

УДК [66.08+66.095.253]

РАВНОВЕСИЕ ПОЗИЦИОННОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ТРЕТ-БУТИЛДИФЕНИЛОКСИДОВ И ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛОВ

© 2011 С.В. Таразанов, С.В. Востриков, П.В. Наумкин, Т.Н. Нестерова, Я.О. Жигулин

Самарский государственный технический университет

Поступила в редакцию 25.11.2011

Изучено жидкофазное химическое равновесие *орто-пара* и *пара-мета* изомеризации в системе дифенилоксид-сид+*трет*-бутилдифенилоксиды. Установлено практическое равенство значений газофазных констант равновесия для однотипных превращений *трет*-бутилдифенилоксидов и *трет*-бутилфенолов. На основе полученных данных разработан подход к интерпретации констант равновесия изомеризации алкилфенолов.

Ключевые слова: химическое равновесие, изомеризация, *трет*-бутилдифенилоксиды, алкилирование, алкил-фенолы

Алкилдифенилоксиды являются основой многих технически важных веществ широкого спектра применения. Они используются в качестве мономеров при производстве маслорастворимых смол, обладающих хорошей кислото-, водо- и светостойкостью, при получении высококачественных лаков, эмалей, для которых характерны высокие тепло- и термостойкость, химическая, радиационная и абляционная стойкость, хорошие диэлектрические свойства, для получения жидкокристаллических материалов. Незменно все этапы синтеза изучаемых соединений требуют надёжной экспериментальной информации по химическому равновесию. Эти сведения не менее важны при установлении взаимосвязей термодинамических свойств соединений рассматриваемого класса со строением их молекул. Дифенилоксидная система также служит внешним источником информации при интерпретации накопленных к настоящему времени равновесных данных по алкилфенолам (АФ). Практическая значимость соединений этих двух классов различна, однако некоторые важные особенности строения их молекул и поведения алкилфенолов и алкилдифенилоксидов в химических превращениях требуют совместного рассмотрения экспериментальных данных по равновесию их позиционной изомеризации в ароматическом ядре.

В настоящее время класс АФ относится к разряду достаточно изученных, однако использование имеющихся массивов равновесных данных для прогноза химического равновесия в родственных системах затруднительно. Причиной

тому служит склонность большинства АФ к специфическим взаимодействиям. Следствием этого является очевидная неидеальность растворов (табл. 1), учет которой необходим при работе с равновесными данными. В первую очередь это касается превращений АФ с различной степенью экранирования гидроксигруппы. Дело в том, что с увеличением стерических напряжений в молекуле снижается термодинамическая стабильность соединений. В случае АФ это приводит к тому, что равновесные концентрации частично экранированных и неэкранированных изомеров становятся значимо различными, т.е. отношение их коэффициентов активности с большой вероятностью будет отличаться от единицы, о чем свидетельствуют сведения, приведенные в табл. 1. Кроме того, для АФ с неэкранированной гидроксигруппой возникают проблемы с подбором эффективных катализаторов, не являющихся одновременно и реагентами для фенолов. Несмотря на это литературные источники по позиционной изомеризации разветвленных АФ [4, 5] интерпретируют приведенные отношения концентраций продуктов реакций как термодинамические константы равновесия.

Приведенная краткая информация о состоянии дел с установлением взаимосвязей термодинамических свойств АФ со строением их молекул показывает, что для ответа на ряд принципиальных вопросов необходим внешний источник информации. В качестве такового нами избрано жидкофазное химическое равновесие в системе «дифенилоксид+*трет*-бутилдифенилоксиды». Выбор дифенилоксидов был продиктован тем, что они не могут участвовать в образовании водородносвязанных межмолекулярных комплексов без присутствия в системе доноров водородных связей. Т.е. равновесные данные приобретают право на большую однозначность в их интерпретации. Кроме того, *трет*-бутилдифенилоксиды (ТБДФО) интересны как кислородсодержащие системы, в которых возможно

Таразанов Сергей Вячеславович, студент
Востриков Сергей Владимирович, аспирант кафедры. E-mail: vosser@mail.ru

Нестерова Татьяна Николаевна, кандидат химических наук, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза». E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Наумкин Павел Валерьевич, старший научный сотрудник. E-mail: naumkinpv@gmail.com
Жигулин Ярослав Олегович, студент

использование не только протонных, но и апротонных кислот в качестве катализатора, причем ТБДФО с галогенидами алюминия ведут себя как алкилбензолы, образуя каталитический комплекс, фенолы же, напротив, реагируют с образованием

фенолятов алюминия. Таким образом, в случае ТБДФО появляется возможность изучения химического равновесия как «орто-пара» изомеризации, так и «пара-мета» превращений.

Таблица 1. Предельные коэффициенты активности фенола и алкилфенолов в бинарных смесях

Компоненты смеси	Давление, кПа	γ_1	γ_2	Литература
фенол+о-крезол	2,67	1,935	0,956	[1]
фенол+м-крезол	13,3	1,094	1,115	[2]
фенол+2,3-ксиленол	13,3	1,005	1,124	[2]
фенол+2,3,5-триметилфенол	13,3	1,006	1,119	[2]
фенол+2,4,5-триметилфенол	13,3	1,086	1,199	[2]
фенол+2,4,6-триметилфенол	13,3	1,533	1,612	[2]
фенол+2-трет-бутилфенол (ТБФ)	101,3	1,252	1,457	[3]
2-ТБФ+4-ТБФ	53,3	1,072	1,063	[3]
4-ТБФ+2,4-диТБФ	101,3	1,091	1,196	[3]

Экспериментальная часть. Смесь позиционных изомеров ТБДФО была получена алкилированием дифенилоксида третичным бутилом хлористым. В качестве катализатора использовали комплекс на основе $AlCl_3$, также сульфокатионит марки «Amberlyst 36 Dry». Субстрат и алкилирующий агент имели чистоту не менее 99,8 % масс. по данным ГЖХ. Алкилирование проводили в реакторе с рубашкой, подсоединенной к жидкостному термостату. Температура в реакторе поддерживалась с точностью ± 1 К. Чтобы уменьшить потерю алкилирующего агента за счет уноса его с выделяющимся HCl , собственно алкилирование проводили при 283 К. Соотношение субстрат/алкилирующий агент находилось на уровне 1/0,2 (моль/моль). Для снижения доли побочных превращений алкилирующий агент вводился в систему порционно. Количественный анализ полученной реакционной массы выполнялся методом ГЖХ на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой. Идентификация всех компонентов смеси включала в себя как хромато-масс-спектрометрический анализ, выполненный на кафедре «Органической химии» СамГТУ на приборе Finnigan Trace DSQ с базой NIST, так и постановку специального химического эксперимента. Данных по масс-спектрам изучаемых соединений найдено не было, поэтому, основываясь на правилах фрагментации ионов, была проведена идентификация ключевых структур (рис. 1).

Идентификация их позиционных изомеров проводилась следующим образом. При алкилировании в достаточно мягких условиях на протонных кислотах в реакционных массах присутствовали два изомера (2 и 4 из рис. 2). а). Дальнейшая изомеризация продуктов приводила

к увеличению доли продукта 4. С заменой катализатора Amberlyst 36 Dry на хлорид алюминия в системе резко снизилось содержание продукта 2, стал преимущественно образовываться продукт 3 (рис. 2б). Такое поведение изомеров указывает на то, что компоненты 2, 3 и 4 принадлежат орто-, мета- и пара-ТБДФО соответственно.

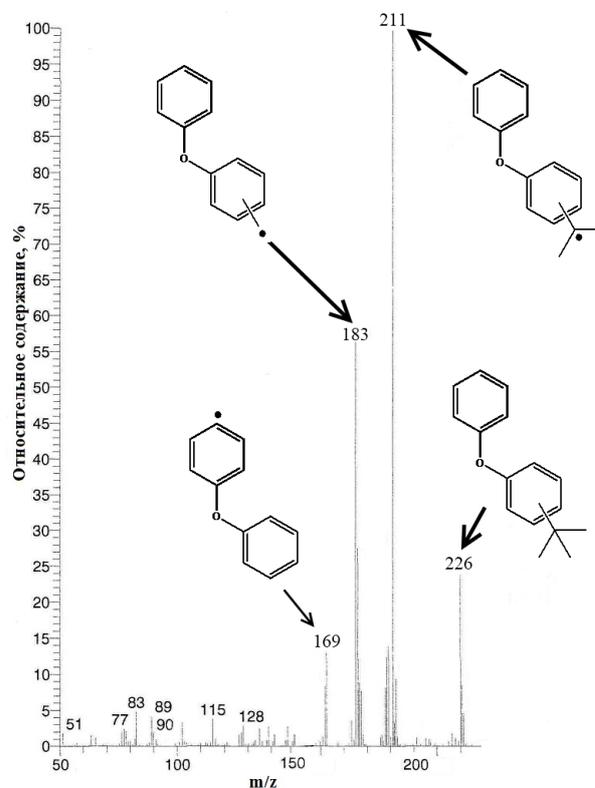


Рис. 1. Масс-спектры характерные для всех позиционных изомеров трет-бутилдифенилоксида

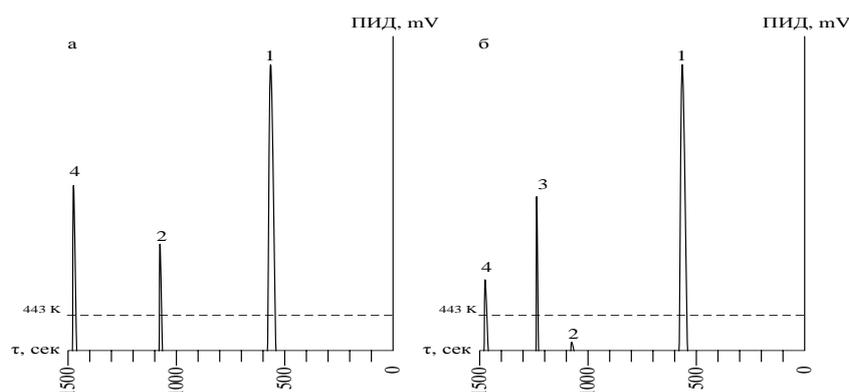


Рис. 2. Хроматограмма реакционных масс:

а – алкилирование дифенилоксида *трет*-бутилхлоридом на Amberlyst 36 Dry, T=323 К, 15 мин от начала синтеза; б – изомеризация продуктов алкилирования на AlCl₃ (7 % от массы), T=323 К, 10 мин от начала изомеризации. 1 – дифенилоксид; 2 – 2-*трет*-бутилдифенилоксид; 3 – 3-*трет*-бутилдифенилоксид; 4 – 4-*трет*-бутилдифенилоксид

Химическое равновесие изучено в жидкой фазе на 3 типах каталитических систем: комплексы на основе галогенидов алюминия (2-8% масс.), серная кислота и сульфокатионит. В зависимости от типа катализатора методика отбора проб несколько менялась. Изучению равновесия предшествовало алкилирование, затем полученную реакционную массу известного состава загружали в реактор, снабженный рубашкой и мешалкой. Смесь доводили до температуры исследования и при постоянном перемешивании вносили необходимое количество катализатора. С этого момента начинался отсчет времени эксперимента. Поддержание необходимой температуры исследования осуществлялось за счет

различных теплоносителей, подаваемых в рубашку реактора. Необходимость удаления катализатора перед непосредственным вводом анализируемой смеси в хроматографическую колонку являлась причиной создания различных подходов к обработке реакционных масс. Такая процедура для систем, использующих галогениды алюминия, подробно описана в [6]. При катализе сульфокатионитами процедура нейтрализации не проводилась.

Обсуждение результатов. В жидкой фазе изучены взаимные превращения следующих реакций. Результаты исследования приведены в табл. (2).

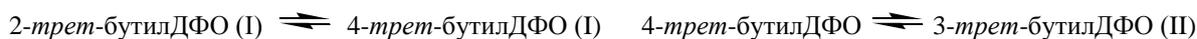
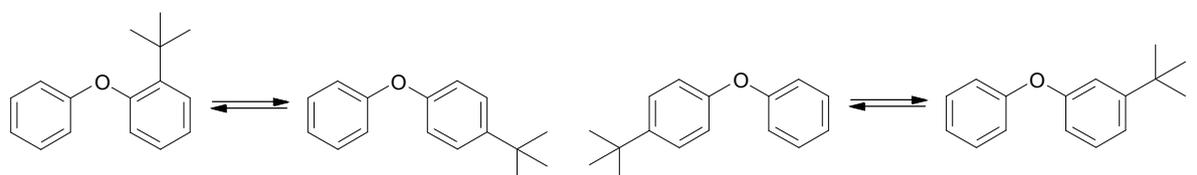


Таблица 2. Результаты исследования и анализ констант равновесия позиционной изомеризации *трет*-бутилдифенилоксида в ароматическом ядре

T, К	K _x	p _I ⁰ , Па	p _{II} ⁰ , Па	K _p	K _p ^σ	$\frac{\Delta S_{(or)}}{R}$	K _{p(or)} ^{int}	$\frac{\Delta S_{(vib)}}{R}$	K _{p(vib)} ^{int}	$\frac{\Delta S_{(ir)}}{R}$	K _{p(rot)} ^{int}
2- <i>трет</i> -бутилДФО \rightleftharpoons 4- <i>трет</i> -бутилДФО (I)											
343	53,5	12,6	7,8	33,0	66,1	0,150	56,9	0,850	24,3	0,786	11,1
383	33,5	167,7	110,9	22,2	44,4	0,150	38,2	0,862	16,1	0,762	7,5
409	25,8	648,7	445,0	17,7	35,4	0,150	30,5	0,869	12,8	0,703	6,3
447	21,2	3304	2370	15,2	30,4	0,150	26,2	0,876	10,9	0,663	5,6
469	19,2	7299	5351	14,1	28,1	0,150	24,2	0,880	10,0	0,629	5,3
489	17,9	13885	10362	13,3	26,7	0,150	22,9	0,883	9,5	0,617	5,1
4- <i>трет</i> -бутилДФО \rightleftharpoons 3- <i>трет</i> -бутилДФО (II)											
343	2,90	12,6	10,1	3,79	1,90	-0,002	1,90	-0,533	3,24	-0,046	3,39
363	2,83	32,1	41,1	3,62	1,81	-0,002	1,81	-0,536	3,10	-0,027	3,18
383	2,77	167,7	139,3	3,48	1,74	-0,002	1,74	-0,538	2,98	-0,011	3,02
409	2,74	648,7	546,6	3,37	1,68	-0,002	1,69	-0,540	2,89	0,023	2,83

Расчет газодвухфазных констант равновесия K_p выполнен на основе жидкофазных констант равновесия K_x и давлений насыщенных паров компонентов в приближении применимости закона Рауля к системам, представленным родственными компонентами:

$$K_p = \frac{K_x \cdot P_{II}^o}{P_I^o}$$

Значения констант равновесия жидкофазной «орто-пара» изомеризации ТБДФО (реакция I) и ТБФ [5] близки по уровню (рис. 3).

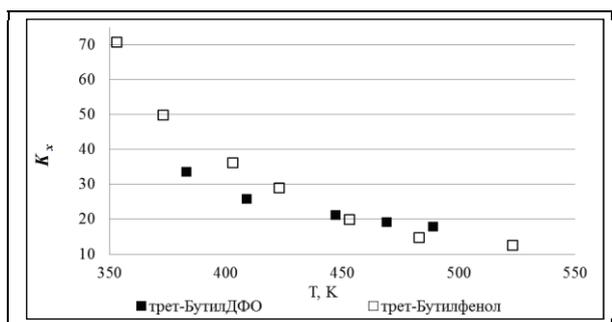


Рис. 3. Константы равновесия реакций 2-*tert*-бутил-ДФО \rightleftharpoons 4-*tert*-бутил-ДФО и 2-*tert*-бутилфенол \rightleftharpoons 4-*tert*-бутилфенол

Для жидкофазной «пара-мета» изомеризации ТБДФО (реакция 2) уровень K_x составляет 2,7-2,9 (табл. 2), что значительно ниже $3,8 \pm 0,1$ [7] для *tert*-бутилфенолов. Однако переход к газодвухфазным константам равновесия совершенно нивелирует различия. Для ТБДФО имеем значения K_p , изменяющиеся от 3,4 до 3,8, для ТБФ – от 3,4 до 3,6 [8]. Таким образом, сведения для ТБДФО

свидетельствуют о том, что источником преобладания мета-изомера над пара-ТБДФО или пара-ТБФ является, скорее всего, энтальпийная стабилизация мета-изомера и различие в числах симметрии молекул.

Вывод: установлено практическое равенство значений однотипных констант равновесия газодвухфазных реакций позиционной изомеризации в ароматическом ядре для *tert*-бутилдифенилоксидов и *tert*-бутилфенолов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Пильщиков, В.А. Исследование равновесных превращений в системе фенол-алкилфенолы: дисс. канд. хим. наук. - Куйбышев, 1981. 171 с.
2. Кириченко, Г.А. Предсказание равновесия жидкость-пар в бинарных системах метилфенолов / Г.А. Кириченко, В.Н. Кива // Журнал прикладной химии. 1986. №2. С. 434.
3. Назмутдинов, А.Г. Фазовое равновесие жидкость-пар в системах, образованных алкил-бензолами и алкилфенолами: дисс. канд. хим. наук: 02.00.04. - Куйбышев, 1990. 158 с.
4. Нестерова, Т.Н. Равновесие в системе фенол-третбутилфенолы / Т.Н. Нестерова, Р.Д. Рем-пель, В.А. Пильщиков // Журнал прикладной химии. 1980. Т. 53, №7. С. 1663.
5. Веревкин, С.П. Исследование зависимости термодинамических свойств третичных алкил-фенолов от их строения: дисс. канд. хим. наук: 02.00.04. - Куйбышев, 1984. 316 с.
6. NIST Chemistry WebBook [электронный ресурс]. <http://webbook.nist.gov>
7. Орешин, М.М. Исследование физико-химических закономерностей реакции пералкилирования гомологов бензола в присутствии хлористого алюминия: дисс. канд. хим. наук. - М., 1965. 127 с.
8. Нестеров, И.А. Исследование и прогнозирование равновесия позиционной изомеризации алкил-бензолов и их функциональных производных: Дисс. канд. хим. наук: 02.00.04. - Самара. 2001. 226 с.

EQUILIBRIUM OF THE POSITIONAL ISOMERIZATION OF T-BUTYL DIPHENYL OXIDES AND T-BUTYL PHENOLS

© 2011 S.V. Tarazanov, S.V. Vostrikov, P.V. Naumkin, T.N. Nesterova, Ya.O. Zhigulin

Samara State Technical University

The chemical equilibrium in the system diphenyl oxide – t-butyl diphenyl oxide in the liquid phase was studied. The reactions of (o- p-), (p- m-) isomerization was considered. We obtain the equilibrium constants of studied reactions. Based on the experimental data of this work we have developed the method for interpretation of equilibrium constants of alkyl phenols. The similar level of isomerization degree for "o- p-", "p- m-" t-butyl diphenyl oxides and t-butyl phenols has shown.

Key words: *chemical equilibrium, isomerization, t-butyl diphenyl oxides, alkylatons, alkyl phenols*

Sergey Tarazanov, Student

Sergey Vostrikov, Post-graduate Student. E-mail: vosser@mail.ru

Tatiana Nesterova, Candidate of Chemistry, Professor at the Department

"Technology of Organic and Petrochemical Synthesis". E-mail: nesterovatn@yandex.ru

Pavel Naumkin, Senior Research Fellow. E-mail: naumkinpv@gmail.com

Yaroslav Zhigulin, Student