение растворителей (дихлорэтан или нитробензол), так как при проведении процесса в расплаве из-за быстрого нарастания вязкости реакционной смеси глубоких превращений компонентов достичь невозможно. При сравнении относительных скоростей поликонденсации производных дифенила и дифенилметана видно, что первый более реакционноспособен. Ароматические соединения по реакционной способности их хлорметильных производных (с учетом условий реакции) можно расположить в следующий ряд: дифенилоксид > нафталин > дифенил > дифенилметан.

Таким образом, найденные условия позволяют получать олигомеры, отличающиеся по своей природе и с различным содержанием реакционноспособных групп. Наиболее удобным катализатором поликонденсации является $ZnCl_2$, который позволяет при 70—90°C вести процесс с контролируемой скоростью и достигать необходимой степени поликонденсации за сравнительно короткое время.

Химический анализ и ИК-спектры подтверждают строение полученных олигомеров. Так, в ИК-спектре олигомера, полученного из производных дифенилоксида, наблюдаются полосы поглощения в области 1105 см^{-1} , характерные для колебания связи C—O в группе $C_{ар}-O-C_{ар}$ (1100 см^{-1} , по данным [11]), и в области 1240 см^{-1} , характерные для асимметричных валентных колебаний связи $C_{ар}-O-C_{ар}$ [11]. О наличии метиленовой группы свидетельствует полоса поглощения в области 1430 см^{-1} [11]. Присутствие хлора в олигомерах подтверждается полосой поглощения в области 735 см^{-1} , характерной для колебаний связи C—Cl ($700-750\text{ см}^{-1}$) [12].

Авторы выражают благодарность А. В. Подольскому за участие в обсуждении полученных результатов.

Выводы

1. Найденны оптимальные условия получения реакционноспособных олигомеров из хлорметилированных производных дифенилоксида, дифенилметана, дифенила, нафталина и антрацена.

2. Наиболее удобным катализатором для данных систем является $ZnCl_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Филлипс. Хим. и технол. полимеров, 1965, 11, 13.
2. К. А. Чарушников, М. А. Булатов. Элементоорганические полифункциональные соединения. Тр. Ин-та хим. УФАН СССР, 1971, вып. 21, стр. 66.
3. А. А. Берлин. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков. М., 1967.
4. М. Г. Руденко, И. Г. Турянчик. Изв. АН СССР, серия хим., 1965, 11, 2067.
5. М. М. Дашевский, Г. И. Голивец. Изв. высш. учебн. завед. Химия и хим. технология, 1967, 1, 61.

6. Г. И. Голивец. Науч. зап. Одесского политехнич. ин-та, 1963, 50, 88.
7. Препаративная органическая химия. М., Госхимиздат, 1959, стр. 322.
8. А. А. Ванштейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, М. Г. Краковяк. Хим. наука и пром., 1958, 2, 287.
9. M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Sowney. J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, 2845.
10. В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн. Ж. общ. хим., 1949, 19, 1949.
11. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., ИЛ, 1965.
12. Л. Белами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.

УДК 547.297*116

Г. Ф. ОВЧИННИКОВ, Ю. Н. АГИШЕВ, И. П. КОЛЕНКО

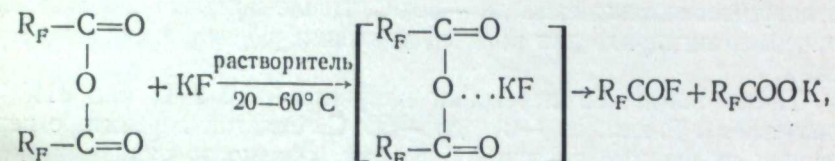
К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРАНГИДРИДОВ ПОЛИ- И ПЕРФТОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Фторангидриды поли- и перфторкарбонных кислот нашли широкое применение в синтезе различных фторорганических соединений — кетонов, оксетанов и др. Известно несколько способов получения фторангидридов перфторкарбонных кислот. Основным методом их получения — электрохимическое фторирование карбонных кислот и их производных [1—3]. Фторангидриды перфторкарбонных кислот получают также реакцией взаимодействия фторсодержащих ацилгалогенидов (хлор, бром) с фторидами металлов [4, 5]. В литературе описано получение фторангидрида полифторкарбонной кислоты путем окисления олеумом пергалонидных соединений, содержащих конечную группу CFBr или CBrCl и более 50% фтора [6].

В работах А. И. Машенцева [7, 8] и японских исследователей [9] описано получение нефторированных ацилфторидов путем взаимодействия ангидридов карбонных кислот с фторидами щелочных металлов. Выход ацилфторидов колеблется от 50 до 80%. О галоидангидридах перфторкарбонных кислот в литературе описано лишь получение с невысоким выходом перфторбутирилбромида путем взаимодействия ангидрида перфтормасляной кислоты с бромистым натрием [10].

Таким образом, методы получения фторангидридов перфторкарбонных кислот требуют специальной аппаратуры и жестких условий проведения реакции (повышенные температура и давление, агрессивная среда) или дают невысокий выход целевого продукта. Нами предложен довольно простой и удобный препаративный способ получения фторангидридов фторсодержащих карбонных кислот, который может быть легко осуществлен в мягких условиях в обычной стеклянной аппаратуре. Метод основан на из-

вестной реакции взаимодействия ангидридов кислот с фторидами щелочных металлов:



где $\text{R}_F = \text{CF}_3, \text{C}_2\text{F}_5, \text{H}(\text{CF}_2)_2, \text{H}(\text{CF}_2)_4$ и т. д.

В отличие от работы [10] реакция осуществляется в среде полярного растворителя — ацетонитриле, бензонитриле, пиридине. Наиболее подходящими растворителями оказались ацетонитрил и пиридин.

При получении фторангидридов низших перфторкарбонных кислот, преимущественно до C_3 , начальную стадию реакции целесообразно вести при комнатной температуре, конечную — при повышенной. Фторангидриды высших перфторкислот получают при повышенной температуре. Выход фторангидридов составляет 75—85% от расчетного. Образовавшийся фторангидрид перфторкарбонной кислоты удаляют из зоны реакции и улавливают в ловушке, если он низкокипящий, или отгоняют через прямой холодильник, если он в жидком состоянии (в обычных условиях). По удалении фторангидрида и органического растворителя в реакторе остается калиевая соль перфторкарбонной кислоты. Из последней можно легко получить снова ангидрид исходной кислоты, если добавить галонд(бром, хлор, йод)-ангидрид соответствующей кислоты.

Преимущество описанного способа — доступность исходного сырья, высокий выход фторангидридов и, наконец, возможность использования фторангидридов в стадии *in statu nascendi*, что очень важно в синтезе фторсодержащих биологически активных веществ, модификации высокомолекулярных соединений и т. д.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные ангидриды поли- и перфторкарбонных кислот получали по методике [11]. Чистоту синтезированных фторангидридов определяли методом ГЖХ в следующих условиях: неподвижная фаза — KеIF-3 (10%) на хромосорбе А, скорость газа-носителя (водорода) — 20 мл/мин. Степень чистоты фторангидридов выше 97%.

Трифторацетилфторид (I). А. В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой с противодавлением, загружали 58 г (1 моль) фтористого калия и 70 мл ацетонитрила. Конец холодильника соединяли с двумя последовательно соединенными ловушками: первую охлаждали до -30° , вторую до -80°C . Из капельной воронки в реакционную смесь

прикапывали при комнатной температуре 105 г (0,5 моля) ангидрида трифторуксусной кислоты. Выделяющийся I конденсировали в ловушке, охлаждаемой до -80°C . После прибавления всего количества ангидрида для полного удаления раствор слегка подогрели.

После вторичной перегонки получили 47,0 г I, или 81% от расчетного. Т. кип. от -57° до -58°C . Остаток в реакторе переносили на фильтр, трижды промывали абсолютно сухим диэтиловым эфиром, сушили. Получена безводная калиевая соль трифторуксусной кислоты. Выход 65 г, или 84% от расчетного.

Б. В аналогичных условиях проводили реакцию взаимодействия ангидрида трифторуксусной кислоты с фтористым калием в пиридине. К смеси, состоящей из 10 г (0,17 моля) KF и 30 мл пиридина, через капельную воронку прибавляли 35 г (0,17 моля) ангидрида трифторуксусной кислоты. Сразу начинали выделяться пузырьки газа. По мере прибавления ангидрида постепенно исчезает осадок фтористого калия. После добавления всего количества смесь слегка подогрели на водяной бане ($50-60^{\circ}\text{C}$) до полного прекращения выделения пузырьков газа. Повторной перегонкой выделяли 19,6 г I, или 76% от расчетного.

Пентафторпропионилфторид (II). В двугорлую колбу, содержащую 25 г (0,43 моля) фтористого калия и 60 мл ацетонитрила, через капельную воронку постепенно при комнатной температуре прикапывали 113,5 г (0,36 моля) ангидрида перфторпропионовой кислоты. Выделяющийся газ, проходя через обратный холодильник, конденсировался в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. После прибавления всего количества ангидрида содержимое колбы нагревали до кипения. Вторичной перегонкой сконденсированного газа выделили 52,5 г II, или 86,4% от расчетного. Т. кип. от -26 до -27°C .

Перфторметоксипропионилфторид (III). К 25 г (0,43 моля) фтористого калия в 60 мл ацетонитрила при температуре реакционной смеси $35-40^{\circ}\text{C}$ прикапывали в течение 2 ч 191 г (0,46 моля) ангидрида перфторметоксипропионовой кислоты. Затем смесь нагревали до слабого кипения в течение 30 мин. Повторной перегонкой выделили 83 г III, или 84% от расчетного. Т. кип. 22°C .

ω -Гидроперфторпропионилфторид (IV). В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 25 г (0,43 моля) фтористого калия и 60 мл ацетонитрила и прикапывали в течение 2 ч 100 г (0,36 моля) ангидрида ω -гидроперфторпропионовой кислоты. После перегонки собравшейся в ловушке жидкости выделили 41,5 г IV, или 77% от расчетного. Т. кип. 12°C .

ω -Гидроперфторвалерионилфторид (V). В реактор, снабженный обратным холодильником и капельной воронкой, загружали 2,9 г (0,05 моля) фтористого калия и 20 мл ацетонитрила и затем добавляли 23,7 г (0,05 моля) ангидрида ω -гидрооктафторвалериановой кислоты. При комнатной температуре реакция не идет. Реакци-

онную смесь подогрели на водяной бане до $50-60^{\circ}\text{C}$, и в течение 2 ч реакция заканчивается (исчезает осадок фтористого калия). Обратный холодильник заменяли на прямой и отгоняли образовавшийся V. Выход его составил 10 г, или 80,6% от расчетного. Т. кип. 58°C .

Выводы

Модифицирован препаративный метод получения фторангидридов поли- и перфторкарбоновых кислот, заключающийся во взаимодействии ангидридов соответствующих кислот с фтористым калием в среде полярного растворителя — ацетонитриле, пиридине и др. Выход фторангидридов составляет 74—85%.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Simons. J. Electrochem. Soc., 1949, 95, 47.
2. A. R. Diesslin, E. A. Kauck, J. H. Simons. Пат. США № 2567011.
3. D. R. Husted, A. H. Ahlbrecht. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 1605.
4. E. Grysckiewicz-Trochimowski, A. Sporzynski, J. Wnuk. Rec. Trav. Chim., 1947, 66, 419.
5. G. J. Stacey. J. Chem. Soc., 1948, 1773.
6. Пат. ФРГ № 1020970, 1957.
7. А. И. Машенцев. Ж. прикл. хим., 1941, 14, 6, 816.
8. А. И. Машенцев. Ж. общ. хим., 1945, 15, 11-12, 915.
9. Hisao Kitano, Kenichi Fukui. J. Chem. Soc. Japan., 1955, 58, 453.
10. J. D. Lazerte, W. H. Pearlson, E. A. Kauck. Пат. США № 2704776.
11. R. F. Clark, J. H. Simons. J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75, 6305.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
В. Г. Плюснин, В. Д. Скобелева. Расчет теплоты образования и энергии связей органических соединений	3
В. В. Молчанова, Л. М. Подкина. Изучение реакции метилирования мезитилена хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия	35
В. Г. Плюснин, В. В. Молчанова, Л. М. Подкина, Н. А. Шевченко. Получение дурола метилированием толуола хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия	40
Н. В. Гейн, Н. И. Плоткина. Алкилирование хлорбензола н. бутиленом в присутствии фтористого водорода	48
Н. И. Плоткина, М. И. Качалкова, Н. А. Шевченко. Алкилирование бромбензола пропиленом в присутствии серной кислоты	55
Н. И. Плоткина, Л. М. Тимохова, Н. В. Гейн, М. И. Качалкова. Алкилирование хлорбензола пропиленом в присутствии серной кислоты	62
А. П. Лысенко, Г. И. Якунина, М. И. Зеленцова, В. И. Коренский, З. М. Музалевская. Алкилирование толуола пропиленом в присутствии фтористого водорода	70
В. И. Коренский, А. П. Лысенко, Г. А. Семернева, М. П. Цветкова. Изучение изомерного состава продуктов и подвижности алкильных заместителей при алкилировании фенола пропиленом	80
В. Г. Плюснин, В. И. Коренский, А. П. Лысенко. Алкилирование фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия	92
К. А. Чарушников, М. А. Булатов, С. С. Спасский, З. С. Пургина. Получение реакционноспособных олигомеров из хлорметилированных ароматических соединений по реакции Фриделя—Крафтса	98
<u>Г. Ф. Овчинников</u> , Ю. Н. Агишев, И. П. Коленко. К вопросу получения фторангидридов поли- и перфторкарбоновых кислот	104

УДК 547.21/31 : 541.115+547.52/59 : 541.115

Расчет теплоты образования и энергии связей органических соединений. Плюснин В. Г., Скобелева В. Д. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Приведен расчет величин энергий углерод-углеродных и углерод-водородных связей в алканах, алкинах и ароматических углеводородах. Найдена корреляция величины энергии связей от межатомных расстояний, силовых постоянных и частот валентных колебаний молекул.

Таблиц 12. Иллюстраций 1. Библиогр. 33 назв.

УДК 547.535.033.095.25.097.3

Изучение реакции метилирования мезитилена хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия. Молчанова В. В., Подкина Л. М. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Изучена реакция метилирования мезитилена хлористым метилом в присутствии 0,3 моля хлористого алюминия на 1 моль мезитилена при 100°С. Установлено соотношение констант скоростей образования метилбензолов в этой реакции. Определены «кажущиеся» константы скорости для реакции. Скорость реакции метилирования мезитилена меньше чем м-ксилола. В процессе реакции получен дурол с выходом 24—26% от алкилата.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библиогр. 7 назв.

УДК 668.735.095.25.097.3

Получение дурола метилированием толуола хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия. Плюснин В. Г., Молчанова В. В., Подкина Л. М., Шевченко Н. А. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

На основании изучения влияния различных факторов на течение реакции метилирования толуола хлористым метилом в присутствии хлористого алюминия и на выход дурола в алкилате разработана и описана принципиальная технологическая схема получения дурола.

Таблиц 3. Иллюстраций 2. Библиогр. 12 назв.

УДК 547.539.211.2'313.4—44

Алкилирование хлорбензола н. бутиленом в присутствии фтористого водорода. Гейн Н. В., Плоткина Н. И. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Основными продуктами изученной реакции являются моно- и втор-бутилхлорбензолы с максимальным содержанием в алкилате около 40%, среднее соотношение орто-, пара-, метанизомеров равно 1:2,1:0,9, соответственно, суммарное количество ди- и триалкилзамещенных хлорбензола не превышает 20%. Выявлены следующие условия проведения реакции для получения моно-втор-бутилхлорбензолов: молярные отношения н. бутилена к хлорбензолу 0,5—1,0; HF к хлорбензолу 3,0—5,0; скорость поступления олефина в реактор 0,2—0,3 моля в 1 ч на 1 моль хлорбензола.

Таблиц 4. Иллюстраций 4. Библиогр. 11 назв.

УДК 547.539.311.2'313.3—44

Алкилирование бромбензола пропиленом в присутствии серной кислоты. Плоткина Н. И., Качалкова М. И., Шевченко Н. А. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Состав продуктов реакции определяется содержанием катализатора в реакционной смеси и молярным отношением реагирующих соединений. Выходы моно-, ди и триалкилбромбензолов в оптимальных условиях достигают 56, 75 и 93%, соответственно. Расчет константы скорости на первой ступени реакции и соотношения констант скорости замещения атомов водорода ароматического кольца алкильными радикалами показали, что изучаемый процесс протекает как последовательная реакция и соответствует закономерностям первого порядка по бромбензолу.

Таблиц 4. Иллюстраций 3. Библиогр. 22 назв.

УДК 547.539.211.2'313.3—44

Алкилирование хлорбензола пропиленом в присутствии серной кислоты. Плоткина Н. И., Тимохова Л. М., Гейн Н. В., Качалкова М. И. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Исследовано влияние количества катализатора, скорости подачи олефина и мольного отношения реагирующих веществ на выход и состав продуктов реакции. Рассчитано отношение констант скорости для трех ступеней последовательной реакции 1:0,50:0,114. Определена константа скорости первой ступени реакции ($4,50 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹). Одинаковый по степени замещения и соотношению изомеров состав алкилатов указывает на идентичность каталитических свойств HF и H₂SO₄ в изученном процессе.

Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библиогр. 15 назв.

УДК 547.533'313.3 : 66.095.253.7

Алкилирование толуола пропиленом в присутствии фтористого водорода. Лысенко А. П., Якунина Г. И., Зеленцова М. И., Коренский В. И., Музалевская З. М. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Изучено влияние различных факторов на процесс алкилирования толуола пропиленом в присутствии HF: количества катализатора, скорости подачи пропилена, молярного соотношения исходных компонентов. Найдены условия получения изопропилтолуолов различной степени замещения. Определен изомерный состав моно- и диизопропилтолуолов. Определены кинетические характеристики последовательной реакции замещения атомов водорода в ядре толуола изопропильными группами: $k_1 = 12,31 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 2,49 \cdot 10^{-2}$ и $k_3 = 0,55 \cdot 10^{-2}$ мин⁻¹; $E = 10,7$ ккал/моль.

Таблиц 2. Иллюстраций 7. Библиогр. 22 назв.

УДК 547.564+541.124

Изучение изомерного состава продуктов и подвижности алкильных заместителей при алкилировании фенола пропиленом. Коренский В. И., Лысенко А. П., Семернева Г. А., Цветкова М. П. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Методами инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света подтверждено строение изопропилфенолов, получаемых при алкилировании фенола пропиленом в присутствии фтористого водорода и хлористого алюминия. Изомерный состав продуктов алкилирования определяется ориентирующим влиянием заместителей в ароматическом кольце. Показана возможность превращения одних изомеров в другие и получения моно- из полиалкилпроизводных в присутствии хлористого алюминия.

Таблиц 4. Иллюстраций 5. Библиогр. 19 назв.

УДК 547.562 : 547.313.3 : 66.095.253.7

Алкилирование фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия. Плюснин В. Г., Коренский В. И., Лысенко А. П. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Найдены оптимальные условия алкилирования фенола пропиленом в присутствии хлористого алюминия и проведено сравнение с фтористоводородным алкилированием. В обоих случаях реакция является последовательной и имеет первый порядок. Максимальное число изопропильных групп, которое можно ввести в фенольное ядро, равно трем. При алкилировании в присутствии хлористого алюминия получено соотношение констант скорости 1:0,64:0,31, а скорость реакции в 30 раз меньше, чем в присутствии фтористого водорода. Определена эффективная константа скорости на первой ступени.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библиогр. 13 назв.

УДК 547.539.212 : 542.953.5

Получение реакционноспособных олигомеров из хлорметилированных ароматических соединений по реакции Фриделя — Крафтса. Чарушников К. А., Булатов М. А., Спасский С. С., Пургина З. С. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Реакционноспособные олигомеры получали при поликонденсации хлорметильных производных дифенилоксида, дифенилметана, дифенила, нафталина и антрацена в присутствии ZnCl₂ как катализатора процесса. Найдены оптимальные условия проведения синтеза. Приведены данные по ИК-спектрам полученных олигомеров.

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библиогр. 12 назв.

УДК 547.297'116

К вопросу получения фторангидридов поли- и перфторкарбоновых кислот. Овчинников Г. Ф., Агишев Ю. Н., Коленко И. П. «Алкилирование бензола и его производных в присутствии кислотных катализаторов». Сб. статей. Свердловск, 1974 (УНЦ АН СССР).

Описан удобный в препаративном отношении способ получения фторангидридов поли- и перфторкарбоновых кислот. Метод заключается во взаимодействии ангидрида соответствующей кислоты с фторидом калия в среде полярного растворителя, способного растворять образующуюся в процессе реакции калиевую соль кислоты. Наиболее подходящим растворителем оказался ацетонитрил. Применение растворителя дает возможность проводить реакцию в мягких условиях и с высокими выходами (74—85%). Описано получение фторангидридов пяти кислот.

Библиогр. 11 назв.

**АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ
В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Труды Института химии
УИЦ АН СССР, вып. 26

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Уральского научного центра АН СССР*

Редактор *Т. И. Сассарева*
Обложка художника *А. А. Лебедева*
Техн. редактор *Н. Р. Рабинович*
Корректор *А. С. Осокина*

РИСО УИЦ 576-19 (74). Сдано в набор 14/VIII 1973 г. НС 15063.
Подписано к печати 22/IV 1974 г. Формат 60×90/16. Печ. л. 7.
Уч.-изд. л. 7,6. Бумага «Типографская» № 2. Тираж 1000.
Заказ 350. Цена 76 коп.

РИСО УИЦ АН СССР, Свердловск, К-49, Первомайская, 91

Типография изд-ва «Уральский рабочий»,
г. Свердловск, проспект Ленина, 49

76 коп.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР