

ХЕЛИ ВООРЕ

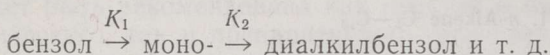
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ФЕНИЛОКТАНОВ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ С ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ

СООБЩЕНИЕ 2

Результаты исследования реакционной способности фенилизооктана методом совместного алкилирования изооктенем в присутствии хлористого алюминия приведены в [1]. Было показано, что реакционная способность фенилизооктана несколько меньше реакционной способности неразветвленного фенилоктана [1, 2].

Цель настоящей работы — определение реакционной способности фенилизооктана путем изучения продуктов последовательного алкилирования бензола изооктенем (метод Плюснина).

Метод основан на предположении о консекутивном образовании фенилалканов по схеме:



Образование фенилалканов с числом алкильных групп более двух при алкилировании изооктенем исключено из-за пространственных затруднений [3]. Для расчета реакционной способности фенилизооктана использовались кинетические уравнения, выделенные В. Плюсниным [3]. Соотношение между скоростями реакций выражается постоянной a

$$a = \frac{K_2}{K_1}.$$

Для первых двух ступеней интегрированные уравнения скорости имеют следующий вид:

$$\begin{cases} c_0 = 100 e^{-kt} \\ c_1 = \frac{100}{a-1} (e^{-kt} - e^{-akt}) \\ c_2 = 100 \left(1 - \frac{a}{a-1} e^{-kt} + \frac{1}{a-1} e^{-akt} \right), \end{cases} \quad (1)$$

где c_0 , c_1 и c_2 — молярные концентрации бензола, фенилизооктана и фенилдиизооктана в алкилате к моменту t .

Экспериментальная часть

Исходными веществами служили имеющиеся в продаже «хч» бензол, нитробензол и синтезированный двумя способами изооктен (сообщение 1; [1]). Их показатели приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели исходных веществ

Вещество	Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
Бензол	80,1	0,877	1,5011
Нитробензол	210—211	1,2030	1,5524
Изооктен	110—113	0,7125	1,4070—1,4077

Алкилирование бензола изооктеном проводилось при молярных соотношениях алкена и бензола 1 : 8; 1 : 4; 1 : 3; 1 : 2 в присутствии 10 %-ного раствора хлористого алюминия в нитробензоле. Температура реакции 35°С, скорость прибавления алкена — 0,1 моль/ч, количество катализатора — 15 вес. % на алкен. Алкилат ректифицировался на вакуумной колонке с 30 теоретическими тарелками.

На кривой разгонки не удалось получить четко очерченную площадку моноизооктилбензола. После отделения нитробензола температура кипения дистиллята постепенно повышалась от 224 до 270°. Фракция фенилизоктана, очевидно, содержала много побочных продуктов, которые образовались вследствие полимеризации, деполимеризации и разложения изооктена.

Показатели фракций приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели фракций моноизооктилбензола

Фракция	Предел кипения, °С	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярный вес
I	224—250	0,8800	1,4951	188,5
II	250—270	0,8790	1,4931	191,4

Судя по бромному числу, равному нулю, фракции не содержали олефиновых углеводородов и их полимерных производных, а состояли главным образом из моноалкилбензолов, средний молекулярный вес которых был равен молекулярному весу изооктилбензола, и поэтому в расчетах они рассматривались как фракции изооктилбензола.

Количество бензола и моноалкилбензола было взято по данным кривых ректификации, а диалкилбензола и полимеров — расчетным путем из уравнения [2]:

$$\begin{cases} \frac{78}{M_1} \cdot p_1 + \frac{78}{M_2} \cdot p_2 + p_0 = 100 - y \\ \frac{112}{M_1} \cdot p_1 + \frac{2 \cdot 112}{M_2} \cdot p_2 + \Delta p = y, \end{cases} \quad (2)$$

где M_1 и M_2 — молекулярный вес моно- и диалкилбензола; p_0 , p_1 , p_2 и Δp — содержание бензола, моноалкилбензола, диалкилбензола и полимеров в алкилате, вес. %; y — содержание изооктена в исходной смеси, вес. %.

При алкилировании бензола изооктеном существенное значение имеет реакция полимеризации. В табл. 3 и 4 приведены данные о содержании полимеров в смеси продуктов алкилирования и количество полимеризовавшегося изооктена.

Таблица 3

Полимеризация изооктена в реакции алкилирования

Показатели полимеризации	Молярное соотношение			
	1 : 8	1 : 4,02	1 : 2,99	1 : 1,99
Содержание полимеров в алкилате (вместе с бензолом)	2,55	8,3	10,0	20,1
Количество полимеризовавшегося изооктена, %	16,8	31,7	30,8	42,8

Таблица 4

Состав продуктов алкилирования

Молярное соотношение изооктен : бензол	Моноалкилбензол, вес. %	Диалкилбензол, вес. %	Полимеры
1 : 8	82,6	6,56	10,84
1 : 4,02	67,6	10,37	22,03
1 : 2,99	64,5	14,0	21,5
1 : 1,99	47,6	15,8	36,6

Данные показывают, что увеличение соотношения изооктен : бензол приводит к незначительному увеличению выхода диалкилпродуктов и резкому увеличению полимеризации алкена. Уже при молярном соотношении изооктена и бензола 1 : 2 выход полимеров составляет около 40 % от алкилата и более 40 % от изооктена. В случае алкилирования октен-1 такая степень полимеризации достигалась только при молярном соотношении алкен : бензол — 2 : 1 [4].

Для дальнейшего исследования реакционной способности изооктилбензола было рассчитано исправленное молярное соотношение алкен : бензол, соответствующее фактически израсходованному на образование алкилбензолов количеству изооктена. Состав алкилата в зависимости от исправленного молярного соотношения алкен : бензол приводится в табл. 5.

Таблица 5

Состав алкилата

Молярное соотношение		Содержание, вес. %		
изооктен : бензол	изооктен : бензол (кроме полимеризуемого изооктена)	бензол	моноизооктилбензол	диизооктилбензол
1 : 8	1 : 9,7 (0,103)	78,40	20,01	1,59
1 : 4,02	1 : 5,9 (0,169)	68,03	27,72	4,25
1 : 2,99	1 : 4,32 (0,231)	59,50	33,30	7,2
1 : 1,99	1 : 3,8 (0,264)	56,36	32,77	10,87

Тем не менее, полученный состав не соответствует истинному содержанию моно- и диалкилбензола в смеси. В связи с большим значением реакции полимеризации фракция диалкилбензола должна в заметном количестве содержать моноалкилбензолы, полученные из полимеров изооктена. Было показано, что при степени полимеризации *n*-октена равной 49,7 % содержание моноалкилбензолов в так наз. фракции диок-

тилбензола составляет 30% [4]. Исходя из этого и учитывая степень полимеризации при каждом молярном соотношении алкена и бензола, был рассчитан истинный состав алкилата (табл. 6).

Таблица 6

Истинный состав алкилата

Молярное соотношение изооктен : бензол (n)	Содержание бензола (p_0), вес. %	Содержание моноалкил- бензола (p_1), вес. %	Содержание диалкилбензола (p_2), вес. %
0,103	78,40	20,17	1,43
0,169	68,03	28,54	3,43
0,231	59,50	33,92	6,58
0,264	56,36	35,58	8,06

Используя данные табл. 6, расчетным путем по уравнению [3]

$$c_i = \frac{p_i (M_6 + M_n \cdot n)}{M_i}, \quad (3)$$

где c_i — содержание компонента, мол. %; p_i — содержание компонента, вес. %; M_i — молекулярный вес компонента; M_6 — молекулярный вес бензола; M_n — молекулярный вес изооктена; n — молярное соотношение изооктен : бензол, получен молярный состав алкилата.

По уравнению (1) постоянная $a = \frac{K_2}{K_1} = 0,60$.

При $a = 0,60$ по уравнениям [3]:

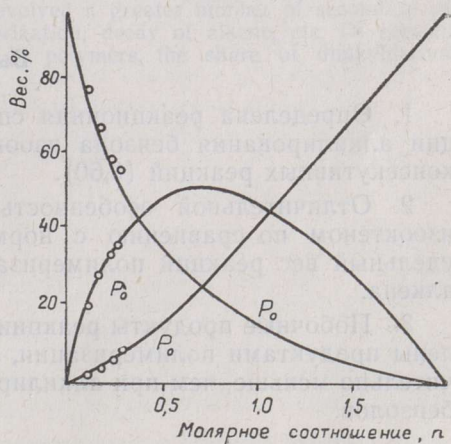
$$\begin{cases} c_0 = 100 e^{-kt} \\ c_1 = 250(e^{-0,6kt} - e^{-kt}) \\ c_2 = 100 + 150 e^{-kt} - 250 e^{-0,6kt} \end{cases} \quad (4)$$

$$n = \frac{c_1 + 2c_2}{2} = 2 - 2,5 e^{-0,6kt} + 0,5 e^{-kt} \quad (5)$$

определен состав алкилата в зависимости от молярного соотношения изооктена и бензола.

На рисунке приводятся результаты расчета и опытов, которые хорошо совпадают. Относительную скорость образования ди- и моноизооктилбензола или реакцию фенилизоктена в реакции алкилирования можно считать равной 0,60.

Методом совместного алкилирования полученная реакционная способность фенилизоктена была равна 0,59. Таким образом, реакционная способность фенилизоктена мало отличается от реакционной способности n -октилбензола при алкилировании его октеном-1 (0,60 и 0,61). Разветвленность алкильной цепи в наших опытах минимальна и метильная группа в начале реакции находится далеко от фенилрадикала,



Кривые содержания алкилата при реакции алкилирования бензола изооктеном ($a = 0,60$).

а длина алкильной группы меньше на одну метильную группу. Поэтому реакционная способность фенилизооктана приближается к реакционной способности *n*-октилбензола.

Тем не менее, имеются большие различия в процессе алкилирования бензола изооктенем и октенем-1. Изооктен как разветвленный алкен сильно полимеризуется. При алкилировании бензола бутеном-1 содержание полимеров в алкилате (включая непрореагировавший бензол) не превышало 1% при соотношении алкена и бензола равном 2:1. При алкилировании бензола изобутиленом содержание полимеров при соотношении алкен:бензол — 2:1 составляло 20,5%. В наших исследованиях при алкилировании бензола октенем-1 содержание полимеров в алкилате при соотношении алкен:бензол — 1:2 было 12,4%. Но при применении изооктена содержание полимеров в тех же условиях превышало 20%.

Наряду с полимеризацией, разветвленные алкены подвергаются реакции деполимеризации и разложения. По данным Р. А. Санфорда и сотрудников [5], алкилированием бензола и толуола диизобутиленом получается большое количество продуктов полимеризации, деполимеризации и разложения алкенов. При этом растворение хлористого алюминия в нитрометане или нитробензоле уменьшает роль побочных реакций, но не устраняет их (табл. 7).

Таблица 7

Выход продуктов алкилирования бензола диизобутиленом

Катализатор	Температура, °С	Выход, вес. % на израсходованный алкен				
		трет-бутил-бензол	дитрет-бутил-бензол	1-, 1-, 3-, 3-тетраметил-бутилбензол	C ₁₂ -бензол *	полимеры
AlCl ₃	—5	4	1	17	15	49
AlCl ₃ + CH ₃ NO ₂	25	7	13	28	28	5

* C₁₂-бензол + C₈-бензол-C₄.

Выводы

1. Определена реакционная способность фенилизооктана при реакции алкилирования бензола изооктенем в присутствии AlCl₃ методом консекутивных реакций (0,60).
2. Отличительной особенностью реакции алкилирования бензола изооктенем по сравнению с нормальным октенем является большой удельный вес реакций полимеризации, деполимеризации и разложения алкена.
3. Побочные продукты реакции алкилирования в основном представлены продуктами полимеризации, деполимеризации и разложения. Значительно меньше, чем при алкилировании октена-1, получается диалкилбензолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вооре Х., Изв. АН ЭстССР, Хим. Геол., **19**, 104 (1970).
2. Лебедев Н. Н., Батаджи И. И., Научн. докл. высших школ. Хим. и хим. технол., № 1, 104 (1958).
3. Плюснин В. Г., Химическая переработка нефтяных углеводородов, М., 1956, с. 306.
4. Вооре Х. Ю., Алкилирование ароматических углеводородов моноолефинами. Канд. дисс., Таллин, 1964.
5. Sanford R. A., Kovach S. M., Industr. and Engng, Chem., **40**, 1455 (1959).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
11/VI 1969

HELI VOORE

HARGNENUD AHELAGA FENÜÜLOKTAANIDE REAKTSIOONIVÕIME MÄÄRAMINE ALKÜÜLIMISEL $AlCl_3$ MANULUSEL. 2

Määrati fenüülisooktaani reaktsioonivõime tema alküülimisel isookteeniga $AlCl_3$ manulusel nitrobenseeni lahuses Pljusnini meetodil ja leiti, et sel teel saadud tulemus on lähedane koosalküülimise meetodil saadule (vastavalt 0,60 ja 0,59).

Reaktsioonivõime määramisel ilmnas, et isookteeniga alküülimisel on 1-okteeniga alküülimisega võrreldes tunduvalt suurem osatähtsus kõrvalreaktsioonidel, nagu alkeeni polümeriseerumine, depolümeriseerumine, lagunemine jt. Kõrvalproduktidest moodustavad enamiku polümeerid, dialküülderivaatide osatähtsus on väike.

HELI VOORE

DEFINITION OF REACTIVITY OF PHENYLOCTANES AT ALKYLATION WITH AN ADDITION OF $AlCl_3$. 2

The reactivity of phenylisooctane was determined at its alkylation with isooctane, with an addition of $AlCl_3$ to the nitrobenzol solution according to Plyusnin's method. It was stated that this method yields approximately the same results as the coalkylation method (0.60 and 0.59, respectively).

At the determination of the reactivity it proved that the alkylation with isooctene, as compared to the alkylation with 1-octane, involved a greater number of secondary reactions, such as the polymerization, depolymerization, decay of alkene, etc. Of secondary products, the major portion was constituted by polymers, the share of dialkylderivates being insignificant.