

546
Т588

А. В. ТОЛЧИЕВ и Я. М. ПАУШКИН

СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА
КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КОНДЕНСАЦИИ

ГОСТОПТЕХИЗДАТ
1949

А. В. ТОПЧИЕВ и Я. М. ПАВШКИН

НА ДОМ НЕ ВЫДАЕТСЯ

Э43

СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА
КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И КОНДЕНСАЦИИ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НЕФТЯНОЙ И ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва 1949 Ленинград

ГОС. ПУБЛИЧНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА СССР

2653 $\frac{1}{59}$

Δ

АННОТАЦИЯ

4134

В книге приводятся способы получения, химические и физические свойства фтористого бора и его соединений с органическими и неорганическими веществами.

Основное внимание уделяется роли соединений фтористого бора в реакциях каталитического превращения углеводов, рассматривается также значение соединений фтористого бора как катализаторов в реакциях получения эфиров, ацеталей, кетонов, при сульфировании и нитровании.

Книга рассчитана на научных работников, инженеров и студентов старших курсов вузов.

~~Минлесбумпром СССР
ЦЕНТРАЛЬНАЯ
Научно-техническая
БИБЛИОТЕКА~~

44394

~~ПРОВЕРЕНО
1967~~

Редактор Н. И. Черножуков.

Техн. ред. А. С. Полосина.

A05687

Подписано к печати 9/VI 1949 г.

Печ. л. 9,5.

Уч. изд. л. 11,40

Формат 60×92¹/₁₆.

Колич. экз. в печ. л. 48000.

Тираж 1200 экз.

Цена 10 руб. + 2 р. пер

Зак. № 2098/114.

Типограф. «Кр. Печатник», Ленинград, Международный пр., 91.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В пятилетнем плане послевоенного восстановления и развития народного хозяйства СССР перед советскими химиками и технологами-нефтяниками поставлена широкая задача — „Развить производство высокооктанового авиационного бензина. Повысить качество автомобильных бензинов, тракторного керосина, дизельного топлива и масел. Увеличить выход нефтепродуктов из нефти путем сокращения потерь и широкого внедрения каталитических процессов и других новейших методов производства бензина и технических масел“.

Русские и советские ученые всегда занимали ведущую роль в мировой науке в области катализа. Трудями Бутлерова, Зелинского, Лебедева, Фаворского, Наметкина, Казанского и других были открыты и исследованы каталитические реакции, имеющие исключительное значение в деле развития нашей отечественной химической промышленности.

На основе этих работ получили самое широкое применение каталитические процессы, позволяющие интенсифицировать производство, повысить качество жидкого топлива и использовать новые виды сырья. Благодаря исключительному вниманию партии и правительства к вопросам развития химии советским ученым, научным работникам и инженерам предоставляется широкое поле деятельности в области ещё большего исследования все новых и новых каталитических процессов.

С 1930 г. внимание химиков-органиков, а затем и промышленности стал привлекать фтористый бор и его соединения как катализаторы в реакциях полимеризации, алкилирования и конденсации. Они являются весьма интересными и активными катализаторами многих реакций. Действие катализаторов этого типа аналогично серной, фосфорной кислотам и фтористому водороду, а в ряде случаев близко к действию хлористого алюминия и других галогенидов металлов.

Так как фтористый бор образует многочисленные молекулярные соединения с рядом веществ, исследователю предоставляется большой выбор различных катализаторов этого типа. Некоторые соединения фтористого бора во многих реакциях являются более энергичными катализаторами, чем серная кислота и безводный фтористый водород, и в то же время не вызывают нежелательных побочных реакций, как, например, окисление или глубокие

деструктивные изменения, имеющие место при применении хлористого алюминия. Уже около десяти лет фтористый бор производится в промышленном масштабе и стало известно применение его в ряде технологических процессов.

Впервые каталитическое действие фтористого бора было исследовано около семидесяти лет тому назад в реакции полимеризации пропилена и бутилена русскими химиками — великим мастером органического синтеза А. М. Бутлеровым совместно с Горяиновым.

А. М. Бутлеров в 1873 г. полимеризацией изобутилена с помощью фтористого бора получил диизобутилен. Работой А. М. Бутлерова заложена основа промышленного синтеза искусственного жидкого топлива, так как в наше время по реакции полимеризации изобутилена готовится изооктилен, превращаемый гидрированием в изооктан, который является одним из компонентов высокооктанового моторного топлива. Другой современный способ получения изооктана — реакцией алкилирования изобутана изобутиленом — в 1935 г. был также открыт русским ученым, применявшим в качестве катализаторов соединения фтористого бора.

С момента широкого внедрения в органическую химию фтористого бора как катализатора советскими химиками выполнен ряд актуальных работ, среди них особенно следует отметить работы С. В. Завгороднего, который одним из первых начал полимеризацию и исследование этого интересного соединения.

В последнее время опубликован ряд исследований соединений фтористого бора как катализаторов в процессах полимеризации и алкилирования, проведенных А. В. Топчиевым, Я. М. Паушкиным и другими исследователями.

В настоящей монографии собран и критически изложен разпыленный в мировой литературе материал и опубликованные работы авторов по химическим свойствам, физико-химической природе соединений фтористого бора, реакциям алкилирования, полимеризации и конденсации при каталитическом действии этих соединений.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ
ФТОРИСТОГО БОРА

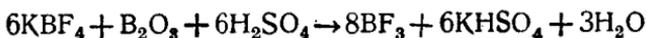
СВОЙСТВА ФТОРИСТОГО БОРА И СПОСОБЫ ЕГО
ПОЛУЧЕНИЯ

Фтористый бор — газ с температурой кипения — 101° и плавления — 126° , он в 2,3 раза тяжелее воздуха, в жидком состоянии имеет удельный вес $d_{-126} = 1,796$.

Фтористый бор легко дает молекулярные соединения с органическими и неорганическими веществами, содержащими атомы кислорода, азота и серы [3]. Соединения фтористого бора с водой, кислотами и органическими соединениями получаются крайне просто: они образуются при пропускании BF_3 через соответствующие вещества.

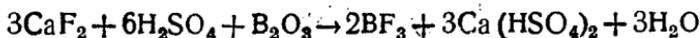
Фтористый бор в лабораторных условиях наиболее просто может быть получен двумя способами.

1. Нагреванием от 150 до 240° смеси калиевой соли фторборной кислоты, борного ангидрида и концентрированной серной кислоты [1] по реакции:



Чтобы снизить образование фтористого водорода, который выделяется в некотором количестве при реакции, целесообразно вначале растворять в серной кислоте борный ангидрид, а затем постепенно добавлять калиевую соль фторборной кислоты. Для получения небольших количеств фтористого бора в лабораторных условиях берут 45 г KBF_4 , 7,5 г B_2O_3 и 100 мл H_2SO_4 ; в результате реакции получается 27,5—29,5 г BF_3 , что отвечает выходу 75—80% от теоретического.

2. Нагреванием от 100 до 250 — 300° смеси фтористого кальция с борным ангидридом в концентрированной серной кислоте [2,1] по реакции:



Согласно вышеприведенному уравнению весовое отношение компонентов $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{CaF}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ должно быть: 1:3,4:8,6. Чтобы снизить выделение фтористого водорода, являющегося побоч-

ным продуктом реакции, борный ангидрид берется в избытке. Практически для реакции берется 1 вес. часть B_2O_3 , 2 вес. части CaF_2 и 14 вес. частей 98%-ной серной кислоты или, лучше, 1—3% олеум, в результате чего получается 0,75—0,85 вес. частей BF_3 .

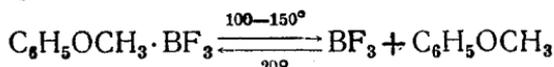
Борный ангидрид получается прокаливанием в металлическом тигле борной кислоты. Непосредственно борная кислота вместо борного ангидрида не может быть использована для получения фтористого бора, так как при этом не удается получать активных катализаторов.

Когда приходится работать с чистым BF_3 , точное дозирование фтористого бора при реакциях представляет известные трудности, так как BF_3 весьма реакционноспособный газ и хранение его в газометрах над большинством жидкостей трудно осуществимо. Однако в какой-то мере равномерное выделение фтористого бора, при получении его из борного ангидрида, фторидов металлов и серной кислоты, можно регулировать медленным повышением температуры реакционной смеси от 150 до 250—300°.

Сухой фтористый бор не разъедает стали и может храниться в баллонах в сжатом виде.

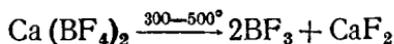
Возможно выделение фтористого бора и из некоторых его молекулярных соединений, которые разрушаются при нагревании.

Так, фтористый бор с анизолом образует соединение, которое легко разлагается при нагревании с количественным выделением фтористого бора:



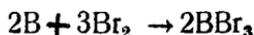
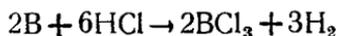
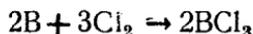
Чтобы получить равномерное выделение BF_3 , молекулярное соединение $C_6H_5OCH_3 \cdot BF_3$ подают небольшими порциями из капельной воронки в нагретую колбу; из 100 г $C_6H_5OCH_3 \cdot BF_3$ получается 35—38 г чистого BF_3 .

Фтористый бор можно получать прокаливанием солей фторборной кислоты, например,



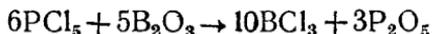
Укажем способы получения других галогенидов бора.

Треххлористый и трехбромистый бор получают нагреванием аморфного бора в токе хлора или брома. Можно получить также треххлористый бор прокаливанием аморфного бора в токе хлористого водорода:

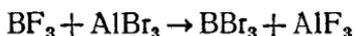


Обычно этому предшествует операция получения аморфного бора из B_2O_3 и Mg.

Треххлористый бор можно также получать из пятихлористого фосфора и борного ангидрида по реакции:



а бромистый бор — по обменной реакции AlBr_3 с BF_3 :



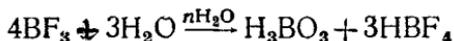
Треххлористый бор кипит при температуре $+13^\circ$, трехбромистый бор около 90° , удельный вес его $d_4^{15} = 2,69$. BCl_3 и BBr_3 почти не исследованы как катализаторы в органической химии; кроме того, их способы получения менее доступны, чем BF_3 . Можно предполагать, что каталитическое действие BCl_3 , BBr_3 и BJ_3 должно быть несколько ниже, чем BF_3 (см. главу II).

СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

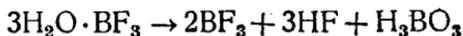
Соединениям фтористого бора в нашей печати был посвящен ряд обзорных статей [4, 5, 6, 15]. Соединения BF_3 с неорганическими веществами можно разделить на несколько групп.

Соединения фтористого бора с водой и фтористым водородом

В одном объеме воды может раствориться до 1400 объемов фтористого бора, причем растворение сопряжено с образованием новых химических и молекулярных соединений в зависимости от количества воды:



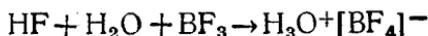
Две последние реакции совершаются в разбавленных водных растворах BF_3 . Гидрат и дигидрат фтористого бора представляют стабильные химические системы [7]. Они являются бесцветными жидкостями. $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перегоняется в вакууме 10—100 мм рт. столба, моногидрат при нагревании не перегоняется, а разлагается по уравнению:



При растворении в избытке воды 1 граммолекулы фтористого бора выделяется 24,51 ккал. Гидрат и дигидрат фтористого бора имеют характер сильных кислот; так, например, известна соль дигидрата BF_3 с диоксаном состава $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$ с температурой плавления 142° и цинеолом $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3)_2$ с температурой плавления $59,5-61^\circ$. При пропускании фтористого бора в дигидрат последний переходит в гидрат фтористого бора. Гидрат фтористого бора, повидимому, образует химическое соеди-

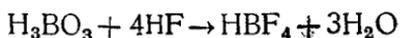
нение с фтористым водородом. Так, при прибавлении безводного HF к $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ наступает бурная экзотермическая реакция. Этот же процесс можно осуществить, пропуская фтористый бор в 50%-ный водный раствор HF.

Мы предполагаем, что здесь можно ожидать реакцию образования моногидрата фторборной кислоты в виде ее гидроксо-ниевой соли:



Тройная система $\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ разъедает обычные виды стали, но не разрушает меди и латуни, а также почти не разъедает стекла [17].

Фторборная кислота, которая может рассматриваться как продукт присоединения фтористого водорода к фтористому бору, в виде ее водного раствора получается по реакции:



при растворении эквивалентного количества борной кислоты в 40%-ной фтористоводородной кислоте, в результате чего получается 30%-ный раствор HBF_4 . Фторборная кислота существует только в виде водных растворов.

Соединения фтористого бора с кислотами

Соединения фтористого бора с кислотами пятивалентного фосфора могут получаться насыщением фосфорной кислоты фтористым бором [58]. Известно соединение состава $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ [64, 65, 76]. Соединения BF_3 с фосфорными кислотами являются более или менее вязкими жидкостями, они довольно устойчивы при хранении, не разлагаются при нагревании до 100° . 100%-ная H_2SO_4 поглощает фтористый бор с выделением тепла, причем насыщенный раствор имеет состав: $\text{BF}_3 - 21,5\%$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 78,5\%$, что отвечает молекулярному соотношению $\text{BF}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{SO}_4$. Повидимому, фтористый бор образует с серной кислотой молекулярное соединение. С азотной кислотой фтористый бор дает соединение состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{BF}_3$.

Известно соединение фтористого бора с сероводородом состава $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{BF}_3$ [9].

Кислотные свойства молекулярных соединений неорганических кислот с фтористым бором резко увеличиваются в сравнении с исходными кислотами; причина этого интересного явления объясняется в главе II.

Соединения фтористого бора с солями

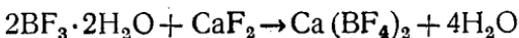
Соединения BF_3 со фторидами металлов рассматриваются как соли фторборной кислоты HBF_4 . Помимо обычных методов, как нейтрализация водных растворов фторборной кислоты соответствующими основаниями металлов или растворением окислов в кислоте, соли фторборной кислоты могут получаться присоединением BF_3 к MeF (где Me — атом металла), в этом случае полу-

чение KBF_4 сопровождается выделением около 30 ккал на моль [10].

Соли рубидия, цезия и калия плохо растворимы в воде; соли натрия и лития хорошо растворимы. Водный раствор соли лития фторборной кислоты показывает сильно кислую реакцию.

Соли кальция, магния, стронция, бария, меди, железа и марганца весьма гигроскопичны, поэтому они получают в виде их гидратов, например, $\text{Ba}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соль ртути получается растворением HgO в HBF_4 , она отличается гигроскопичностью, растворяется в спирте и имеет сложный состав $\text{HgBF}_4 \cdot \text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Некоторые соли образуют аммиакаты, например, $\text{Ni} \cdot (\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{NH}_3)_6$ и $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot (\text{NH}_3)_4$.

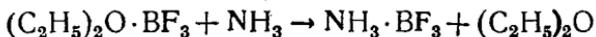
Соли фторборной кислоты диссоциируют на фторид металла и фтористый бор при нагревании до нескольких сот градусов. При низких температурах наблюдается обратное явление — присоединение фтористого бора к фторидам металлов. Так, например, при смешивании дигидрата фтористого бора с фтористым кальцием образуется кальциевая соль фторборной кислоты:



Из образовавшейся соли фтористый бор выделяется при нагревании до $300\text{--}500^\circ$ [6, 10, 11, 12, 13].

Соединения типа MeBF_3OH называются трифторогидроксоборатами металлов [16]. Они, очевидно, могут рассматриваться как соли сильной кислоты, которой соответствует гидрат фтористого бора $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ или $\text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-$. Известны весьма прочные калиевая и натриевая соли: KBF_3OH и NaBF_3OH ; они диссоциируют выше 400° и по прочности близки к NaBF_4 и KBF_4 , т. е. соответствуют солям фторборной кислоты.

Характером соли обладает молекулярное соединение фтористого бора с аммиаком. Оно получается при пропускании аммиака через органические вещества, содержащие связанный фтористый бор. Например:



Соединения фтористого бора с сульфатами и фосфатами получают при пропускании фтористого бора над порошкообразными солями. Реакция присоединения BF_3 происходит только при высоких температурах $250\text{--}400^\circ$, причем присоединение сопровождается сплавлением соли; так как реакция ведется между твердым телом и газом, то это затрудняет взаимодействие реагентов (основная реакция протекает на поверхности), поэтому присоединение идет весьма медленно. Так, из 1,004 г $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ при 380° в токе BF_3 в течение 100 мин. получается 2,2494 г чистого соединения $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{BF}_3$. Соли этого типа гигроскопичны, растворяются в воде с гидролизом, который, однако, в ряде случаев протекает медленно, но ускоряется при кипячении [8].

Соединение фтористого бора с аммиаком представляет кристаллическое вещество, которое плавится при 180° в пастообразную массу и выше 180° сублимируется [18].

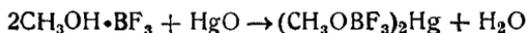
Характеристика некоторых молекулярных соединений фтористого бора с неорганическими веществами

Соединение	Т-ра плавления, °С	Т-ра кипения, °С	Удельный вес	Ссылка на литературу
BF ₃ ·H ₂ O	4,6–5	Разлагается	1,777 (15°)	7
BF ₃ ·2H ₂ O	4,5–5	58–60 (1,2 мм)	1,623 (20°)	7
HF·BF ₃ ·H ₂ O	—	—	1,75	8,17
H ₃ PO ₄ ·BF ₃	Т-ра затверд. ниже –100°	Разлагается	1,90	64, 65
NaBF ₄ ; KBF ₄	—	Разлагается ~ 400°	—	10
Ca (BF ₄) ₂ ; Ba (BF ₄) ₂ ·2H ₂ O	—	Разлагается 300–500°	—	10
KBF ₃ OH; NaBF ₃ OH	—	Разлагается ~ 400°	—	16
Na ₃ PO ₄ ·3BF ₃ ; K ₃ PO ₄ ·3BF ₃	320–350	Разлагается > 400°	—	8
Na ₄ P ₂ O ₇ ·4BF ₃ ; K ₄ P ₂ O ₇ ·4BF ₃	~ 360	То же	—	8
K ₂ SO ₄ ·BF ₃	240	Разлагается 260°	—	8
Na ₂ SO ₄ ·BF ₃	310	—	—	8
Cs ₂ SO ₄ ·2BF ₃	250	—	—	8
NH ₃ ·BF ₃	180	Сублимируется	—	8

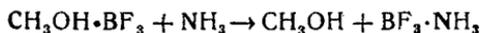
СОЕДИНЕНИЯ ФТОРИСТОГО БОРА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Соединения фтористого бора со спиртами и фенолами

Фтористый бор образует молекулярные соединения двух типов со спиртами и фенолами: в первых на одну молекулу фтористого бора приходится одна молекула спирта, во вторых на одну молекулу фтористого бора приходится две молекулы спирта. Соединения фтористого бора со спиртами, как показывают исследования электропроводности, обладают свойствами сильных кислот (соединение BF₃·2C₂H₅OH является кислотой, по силе аналогичной серной). Известны соли этих кислот. Так, например, при растворении красной окиси ртути HgO в соединении фтористого бора с метиловым спиртом образуется ртутная соль, которая выделена в чистом виде [19]:

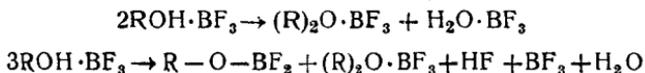


Однако при действии аммиака на кислоты этого типа фтористый бор отщепляется с образованием моноаммонийборфторида, не образуя солей кислот:



При нагревании соединений метилового и этилового спирта с BF₃ до кипения проходят несколько реакций: образование эфи-

рата фтористого бора с отщеплением воды и алкоксигалогенидов бора:



Однако в действительности реакция проходит сложнее. Так, при перегонке $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$ получается всего лишь 10% $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{BF}_2$ и около 50% $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ от теоретически возможного [2].

Высшие спирты и в особенности вторичные и третичные при нагревании с фтористым бором отщепляют воду, образуя olefiny, которые тут же полимеризуются. Это связано с тем, что в молекулярном соединении BF_3 с RON связь $\text{C}-\text{O}$ — ослаблена и поэтому может легко происходить отщепление воды при дегидратации или алкильной группы при алкилировании (см. главу III).

Соединения фтористого бора с карбоновыми кислотами

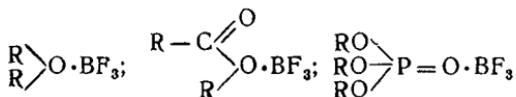
Соединения фтористого бора с органическими карбоновыми кислотами известны двух типов: с одной и с двумя молекулами органической кислоты.

В молекулярных соединениях $\text{RCOOH} \cdot \text{BF}_3$ кислые свойства резко повышены сравнительно с исходными карбоновыми кислотами.

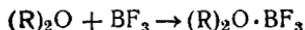
Все молекулярные соединения BF_3 с гидрооксипроизводными являются сильными кислотами.

Соединения фтористого бора с простыми и сложными эфирами

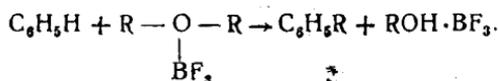
Молекулярные соединения фтористого бора с простыми и сложными эфирами органических и неорганических кислот отличаются от предыдущих соединений тем, что всегда состоят из одной молекулы фтористого бора и одной молекулы эфира:



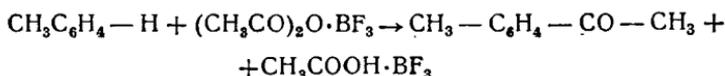
Они получают насыщением соответствующих эфиров фтористым бором при обычной температуре:



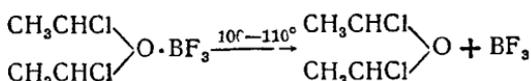
В молекулярных соединениях BF_3 с простыми и сложными эфирами органическая молекула в большей или меньшей степени активизируется [3]. Так, в соединениях BF_3 с простыми эфирами алкильные группы, связанные эфирной связью, приобретают способность отщепляться, что позволяет проводить алкилирование эфирами фтористого бора:



Сложные эфиры в молекулярных соединениях $\text{RCOOR}' \cdot \text{BF}_3$ легко отщепляют алкильные группы. Кислотные ангидриды в молекулярных соединениях с BF_3 делаются настолько активными, что могут реагировать с ароматическими соединениями с образованием кетонов:



Молекулярные соединения фтористого бора с простыми и сложными эфирами напоминают по своим свойствам хлорангидриды и кислотные ангидриды. Метилловый и этиловый эфиры образуют с фтористым бором прочные соединения, которые перегоняются при атмосферном давлении без разложения. То же относится к сложным алифатическим эфирам одноосновных карбоновых кислот. Сложные эфиры двуосновных кислот отщепляют фтористый бор при перегонке. Фенольные эфиры — анизол и фенетол — поглощают один моль фтористого бора, но при нагревании легко отщепляют его. То же относится к галоидпроизводным алифатических эфиров, так, например, эфират BF_3 β, β -дихлорэтилового эфира фтористого бора также легко отщепляет при нагревании фтористый бор:

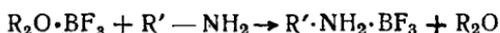


Таким образом, соседство электроотрицательных групп с эфирной группой понижает устойчивость молекулярных соединений фтористого бора с простыми эфирами (см. Способы получения фтористого бора).

Соединения фтористого бора с азотсодержащими веществами

Соединения BF_3 с азотсодержащими веществами (аминами) в большинстве также имеют кислые свойства, что связано с их легким гидролизом.

Соединения фтористого бора с аминами получают обработкой эфирата фтористого бора соответствующим амином:



Можно производить насыщение раствора амина BF_3 в каком-либо растворителе. Таким образом, получают соединения фтористого бора с первичными, вторичными и третичными аминами, а также с другими азотсодержащими веществами, как пиридином, пипиридином и хинолином. Во всех соединениях на граммоль азот содержащего вещества приходится один граммоль фтористого бора. Соединение фтористого бора с пиридином $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$ весьма прочно и перегоняется без разложения при 300° .

Характеристика некоторых молекулярных соединений фтористого бора с органическими веществами

Формула соединения	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Удельный вес	Ссылка на литературу
Соединения со спиртами				
$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	Разлагается	1,416	2, 4, 21
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	58—59 (4 мм)	1,3115	2, 4, 21
$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	Разлагается	1,353	2, 4, 22
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	51—52 (1,5 мм)	1,1638	2, 4, 22
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	—	56 (2 мм)	1,1059	2, 4, 22
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	—	64—65 (3 мм)	1,0442	2, 4, 22
$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	40—42	Разлагается	—	2, 4, 22
Соединения с простыми и сложными эфирами				
$(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	—	128	1,241 (20°)	4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	—	126—127	1,135 (13°)	4
$\text{HCOOCH}_3 \cdot \text{BF}_3$	23,5	92,5	1,409 (31°)	4
$\text{HCOOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{BF}_3$	3	103	1,323 (19°)	4
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3 \cdot \text{BF}_3$	61,5	112	1,249 (61,5°)	4
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{BF}_3$	31	123	1,223 (42°)	4
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9 \cdot \text{BF}_3$	—	126	1,170 (23°)	4
$(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_3\text{PO} \cdot \text{BF}_3$	—	Разлагается	1,264 (20°)	15
Триалкилоксониевые соли				
$[(\text{CH}_3)_3\text{O}] \cdot \text{BF}_4$	143	Разлагается	—	20
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \cdot \text{BF}_4$	91—92	"	—	20
$[(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3\text{O}] \cdot \text{BF}_4$	73—74	"	—	20
Соединения с карбоновыми кислотами				
$\text{HCOOH} \cdot \text{BF}_3$	—20	Разлагается	—	4,23
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{HCOOH}$	—	43—44 (11 мм)	1,5145 (20°)	4,23
$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	23—24	Разлагается	—	4,23
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$	—	53—54 (10 мм)	1,3240 (20°)	4,23
$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	28—29	Разлагается	—	4,23
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	—	60—60,5 (12 мм)	1,2283 (20°)	4,23
$\text{BF}_3 \cdot \text{n-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	29—30	Разлагается	—	4,23
$\text{BF}_3 \cdot 2\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	—	64 (11 мм)	1,1506 (20°)	4,23
$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH} =$ $= \text{CH} \cdot \text{COOH}$	35—36	—	—	4,23
$\text{BF}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	70	—	—	4,23
Соединения с аминами				
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{BF}_3$	89	—	—	24
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{BF}_3$	160	—	—	24
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$	29,5	—	—	24
$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 4\text{BF}_3$	155—160	разл. 180	—	25
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BF}_3$	45	300	—	26
$\text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{BF}_3$	87	101	—	27

Сводная таблица физических

Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность
ClF	-154	-100,8	—
ClF ₂	-83	+11,3	—
ClO ₂ F	-115	-6	—
BrF	-33,3	+24,5	—
BrF ₃	+8,8	+127,6	—
BrF ₅	-61,3	+40,5	3,092 (тв.)
JF ₅	+9,6	+98	2,23 (0°)
JE ₇	+5,5	+4,5	2,75 (жидк.)
OF ₂	-223,8	-144,8	1,65 (-190°)
O ₂ F ₂	-163	—	—
S ₂ F ₂	-138	-30	—
SF ₂	—	-35	—
SF ₄	-124	-40	—
S ₂ F ₁₀	-92	+29	2,08 (0°)
SF ₆	-50,8	-68	2,68 (195°)
SO ₂ FCl	-124,7	+7,1	1,623 (0°)
SO ₂ F ₂	-120	-52	—
HFSO ₃	—	+162,6	1,740 (18°)
SOFCl	-139,5	+12,2	1,586 (0°)
SOF ₃	-129,5	-43,8	—
SeF ₄	-13,2	+93	2,77 (тв.)
SeOF ₂	+4,6	+124	2,67
SeF ₆	-34,8	-49	3,478 (-195°)
TeF ₆	-37,6	-38,3	4,006 (-191°)
NE ₂	—	-125	—
NF ₃	-216,6	-120	2,98 (-217°)
NH ₂ F	—	-77	—
NHF ₂	-125	-65	—
NOF	-132,5	-59,9	1,712 (тв.)
NO ₂ F	-175	-72,4	1,412 (жидк.)
NO ₃ F	-175	-45,9	1,471 (тв.)
PF ₃	-151,5	-101,5	—
PFCl ₂	-144	+13,85	—
PF ₂ Cl	-164,8	-47,3	—
PFB ₂	-115	+78,4	2,18 (0°)
PF ₂ Br	-133,8	-16,1	—
PF ₅	-93,8	-75	—
POF ₃	-39,4	-30,8	—

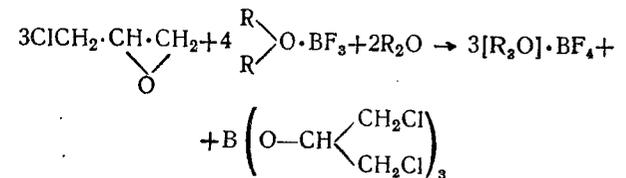
Третичные оксониевые соли фторборной кислоты

Весьма интересный и новый класс соединений фтористого бора с кислородсодержащими органическими веществами представляют третичные оксониевые соли фторборной кислоты с общей формулой $[R_3O] \cdot BF_3$ [20]. Они получают при действии эфиров фтористого бора на окиси олефинов. Удобным лабораторным способом получения этих соединений является взаимодействие эфира фтористого бора с хлорпропиленгликолем

свойств фторидов неметаллов [6]

Формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность
POF ₂ Cl	-96,4	+3,1	1,65 (0°)
POFCl ₂	-80,1	+52,9	1,5931 (0°)
PSECl ₂	-90,6	+64,7	1,59 (0°)
PSECl	-155,2	+6,3	1,484
PSF ₃	-140,8	-57,2	—
N ₄ P ₄ Cl ₂ F ₆	-12,1	+106	1,87 (15°)
(NFCIF) ₄	-25,2	+130	—
CF ₄	-184	-128	1,96 (-184°)
CHF ₃	-163	-82,2	—
CHClBrF	-115	+36,11	—
COF ₂	-114	-83,1	1,388 (тв.)
CHClF ₂	—	-40,8	—
CCl ₂ F ₂	-155	-29,8	—
CHCl ₂ F	—	+14,5	—
CF ₃ NO	-84	-196,6	—
COFNF ₂	-152,5	-82,4	—
(CNE ₃) ₂	—	-40	—
(CNE ₄) ₂	—	-2	—
SiF ₃ Cl	-138	-70	—
SiF ₂ Cl ₂	-144	-31,7	—
SiF ₄	-90	-95,7	—
Si ₂ F ₆	—	-18,5	—
SiFCl ₃	-120,8	+12,2	—
SiFCIBr ₂	-99,3	+59,5	—
SiFCl ₂ Br	-112	+35,4	—
SiHCl ₂ F	-149,5	-18,4	—
SiHClF ₂	-144	-50	—
SiHF ₃	-131,2	-80	—
SiH ₂ F ₂	-119,1	-74,5	—
SiFBr ₃	-82,5	+83,8	—
SiF ₂ Br ₂	-66,9	+13,7	—
SiF ₃ Br	-70,5	-41,7	—
F ₃ SiOSiF ₃	-23,3	-47,2	—
F ₃ SiOSiCl ₃	+42,9	—	—
FCl ₂ SiOSiF ₃	+168	—	—
PSF ₂ Br	-139,9	+35,5	1,94 (0°)
PSFBr ₂	-75,2	+125,5	2,39 (0°)

по уравнению:

где R — радикалы —CH₃, —C₂H₅ или —C₃H₇.

Реакция с эфиром этилового эфира фтористого] бора

$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ происходит с 98,2%-ным выходом, в результате реакции образуется триэтилоксонийборфторид $[(C_2H_5)_3O] \cdot BF_4$, представляющий кристаллическое вещество с температурой плавления 91—92°C. Триалкилоксонийборфториды могут получаться путем непосредственного присоединения фтористых алкилатов к эфирам фтористого бора по уравнению:



Третичные оксониевые соли имеют ярко выраженный солеобразный характер, как это доказано измерениями электропроводности в жидком сернистом ангидриде. Они растворимы в нитробензоле, нитрометане, метиленхлориде и ацетоне.

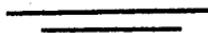
Оксониевые соли фторборной кислоты распадаются при нагревании выше температуры плавления на эфират фтористого бора и фтористый алкил.

Триалкилоксониевые соли — очень реакционноспособные вещества, они с большой легкостью отщепляют алкильные группы (см. главу III).

В заключение приводим в общей таблице характеристику некоторых соединений фтористого бора (табл. 2).

Другие галогениды бора, как, например, хлористый бор, также образуют соединения с эфиром и аминами $(C_2H_5)_2O \cdot BCl_3$ и $C_6H_5NH_2 \cdot BCl_3$, хотя комплексообразующая способность их по сравнению с BF_3 понижена.

Помимо фтористого бора, другие фториды неметаллов еще мало изучены и в литературе приводятся главным образом качественные реакции их с различными классами соединений. Не оставляет сомнений, что ряд фторидов неметаллов может быть использован в дальнейшем как катализаторы в органической химии. В связи с этим мы считаем полезным фиксировать внимание читателя на фторидах других неметаллов. С этой целью приводим сводку фторидов различных типов (табл. 3).



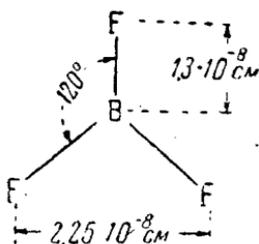
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА СОЕДИНЕНИЙ
ФТОРИСТОГО БОРА И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ

СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРИСТОГО БОРА

Физические методы исследования позволили в общих чертах установить структуру молекулы фтористого бора.

Определение парахора молекулы BF_3 [28], который оказался равным 294,6, показало, что он достаточно хорошо совпадает с вычисленным (295,4), если исходить из конфигурации BF_3 с шестью электронами.

Электронографические данные [29] и данные спектров комбинационного рассеяния света [30] указывают на плоскую структуру молекулы BF_3 с углами между связями около 120° , межуатомными расстояниями $\text{B}-\text{F}$ $1,30 \cdot 10^{-8}$ см, расстояниями между соседними атомами фтора $2,25 \cdot 10^{-8}$ см и при шестиэлектронной конфигурации с радиусом бора $0,79 \cdot 10^{-8}$ см, что приводит к следующей структуре молекулы:



В молекуле фтористого бора все связи между фтором и бором равноценны и гомеоплярны, однако теория резонанса в химии [31], основанная на современной квантовой механике, указывает, что следует учесть и другие состояния молекулы, кроме тех, которые мы можем представить на основании обычной структурной формулы. При рассмотрении этого вопроса следует учесть, что специфическим квантовым эффектом является делокализация; перемещение электрона в молекуле и возникновение переходных

структур, которые реально не существуют раздельно (но можно говорить о том или ином удельном весе структур в молекуле), накладываются друг на друга и имеет место явление, называемое резонансом состояний. Теория резонанса указывает на необходимость пересмотра структурной формулы фтористого бора с гомеоплярными связями с учетом в каждой связи всех состояний, которые могут быть представлены со сколько-нибудь заметным весом. Такие состояния представлены образованием ионов в молекуле.

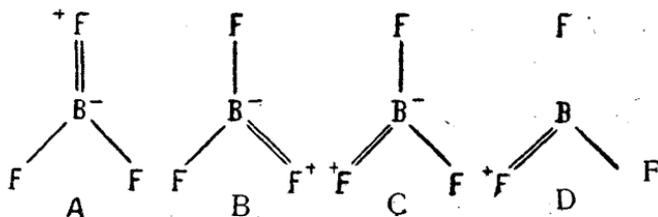
Хотя ионизация в молекуле с гомеоплярными связями при обычной температуре кажется мало вероятной, так как сопряжена с затратой энергии, но эта затрата компенсируется: последующим кулоновским взаимодействием в молекуле, гомеоплярными связями (которые при этом становятся более прочными) и резонансом между ионным и гомеоплярным состояниями. Рассматривая с этой точки зрения ионные валентные состояния бора в молекуле BF_3 , можно представить следующие структуры:



Общая формула II представлена еще тремя структурами, так как в любой связи возможно ионное состояние. Помимо основных структур I и II, существуют структуры III и IV с малым весом.

Однако, рассматривая структуры II, III и IV, следует иметь в виду, что согласно современным представлениям отрицательный заряд не локализован, а как бы размазан между всеми атомами галоида, существование трех структур по формуле II и обмен их понижают энергию сравнительно с тем случаем, когда отрицательный заряд локализован только у одного заданного атома галоида. В связи с этим обстоятельством в молекуле BF_3 химически все связи $\text{B}-\text{F}$ совершенно равноценны и межуатомные расстояния одинаковы.

В структуре фтористого бора может быть еще представлена двойная связь [32], так как атом бора имеет еще четвертую стабильную орбиту, которая может быть использована для образования связей. Поэтому можно ожидать в дополнение к структурам I и II следующие структуры, каждая из которых содержит одну двойную связь вместо простой с участием ионной структуры с двойной связью:



В структурах А, В, С и D одна лишняя четвертая связь стабилизирует молекулу в такой степени, чтобы компенсировать нестабильность, обусловленную неблагоприятным распределением зарядов. В соответствии с этим галогениды бора будут резонировать поровну между тремя эквивалентными структурами А, В и С с участием структуры I, а также со значительным участием чисто ионных структур типа II и D. При такой резонирующей структуре молекула фтористого бора должна быть плоской. В результате расстояния В—F должны отвечать двум третям односвязности и одной трети двоевязности, что согласуется с наблюдаемыми межуатомными расстояниями.

Фтористый бор легко присоединяет один электрон и становится ионом с четырехвалентным атомом с одним отрицательным зарядом, как, например, в молекуле фторборной кислоты HBF_4 . Ион BF_4^- согласно вышеизложенному представлен следующими структурами:



При переходе от трехвалентного бора к четырехвалентному отрицательному происходит переход от плоской молекулярной структуры к пространственной; очевидно, в ионе BF_4^- связи направлены к углам тетраэдра.

Фтористый бор дает многочисленные молекулярные соединения с рядом веществ. Это свойство, в особенности специфичное для молекулы BF_3 , объясняется ее малым молекулярным объемом при высокой электрической полярности и тенденцией бора образовывать четвертую дополнительную связь.

В сравнении с другими галогенидами фтористый бор имеет наименьший молекулярный объем, на что указывает межуатомное расстояние связи В—Х.

Молекула	Расстояние
BF_3	$1,30 \cdot 10^{-8}$ см
BCl_3	$1,74 \cdot 10^{-8}$ „
BBr_3	$1,87 \cdot 10^{-8}$ „
BI_3	$\sim 2,08 \cdot 10^{-8}$ „

Очевидно, в связи с малым молекулярным объемом молекулы фтористый бор имеет наибольшую тенденцию к образованию молекулярных соединений сравнительно с другими галогенидами бора и борорганическими соединениями, так как с увеличением расстояния уменьшаются силы валентного и ван-дер-ваальсового взаимодействия.

Помимо того, на способность образовать молекулярные соединения может сказываться электроотрицательность атомов, образующих связь с бором.

Электрополярные свойства BF_3 также выше, чем у остальных галогенидов, так как фтор среди других элементов является наиболее электроотрицательным. Под электроотрицательностью элемента обычно понимают тенденцию атомов элемента образовать отрицательный ион. По методу Паулинга [33] сравнительная электроотрицательность элементов определяется на основании величины энергии связи и выражается в электронвольтах (eV). Электроотрицательность галогидов и некоторых других элементов имеет следующие величины:

F	Cl	Br	J	O	N	C
4,0 eV	3,0 eV	2,8 eV	2,5 eV	3,5 eV	3 eV	2,5 eV

Это обстоятельство должно сказаться на ван-дер-ваальсовых силах при образовании молекулярных соединений, но этими силами не исчерпывается химическая связь в молекулярных соединениях фтористого бора, так как к силам этого рода добавляются валентные, химические силы, которые, очевидно, имеют большой удельный вес и приводят к образованию добавочных связей за счет новых валентных состояний, связанных с дополнительными валентными возможностями атомов. Как мы видели выше, атом бора может принять электрон и стать отрицательным четырехвалентным, т. е. образовать еще одну связь в дополнение к трем уже имеющимся в BX_3 . Если в молекуле другого соединения имеется атом кислорода или азота, способный увеличивать свою валентность, отдавая электрон, то возможно образование связи.

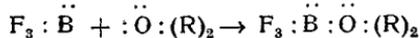
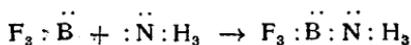
Это явление характерно не только для фтористого бора, но в той или другой степени и для многих неорганических и органических соединений бора, как BCl_3 , BH_3 , $\text{B}(\text{R})_3$ и др.

С точки зрения электронных представлений для трехвалентного бора характерен недостаток пары электронов для образования октета.

При образовании молекулярных соединений электронный секстет бора дополняется до октета (s^2p^6 -группа) и атом бора становится четырехвалентным отрицательным. Дополнение до октета совершается за счет доноров электронов: трехвалентного азота, двухвалентного кислорода или атомов щелочного металла.

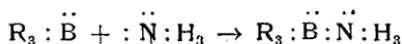
В связи с этим ряд соединений бора, и в особенности фтористый бор, является одной из наиболее сильных акцепторных систем (принимающих—отбирающих от других соединений электрон), поэтому молекулярные соединения фтористого бора исклю-

чительно многочисленны. В свете изложенных представлений они построены по типу:



Стабильность этих соединений объясняется тем, что каждый из атомов B, O и N окружен октетом электронов.

Триалкилпроизводные бора имеют меньшее акцепторское свойство. Это видно из того, что они не образуют эфиров, хотя соединяются с аммиаком и аминами:

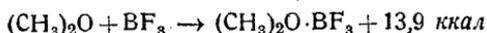


Падение тенденции давать молекулярные соединения особенно отчетливо наблюдается при замещении атомов галогена во фтористом боре на алкильные группы. Так, энергия связи N—B в молекулярном соединении $(CH_3)_3N-BF_2 \cdot CH_3$ 23,1 ккал, в $(CH_3)_3N-BF(CH_3)_2$ 18,3 ккал и в $(CH_3)_3N-B(CH_3)_3$ 14 ккал.

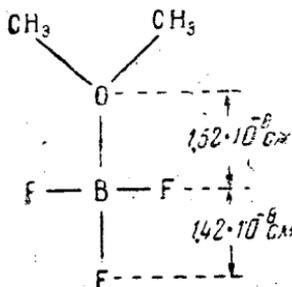
С пиридином [34] BF_3 реагирует с выделением тепла и образованием прочного соединения по уравнению:



С простыми эфирами BF_3 дает прочные молекулярные соединения [29], например:



На образование связи между молекулами $(CH_3)_2O$ и BF_3 типа обычного химического взаимодействия указывает электронографическое измерение междуатомных расстояний между атомами кислорода и бора:



Напомним, что в эфирах имеют место следующие междуатомные расстояния для связей:

C—C	$1,54 \cdot 10^{-8} \text{ см}$
C—O	$1,44 \cdot 10^{-8} \text{ см}$
C—H	$1,09 \cdot 10^{-8} \text{ см}$

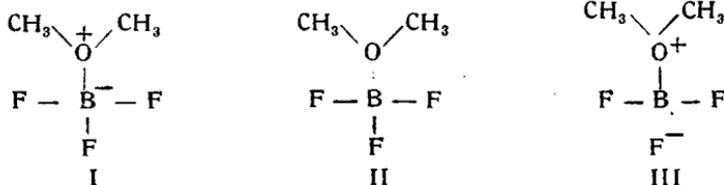
т. е. вполне сопоставимые с межуатомным расстоянием между кислородом эфирной группы и бором $B-O$ $1,52 \cdot 10^{-8}$ см, молекулы BF_3 .

На расстояниях, больших $2,5-3 \cdot 10^{-8}$ см, уже нет сил химического валентного взаимодействия, так как на расстоянии $3 \cdot 10^{-8}-4 \cdot 10^{-8}$ см действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы, на расстоянии, большем $6 \cdot 10^{-8}-1 \cdot 10^{-7}$ см, силы взаимодействия между атомами и молекулами практически уже равны нулю.

Если учесть, что энергия образования молекулярных соединений BF_3 $15-50$ ккал/моль больше сил ван-дер-ваальсового взаимодействия $0,5-5$ ккал/моль, но несколько меньше сил обычного валентного, химического взаимодействия $50-100$ ккал/моль, то можно считать, что в этих соединениях представлены силы валентнохимического взаимодействия наряду с ван-дер-ваальсовыми силами.

Оценивая межуатомные расстояния, энергию образования и свойство атома бора присоединять электрон, можно утверждать, что продукты присоединения BF_3 к эфирам и аминам представляют молекулярные соединения с участием химических связей, образованных за счет дополнительных валентных состояний атомов и ван-дер-ваальсовых сил.

Это подтверждается представлениями квантовой химии. Так, Сыркин и Дяткина [31], рассматривая этот вопрос с точки зрения теории резонанса, считают, что в молекуле $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ представлено несколько структур:



В первой структуре, повидимому, образуется химическая связь между отрицательным атомом бора и положительным трехвалентным атомом кислорода. Эта структура сильно полярна, о чем говорит высокий дипольный момент соединения, равный $4,35$ D. Энергетически в этой структуре выигрываются лишняя гомеоплярная связь $B-O$ и электростатическая энергия, но вместе с тем опытное значение дипольного момента (который по расчету должен быть равным $7,40$ D) указывает, что должна существовать структура II с обычным для молекулярных соединений ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Однако с точки зрения представления теории резонанса наложение первой структуры делает молекулярную связь в $(CH_3)_2O \cdot BF_3$ прочнее типичных чисто ван-дер-ваальсовых связей. Наконец, может быть представлена третья структура, где носителем отрицательного заряда является атом галоида.

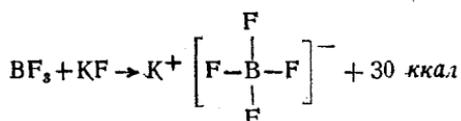
Следовательно, в эфиратах фтористого бора может осуществляться резонанс дополнительных химических структур (I и III)

со структурой с ван-дер-ваальсовым взаимодействием (II), поскольку в молекуле эфира BF_3 представлены все эти структуры.

Со сложными эфирами фтористый бор также образует довольно прочные соединения всегда одного и того же состава, а именно, на одну молекулу эфира приходится одна молекула фтористого бора. Очевидно, строение молекулярных соединений BF_3 со сложными эфирами аналогично строению соединений с простыми эфирами.

Уяснение физико-химической природы молекулы фтористого бора и его молекулярных соединений с эфирами поможет установить строение других менее изученных соединений.

Так, не оставляет ни у кого сомнения, что в солях фторборной кислоты существует ион с четырехвалентным атомом бора, образование которого сопровождается выделением 30 ккал тепла:



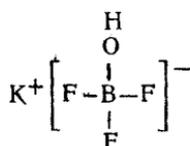
Весьма интересны соединения типа MeBF_3OH трифторгидроксибораты металлов.

Можно представить, что формально эти соли могут быть получены присоединением BF_3 к гидроксидам металлов:



По аналогии с эфирами фтористого бора и принимая во внимание большую прочность этих солей, близкую к KBF_4 , можно предполагать, что они содержат ион с четырехвалентным атомом бора, как и в случае эфиров, поскольку атом кислорода способен отдавать электрон, а атом бора принимать этот электрон. Место четвертого атома фтора, как и в ионе, занимает кислородный атом [35].

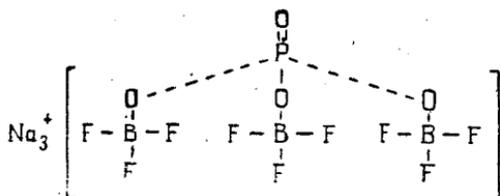
Поскольку с атомом кислорода связан атом металла, а не органический радикал, то ионный характер выражен более сильно, чем в эфирах:



С этой точки зрения может быть объяснено строение других молекулярных соединений фтористого бора с солями.

Соединения фтористого бора с сульфатами и фосфатами $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{BF}_3$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{BF}_3$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{BF}_3$ и т. д. можно рассматривать как производные MeBF_3OH с четырехвалентными атомами

бора, связанными в один общий сложный ион, в котором связь осуществляется через атом кислорода:



Молекулярные соединения фтористого бора с гидроксисоединениями (содержащими группы $-\text{OH}$) существенно отличаются от всех остальных соединений следующими свойствами:

1) все соединения этого типа являются довольно сильными кислотами, в то время как кислые свойства остальных молекулярных соединений менее сильно выражены [35];

2) фтористый бор дает молекулярные соединения не только с одной, но и с двумя молекулами гидроксил содержащего вещества, в то время как с эфирами и аминами он дает соединение только с одной молекулой.

Исследование молекулярной электропроводности системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{BF}_3$ [21] позволило установить, что молекулярное соединение, названное метоксифторборной кислотой, имеет состав $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{BF}_3$ и, как показывает электропроводность, является сильной кислотой; известны соли этой кислоты, например ртутная соль $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{BF}_3)_2\text{Hg}$.

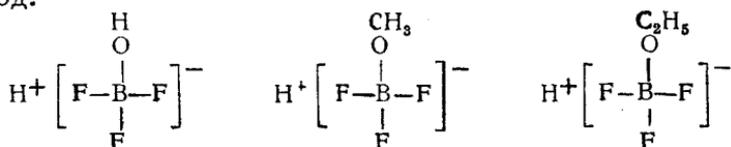
Определение электропроводности системы $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{BF}_3$ показывает также высокую проводимость и подтверждает существование соединения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{BF}_3$, которое дает ионы водорода и ионы органического комплекса $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OBF}_3]^-$. Образуется еще соединение $\text{BF}_3\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, которое также проводит электрический ток и является кислотой, по силе аналогичной серной.

Определением электропроводности фтористого бора в расплавленном феноле установлено существование соединения $\text{BF}_3\cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, которое обладает свойствами кислоты и может присоединять олефины [22]; существует также соединение $\text{BF}_3\cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

В противоположность молекулярным соединениям BF_3 с гидроксилсодержащими молекулами исследование проводимости BF_3 в эфирах показывает, что соединения типа $(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ обладают очень низкой проводимостью по сравнению с найденной для $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{BF}_3$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{BF}_3$. Это обстоятельство указывает на то, что в структурах $(\text{R})_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ и $\text{ROH}\cdot\text{BF}_3$ имеются существенные различия.

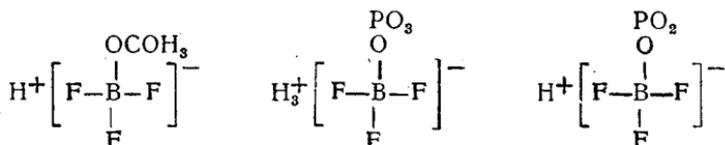
Значительные кислотные свойства гидратов фтористого бора и алкилоксифторборных кислот $\text{ROH}\cdot\text{BF}_3$ указывают на сильную деформацию связи $-\text{O}\sim\text{H}$ в этих соединениях, приобретающую характер типичной кислотной связи.

В полной аналогии с предыдущими молекулярными соединениями, содержащими кислородный атом, молекулярные соединения этого типа следует представить с четырехвалентным ионом бора, осуществляющим связь с молекулой воды или спирта через кислород:



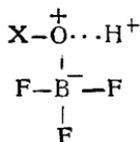
Эти формулы хорошо объясняют в высшей степени кислые свойства молекулярных соединений фтористого бора с гидроксипроизводными.

С органическими и неорганическими кислотами также образуются соединения аналогичного типа и, как можно считать, с четырехвалентным ионом бора, осуществляющим связь через кислород с молекулой кислоты:



Такая структура связана с сильно кислотными свойствами, как и в молекуле фторборной кислоты $\text{H}^+[\text{BF}_4]^-$.

По теории кислот известно, что скопление в молекуле кислоты электроотрицательных атомов или групп, обладающих средством к электрону, смещает электрон, в связи с чем атом кислорода, связанный с протоном, становится более положительным и протон отталкивается. Этот индуктивный эффект должен быть особенно сильно выражен в молекулярных соединениях фтористого бора, так как атом кислорода приобретает положительный заряд, становясь трехвалентным:



Таким образом, возникновение и повышение кислотности объясняются ослаблением связи протона с атомом кислорода вследствие отталкивания положительного протона от положительно заряженного атома кислорода в соединениях фтористого бора с гидроксилсодержащими веществами, которые являются редким типом кислот с положительно заряженным трехвалентным атомом кислорода. Этот взгляд на строение соединений типа $\text{HOX} \cdot \text{BF}_3$ объясняет их свойства и природу каталитической активности.

Приведенные структуры объясняют не только повышение кислотных свойств в молекулярных соединениях BF_3 с гидро-

кислосодержащими веществами сравнительно с исходными компонентами, но и существование соединений с двумя молекулами воды и органических веществ.

До настоящего времени строение таких соединений пытались объяснить тем, что одно координационное место могут занять две молекулы воды, спирта или органической кислоты.

Однако сущность этого явления, как мы считаем, состоит в другом.

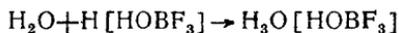
На основании ряда исследований [36] стало известно, что сильные кислоты могут образовывать соли с более слабыми кислотами и гидроксилсодержащими веществами. Чем сильнее одна кислота и слабее другая, тем существование такого соединения проявляется отчетливее.

Наиболее сильная из всех кислот — хлорная кислота — дает кристаллическое соединение с более слабыми кислотами: азотной, фосфорной, уксусной, а также с водой и другими гидроксилсодержащими веществами; твердые кристаллические соли выделены и строение их доказано спектрами поглощения. Так, например, известны следующие твердые соли: $\text{HClO}_4 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{HClO}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$, $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, образование солей сильных кислот со слабыми гидрооксипроизводными, которые ведут себя при этом как основания, является общей закономерностью.

С этой точки зрения может быть понятным присоединение второй молекулы спирта или кислоты к молекулярным соединениям BF_3 .

В результате присоединения BF_3 к H_2O , ROH или RCOOH образуются сильные кислоты, что доказано электропроводностью. Получившиеся сильные кислоты при избытке H_2O , ROH или RCOOH реагируют с этими соединениями с образованием кислых солей вышеприведенного типа:



С этой точки зрения можно предвидеть образование ряда еще не известных соединений типа:



Таким образом, на основании критического обзора литературы очевидно, что молекулярные соединения фтористого бора с органическими и неорганическими веществами построены по одному и тому же типу: с ионом четырехвалентного бора, осуществляющим связь с молекулой присоединяющегося вещества через атом кислорода, азота, серы или другие атомы, способные отдавать электрон.

В случае молекулярных соединений BF_3 с гидроксилсодержащими молекулами атом бора связывается с молекулой вещества через атом кислорода гидроксильной группы. Поэтому атом водорода группы OH приобретает ионную связь, подобно тому, как во фторборной кислоте HBF_4 , но место четвертого атома фтора в ионе с четырехвалентным бором занимает остаток моле-

кулы присоединяющегося вещества H^+ [$XOBF_3$]. В связи с этим все молекулярные соединения BF_3 с гидроксилсодержащими веществами приобретают характер сильных кислот.

Присоединение второй молекулы H_2O , ROH или $RCOOH$ к $H_2O \cdot BF_3$, $ROH \cdot BF_3$, повидимому, не связано с явлениями координационного характера, а объясняется солеобразованием по типу хлорной кислоты с водой или более слабыми кислотами, т. е. характер связи второй молекулы с BF_3 иной, чем спервой.

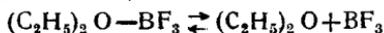
ПРИРОДА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРИСТОГО БОРА

Основываясь на данных о физико-химической природе соединений фтористого бора, можно составить некоторое представление о природе их каталитического действия.

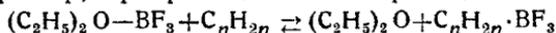
Очевидно, фтористый бор и ряд его соединений можно рассматривать как катализаторы двух типов: 1) комплексообразующие и 2) кислотные, имеющие характер сильных кислот, действие которых отличается от первых.

Каталитическое действие комплексообразующих катализаторов основано на образовании неустойчивых промежуточных комплексов, активирующих реагирующие молекулы. Так, фтористый бор имеет большую тенденцию к присоединению одного электрона, образуя четвертую связь, помимо того, молекула BF_3 вследствие высокой электрополярности имеет тенденцию к образованию молекулярных соединений за счет ван-дер-ваальсовых сил, поэтому молекула фтористого бора легко образует такие комплексы. Можно предполагать, что наибольшей тенденцией к комплексообразованию должна обладать несвязанная молекула фтористого бора, так как в этом случае атом бора имеет четвертую незаполненную орбиту и способен присоединять один электрон. Очевидно, способность к комплексообразованию у молекулярных соединений BF_3 должна быть понижена.

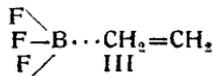
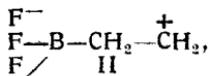
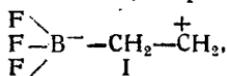
С этой точки зрения при катализе способность к комплексообразованию с новыми реагирующими веществами у BF_3 должна быть выше, чем, например, у $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$. Однако связь $B-O$ в эфирах не прочная (порядка 14 ккал), поэтому возможна легкая диссоциация:



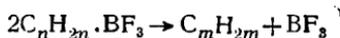
с образованием хотя бы следов фтористого бора или обменная реакция. например, при реакции полимеризации:



Соединения фтористого бора с ненасыщенными соединениями известны [176], хотя они не прочны и состав их точно не установлен. В комплексах BF_3 с непредельными углеводородами можно предполагать структуры I и II, в которых атом бора становится отрицательным четырехвалентным за счет электрона двойной связи, наряду



со структурой с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между молекулами BF_3 и C_nH_{2n} (III) и резонанс этих структур. Можно ожидать, что двойная связь в $\text{C}_n\text{H}_{2n}\cdot\text{BF}_3$ под влиянием полярной молекулы BF_3 активируется, что вызывает дальнейшую реакцию полимеризации:



где $m = 2n$.

Если комплексное соединение фтористого бора слишком прочно, то каталитическая активность его должна быть мала. Соединения фтористого бора с неорганическими кислородсодержащими солями K и Na являются довольно прочными комплексами, диссоциирующими выше 300° . Повышенная прочность связи BF_3 с солями связана, повидимому, с резонансом четырехвалентного отрицательного бора и отрицательно заряженных атомов фтора с положительно заряженными ионами Na^+ и K^+ , что упрочняет соединение, в то время как в органических молекулярных соединениях BF_3 такого резонанса нет. В солях тяжелых металлов в соединении с BF_3 такого резонанса быть не может, и возможно, если бы они были получены, то имели бы лучшее каталитическое действие, чем соли Na и K, связанные с BF_3 .

Особый тип гомогенных катализаторов представляют кислотные катализаторы, к которым относятся все сильные кислоты, как серная и фосфорная кислоты и безводный фтористый водород. Каталитическое действие их более или менее однотипно и, повидимому, связано с одним и тем же механизмом (протоно-ионным), оно увеличивается с повышением силы кислоты. К этому типу катализаторов относятся все молекулярные соединения фтористого бора с гидроксилсодержащими веществами, так как являются сильными кислотами. В этом случае также не исключен комплексообразующий механизм по вышеприведенной схеме, однако фтористый бор как комплексообразующий катализатор слабее, чем кислотные катализаторы на его основе: $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$, $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{BF}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4\cdot\text{BF}_3$ и ряд других.

Наибольшую каталитическую активность из катализаторов этого типа должны иметь те, которые обладают наибольшей кислотностью, которая в свою очередь связана со скоплением в молекуле электроотрицательных и гидроксильных групп.

Интересно отметить, что в соответствующих соединениях комплексообразующий характер фтористого бора менее сильно выражен, чем хлористого алюминия или, вернее, их атомов. Это можно наблюдать на следующем факте: при замене атомов галоидов в BF_3 и AlCl_3 алкильными группами способность давать молекулярные соединения у обоих галогенидов понижается. AlCl_3 и BF_3 дают соединения с эфирами $\text{AlCl}_3\cdot\text{O}(\text{R})_2$ и $(\text{R}'_2\text{O}\cdot\text{BF}_3)$ и аминами, причем соединения с аминами более прочны.

Триэтилалюминий дает еще прочный эфират $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}\cdot\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, а триэтилбор эфирата уже не образует, однако оба металлорга-

нические соединения дают продукты присоединения к аминам $(C_2H_5)_3Al \cdot N(R)_3$ и $(C_2H_5)_3B \cdot N(R)_3$.

Отметим попутно, что алкилпроизводные алюминия являются также катализаторами, например, в реакциях полимеризации.

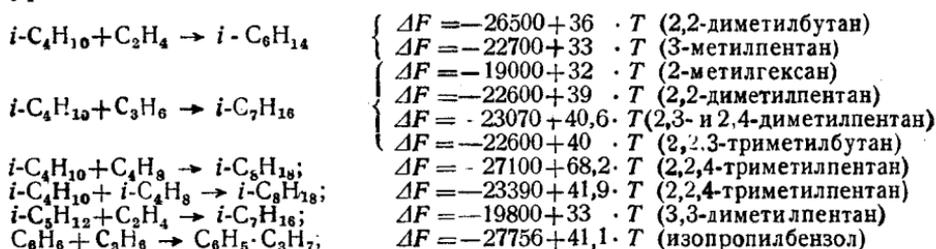
Вышеизложенные примеры указывают, что соединения алюминия имеют большую тенденцию к комплексообразованию, поэтому понятно, что $AlCl_3$ является более сильным комплексообразующим катализатором, чем BF_3 , взятый в чистом виде. Так, например, $AlCl_3$ активирует реакцию алкилирования углеводов, а BF_3 , взятый в чистом виде, не активирует.

Следует заметить еще, что на эффективности каталитического процесса в целом могут сказываться, помимо химических, чисто физические факторы, а именно, агрегатное состояние катализатора (газообразное, жидкое или твердое) и способ его перемешивания с реагирующим веществом.

РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ

Реакция каталитического присоединения изопарафинов к олефинам, получившая название реакции алкилирования, была открыта в СССР в 1932 г. [37], но опубликована несколько позже, в 1935 г. [38].

Эта реакция может быть представлена следующими основными стехиометрическими и термодинамическими [39, 40, 41, 42] уравнениями:



Здесь T — абсолютная температура и ΔF — свободная энергия реакции, при отрицательном значении которой реакция становится термодинамически возможной.

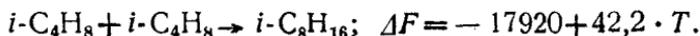
Реакция алкилирования является процессом, обратным крекингу, и должна проводиться при низкой температуре. Однако практическое осуществление реакции зависит от скорости, с которой может протекать данный процесс при определенной температуре. Если скорость очень мала, то реакция может быть практически незаметна, несмотря на термодинамическую возможность. Поэтому, чтобы осуществить реакцию, приходится применять катализаторы, увеличивающие скорость процесса при низкой температуре, или идти по линии повышения температуры, так как при этом увеличивается скорость реакции. Однако, чтобы сохранить термодинамическую вероятность реакции с повышением температуры, увеличивается давление, так как свободная энергия процесса зависит от температуры и давления следующим образом:

$$\Delta F_p = -RT \ln P + \Delta F,$$

где ΔF_p — свободная энергия при давлении P .

В соответствии с вышеизложенным известны два процесса: низкотемпературное каталитическое алкилирование при 0—20° С в присутствии катализаторов и некаталитическое термическое алкилирование при 500° и давлении 300 ат.

Реакция полимеризации ненасыщенных углеводородов является также термодинамическим низкотемпературным процессом, например:



Поэтому реакция полимеризации является конкурирующим процессом с реакцией каталитического и термического алкилирования. Чтобы подавить полимеризацию, создается большой избыток изопарафинов над олефинами порядка 4:1—6:1 и более, так как с понижением концентрации олефина в реакционной смеси уменьшается скорость полимеризации.

АЛКИЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИСТЫЙ БОР

Алкилирование изопарафинов

В 1935 г. реакция алкилирования изопарафинов олефинами была проведена с помощью соединений фтористого бора как катализаторов [38], в результате была получена смесь изопарафинов. Алкилирование изобутана и изопентана этиленом и изобутиленом проводилось в автоклаве, вращающемся со скоростью 30 об/мин., при давлении 10—20 ат и 10—30° в продолжение около 20 час.

Загрузка автоклава составляла около 90—200 г изобутана, 20 г этилена и в качестве катализатора 8—14 г BF_3 с 2—4 г H_2O или NF_3 и 5—10 г порошка Ni . Добавки воды или фтористоводорода кислоты и никеля рассматривались как активаторы реакции, так как фтористый бор, взятый в отдельности, не является катализатором для реакции алкилирования. Рассматривая этот вопрос с точки зрения работ, проведенных в последнее время (см. ниже), можно сказать, что в действительности катализаторами являлись соединения $H_2O \cdot BF_3$ или NBF_4 , которые образовались из компонентов, взятых в реакцию. В отдельности ни фтористый бор, ни фтористый водород не являются катализаторами в реакции алкилирования этиленом. Оказалось, что в реакцию каталитического алкилирования вступают только парафины изостроения, имеющие атом водорода у третичного углеродного атома. Парафины нормального строения с первичными и вторичными водородными атомами менее реакционноспособны и при низких температурах не присоединяются к двойной связи. Однако с помощью хлористого алюминия могут быть алкилированы этиленом как изопарафины, так и парафины нормального строения [37]. Этот факт объясняется изомеризирующим действием хлористого алюминия на парафины нормального строения, после чего происходит алкилирование, однако не исключается меха-

низм, при котором происходит непосредственное алкилирование нормальных парафинов под влиянием AlCl_3 . Известно, что с фтористым бором можно также проводить изомеризацию при 10—290° *n*-бутана в изобутан и *n*-пентана в изопентан [43], однако, вероятно, как катализатор изомеризации BF_3 менее активен, чем AlCl_3 , поэтому не может происходить одновременной изомеризации и алкилирования. По мере увеличения молекулярного веса изопарафины вступают в реакцию алкилирования с большим трудом. Так, изопентан алкилируется труднее, чем изобутан, а 2,2,4-триметилпентан труднее изопентана. При алкилировании изобутана и изопентана олефинами в зависимости от условий реакции может происходить вторичное алкилирование образовавшегося изопарафина, что видно из фракционного состава алкилатов, приведенного в табл. 4.

Таблица 4

Фракционный состав алкилата, полученного алкилированием изопарафинов олефинами в присутствии катализатора [38]

Температура кипения, °С	Реагенты реакции и состав алкилата, % по объему		
	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_4$
До 75	22,5	5,9	16,5
„ 100	28	9	30,3
„ 125	51	44,6	45,7
„ 150	61	48,2	55

Все фракции алкилата, как указывают элементарный анализ и отрицательная реакция с раствором перманганата и нитрующей смесью, состояли из изопарафинов.

После работы Ипатьева основное внимание исследователей привлекло алкилирование изопарафинов с помощью серной кислоты и фтористого водорода.

Лишь позднее катализаторы на основе фтористого бора вновь стали привлекать к себе внимание.

Так, в мае 1943 г. появился патент [44] на алкилирование изопарафинов олефинами с помощью системы $\text{H}_2\text{O} - \text{BF}_3$, а затем другой патент [45] на каталитическое алкилирование насыщенным раствором BF_3 в воде. В других патентах 1944 г. в качестве катализатора предлагается жидкое соединение $\text{BF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1-1,5$; при $n = 1$ оно отвечает составу 79% BF_3 и 21% H_2O . Это соединение получается пропусканием BF_3 в воду до насыщения. Катализатор может применяться для алкилирования изобутана этиленом, пропиленом и бутиленами [46, 47]. Затем на алкилирование изопарафинов олефинами с помощью водных растворов фтористого бора был взят еще ряд патентов [48, 49, 50, 51]. Гидрат фтористого бора $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ рекомендуется и для других процессов в нефтяной технологии [52].

С помощью BF_3 как катализатора был предложен двухстадийный процесс изомеризации *n*-бутана в изобутан с последующим алкилированием этиленом [53]. В присутствии BF_3 при 50—150° в определенной зоне происходит изомеризация *n*-бутана, затем в другой зоне происходит алкилирование при контакте изобутана с этиленом в присутствии BF_3 и чрезвычайно пористого носителя.

Таким образом был получен алкилат, содержащий 60% изогексанов, состоящий главным образом из 2,3-диметилгексана.

Фтористый бор в чистом виде, как уже отмечалось, по крайней мере при обычной температуре не активен как катализатор алкилирования изопарафинов олефинами. Поэтому в одном из патентов 1946 г. предлагается активирование BF_3 с помощью HF. Для алкилирования изобутана этиленом в автоклав загружается 100 вес. частей HF, 10 частей BF_3 и 300 частей *i*- C_4H_{10} . К этой смеси при 20°С и энергичном размешивании добавляется C_2H_4 до тех пор, пока давление не поднимется до 30 ат; реакция длится 12 час.

Таким образом был получен бензин в количестве 200 вес. частей, на 55% состоящий из гексанов [54].

Для алкилирования изопарафинов олефинами предлагались водные растворы фтористого водорода, насыщенные фтористым бором [55, 56], представляющие тройную систему $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}-\text{BF}_3$.

В последнее время появилась работа [57], в которой подробно изучена каталитическая система $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}-\text{BF}_3$ в реакции алкилирования изобутана этиленом в непрерывно действующей лабораторной и опытной установках.

При исследовании гидрата фтористого бора $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ как катализатора алкилирования этиленом было установлено, что конверсия этилена, а также продолжительность службы катализатора недостаточны, однако катализатор, полученный насыщением водного фтористого водорода фтористым бором, обнаруживает гораздо большую активность и устойчивость при алкилировании. Наиболее активен катализатор, в котором все три компонента находятся в равномолекулярном количестве. Катализатор готовится насыщением 50%-ного водного HF фтористым бором, поглощение которого прекращается по достижении состава $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}-\text{BF}_3$. При растворении BF_3 в водном HF выделяется значительное количество тепла, причем если к гидрату фтористого бора прилить безводный HF, то происходит бурная реакция. Высокий экзотермический эффект указывает на то, что взятые компоненты образуют между собой химическое соединение. Возможно получается гидрат фторборной кислоты $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{HBF}_4$. Система состава $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}-\text{BF}_3$ имеет уд. вес 1,75 и, очевидно, достаточно устойчива при хранении, она чрезвычайно энергично разъедает обычные виды стали, но медь и латунь являются достаточно устойчивыми, стекло также не сильно разъедается.

Реактор лабораторной установки состоял из омедненного сосуда с внутренним диаметром 72 мм и длиной 140 мм. Перемешивание осуществлялось вертикальной мешалкой, проходящей через сальник, вращающийся со скоростью 1750 об/мин.

Установка работала с производительностью 200—400 мл дебутилизированного алкилата в час. Непрерывные рабочие циклы продолжались до 50 час., в течение которых получалось около 15 л алкилата при исходной загрузке катализатора 200 мл, который занимал около 25% объема реактора; реакция велась при давлении 16 ат и температуре 55° С, в изобутан вводилось 1,5% BF_3 , что было необходимо для того, чтобы сохранить активность катализатора продолжительное время. Без добавления фтористого бора в изопарафиновое сырье можно получить всего лишь 8—10 объемов алкилата на один объем катализатора, однако при непрерывном активировании катализатора BF_3 можно получить 80—88 объемов.

Гидрат фтористого бора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является также катализатором алкилирования изобутана этиленом, однако, по данным авторов рассматриваемой работы [57], продолжительность службы катализатора невелика и конверсия этилена недостаточна, поэтому добавление к $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ фтористого водорода повышает активность катализатора, достигая максимальной величины при соотношении $\text{HF} - \text{BF}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Это иллюстрируется данными, полученными на опытной установке (табл. 5).

Таблица 5

Характеристика работы катализатора $\text{BF}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$

Показатели работы установки	Катализатор		
	30% HF, насыщенного BF_3	40% HF, насыщенного BF_3	60% HF, насыщенного BF_3
Количество объемов алкилата, полученного с одним объемом катализатора	134	195	84
Общее количество полученного алкилата, л	100	118	54

Выход алкилата на взятый в реакцию этилен приводится в табл. 6.

Таблица 6

Алкилирование изобутана этиленом с катализаторами, содержащими переменное количество фтористого водорода

Основные данные	Катализатор		
	$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25% HF, насыщенного BF_3	50% HF, насыщенного BF_3
Молекулярное отношение $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : \text{C}_2\text{H}_4$	2,60	2,75	2,84
Загрузка катализатора, мл	200	250	250
Время контакта, мин.	35	18	19
Выход алкилата на этилен, %	173	219	258

Приводимые данные подтверждают повышенную активность катализатора, полученного насыщением 50% HF фтористым бором. Катализатор в процессе работы непрерывно активировался не только фтористым бором, содержащимся в пропускаемом через реактор сырье, но периодически безводной HF, которая добавлялась к катализатору каждый раз в количестве 5%. Всего активация проводилась пять раз и таким образом было добавлено 25% HF. Активация катализатора фтористым бором позволяет повысить выход алкилата с 8—10 объемов на объем катализатора до 80 объемов, а при дополнительной периодической активации безводной HF до 195 объемов, что отвечает расходу катализатора около 1,3%.

Катализатор также может активироваться периодической обработкой фтористым бором, однако при этом срок его службы снижается.

При периодической активации катализатора фтористым бором удается получить только 25—30 объемов алкилата с одного объема катализатора; при непрерывной активации катализатора фтористым бором, растворенным в изобутане, получается 70—80 объемов алкилата с одного объема катализатора.

Отработанный катализатор содержит до 35 объемных % растворимых в нем органических веществ, поэтому его удельный вес снижается с 1,75 до 1,3.

Более подробные данные по работе каталитической системы состава HF—H₂O—BF₃ при непрерывной активации приводятся ниже.

Данные работы алкилирующей установки с катализатором BF₃—H₂O—HF

Молекулярное соотношение i -C ₄ H ₁₀ :C ₂ H ₄	1,9
Выход алкилата на этилен, %	212
Объем полученного алкилата с одного объема катализатора	70
Загрузка катализатора, мл	150
Содержание BF ₃ в изобутане, %	1,37
Октановое число по моторному методу	86,6
„ „ с 1 мл ТЭС	98,2

Зависимость качества алкилата от молекулярного соотношения изобутана к этилену и температуры реакции приведена в табл. 7.

Эти данные получены при общей загрузке изобутана около 14 кг, этилена в зависимости от соотношения i -C₄H₁₀:C₂H₄, 1,5—2,5 кг и катализатора 200 мл.

При работе на опытной установке за цикл в систему загружалось до 200 кг изобутана и 38 кг этилена, в результате чего получалось около 80 кг алкилата. При этой загрузке было получено 195 объемов алкилата на один объем исходной загрузки катализатора.

Алкилирование изобутана этиленом при различных условиях
с катализатором $\text{BF}_3\text{—H}_2\text{O—HF}$

Основные данные	№ опыта			
	1	2	3	4
Молярное отношение $i\text{-C}_4\text{H}_{10} : \text{C}_2\text{H}_4$	2,84	2,84	4,15	4,15
Температура реакции, °С	55	43	55	43
Конверсия этилена, %	95,7	93,3	87	86,5
Выход алкилата, % на этилен	2,58	2,49	210	225
Содержание фтора в алкилате, %	0,0026	—	0,0029	0,0038
Время контакта, мин.	19	18	22	20
Октановое число	88,4	91	88,6	90,7
Химический состав алкилата, % объемн.				
пентаны	5,2	3,5	4,0	4,0
гексаны	66,6	67,0	70,0	71,0
гептаны	7,8	8,0	6,0	7,5
октаны	13,0	14,5	13,0	11,5
остальные	7,4	7,0	7,0	6,0
2,3-диметилбутан	62,5	63,5	66,0	67,5

Алкилирование изобутана и изопентана олефинами с помощью катализаторов на основе фосфорных кислот и фтористого бора

Из других катализаторов алкилирования заслуживают внимания соединения BF_3 с неорганическими кислотами.

В 1935 г. был взят патент на катализатор, получаемый насыщением кислот пятивалентного фосфора, как H_3PO_4 и $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, фтористым бором [58, 59]. Катализатор предлагался для реакций конденсации в органической химии, например для реакций, идущих с отщеплением воды. Реакция алкилирования изопарафинов в тот период, когда были предложены указанные катализаторы, не была еще известна. Однако через некоторое время катализаторы этого типа были предложены для реакций алкилирования изопарафинов. Так, в 1942 г. был взят патент [60] на алкилирование изопарафинов олефинами с помощью растворов BF_3 в H_3PO_4 . В 1944 г. запатентован катализатор алкилирования [61], представляющий продукт присоединения BF_3 к H_3PO_4 . Затем взяты аналогичные патенты [62, 63] на смесь $\text{BF}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ как катализатора алкилирования. Во всех перечисленных патентах катализаторы на основе BF_3 рассматривались как растворы или смеси.

Таким образом, за последние 4—5 лет появился ряд патентов о применении соединений фтористого бора как катализаторов реакции алкилирования изопарафинов олефинами.

А. В. Топчиевым и Я. М. Паушкиным впервые в 1945 г. было отчетливо установлено, что фтористый бор образует с ортофосфорной кислотой молекулярное соединение, химическая формула которого $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$. Ими же были изучены физико-хими-

ческие свойства и каталитическое действие этого соединения в реакциях алкилирования и полимеризации [64].

В одном из последних патентов [65], взятом в июле 1946 г., предлагается каталитическое алкилирование изобутана этиленом, причем получается большая изогексановая фракция, которая в значительной степени состоит из 2,3-диметилбутана. Катализатор получается насыщением 100%-ной ортофосфорной кислоты фтористым бором. Сообщается формула катализатора— $H_3PO_4 \cdot BF_3$.

А. В. Топчиевым, Я. М. Паушкиным и Ф. Ф. Мачус исследована реакция алкилирования изобутана пропиленом [14, 64]. Изобутан для алкилирования получался дегидратацией изобутилового спирта с последующим гидрированием изобутилена над никелевым катализатором.

Изобутан, полученный таким образом, имел состав, приведенный в табл. 8.

Таблица 8

Состав изобутана, применяемого для алкилирования

Наименование газа	Формула	Содержание газа, %
Изобутан	C_4H_{10}	85,56
<i>n</i> -Бутан	C_4H_{10}	7,11
Пропан	C_3H_8	5,10
Этан	C_2H_6	1,42
Высшие	—	1,81

Пропилен получался дегидратацией вторичного пропилового спирта с температурой кипения 96—98° С при температуре 350° С над окисью алюминия. Содержание непредельных в полученном пропилене по данным анализа составляло 97—98%. Алкилирование велось в запаенных стеклянных ампулах, куда помещались жидкая углеводородная смесь и катализатор. Для этого в газометре составлялась требуемая смесь изобутана с пропиленом, которая переводилась в ампулу, охлаждаемую жидким кислородом. Вследствие глубокого охлаждения происходила полная конденсация газовой смеси без потерь. Для опытов брали обычно 10 л смеси, сконденсированной в жидкость, вес которой составлял 20—22 г. Перед заполнением углеводородной смесью в ампулу помещалось 5 мл катализатора. После заполнения оттянутый конец охлажденной ампулы запаивался на паяльной горелке. Ампула помещалась в качалку, чем достигалось перемещение углеводородной смеси с катализатором. Ампула постепенно нагревалась до окружающей температуры в 15—20° С, при этом в ампуле поднималось давление до 12—15 ат. Перемешивание производилось в течение двух часов, после чего ампула охлаж-

далась в охладительной смеси и вскрывалась. На оттянутый конец надевалась каучуковая трубка, конец которой соединялся с газометром. При постепенном нагревании ампулы до окружающей температуры непрореагировавшие изобутан и пропилен перемогались в газометр¹.

О прошедшей реакции алкилирования судили по объему полученного алкилата и выходу его в весовых процентах от исходного олефина, по объему не вошедшего в реакцию газа в литрах и по объему полученного после реакции катализатора.

В первой серии опытов исследовалась сравнительная активность различных катализаторов; в реакцию брали 10 л смеси, состоящей из 2,5 л пропилена и 7,5 л изобутана, что давало отношение олефина к парафину 1:3. Во всех опытах применяли по 5 мл жидкого катализатора, что соответствовало отношению катализатора к жидкой углеводородной смеси 1:5—1:6 (напомним, что при алкилировании серной кислотой берется соотношение 2:1 и 1:1) (табл. 9).

Таблица 9

Алкилирование изобутана пропиленом с помощью различных катализаторов

Применяемый катализатор	Объем получающегося углеводорода, мл	Выход, % на исходный олефин	Объем газа после опыта, л	Объем катализатора после опыта, мл	Удельный вес алкилата	Бромное число
Серная кислота 98%-ная	0,4	7	7,5	9,6	—	—
» » 94%-ная	0,6	—	7	8,5	—	—
» » 86,5%-ная	0,8	14	8	8,0	—	—
Эфират фтористого бора (C ₂ H ₅) ₂ O·BF ₃	0,1	—	9,8	4,8	—	—
Серная кислота, насыщенная фтористым бором BF ₃ ·2,5 H ₂ SO ₄ *	8,5	155	4,5	5,5	0,700	1
Гидрат фтористого бора H ₂ O·BF ₃	9	163	4	5,5	0,730	1—2

* Может быть использована только один раз.

Таким образом, в условиях нашего эксперимента при недостаточно энергичном перемешивании алкилирование с помощью серной кислоты почти не шло, а имело место главным образом растворение пропилена в кислоте, о чем можно было судить по увеличению объема серной кислоты после реакции почти вдвое². С эфиратом фтористого бора (C₂H₅)₂O·BF₃ реакция совершенно не шла. Серная кислота, насыщенная фтористым бором, вызывала

¹ Потери легкого алкилата с уходящим газом могли быть только крайне незначительны и равны концентрации пара, насыщающего пространство. В отдельном опыте определялись потери, которые имели место при отделении отгонкой из ампулы 30 мл жидкого изобутана от 10 мл бензина, выкипающего до 100°. После испарения газа осталось 9,9 мл бензина.

² Алкилирование изобутана пропиленом может быть осуществлено только с 101% H₂SO₄ и при интенсивном перемешивании.

энергичное алкилирование, однако при вторичном использовании оказывалась мало эффективной. Жидкий гидрат фтористого бора дал хорошие результаты.

По мере уменьшения соотношения пропилена к изобутану удельный вес алкилата уменьшается.

В заключение (табл. 10) приведем фракционный состав алкилата, полученный при разгонке в ректификационной колонке, эквивалентной по погоноразделительной способности 12 теоретическим тарелкам.

Таблица 10

Фракционный состав углеводородов, полученных алкилированием изобутана пропиленом

Фракционный состав, °С	Количество фракций, % по объему	Удельный вес d_4^{20}
40—100	14	0,6831
100—125	8	0,702
125—150	17	0,7308
150—175	6	0,756
175—200	15	—
200—225	19	—
> 225	21	—

Таблица 11

Характеристика активности различных соединений фтористого бора как катализаторов в реакциях алкилирования изопентана пропиленом [15].

Катализатор	Выход углеводородов, кипящих выше 50°.			Удельный вес алкилата d_4^{20}	Примечание
	в мл	% от теории	% на взятый пропилен		
$H_2O + P_2O_5 + BF_3$	18,6	71,5	170	0,7100	Могут быть использованы многократно
$H_2O \cdot BF_3$	18,5	70,5	168	0,707	
$BF_3 \cdot 2,5 H_2SO_4$	18,1	69	164	0,7050	Снижение активности после первого опыта
$CH_3OH \cdot BF_3$	11	43	105	0,7538	
$C_2H_5OH \cdot BF_3$	9	38	90	0,771	Катализатор практически не активен
$HPO_3 \cdot BF_3$	6	23	55	0,730	
$CH_3COOH \cdot BF_3$	5	19	45	0,69	
$C_5H_5N \cdot BF_3$	—	0	0	—	—
$C_6H_5OH \cdot BF_3$	—	0	0	—	Алкилирование фенола
$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$	—	0	0	—	—
$CH_3COOC_2H_5 \cdot BF_3$	—	0	0	—	—
$(CH_3C_6H_4O)_3PO \cdot BF_3$	—	0	0	—	—
BF_3	—	0	0	—	Литературные данные
BF_3	—	0	0	—	
$AlCl_3$	9,6	40	95	0,7592	Активность падает довольно быстро
$H_2SO_4 (101\%)$	16,6	70	165	0,7076	Может быть использована однократно

Таким образом, до 225° выкипает около 80% алкилата.

При исследовании реакции алкилирования изопентана А. В. Топчиевым, Я. М. Паушкиным и Л. И. Сергачевой [14, 15] применялся химически чистый изопентан с температурой кипения 27,8°, $d_4^{20} = 0,6197$ и $n_D^{20} = 1,3539$.

Катализаторы — соединения фтористого бора с водой, эфирами и спиртами — готовились пропуском BF_3 в соответствующие вещества; количество поглотившегося фтористого бора отвечало химическому составу соединений, приведенных в табл. 11. Все они дымящие на воздухе гигроскопичные жидкости.

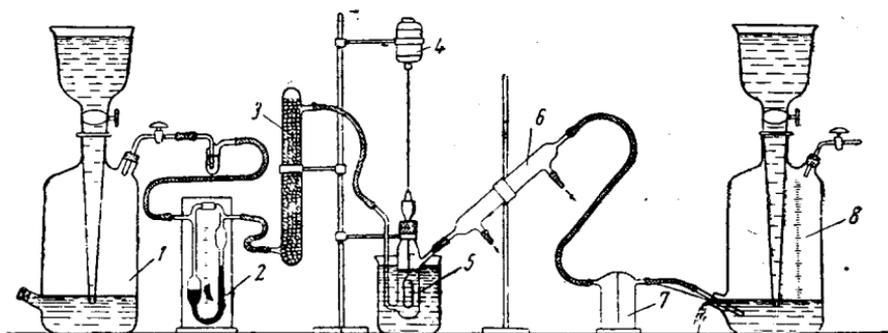


Рис. 1. Прибор для алкилирования изопентана олефинами.

Алкилирование осуществлялось в приборе, изображенном на рис. 1.

Пропилен из газометра 7 поступал со скоростью 1—2 л/час в реометр 2, затем для осушки в хлоркальциевую колонку 3 и в реактор 5. Непоглотившийся газ проходил через холодильник 6, предохранительную колонку 7 и собирался в газометре 8. В реакторе перемешивание изопентана и жидкого катализатора с пропускаемым олефином осуществлялось быстро вращающейся рамочной мешалкой 4 с затвором, где в качестве запирающей жидкости применялась ртутно-масляная эмульсия. В реактор помещалось во всех опытах 20 мл катализатора, 50 мл изопентана и пропускалось 4,5 л пропилена, что соответствовало молярному соотношению олефина к изопарафину 1:2,3.

После опыта углеводородный слой отделялся от не растворимого в углеводородах катализатора, промывался раствором щелочи, водой, сушился хлористым кальцием и разгонялся на ректификационной колонке. Для разгонки брались алкилаты от параллельных опытов. Выход алкилата оценивался по объему углеводородов, выкипающих выше 50°.

Чтобы получить представление об активности катализаторов в реакциях алкилирования изопентана пропиленом, авторы испытали в сравниваемых условиях опыта ряд соединений фтористого бора, серную кислоту и хлористый алюминий.

Как видно из экспериментальных данных, каталитически активными в реакциях алкилирования оказываются соединения фтористого бора с гидроксилсодержащими соединениями, которые, как показывают измерения электропроводности, являются сильными кислотами. Соединения фтористого бора с простыми и сложными эфирами, а также с пиридином и аминами не активны в реакциях алкилирования изопарафинов.

В табл. 12 иллюстрируется продолжительность работы гидрата фтористого бора $H_2O \cdot BF_3$ в реакциях алкилирования пропиленом.

Устойчивость работы целого ряда исследованных катализаторов иллюстрируется с помощью кривых рис. 2 [14].

С целью определения фракционного и затем химического состава промытые и высушенные алкилаты подвергались ректификации на колонке, эквивалентной по погоноразделительной способности 34 теоретическим тарелкам. Подробный фракционный состав алкилата изопентана приведен в табл. 13 и 14.

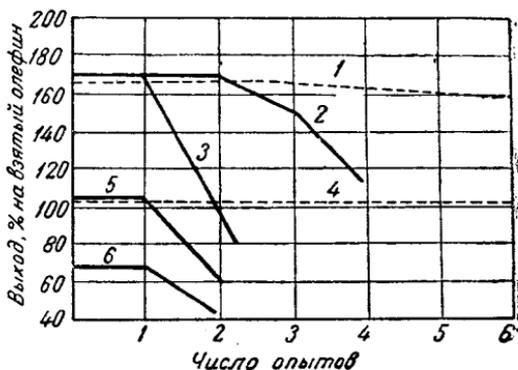


Рис. 2. Продолжительность работы различных катализаторов при алкилировании изопентана олефинами.

1 — $C_2H_4 + i-C_5H_{12}, H_2O \cdot BF_3$; 2 — $i-C_5H_{12} + C_3H_6, H_2O \cdot BF_3$; 3 — $i-C_5H_{12} + C_3H_6, BF_3 \cdot 2H_2SO_4$; 4 — $C_2H_4 + i-C_5H_{12}, CH_3OH \cdot BF_3$; 5 — $i-C_5H_{12} + C_3H_6, CH_3OH \cdot BF_3$; 6 — $i-C_5H_{12} + C_3H_6, HPO_3 \cdot BF_3$.

Таблица 12

Продолжительность работы гидрата фтористого бора как катализатора в реакции алкилирования

Число опытов	Выход алкилата, г	Удельный вес алкилата	Выход алкилата, кипящего выше 30°, % на пропилен
1	18,1	0,7109	206
2	18	0,7075	205
3	16,4	0,7231	164
4	11,2	0,7575	128

Углеводородный остаток, кипящий выше 170°, у алкилатов с катализатором $H_2O \cdot BF_3$ состоит из смеси изопарафинов, на что указывают низкое бромное число 1—2, удельный вес, молекулярный вес, определенный криоскопическим способом, и рефракция. Обращает внимание, что при сернокислотном алкилировании в

Фракционный состав алкилата изопентана пропиленом (катализатор $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$)

Пределы кипения, °C	Объем фракции, мл	Фракционный состав, в объемн. %	Удельный вес d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Примечание
46—50	1	—	0,620	—	Пентаны
50—60	0,2	0,5	0,6674	1,3785	
60—95	1,8	4,4	—	—	} Изооктаны 47,3%
95—110	9,4	22,8	0,6888	1,3911	
110—120	10	24,4	0,7084	1,3975	
120—130	0,7	1,7	0,7100	1,3986	
130—140	0,5	1,2	—	—	
140—150	1,6	4	0,7171	1,4028	До 170° перегоняется 69,5%
150—160	1	2,2	0,7246	1,4086	
160—170	3,4	8,8	0,7338	1,4136	
170	11,8	28,7	—	—	

Таблица 14

Фракционный состав тяжелого остатка алкилата с катализатором $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$

Пределы кипения, °C	Объем фракции, мл	Фракционный состав, объемн. %	Удельный вес	Показатель преломления n_D^{20}	Молекулярный вес	Примечание
170—190	0,5	1,7	0,7673	1,4307	—	} Бромное число 1,9
190—210	1,9	6,5	—	—	152	
210—230	4,6	16,0	0,7378	1,4372	189	
230—250	5,4	18,6	0,7890	1,4439	197	
250—270	2,8	9,6	0,7964	1,4469	240	
270—300	7,4	25,5	0,8053	1,4516	262	
300—350	4,0	13,0	—	—	—	
Потери	2,4	—	—	—	—	

остатке скапливаются олефины, на что указывает бромное число, равное 10—15.

На рис. 3 приводятся кривые разгонки алкилатов, полученных с двумя катализаторами. Катализатор $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ дает алкилаты, по фракционному составу примерно аналогичные алкилатам серноокислотного алкилирования с содержанием 50—60% изооктанов. С помощью физических методов исследования был определен химический состав алкилатов.

Известно несколько методов физического анализа смесей углеводородов, основанных на зависимости между строением вещества и спектром, который вещество может дать в соответствующих условиях.

Широкое применение имеет метод комбинированного рассеивания света, открытый нашими соотечественниками Л. И. Мандельштамом и Г. С. Ландсбергом, а также Раманом в Индии.

Этот метод характеризуется тем, что при спектральном анализе наблюдается свет, рассеянный веществом; спектры получаются слабой интенсивности, поэтому при фотографировании спектра требуется длительная экспозиция в несколько часов.

Второй метод анализа смеси углеводородов состоит в определении их спектра ультрафиолетового поглощения. Этот способ применяется для анализа главным образом ароматических углеводородов.

Широкое применение для анализа смеси парафинов и нафтенов получило определение их спектра инфракрасного поглощения. При анализе смеси парафинов, нафтенов и ароматики применяется комбинация ультрафиолетового и инфракрасного методов. В обоих случаях ведется исследование проходящего излучения от соответствующего источника.

Четвертый метод не оптический, так как спектр получается при бомбардировке вещества пучком электронов, в результате чего образуется поток заряженных частиц, который ускоряется и различным образом отклоняется в магнитном поле, вследствие чего при применении массового спектрографа может быть получен спектр [68].

Все четыре метода применяются для качественного и количественного анализа углеводородов, но для этого необходимо предварительное определение спектров индивидуальных соединений.

Качественное определение отдельных углеводородов этим методом основывается на установлении в спектре линий, присущих индивидуальным углеводородам, а количественное — интенсивностью этих линий, так как интенсивность линий, присущих отдельным углеводородам, пропорциональна их концентрации. Интенсивность определяется по почернению изображения линий на фотопластинке при фотографической фотометрии.

Индивидуальные парафиновые углеводороды могут быть качественно определены по их спектрам комбинационного рассеивания в концентрации до 3—5% и количественно при концентрации не менее 10—15%. Для ароматических углеводородов, линии которых более резки и интенсивны, считается доступной качественному анализу концентрация порядка 1% и количественному 5%. Однако примеси отдельных веществ, спектр которых не изучен, могут существенно мешать оптическому анализу [67].

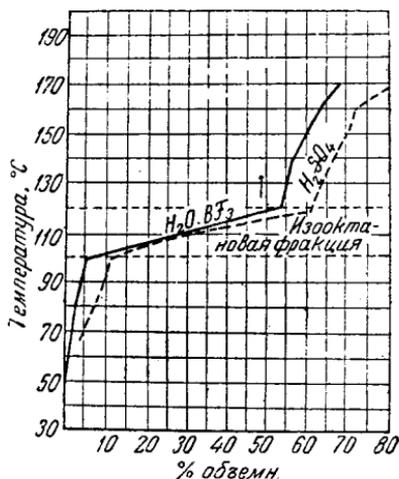


Рис. 3. Фракционный состав алкилатов изопентана пропиленом с различными катализаторами.

В настоящее время хорошо изучены спектры парафиновых углеводородов до октанов включительно и ароматических углеводородов, как бензол, толуол, ксилол, этилбензол и ряд нафтен. Это позволяет проанализировать состав низкокипящих бензинов примерно до 130°. Чтобы облегчить расшифровку спектров для анализа берется 1° фракции.

В наших работах после разгонки отдельные десятиградусные фракции подвергались оптическому анализу методом комбинационного рассеивания света по обычной методике [67] для определения их химического состава. Данные анализов показали, что во всех случаях образцы не содержали олефинов, ароматических и нафтеновых углеводородов, а представляли смеси изопарафиновых углеводородов. Результаты анализа приводятся в табл. 15.

Таблица 15

Химический состав октановых фракций алкилатов изопентана пропиленом с различными катализаторами

H ₂ SO ₄ (главные продукты)	H ₂ O·BF ₃
2,3-диметилгексан	2,5-диметилгексан, 55%
2,4-диметилгексан	2,4-диметилгексан, 30%
2,5-диметилгексан	Другие углеводороды, 15%

Обращает на себя внимание, что данные алкилаты состоят главным образом из малоразветвленных углеводородов — диметилгексанов, поэтому моторные качества алкилбензина, полученного алкилированием изопентана пропиленом, не высоки. Так, определение октанового числа всего алкилата, кипящего выше 30° (после отгонки изопентана), по моторному методу на двигателе Вокеш дало 70,3 пункта, а изооктановой фракции с пределами кипения 96—120° 80,6 пункта. Исходный изопентан имеет октановое число 89 пунктов, т. е. выше, чем его алкилат.

Ниже приводятся результаты опытов по алкилированию изопентана этиленом с различными жидкими катализаторами. Для каждого опыта бралось 50 мл изопентана, 20 мл катализатора, 4,5 л этилена, который пропусклся со скоростью 1,5 л/час, не вошедший в реакцию этилен собирался в газометре.

Конверсия этилена в опытах составляла всего около 50%, в газометре собиралось около 5 л не вошедшего в реакцию газа. Этот газ анализировался на содержание непредельных. В опыте 1 (первый катализатор) не вошедший в реакцию газ содержал 48,0% непредельных. Затем этот же образец газа анализировался на приборе Подбильняка и были получены следующие результаты:

C₂H₄ — 48,96%; C₅H₁₂ — 39,1%; C₂H₆ — 1,5%; C₄H₁₀ + C₄H₈ — 2,1%;
H₂ — 1,38%; CO₂ — 0,70%; CO — 1,14% и N₂ — 4,12%.

Таким образом, найденные в газе непредельные углеводороды представляют собой непрореагировавший этилен.

С учетом входящего в реакцию этилена молярное отношение изопарафина к олефину составляло в среднем 1 : 4,6.

Как можно видеть, при проведении восьми последовательных опытов заметного снижения активности катализатора не наблюдалось.

В табл. 16 приводятся результаты аналогичных опытов алкилирования изопентана этиленом с помощью соединения фтористого бора с водой и метиловым спиртом; для каждой реакции было взято 5 л этилена, 50 мл изопентана и 20 мл катализатора.

Таблица 16

Алкилирование изопентана этиленом

Число опытов	Уд. вес алкилата d_4^{20}	Выход алкилата		Количество этилена, не вошедшего в реакцию, л
		мл	на этилен, вошедший в реакцию, %	
Катализатор $H_2O \cdot BF_3$				
1	0,692	7,5	171	2,4
2	0,6881	15	200	1,5
3	0,6840	9	190	2,25
4	0,683	9	190	2,25
5	0,685	7	141	2,25
6	0,6769	7	146	2,25
7	0,6992	7	150	2,25
Катализатор $CH_3OH \cdot BF_3$				
1	0,7224	5	170	3,2
2	0,681	3	140	3,8
3	0,680	3	140	3,8
4	0,679	3,5	150	3,6
Катализатор $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3^1$				
1	—	0	0	4,9

¹ Чистый BF_3 также не вызывает алкилирования.

Соединение BF_3 с CH_3OH , называемое метоксифторборной кислотой, менее активно как катализатор, чем $H_2O \cdot BF_3$, что выражается меньшей конверсией этилена в тех же условиях опыта и понижением выхода алкилата. Эфират фтористого бора $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ как катализатор не активен.

Полученные в нескольких однородных опытах алкилаты после промывания и подсушки разгонялись в количестве не менее 40—50 мл на ректификационной колонке с погоноразделительной способностью, эквивалентной 12 теоретическим тарелкам.

В табл. 17 приводится фракционный состав алкилата изопентана этиленом с катализатором $H_2O \cdot BF_3$.

Фракционный состав алкилата изопентана этиленом

№ п/п	Пределы кипения, °С	Объем фракций, %	Фракц. состав, объемн. %	Уд. вес d_4^{20}	Рефракция n_D^{20}	Примечание
1	30—40	5,0	—	0,620	—	Изопентан + <i>n</i> -пентан
2	40—50	1,0	—	—	—	
3	50—70	0,5	0,98	—	—	Изогексан
4	70—75	1,2	2,35	—	—	
5	75—80	2,2	4,3	—	—	Изопентаны 18,5%
6	80—85	3,5	6,8	0,6780	1,3863	
7	85—90	4,5	8,8	—	—	
8	90—95	1,5	2,94	—	—	Изооктаны 23,8%
9	95—100	3,5	6,85	—	—	
10	100—105	1,6	3,15	0,6951	1,3950	
11	105—110	1,0	2,0	—	—	
12	110—115	3,6	7,1	0,6991	1,3991	До 150° перегоняется 82%
13	115—120	2,4	4,7	—	—	
14	120—130	1,5	2,95	0,7086	1,4012	До 170° перегоняется 85%
15	130—140	1,0	2,0	0,7140	1,4049	
16	140—150	2,0	3,9	0,7202	1,4099	До 170° перегоняется 85%
17	150—160	1,5	2,94	0,7303	1,4116	
18	160—170	—	2,94	0,7375	1,4116	До 170° перегоняется 85%
19	Остаток > 170	—	11,8	0,8088	1,4485	

Уд. вес бензина, кипящего выше 30° $d_4^{20} = 0,702$; выше 50° $d_4^{20} = 0,7114$

Приводим кривые разгонки алкилатов изопентана этиленом с катализатором $H_2O \cdot BF_3$.

Чтобы установить химический состав углеводородных смесей, ряд фракций алкилата был подвергнут спектроскопическому анализу методом комбинационного рассеивания света по обычной методике. При анализе алкилатов изопентана этиленом было установлено, что во всех случаях образцы не содержали олефинов, ароматических и нафтеновых углеводородов, а представляли смеси парафиновых углеводородов. Результаты оптического анализа гептановых и октановых фракций приводятся в табл. 18.

Дополнительно была проанализирована одна из первых фракций, кипящая в пределах 40—50°. Ее состав:

изопентана	72%
<i>n</i> -пентана	16%
2-метилбутана	12%

В этой фракции содержится значительное количество изопентана, от которого полностью не удается освободиться во фракциях, кипящих ниже 50°, *n*-пентан, очевидно, образуется в результате изомеризации из изопентана.

Химический состав гептановых и октановых фракций алкилата изопентана этиленом с катализатором $H_2O \cdot BF_3$

Углеводороды	Состав алкилата, %	Углеводороды	Состав алкилата, %
Гептановая фракция 80–90°		Октановая фракция 100–120°	
2,3-диметилпентан . . .	48	2,2-диметилгексан . . .	70
2,4-диметилпентан . . .	37	2,5-диметилгексан . . .	30
2,2-диметилпентан . . .	3	2,2,4-триметилпентан	—
2-метилгексан	9	2,2,3-триметилпентан	—
Другие углеводороды . .	3	Другие изомеры	

Затем были проведены опыты по алкилированию изопентана изобутиленом. Исследование этой реакции представляет интерес главным образом с точки зрения зависимости характера реакции от применяемого олефинового углеводорода [14].

В опытах, результаты которых приводятся ниже (табл. 19), были взяты следующие количества реагентов: изопентана 50 мл, изобутана 5 л, жидкого катализатора 20 мл, молярное отношение $i-C_4H_8 : i-C_5H_{12} = 1:2$, скорость пропускания изобутилена 2 л/час.

Результаты опытов показывают, что с первым катализатором происходит алкилирование, с эфиром фтористого бора и его соединением с пиридином происходит только полимеризация.

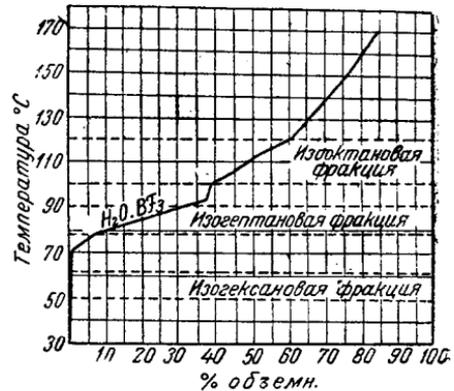


Рис. 4. Фракционный состав алкилатов изопентана этиленом.

Таблица 19

Алкилирование изопентана изобутиленом с различными катализаторами

Катализатор	Удельный вес алкилата d_4^{20}	Бромное число алкилата	Выход алкилата		Примечание
			мл	% на олефин	
$H_2O \cdot BF_3$	0,7201	1,5	25	205	Алкилирование Полимеризация
$(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$	0,7307	24	13	108	
$C_5H_5N \cdot BF_3$	0,7286	21,4	12	100	

Это указывает на специфичность реакций алкилирования и полимеризации, протекающих по различному механизму: для катализатора недостаточна способность вызывать полимеризацию, чтобы в тех же условиях было возможно алкилирование.

Результаты опытов алкилирования изопентана этиленом и изобутиленом подтверждают уже высказанные нами в других случаях [14] закономерности, что каталитически активны в реакциях алкилирования изопарафинов только соединения с веществами, содержащими гидроксильные группы. Молекулярные соединения BF_3 с простыми и сложными эфирами, а также аминами каталитически не активны.

Соединения BF_3 с гидроксилсодержащими веществами являются сильными кислотами, и их каталитическое действие в реакциях алкилирования объясняется обычным кислотным катализом.

Весьма существенным моментом является удаление из алкилата органических фторидов, которые всегда образуются в небольшом количестве при алкилировании со фторсодержащими катализаторами. Органические фториды на 97% могут быть удалены из алкилата пропусканием углеводородов над кальцинированной известью при 176° со скоростью 2,5 объема сырья на один объем извести в час [69].

Алкилирование бензола и нафталина олефинами, спиртами и эфирами

Алкилирование бензола

Алкилирование олефинами. В последние годы синтез алкилзамещенных бензола привлекает особое внимание, так как ароматические углеводороды вследствие высоких антидетонационных свойств являются ценными компонентами авиационного бензина. Так, добавление моноалкилпроизводных с низкой температурой застывания, например, изопропилбензола, в авиабензин дает жидкое топливо с высокими антидетонационными свойствами, пригодное для эксплуатации в современных авиамоторах.

Анализ термодинамического уравнения реакции алкилирования бензола пропиленом показывает, что благоприятным условием для реакции является низкая температура. Давление при температурах ниже 300° не должно сказываться на превращении, так как при атмосферном давлении степень конверсии пропилена составляет уже 90%, однако, начиная с $350-400^\circ$, влияние давления становится весьма существенным; помимо низкой температуры, благоприятным условием для реакции является большой избыток бензола, способствующий увеличению степени конверсии пропилена и выходу изопропилбензола, так как при этом подавляются реакции вторичного алкилирования и полимеризации.

Алкилирование бензола пропиленом с помощью катализаторов по основе BF_3 было довольно подробно исследовано [70], в качестве катализатора применялись „растворы“ фтористого бора в ряде органических и неорганических веществ. Растворители

рассматривались как активаторы реакции, вызываемой с помощью фтористого бора.

В смесь, состоящую из 150 г бензола и примерно 20 г катализатора при энергичном перемешивании мешалкой со скоростью 950 об/мин пропускался пропилен при обычной температуре.

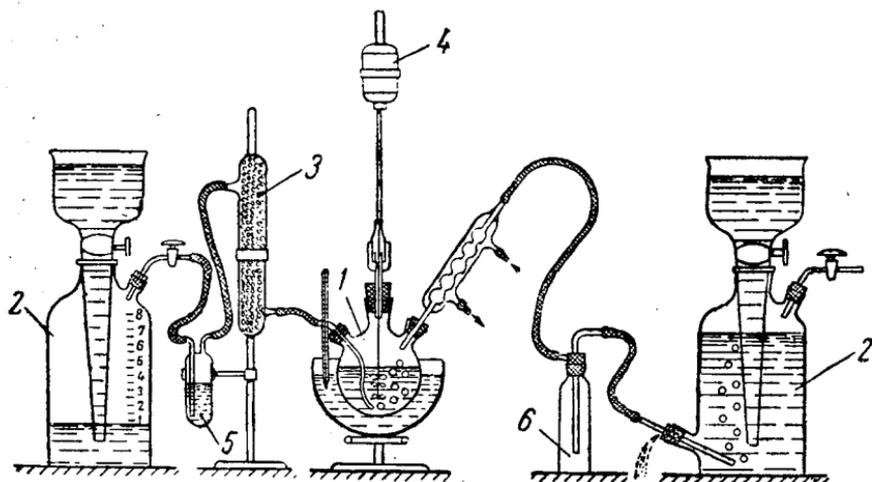


Рис. 5. Прибор для алкилирования бензола олефинами.

1 — реакционная колба; 2 — газометры; 3 — колонка с хлористым кальцием; 4 — мотор с мешалкой; 5 — счетчик пузырьков; 6 — предохранительная склянка.

Оказалось, что выход алкилбензола находится в зависимости от того, в каком веществе растворен BF_3 ; это видно из табл. 20.

Таблица 20

Выход изопропилбензолов при алкилировании бензола пропиленом в зависимости от примененного растворителя для фтористого бора [70]

Катализатор	Выход ¹ изопропилбен- золов, %
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{BF}_3$	0
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{BF}_3$	2
$\text{CH}_2\text{ClCOOH} + \text{BF}_3$	9
$\text{CCl}_3\text{COOH} + \text{BF}_3$	17
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BF}_3$	143
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 + \text{BF}_3$	181
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{BF}_3$	110

¹ Моно-, ди- и триалкилпроизводных.

Таким образом, BF_3 в этиловом эфире уксусной кислоты не вызывает реакции алкилирования бензола пропиленом, то же относится и к чистому фтористому бору, но по мере увеличения кислотности растворителя активность контакта увеличивается. Наиболее

активен как катализатор раствор фтористого бора в серной кислоте и феноле. Однако активность катализатора $\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ убывает с течением времени, так что реакция во второй час протекает со скоростью в четыре раза меньшей, чем в первый час, и использованный катализатор не может больше действовать алкилирующим образом.

Диизопропилбензол может превращаться далее со значительным выходом в триизопропилбензол только со свежим катализатором. Это объясняется тем, что диизопропилбензол действует как алкилирующий агент на бензол, поэтому дальнейшее алкилирование дизамещенного может происходить только с активным катализатором.

Хотя серная кислота сама по себе является катализатором алкилирования бензола пропиленом, однако раствор BF_3 в H_2SO_4 значительно активнее одной серной кислоты. Так, в сравнительных условиях опыта с серной кислотой получается 93,4 г изопропилбензола, а с 9%-ным раствором BF_3 в H_2SO_4 образуется 129 г изопропилбензола [71].

Раствор фтористого бора в феноле является активным катализатором алкилирования и не теряет активности в процессе работы. С помощью его может быть получен ряд замещенных, вплоть до тетраизопропилбензола.

Фактически в рассматриваемой работе катализаторами являлись различные молекулярные соединения $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{BF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{BF}_3$ и H_2SO_4 с BF_3 , что не было отчетливо установлено, так как этилацетат, фенол, уксусная и серная кислоты рассматривались как растворители и активаторы реакции.

Этилен конденсируется с бензолом со значительно меньшей скоростью, чем пропилен. Ипатьев и Гроссе [72] алкилировали бензол при 10—20 ат и температуре 20—25° во вращающемся автоклаве. В качестве катализатора они брали 18 г BF_3 и 2 г H_2O , поверхность автоклава была выложена никелем, которому также приписывается определенная каталитическая роль. Реакция проводилась между 250 мл бензола, 22 г этилена в течение 8 час. В результате было получено 32 мл этилбензола и около 10 мл диэтилбензола.

Бутилен конденсируется с бензолом очень быстро с образованием различных бутилбензолов [70].

Катализаторы на основе фтористого бора по своему действию напоминают скорее кислотные катализаторы, чем хлористый алюминий. В то время как с хлористым алюминием образуется *m*-диизопропилбензол, при алкилировании бензола пропиленом с BF_3 в серной кислоте получается 98% *p*-диизопропилбензола и 2% *o*-изопропилбензола.

В патентной литературе также отмечается возможность алкилирования бензола этиленом, пропиленом и изобутиленом с помощью фтористого бора в присутствии BF_3 и хлористого водорода, а также с комплексными соединениями BF_3 с гидроксилсодержащими веществами, как, например, гидратами фтористого бора и соединением фтористого бора с уксусной кислотой [73].

Для алкилирования бензола этиленом и пропиленом предлагаются гидраты фтористого бора с общей формулой $\text{BF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, получаемые насыщением воды фтористым бором [74]. Затем в одном патенте [75] рекомендуется для алкилирования бензола пропиленом в качестве катализатора продукт присоединения BF_3 к H_3PO_4 .

Толуол легко алкилируется пропиленом с катализатором $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{BF}_3$, причем в качестве основного продукта реакции при присоединении одной молекулы пропилена образуется *n*-цимол.

В 1946 г. было описано алкилирование бензола и нафталина олефинами с помощью катализаторов $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$ и $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ [76]. Первый катализатор наиболее активен, он получается насыщением 100%-ной H_3PO_4 фтористым бором, а смесь его с $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ готовится пропусканием BF_3 через 70—90%-ную H_3PO_4 . Получение комплексов с фтористым бором сопровождается выделением тепла, поэтому применяется охлаждение, достаточное для предотвращения повышения температуры выше 90°. С этим катализатором получают хорошие выходы моноалкилированной ароматики даже при отношении бензола к олефинам, равном 1—1,5:1, при температуре 25—50° и давлении от атмосферного до 7 ат. Катализатор чрезвычайно мало растворим в углеводородах, что гарантирует его хорошее отделение от реакционной смеси. Для получения этилбензола применялось 100 мл катализатора, изготовленного насыщением 85%-ной H_3PO_4 фтористым бором, который перемешивался с 400 мл бензола, и в смесь под давлением 0,07 атм пропускалось 100 л этилена (молекулярное соотношение 1,13:1) при температуре 25—40°. Алкилат состоял из 85% этилбензола. Для алкилирования бензола применялись пропилен, β -бутилен, изобутилен, пентилен и бутадиев. Алкилирование нафталина в циклогексане, как растворителе, с этим катализатором дало теоретический выход изопропилнафталина.

Я. М. Паушкиным и А. В. Топчиевым [14] исследована реакция алкилирования бензола пропиленом с помощью катализатора $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$.

Для реакции был взят бензол с температурой кипения в пределах 79,5—80,5° С, $d_4^{20} = 0,8811$ и $n_D^{20} = 1,4975$. Пропилен получается каталитической дегидратацией изопропилового спирта (температура кипения 82°) при 350° на окиси алюминия и содержит 96—97% непредельных. Реакция алкилирования проводилась в трехгорлой колбе, снабженной энергично действующей мешалкой с ртутным затвором.

Для реакции было взято: бензола 300 мл, или 257 г; пропилен 15 мл, или 28 г; катализатора 60 мл.

При такой загрузке отношение веса пропилен к весу бензола было 1:9, отношение объема катализатора к объему бензола 1:5, или 20% по объему. Опыт проводился таким образом: в реакционную колбу помещались бензол, катализатор и при быстро вращающейся мешалке, эмульгирующей катализатор с бензолом, из газометра через трубку, пропущенную до дна реакционного сосуда,

пропускался пропилен со скоростью 1—3 л/мин. Полнота поглощения пропилена определялась по выходу непоглощенного газа, который собирался с помощью газоотводной трубки во втором газометре. При расходе газа до 1—3 л/мин пропилен полностью поглощался. Выделяющееся при реакции тепло отводилось с помощью водяной бани, в которую была погружена реакционная колба. Температура охлаждающей воды поддерживалась + 20° С.

По окончании реакции углеводородный слой отделялся от катализатора, промывался, сушился и разгонялся на колонке, эквивалентной по погоноразделительной способности 1/2 теоретическим тарелкам. Отбирались фракция 120—170°, принимаемая за „алкилат“, и фракция 145—155°, содержащая изопропилбензол. Результаты опыта видны из табл. 21.

Таблица 21

Фракционный состав и выход продукта алкилирования бензола пропиленом

Пределы кипения фракции, °С	Объем фракции, мл	Объем фракции на углеводороды, кипящие выше 120°, %	Удельный вес d_4^{20}	Выход пропилена, %	Выход, % от теории
80—120	314	—	—	—	—
120—145	2,8	4,1	0,8676	—	—
145—155	53,4	79	0,8630	164	57
155—170	5,8	8,7	0,8633	18	—
> 170	5,6	8,3	—	16	—
120—170	62,0	92	—	192	68

В другом опыте одна и та же порция катализатора в количестве 20 мл была использована шесть раз, причем активность катализатора не снизилась, что видно из табл. 22. В каждый опыт брали 100 мл бензола и 5 мл пропилена.

Таблица 22

Зависимость выхода алкилата от продолжительности работы катализатора

Число опытов, в которых был использован катализатор	Выход изопропилбензойной фракции 145—155° на пропилен, %	Выход алкилата 120—170° на пропилен, %
1	169	196
2	162	190
3	163	195
6	161	200

Основным условием реакции, при котором обеспечивается высокий выход изопропиленбензола с относительно малым обра-

зованием полиизопротилпроизводных, является высокое отношение бензола к пропилену.

Это связано с тем, что образующиеся в результате реакции алкилзамещенные легче алкилируются, чем исходный бензол, поэтому реакцию вторичного алкилирования можно подавить лишь большим разбавлением алкилпроизводных в исходном бензоле, т. е. сохраняя низкое отношение пропилен к бензолу, которое обычно берется в пределах 1:3 — 1:10. Однако низкое

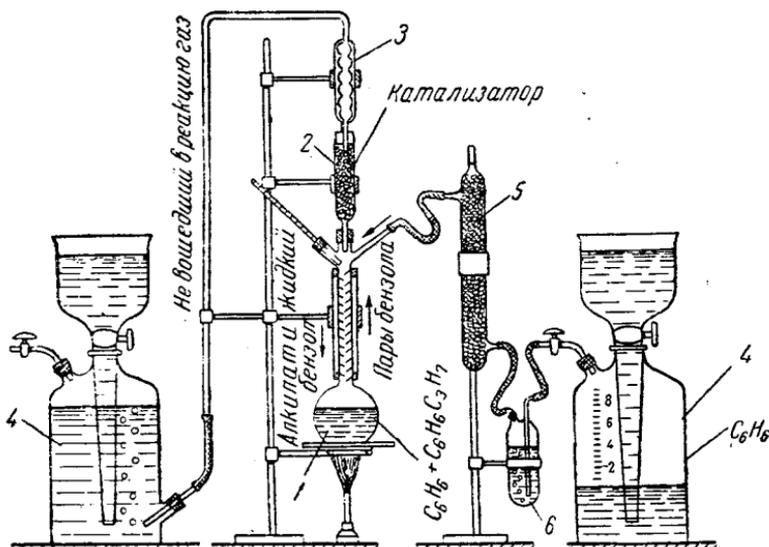


Рис. 6. Прибор для алкилирования бензола пропиленом.

1 — перегонная колба с дефлегматором; 2 — реакционная колонка; 3 — обратный холодильник; 4 — газометры; 5 — осушительная колонка; 6 — счетчик пузырьков.

отношение приводит к большому разбавлению продукта реакции в исходном бензоле, что затрудняет его выделение, приводит к потерям и чрезмерно большой емкости реакционной аппаратуры, что снижает ее производительность.

Авторы применили лабораторный метод, который допускает общую непрерывность работы установки, позволяет полностью проалкилировать весь загруженный в прибор бензол и в то же время значительно снизить выход полиалкилпроизводных.

Для этой цели был испытан прибор, изображенный на рис. 6. В колбе 1 бензол доводился до кипения и его пары поднимались по дефлегматору через реакционную колонку и конденсировались в холодильнике.

Пары бензола, стекая вниз, орошали реакционную колонку объемом 75 мл, наполненную активированным углем, пропитанным 25 мл катализатора $P_2O_5 + H_2O \cdot BF_3$. Жидкий бензол и его пары в колонке встречались с пропиленом, подаваемым снизу. Под влиянием катализатора происходила реакция, алкилат вместе с бензо-

лом стекал в колбу, где постепенно скапливался, так как вверх по дефлегматору поднимались пары бензола, а высококипящий алкилат оставался в перегонной колбе. Таким образом, можно было проалкилировать весь бензол, сохраняя в то же время высокое отношение бензола к пропилену в зоне реакции. Результат опыта приведен ниже, здесь же отметим, что катализатор, нанесенный на твердый абсорбент, действует значительно хуже, так как исключаются хорошее перемешивание и обновление поверхности катализатора, покрывающейся смолами. В результате этого

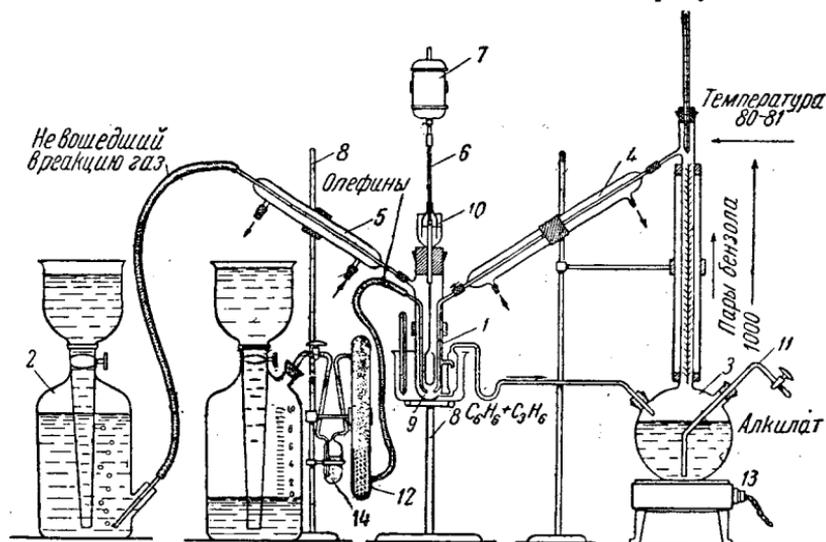


Рис. 7. Прибор для непрерывной работы.

1 — реактор; 2 — газометр; 3 — перегонная колба; 4 — прямой холодильник; 5 — обратный холодильник; 6 — мешалка; 7 — мотор; 8 — штатив; 9 — охлаждающая баня; 10 — ртутный затвор; 11 — сифон для слива алкилата; 12 — осушительная колонка; 13 — электрическая печь; 14 — счетчик пузырьков.

активность катализатора постепенно снижается, скорость же пропускания пропилена, при которой олефин полностью реагирует, не может быть более 1—15 л/час. После того как было пропущено 15 л газа, поглощалось уже не более 0,5 л/час. Другим недостатком являлось то, что реакция могла проводиться только при температуре, близкой к температуре кипения бензола.

Сохраняя тот же принцип, мы сконструировали установку, которая позволяет также непрерывную работу. Устройство ее видно на рис. 7.

На рис. 8 показаны устройство и принцип работы лабораторного реактора непрерывного действия вышеприведенной установки.

Для опыта было взято следующее соотношение реагентов:

бензола в ректификационной колбе	100 мл
бензола в реакторе	60 "
пропущено пропилен	25 л
взято катализатора	20 мл

Алкилирование протекало аналогичным образом, как и в приборе периодического действия, однако с большим выходом изопропилбензола в алкилбензольной фракции.

Приведем физические константы изопропилбензола:

Температура кипения, °С152,4
Удельный вес, d_4^{20}0,8640
Показатель преломления, n_D^{20}1,4912
Октановое число по моторному методу	100
Молекулярный вес120

Полученная в наших опытах фракция, кипящая в пределах 145—155° (перегонялась в основном при 152—153°), состояла из изопропилбензола, что показывают ее физические константы:

Удельный вес фракции 145—155°, d_4^{20}0,8643
Показатель преломления n_D^{20}1,4928
Октановое число100
Молекулярный вес (найденный)121

Алкилирование спиртами. Алкилирование бензола можно проводить непосредственно спиртами в присутствии 0,3—1 моля BF_3 на моль спирта. Так, с изопропиловым и *n*-пропиловым спиртом при 60° в течение 9 час. получают изопропилзамещенный бензол [78]. Алкилирование бензола посредством спиртов в присутствии BF_3 ускоряется с помощью сильных дегидратирующих средств, как пятиокись фосфора, серная кислота и т. д. [79]. Так, *n*-бутиловый спирт в эквимолекулярном количестве с фтористым бором не алкилирует бензола, но после прибавления 0,24 моля P_2O_5 в течение 3 час. образуется вторичный бутилбензол с выходом 73% и вторичный *n*-дибутилбензол с выходом 8,3%. Если вместо P_2O_5 взять серную кислоту, то образуется вторичный бутилбензол с 37%-ным выходом. Метиловый и этиловый спирты не реагируют с бензолом, однако бензиловый спирт реагирует с образованием дифенилметана и *n*-дибензилбензола. Для алкилирования бензола могут быть взяты спирты с различным числом углеродных атомов (до 18), а также ненасыщенные спирты, например, аллило-

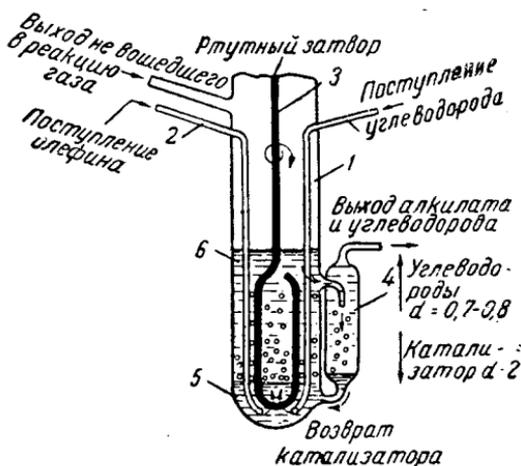


Рис. 8. Устройство реактора.

1 — корпус реактора; 2 — трубки для поступления олефина и алкилируемого агента; 3 — мешалка; 4 — сепаратор для отделения катализатора от углеводородов; 5 — слой катализатора; 6 — углеводородный слой.

вый спирт при конденсации с бензолом дает 8,7% аллилбензола и 31% дифенилпропана.

При алкилировании бензола спиртами с помощью BF_3 получаются также *n*-замещенные.

Алкилирование эфиром. Многие простые эфиры весьма бурно реагируют с бензолом в присутствии фтористого бора с образованием алкилзамещенных [80]. Алкилирующими агентами в этом случае являются эфиры $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$.

Из эфиров с бензолом весьма бурно реагируют фенилпропиловый эфир и бензилэтиловый эфир, менее бурно диизопропиловый и дибензоловый эфиры и только при нагревании реагируют диэтиловый, диизоамиловый и ди-*n*-амиловые эфиры.

Сложные эфиры могут также алкилировать бензол в присутствии фтористого бора [81]. Конденсация проводится с различным количеством катализатора от $\frac{1}{70}$ до 1 моля на моль эфира, в зависимости от его реакционной способности, при комнатной температуре в течение нескольких часов или при нагревании от 20 мин. до 20 час.

Нормальные и вторичные бутиловые эфиры дают вторичные бутилбензолы, изобутиловые эфиры дают третичные бутилбензолы. Эфиры изостроения реагируют легче нормальных эфиров. Конденсация с формиатами проходит легче, чем с ацетатами и бензоатами.

Как простые, так и сложные эфиры при конденсации с бензолом в присутствии фтористого бора дают *n*-диалкилбензолы наряду с небольшим количеством *o*-диалкилбензола.

Алкилирование нафталина

Тетралин и нафталин могут алкилироваться этиленом, пропиленом и бутиленом в присутствии фтористого бора [82].

Пропилен легко присоединяется к нафталину [70], растворенному в четыреххлористом углероде, в присутствии катализатора, представляющего раствор фтористого бора в серной кислоте, с образованием β -изопропилнафталина, кипящего между 260—270°. Алкилирование нафталина пропиленом в растворе циклогексана с помощью катализатора, полученного насыщением 85%-ной H_3PO_4 фтористым бором, т. е. смесью $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, дает почти с теоретическим выходом изопропилнафталин [76].

Нафталин, как и бензол, может алкилироваться спиртами в присутствии 0,5—1 моля BF_3 на моль спирта [83]. Из изопропилового и третичного бутилового спиртов и циклогексана получают β -замещенные нафталина: с 35%-ным выходом β -изопропилнафталин; с 63%-ным β -циклогексанафталин и с 62%-ным третичный бутилнафталин; с бензиловым спиртом образуются главным образом α -замещенные: с 28%-ным выходом α -бензилнафталин, с 2%-ным β -бензилнафталин. С избытком спирта происходит полиалкилирование нафталина: так, при 4 молях изопропилового спирта на 1 моль нафталина получается с 57%-ным выходом триизопропилнафталин.

Эфиры фтористого бора могут реагировать в соответству-

ющих условиях с нафталином с образованием алкилпроизводных [84]. При четырехчасовом кипячении 1 моля нафталина с 4 молями эфирата диметилового эфира фтористого бора $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ с обратным холодильником получают метилированные нафталины.

Алкилирование ароматических окси- и аминопроизводных

Известно, что алкилфенолы применяются как присадки к смазочным маслам. С этой точки зрения алкилирование фенолов имеет не только теоретический, но и практический интерес.

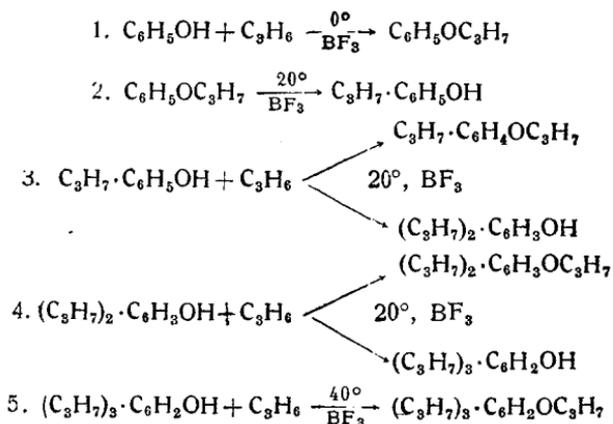
При алкилировании фенолов в зависимости от условий наблюдаются две реакции: образование фенольных эфиров или алкилирование ароматического ядра.

Было показано [83], что фенол конденсируется с этиленом при повышении давления и повышенной температуре в присутствии 5% BF_3 с 2% HCl , причем в зависимости от условий образуется фенетол или этилфенол.

Другие олефины, как пропилен, бутилен, диизобутилен, изонилен, изододецилен и циклогексен, реагируют с фенолом с образованием эфиров и алкилфенолов очень легко в присутствии фтористого бора при обычном давлении. Реакция проходит при температуре $20-50^\circ$ и лучше с комплексами фтористого бора, как гидратом и дигидратом.

Особенно подробно исследована реакция алкилирования фенола пропиленом, которая начинается с алкилирования оксигруппы с последующей изомеризацией, в результате чего алкильная группа переходит в ядро. При повышенных температурах, очевидно, возможно и непосредственное вступление алкильной группы в ядро.

Алкилирование фенола пропиленом с помощью фтористого бора как катализатора было изучено несколькими исследователями [86] в 1932 г. Протекающие при этом реакции, в зависимости от условий, могут быть представлены следующими уравнениями:



Желательное направление реакции регулируется главным образом с помощью температурного режима, но зависит также

от количества катализатора, глубина алкилирования зависит от количества пропускаемого пропилена.

Перегруппировка фенилизопропиловых эфиров, которая имеет место при алкилировании, изучалась самостоятельно [87]. Так, после пропуска 7,5 г фтористого бора в 250 г фенилизопропилового эфира при обычной температуре получается сложная смесь, состоящая из 90 г фенола, 34 г *o*-изопропилфенола, 44 г *o*,*n*-диизопропилфенола, 28 г *o*,*o*,*n*-триизопропилфенола, 32 г *o*,*n*-диизопропилфенилизопропилового эфира, 12 г *o*,*o*,*n*-триизопропилфенилизопропилового эфира с *o*-изопропилфенилизопропиловым эфиром.

Наиболее стойким из всех изопропилпроизводных является *o*,*o*,*n*-триизопропилфенилизопропиловый эфир, который в чистом виде не изменяется в присутствии фтористого бора, однако это алкилпроизводное энергично алкилирует фенол в присутствии фтористого бора.

С. В. Завгородний [226] показал, что фенол может алкилироваться бутиленом в присутствии эфирата фтористого бора как катализатора в широком диапазоне температур от -10 до $+50^{\circ}\text{C}$. Реакция проводилась при атмосферном давлении и в автоклаве при небольшом избыточном давлении $1-2$ ат. Фенол с β -бутиленом при комнатной температуре в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$ образует вторичный бутилфениловый эфир и вторичный бутилфенол. Однако при проведении реакции с нагреванием до 53° , помимо вышеуказанных продуктов, образуется также значительное количество монозамещенного вторичного бутилфенилового эфира, но двузамещенные не образуются. Очевидно это связано с тем, что эфир фтористого бора действует мягче, чем свободный фтористый бор, в присутствии которого получают три- и тетраалкилфенолы.

Аналогичным образом ведут себя эфиры крезола, у которых наблюдаются аналогичные перегруппировки: изопропильная группа перемещается в *o*- и *n*-положения. Из фенильных эфиров анизол не перегруппировывается в присутствии фтористого бора, однако может легко алкилироваться в ядро.

Аналогичные перегруппировки могут вызываться хлористым цинком и другими катализаторами, однако фтористый бор значительно быстрее вызывает изомеризацию алкилфенольных эфиров, чем другие катализаторы; кроме того, фтористый бор может быть легко удален из реакционной смеси простым нагреванием. Из перечисленных превращений изоалкилфенольных эфиров видно, что они в присутствии фтористого бора могут самостоятельно применяться для алкилирования фенолов.

С фенолами в присутствии фтористого бора как катализатора [88] могут конденсироваться также ненасыщенные жирные кислоты, как олеиновая, линолевая и их эфиры. Реакция алкилирования фенолов и фенольных эфиров различными ненасыщенными соединениями сложного строения, например, канифолью, может применяться для получения фенольных производных, которые дают смолы и пленки улучшенного качества сравнительно с ис-

ходными фенолами¹. Канифоль [89] в присутствии BF_3 с фенолами конденсируется в растворителях при $30-45^\circ$ в течение 20 час. в соответствующие алкилпроизводные.

В патентной литературе указывается, что качество полимеров стирола может быть улучшено, если предварительно перед полимеризацией стирол конденсировать с фенольным эфиром в отношении 10:1 с помощью фтористого бора.

Для алкилирования фенолов, помимо олефинов, с успехом могут применяться спирты [90] и эфиры [91].

При нагревании с обратным холодильником от 115 до 160° в течение 2 час. смеси из одного моля фенола с одним молем *n*- или изопропилового спирта и 35% BF_3 получается с изопропиловым спиртом 11% *o*, *n*-диизопропилфенола и 20% *n*-изопропилфенола. С *n*-пропиловым спиртом образуется 3% *o*, *n*-диизопропилфенилизопропилового эфира, 32% *o*-изопропилфенола и 16% *n*-изопропилфенола.

Метилловый и этиловый спирты в противоположность пропиловому почти не алкилируют фенол в ядро. Так, при нагревании фенола в присутствии одного из этих спиртов и фтористого бора до 170° в течение 3 час. при использовании метилового спирта с 58%-ным выходом образуется анизол, с этиловым спиртом с 17%-ным выходом получается фенол с небольшим количеством алкилфенилового эфира.

Однако фенол может метилироваться вплоть до пентаметиланизола с помощью эфира фтористого бора с диметилловым эфиром $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ при 2—32-час. нагревании реакционной смеси с обратным холодильником [92]. Эфират фтористого бора $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ с фенолом при нагревании в течение 3 час. при 200° дает с 26%-ным выходом фенол в смеси с этилфенолами и этилфениловыми эфирами [91].

В противоположность ароматическим карбоновым кислотам, которые с олефинами в присутствии фтористого бора дают только сложные эфиры, оксикарбоновые кислоты могут алкилироваться в ядро.

При пропускании пропилена в суспендированную в гептане салициловую кислоту с 22 мол. % фтористого бора в течение трех дней образуется первоначально изопропиловый эфир салициловой кислоты, из которого в результате перегруппировки получается 2-окси-3-изопропилбензойная кислота, затем вновь образуется эфир, который перегруппировывается, и, наконец, в конечном итоге получается 2-окси-3,5-диизопропиловый эфир бензойной кислоты, который дальше не алкилируется; 2-окси-5-изопропилбензойная кислота получается в очень небольшом количестве.

При нагревании в присутствии фтористого бора эфиры ароматических оксикарбоновых кислот претерпевают аналогичную

¹ При использовании других конденсирующих средств, как AlCl_3 , H_2SO_4 и ZnCl_2 , получают продукты, мало пригодные в лакокрасочной промышленности.

перегруппировку, как и эфиры фенола. При нагревании до 130—140° изопропилового эфира салициловой кислоты с BF_3 главным образом получается 2-окси-3-изопропилбензойная кислота и 2-окси-3,5-диизопропилбензойная кислота. Из *n*- и изопропилового эфира салициловой кислоты и из *n*- и изобутилового эфира салициловой кислоты получают алкилсалициловые кислоты [93]. Интересно отметить, что вторичная бутил-группа при перегруппировке эфира вступает в *o*-положение к ОН-группе, а третичная бутил-группа — в *p*-положение.

С *p*-оксibenзойной кислотой пропилен реагирует несколько иначе: вначале образуется простой эфир, затем происходит этерификация карбоксильной группы и алкилирование в ядро, а в конечном итоге образуется 3-изопропил-4-оксibenзойная кислота. По другим указаниям образовавшийся простой эфир тут же перегруппировывается в *o*-замещенные [94], а сложный эфир, очевидно, образуется вслед за этим.

Мета-оксibenзойная кислота алкилируется пропиленом в присутствии BF_3 в растворе четыреххлористого углерода, причем получается 3-изопропилоксибензойная кислота и ее сложный эфир и изопропиловый сложный эфир 4-изопропил-3-изопропилоксибензойной кислоты.

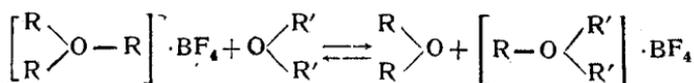
Таким образом, при алкилировании оксикислот олефинами в присутствии BF_3 в первую очередь происходит алкилирование карбоксильной или оксигрупп с образованием сложных и простых эфиров, затем алкильная группа вступает в ядро.

Ароматические оксикислоты, как, например, салициловая кислота, могут алкилироваться в присутствии фтористого бора спиртами. С вторичными и третичными бутиловыми спиртами получают сложные эфиры и алкилзамещенные в ядре [93].

Ароматические амины, как анилин и жирноароматические амины, не могут алкилироваться олефинами с помощью BF_3 . Эти амины связывают фтористый бор и делают его неактивным. Зато малоосновные амины, как дифениламин, можно алкилировать диизобутиленом в присутствии дигидрата фтористого бора.

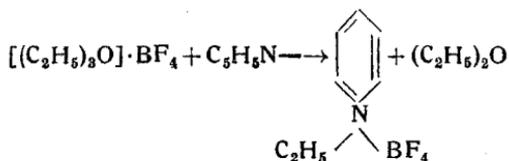
В качестве алкилирующих агентов окси-, азот- и серосодержащих соединений могут быть использованы триалкилоксониевые соли фторборной кислоты [20]. Триалкилоксониевые соли очень реакционноспособные вещества, они с большой легкостью отщепляют свои алкильные группы и обменивают на другие атомы или группы атомов.

Так, например, с эфирами происходит обмен алкильными группами:



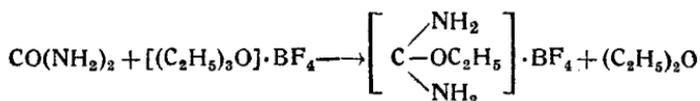
Триалкилированные соли реагируют с азот- и серосодержащими веществами с присоединением к основанию алкильной

группы и остатка фторборной кислоты. Так, из триэтилоксония и пиридина образуется N-этилпиридинфторборная кислота:

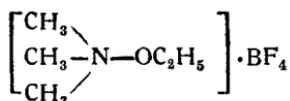


Очевидно, что при нагревании можно перевести этильную группу в ядро с отщеплением молекулы фторборной кислоты с образованием этилпиридина.

Мочевина образует с триэтилоксонием *o*-этилизомочевину борфторводородной кислоты:



С триметиламинооксидом и триэтилоксонием образуется триметилоксиэтиловая соль фторборной кислоты:



С диэтилсульфидом и триэтилоксонием почти количественно образуется триэтилеульфонийборфторид:



Оксониевые соли могут применяться для алкилирования спиртов, фенолов и кислот с образованием эфиров.

Из фенола и триэтилоксония с выходом в 73% получается фенолол, однако лучше реакции проходит с фенолятом натрия, с которым выход поднимается до 91%.

Уксусная кислота с триэтилоксонием дает уксусноэтиловый эфир с 46%-ным выходом. Реакция лучше проходит с солями кислот, так бензоат натрия с триэтилоксонием дает этиловый эфир бензойной кислоты с 71%-ным выходом.

Триэтилоксониевыми солями алкилируются малоновый и ацетоуксусный эфиры.

ХАРАКТЕРИСТИКА КАТАЛИЗАТОРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ФТОРИСТОГО БОРА

Алкилирование изопарафинов

Хотя реакция алкилирования изопарафинов открыта более десяти лет назад и получила широкое техническое применение, однако известные на сегодняшний день данные об алкилировании имеют ряд существенных недостатков и доведены до меньшего совершенства, чем другие процессы, как, например, крекинг и полимеризация.

Сернокислотное алкилирование, разрабатываемое у нас в Союзе Мамедалиевым [96], а за границей Бирчем [96] с сотрудниками, получило самое широкое промышленное применение, однако оно не свободно от существенных недостатков. В присутствии серной кислоты как катализатора изопарафины успешно могут алкилироваться только бутиленами. Алкилирование пропиленом экономически вести невыгодно, так как слишком большое количество олефина растворяется в серной кислоте и кислота быстро теряет активность. Основным существенным недостатком серной кислоты как катализатора алкилирования является то, что она расходуется в значительных количествах (около 200 кг на 1000 кг полученного алкилата). Расход серной кислоты связан главным образом с разбавлением ее за счет растворения в ней непредельных, которые сами таким образом теряются. Помимо того, серная кислота может частично восстанавливаться до SO_2 , окисляя углеводороды. Чтобы, по возможности, уменьшить окисление, реакцию ведут при температуре не выше $0-10^\circ$, такое ведение процесса требует искусственного охлаждения и, следовательно, усложняет процесс. Чтобы увеличить время службы катализатора, серную кислоту берут в равном или удвоенном объеме по отношению к углеводородной смеси, что требует аппаратуры большой емкости и приводит к перекачиванию значительных масс кислот.

Впоследствии был выдан ряд патентов на процесс сернокислотного алкилирования с различными добавками, которые рассматривались как промоторы реакции—вещества, облегчающие алкилирование.

В качестве добавок к H_2SO_4 при алкилировании запатентованы: соединения Hg и Se [98]; SeO_2 , $NiSO_4$, Hg_2SO_4 и $CuSO_4$ в количестве 0,1% [99]; из соединений восьмой группы $CoSO_4$ [100]; муравьиная или виннокаменная кислота [101]; фторсульфоновая кислота [102]; BBr_3 в H_2SO_4 [103]; хлорсульфоновая кислота [104].

Судя по патентным данным, добавки солей некоторых металлов сказываются благоприятным образом на реакции сернокислотного алкилирования; это понятно, так как соли серебра и ртути облегчают реакции присоединения к олефинам и ацетилену серной кислоты и воды.

В последнее время появились патенты, в которых указывается, что этилен может алкилировать изобутан в условиях сернокислотного алкилирования, если в качестве промоторов реакции использовать соли Ag и Hg [97].

Вторым техническим процессом синтеза изопарафинов является алкилирование с помощью безводного фтористого водорода [105]. Основным преимуществом фтористого водорода как катализатора является его незначительный расход, который составляет 1,5—2 кг на 1000 кг полученного бензина и связан в основном с механическими потерями. Однако фтористый водород не является универсальным катализатором, так как вызывает алкилирование изобутана пропиленом и бутиленами, но не алкилирует этиленом.

В одном из последних патентов предлагается алкилирование изобутана этиленом с помощью фтористого водорода с суспендированным в нем порошком никеля [105]; в отсутствие никеля алкилирование этиленом с HF не идет. В процессе алкилирования фтористый водород требует регенерации (хотя легко осуществимой), он применяется в весьма больших объемах по отношению к углеводородам (3 : 1). Основным же недостатком является весьма большая токсичность фтористого водорода при значительной летучести (температура кипения $+19,5^{\circ}\text{C}$), что затрудняет применение безводной HF в широких промышленных масштабах. По одному из патентов [106] в 1947 г. предлагается промотировать реакцию фтористоводородного алкилирования азотсодержащими веществами, такими, как аммиак, ацетамид или хинолин. Так, при алкилировании изобутана бутиленами к HF добавляется около 5% хинолина, при этом подавляются нежелательные побочные реакции и получается авиационный бензин хорошего качества и с лучшим выходом.

По указанию одного из патентов 1946 г. изопарафины могут алкилироваться этиленом с помощью HF, если реакцию вести при высоких температурах [107].

Не так давно в литературе освещен процесс алкилирования изобутана олефинами с помощью хлористого алюминия в присутствии хлористого водорода с целью получения диизопропила (2,3-диметилбутана), что было осуществлено во время войны в широком промышленном масштабе [108].

Диизопропил в послевоенные годы приобрел большое значение как компонент моторного топлива. Из пяти гексанов диизопропил и неогексан относятся к категории высокооктановых. Неогексан обладает исключительно высокой чувствительностью к тетраэтилсвинцу, в этом отношении он несколько выше диизопропила. 2,2-диметилбутан необычайно устойчив против окисления; диизопропил подвергается окислению воздухом в перекиси, однако окисление можно предотвратить добавкой очень малых количеств ингибиторов. Диизопропил является единственным гексаном, имеющим высокую детонационную стойкость на обогащенных смесях, что является очень важным свойством для авиационного топлива.

При алкилировании применяется комплекс хлористого алюминия с углеводородами в присутствии 0,05—0,3% HCl как промотора реакции. В процессе держится отношение изобутана к этилену 3,9 — 5,5 : 1, давление 20—21 кг/см², выход алкилата достигает 270—280%, а расход хлористого алюминия составляет около 3%.

В реакциях алкилирования изобутана пропиленом и бутиленами хлористый алюминий не получил промышленного применения, так как в присутствии C₃H₆ и C₄H₈ AlCl₃ быстро теряет свою каталитическую активность, восстановление которой является сложной и дорогой операцией, а алкилат получается невысокого качества [137].

В патентной литературе в качестве активатора хлористого

алюминия в реакции алкилирования предлагается хлористоводородная соль пиридина. Хлористый алюминий с хлористоводородным пиридином считается эффективным и долговечным катализатором алкилирования [109].

Активность хлористого алюминия зависит от степени его измельчения. Обволакивание поверхности частиц катализатора смолами и неактивными комплексами отравляет катализатор. В связи с этим предложено применение $AlCl_3$ в реакциях алкилирования в виде жидкого каталитически активного комплекса с изооктаном [110].

По этим же соображениям для алкилирования изопарафинов олефинами предлагались жидкие при $150-200^\circ$ сплавы $AlCl_3$ с хлоридами щелочных металлов: $LiCl \cdot AlCl_3$ и $AlCl_3 \cdot NaCl$, что, повидимому, увеличивает продолжительность службы катализатора, так как создается возможность непрерывного обновления поверхности, однако в процессе реакции двойные соли образуют с углеводородами каталитически неактивные комплексы, в результате чего катализатор отравляется [111].

Другие хлориды и бромиды металлов, предложенные в качестве катализаторов алкилирования, как четыреххлористый цирконий [112], четыреххлористое олово [113], шестихлористый ванадий [113], пятихлористый таллий [113], пятихлористая сурьма [113], пятибромистый таллий [113], трехбромистый алюминий [113] и трехбромистый бор [113], упоминаются в литературе еще реже хлористого алюминия и также не нашли практического применения.

Запатентованы в качестве катализаторов алкилирования изопарафинов олефинами кислые соли $NaHF_2$ или KHF_2 с BF_3 в качестве активатора [114].

Новым направлением в развитии процесса алкилирования является применение органических хлоридов и бромидов как катализаторов, которые проявляют свою активность при температуре и давлении, промежуточных между температурой и давлением низкотемпературного каталитического и термического алкилирования [115]. При этом процессе сохраняются преимущества термического алкилирования, а именно:

а) могут алкилироваться парафины нормального и изостроения;
б) получаются в большом количестве углеводороды ожидаемой структуры на основании уравнения реакции, в то время как при низкотемпературном каталитическом алкилировании алкилат содержит изопарафины с меньшим числом углеродных атомов и углеводороды различной структуры, помимо тех, которые можно ожидать на основании простого уравнения реакции.

В качестве катализаторов были испытаны хлороформ, хлористый нафталин, гексахлорбензол, бензолхлорид, трихлорпропан, трихлорацетальдегид, хлорфенол, трибромпропан и нитрометан. При алкилировании изобутана пропиленом и этиленом выход достигает $180-195\%$ на исходный олефин, катализатор берется в количестве $1-2\%$, процесс ведется при $300-400^\circ$ и давлении

около 200 ат, в то время как термическое алкилирование без катализаторов требует 500° и давления 300 ат.

Интересно, что изопарафины могут алкилироваться в присутствии фтористого водорода и серной кислоты спиртами [116]. Так, из 145 г изобутана и 93 г третичного бутилового спирта с 160 г HF при температуре 19—26° и давлении 4,5 ат получается с 89%-ным выходом 184 мл алкилата с $d_4^{20}=0,6913$, около 64% которого состоит из изооктанов, кипящих в пределах 95—125°; кроме них, алкилат содержит и другие углеводороды от C₅ до C₁₂.

Из 145 г изобутана, 75 г изопропилового спирта и 150 г HF при 49—51° и 9,5 ат получается с 78%-ным выходом 142 мл алкилата с $d_4^{20}=0,7073$, 64% которого кипит в пределах изогептанов (75—95°).

216 г изопентана с 111 г третичного бутилового спирта и 930 мл HF при 20° дают с 95%-ным выходом продукт алкилирования с $d=0,7154$ и $n_D^{20}=1,4028$, который содержит 15,7% изооктанов с температурой кипения 95—120°, 28,9% изононанов (120—152°) и 25,8% изодеканов, кипящих в пределах 152—180°.

Алкилирование бензола

Первая работа по алкилированию бензола олефинами была проведена в 1879 г. [117]. В качестве катализатора был использован хлористый алюминий. При алкилировании бензола пропиленом с помощью AlCl₃ получается наряду с моноизопробил-бензолом *m*-диизопробилбензол, а не *n*- и *o*-изомеры, как следовало бы ожидать.

Технологический процесс алкилирования бензола пропиленом с помощью AlCl₃ был разработан в ЦИАТИМ [118].

В основе наиболее распространенных катализаторов алкилирования бензола лежит фосфорная кислота.

Ортофосфорная кислота стала применяться в промышленности на носителях, как кизельгур или силикагель.

Катализатор этого типа, состоящий из 25% кизельгура и 75% ортофосфорной кислоты, является твердым, что представляет значительные технологические преимущества. Алкилирование бензола с ним ведется при 20—50 ат и 200—250° [119].

В Советском Союзе технологический процесс получения изопробилбензола алкилированием бензола пропиленом на гетерогенном катализаторе разработан Хмельницким, Даладугиным и Скобло [118], процесс ведется при 15—20 ат и 180—200°, на катализаторе фосфорная кислота на кизельгуре. Снижение эффекта полимеризации в непрерывно действующих заводских установках достигалось добавлением пропилена к бензолу в несколько приемов по ступеням и таким образом поддерживалась низкая температура олефина в сырье. В этих условиях в качестве катализатора может применяться пиррофосфатная медь на угле.

Наибольшее внимание в настоящее время привлекают твердые катализаторы. Они имеют преимущества перед жидкими,

так как легко регенерируются путем выжигания углистых и смолообразных отложений воздухом при 400—450° С.

Помимо фосфорной кислоты на твердых абсорбентах, значительный интерес представляют активные гидросиликаты, первые патенты на гидросиликаты были взяты в 1929—1931 гг. [120].

Реакция проводится при высокой температуре 445—477° и давлении 70—220 ат при отношении бензола к олефину, равном 3:1 [121].

По опытам Даладугина, Хмельницкого и Гусевой [122] алкилирование бензола пропиленом на синтетическом алюмосиликатном катализаторе или активированной глине гладко протекает при 350° и 20 ат.

Лавровским и Михновской [123] изучено алкилирование бензола пропан-пропиленовой фракцией над естественными, алюмосиликатными, активными глинами и синтетическими алюмосиликатами. При температуре 500—550° и атмосферном давлении реакции алкилирования совершенно не наблюдается. Оптимальными условиями алкилирования на катализаторе естественном асканите являются: температура 430° и давление 75 ат, при этом выход алкилата достигает 190% на исходный олефин. Оптимальными условиями реакции при использовании в качестве катализаторов синтетических алюмосиликатов являются температура 350—380° и давление 30 ат, при времени контакта 20—40 сек. При использовании в качестве катализатора твердой фосфорной кислоты на кизельгуре аналогичные результаты получаются при 175° и 35 ат.

Помимо патентов, взятых на гидросиликаты [124], запатентованы катализаторы на основе окиси хрома [125], окиси титана, ванадия и молибдена [126], фторидов металлов [125], кислых фосфатов щелочноземельных металлов [127]. В литературе указывается [128], что неплохим катализатором является жидкий сплав $AlCl_3 - NaCl$, нанесенный на пемзу.

В качестве катализатора алкилирования бензола пропиленом может быть использована серная кислота. Эта реакция изучалась рядом химиков [129, 130, 131] и разрабатывалась с целью применения в промышленном масштабе в СССР Мамедалиевым [96].

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЛКИЛБЕНЗИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
С РАЗЛИЧНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

При исследовании реакции алкилирования весьма существенно знать, как влияет природа различных катализаторов на состав алкилатов.

На основании молекулярного веса и структуры углеводородов, которые входят в алкилбензин, можно судить о качестве жидкого топлива. Это иллюстрируется данными табл. 23.

Таблица 23

Октановые числа и температура кипения основных углеводородов, получающихся при каталитическом и термическом алкилировании

Углеводороды	Температура кипения, °С	Октановое число (по моторному методу)
2-метилбутан (изопентан)	27,8	89
Гексаны		
2,2-диметилбутан	49,7	96
2,3-диметилбутан	58,0	95
2-метилпентан	60,2	73
3-метилпентан	63,2	75
Гептаны		
2,2-диметилпентан	79,3	93
2,3-диметилпентан	89,7	89
2,4-диметилпентан	80,8	82
2,2,3-триметилбутан	81,0	> 100
2-метилгексан	90,1	45
Октаны		
2,3-диметилгексан	115,8	76
2,5-диметилгексан	109,25	52
2,2,3-триметилпентан	109,84	102
2,3,3-триметилпентан	114,2	—
2,3,4-триметилпентан	113,4	97
2,2,4-триметилпентан	99,23	100

Так как моторные качества отдельных углеводородов различны, то представляет большой интерес установить *общие закономерности*, которые наблюдаются в составе алкилпродуктов реакций термического и каталитического алкилирования с помощью

Таблица 24

Относительное количество гексанов, гептанов, октанов и нонанов в алкилатах термического и каталитического алкилирования с различными катализаторами (по объему)¹

№ п. п.	Компоненты	Катализатор	Гексаны, %	Гептаны, %	Октаны, %	Нонаны и более высокомолекулярные, %	Ссылка на литературу
Алкилат изобутана этиленом							
1	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$	Термическое алкилирование	60	4	13	непред. и прочие	132
2	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$	AlCl_3	58—67	13—19	14—12	—	133
3		AlBr_3	83	—	17	—	134
4		$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	до 80	—	—	—	135
5		$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HF}$	74	7—8	12	6—7	57
Алкилат изобутана пропиленом							
6	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6$	H_2SO_4	5,3	65,7	18	11	136
7		HF	5,0	41,5	29,7	23,8	136
8		AlBr_3	6,3	84	8,8	—	134
9		$\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3	52	9	36	137
Алкилат изобутана бутиленами							
10	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	H_2SO_4	8,8	6,7	67,5	17	136
11		H_2SO_4	9,4	7,7	73,1	9,8	136
12		H_2SO_4	0,8	7,0	67,0	19,2	136
13		HF	2,1	4,5	83,6	9,8	136
14		AlCl_3	16	12	27	45	137
Алкилат изобутана амиленами							
15	$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{10}$	H_2SO_4	6,8	3,5	30,6	60,1	136
16		HF	1,6	3,3	39,6	55,5	136
Алкилат изопентана этиленом и пропиленом							
17	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	5	30	25	40	15
18	$i\text{-C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_3\text{H}_6$	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$		5	50	45	15

1, 5, 6, 7, 10—13, 15 и 16 — алкилаты, полученные в промышленных условиях, остальные — в лабораторных установках.

¹ Состав алкилатов приводится без пентанов, которые образуются в количестве нескольких процентов.

различных катализаторов. Четкое представление о таких закономерностях имеет большое значение для исследователя новых катализаторов.

Рассмотрим, какое относительное количество гексанов, гептанов и октанов получается в различных условиях алкилирования. В зависимости от исходных реагентов (изопарафина и олефина) в качестве основного продукта реакции получают гексаны, гептаны и октаны, однако наряду с основными продуктами всегда получается некоторое количество изопарафинов с меньшим и большим числом углеродных атомов, которые образуются в результате побочных реакций (табл. 24).

Образцы алкилатов 10, 11 и 12, полученные в промышленных условиях из одного и того же сырья ($i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$) и с одним катализатором (H_2SO_4), не имеют всегда одного и того же точного состава, так как содержание изооктанов колеблется в пределах 67—73% и более (в ряде случаев от 56 до 88% в зависимости от избытка изобутана). То же относится и к остальным фракциям. В связи с этим можно говорить лишь о среднем составе алкилатов.

Состав алкилатов каталитического алкилирования — изобутана этиленом — довольно близок между собой и дает выход около 80% гексанов от общей фракции. При термическом алкилировании изобутана этиленом при 500° и 300 ат получается меньше гексанов за счет образования полимеров и других изопарафинов.

При каталитическом алкилировании изобутана пропиленом алкилат содержит 41—84% гептанов. Обращает на себя внимание пониженное содержание гептанов и более высокое содержание октанов в алкилатах фтористоводородного алкилирования сравнительно с алкилатами сернокислотного алкилирования.

Алкилирование изобутана изобутиленом, α -бутиленом и β -бутиленом в промышленных условиях, как уже было замечено рядом авторов, дает алкилат почти одного и того же состава. Алкилат содержит 67—83% изооктанов, выход которых особенно значителен при фтористоводородном процессе, хотя по другим данным приводится выход изооктановой фракции порядка 65%.

Алкилирование изобутана амиленами дает алкилат, содержащий 55—60% изононанов наряду со значительным количеством изооктановой фракции (30—36%).

Таким образом, в результате алкилирования изобутана олефинами от этилена до амилена, углеводороды с ожидаемым числом углеродных атомов по уравнениям реакции присоединения изопарафина к олефину получают в количестве не более 55—80%, в остальном же алкилат состоит из изопарафинов с меньшим и большим молекулярным весом.

Большой интерес представляет точное выяснение химического состава основных и побочных фракций, так как их структурой определяются моторные качества топлива.

Состав гексановых фракций ряда алкилатов приведен в табл. 25.

Состав гексановых фракций различных алкилатов
(в объемн. %)

Компоненты	Катализатор	2,3-диметилбутан	2,2-диметилбутан	Остальные гексаны (2- и 3-метилпентаны)	Ссылка на литературу
Алкилат изобутана этиленом					
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$	Термическое алкилирование	16	52	32	132
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$	AlCl_3	96	0,3	3,7	133
	AlBr_3	96	Следы	4	134
	$\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$	95	Следы	5	135
Алкилат изобутана пропиленом и бутиленами					
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6$	HF	58	Следы	42	136
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	H_2SO_4	62,5	Следы	37,5	136
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6$	H_2SO_4	66	Следы	34	136

Как видно из табл. 25, гексановая фракция алкилата термического алкилирования содержит в большом количестве 2,2-диметилбутан, называемый неогексаном, с октановым числом 96 пунктов, который производится в промышленном масштабе. Гексановые фракции каталитического алкилирования состоят главным образом из 2,3-диметилбутана — углеводорода с октановым числом 95 пунктов (по моторному методу), имеющего хорошую характеристику смешения с тетраэтилсвинцом.

В гексановых фракциях, которые всегда образуются в некотором количестве при алкилировании изобутилена пропиленом и бутиленами, также содержится главным образом 2,3-диметилбутан, но в несколько меньших количествах, порядка 58—66%.

Состав гептановых фракций каталитического и термокаталитического алкилирования приведен в табл. 26.

Основным компонентом гептановой фракции процесса термокаталитического алкилирования¹ является 2,2-диметилпентан с октановым числом 93 пункта, наряду с которым образуется около 10% триптана с октановым числом больше 100. При каталитическом низкотемпературном алкилировании получается до 95% 2,3- и 2,4-диметилпентанов с октановыми числами, соответственно, 89 и 82 пункта по моторному методу.

В табл. 27 приведен состав октановых фракций.

¹ Алкилирование при 300—400° и 200 ат в присутствии 1—2% органических хлоридов [115].

Состав гептановых фракций различных алкилатов
(в объемн. %)

Компоненты	Катализатор	Трипан, 2,2,3-триметилбутан	2,2-диметил-пентан	2,3-диметил-пентан	2,4-диметил-пентан	2- и 3-метил-гексан	Ссылка на литературу
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_8$	Термо-каталитическое алкилирование	8—11	81	—	—	8—11	115
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_8$	H_2SO_4	—	1,7	54,9	39,9	3,5	136
	HF	—	1,9	51,0	44,0	3,1	136
	AlBr_3	—	—	31,2	44,6	—	134
$i\text{-C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_2\text{H}_4$	Термо-каталитическое алкилирование	—	54,6	—	—	—	115

Таблица 27

Состав октановых фракций различных алкилатов [134, 136, 139]
(в объемн. %)

Компоненты	Катализатор	2,2,4-триметил-пентан	2,3-диметил-гексан	2,5- и 2,4-диметилгексан	2,2,3-триметил-пентан	2,3,4-триметил-пентан	2,3,3-триметил-пентан
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_8$	H_2SO_4	43,3	6,7	13,9	4,4	13,0	17,8
	HF	55,1	3,0	13,5	3,7	11,5	13,2

Алкилат изобутана пропиленом

$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_3\text{H}_6$	H_2SO_4	43,3	6,7	13,9	4,4	13,0	17,8
	HF	55,1	3,0	13,5	3,7	11,5	13,2

Алкилат изобутана бутиленом

$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	H_2SO_4	44,5	5,5	12,0	2,7	13,8	21,5
	H_2SO_4	35,5	3,3	10	2,9	24,0	25,2
	HF	49,9	7,4	16,0	3,5	11,2	12,9
	AlBr_3	46,3	10,7	14,6	8,6	19,6	—

Содержание 2,2,4-триметилпентана, называемого изооктаном в основных и побочных изооктановых фракциях при алкилировании с различными катализаторами колеблется в пределах 35—55%. Среднее содержание изооктана в шести октановых фракциях сернокислотного алкилирования составляет 38%. Содержание 2,2,4-триметилпентана в алкилатах фтористоводородного алкилирования выше, но других изооктанов ниже. На долю остальных триметилпентанов приходится 25—35% и на диметилгексаны 15—23%.

Относительное количество изононанов, которые образуются при алкилировании изобутана амиленами, приведено в табл. 28.

Таблица 28

Относительные количества изононанов в различных алкилатах [136]
(в объемн. %)

Компоненты	Катализатор	Триметилгексан	
		2,2,5-триметилгексан	2,3,5-триметилгексан
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	H_2SO_4	87	13
$i\text{-C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{10}$	H_2SO_4	81,9	18,1
	H_2SO_4	84,0	16,0
	HF	84,2	15,8

В одиннадцати алкилатах сернокислотного алкилирования среднее содержание 2,2,5-триметилгексана составляет 82,9% и 2,3,5-триметилгексана 17,1%.

В табл. 27 и 28 приведены типичные составы алкилатов термического и каталитического алкилирования с различными катализаторами, однако состав алкилбензинов, не строго постоянный даже в пределах вышеупомянутых отклонений, может изменяться в зависимости от условий реакций, как то: 1) температуры процесса, 2) избытка изобутана, 3) времени контакта реагентов с катализатором и 4) взятых олефинов, как то: изобутилена, α -бутилена и β -бутилена, хотя долгое время считалось, что изомерные бутилены дают алкилат одного и того же состава. Это в действительности и имеет место при значительном времени контакта углеводородов с катализатором и температуре выше 0°C , что является следствием вторичных процессов.

Различие химического состава алкилатов, полученных с различными катализаторами, сказывается на детонационной стойкости алкилбензинов, определенной по моторному методу и по методу F-4, на обогащенных смесях с наддувом (в условиях форсированной работы мотора [138], табл. 29).

**Детонационная стойкость алкилатов изобутана бутиленами
с различными катализаторами [138]**

Катализатор	Октановое число по моторному методу	Детонационная стойкость по методу F-4 (на обогащенных смесях с наддувом)
Серная кислота	93,3 ¹	143
Фтористый водород	91,8 ²	138

¹ Среднее из 4 алкилатов с октановым числом в пределах 91,9—96,7.

² Среднее из 13 алкилатов с октановым числом в пределах 90,2—94,2.

Детонационная стойкость алкилатов, определенная по методу F-4, относится к алкилатам сернокислотного и фтористоводородного алкилирования при отношении олефинов к изобутану 1:4 и 1:6. Так как с повышением избытка изобутана детонационная стойкость увеличивается, то при равных условиях разница в детонационной стойкости алкилатов с HF и H₂SO₄ по методу F-4 должна быть еще большей.

Повышенная детонационная стойкость на обогащенных смесях алкилатов сернокислотного алкилирования объясняется образованием в октановой фракции повышенного количества 2, 3, 3- и 2,3,4-триметилпентанов в количестве 34—44% вместо 20—25%. в случае фтористоводородного алкилирования (табл. 30), где больше образуется 2,2,4-триметилпентана. Последний имеет меньшую детонационную стойкость на обогащенных смесях сравнительно с другими триметилпентанами.

Таблица 30.

Детонационная стойкость триметилпентанов [138]

Углеводород	Октановое число по моторному методу	Детонационная стойкость по методу F-4 (на обогащенных смесях с наддувом)
2,2,4-триметилпентан	100	154
2,3,4-триметилпентан	97	193
2,3,3-триметилпентан	—	134
2,2,3-триметилпентан	102	288

При алкилировании изобутана амиленами с помощью HF октановое число также меньше, чем с H₂SO₄, однако фтористоводородное алкилирование изобутана пропиленом, при всех прочих равных условиях, дает алкилат почти с равным или несколько большим октановым числом, чем сернокислотное алкилирование.

Помимо того, H_2SO_4 является мало эффективным катализатором при алкировании изобутана пропиленом.

Вообще же октановые числа алкилатов изобутилена пропиленом на несколько пунктов ниже, чем алкилатов изобутана бутиленами.

Сравним детонационную стойкость алкилатов, полученных из различного сырья (табл. 31).

Таблица 31

Детонационная стойкость алкилатов, полученных из различного сырья [15, 57, 138, 139]

Углеводороды	Катализаторы ¹	Октановое число по моторному методу	Детонационная стойкость по методу F-4 (на обогащенных смесях с наддувом)
$i-C_4H_{10} + C_3H_4$	$AlCl_3$ и $HF \cdot H_2O \cdot BF_3$	88—91	—
$i-C_4H_{10} + C_3H_6$	H_2SO_4 и HF	87,5	127—129
$i-C_4H_{10} + C_4H_8$	HF и H_2SO_4	90—96	138—143
$i-C_4H_{10} + C_5H_{10}$	HF и H_2SO_4	87—92	132
$i-C_5H_{12} + C_3H_6$	$H_2O + P_2O_5 + BF_3$	70,3	—

¹ Применяется тот или иной катализатор, но не смесь катализаторов.

Октановые числа алкилатов изобутана пропиленом обычно несколько меньше, чем алкилатов изобутана этиленом и бутиленами. Детонационная стойкость алкилатов в значительной мере зависит от избытка изопарафина над олефинами (табл. 32).

Таблица 32

Детонационная стойкость алкилатов в зависимости от величины избытка изопарафина [57, 138]

Углеводороды и их соотношение	Катализаторы	Детонационная стойкость
$C_2H_4 : i-C_4H_{10}$ 1 : 2,8	$BF_3 - H_2O - HF$	88 (октановое число, моторный метод) 90,7 то же
1 : 4,1		
$C_4H_8 : i-C_4H_{10}$ ~ 1 : 2,5	H_2SO_4	142 (метод F-4) 143 То же 179 „
1 : 4		
1 : 8		
$C_5H_{10} : i-C_4H_{10}$ 1 : 2,5	H_2SO_4	132 (метод F-4) 138 То же 147 „
1 : 5		
1 : 6		

В табл. 33 показано, как может меняться состав алкилбензина в зависимости от температуры реакции, времени перемешивания углеводородов с катализатором и взятых изомерных олефинов для алкилирования изобутана.

Таблица 33

Влияние времени реакции и температуры на состав алкилатов при алкилировании изобутана бутиленами с фтористым водородом

	α -бутилен		β -бутилен		Изобутилен		Смешанные бутилены
	-10	+49	-10	+49	-11	+47	
Температура, °C	-10	+49	-10	+49	-11	+47	+41
Время реакции, мин.	5	250	5	250	5	250	260
Состав октановой фракции, %							
2,2,4-триметилпентан	14,0	32,5	38,9	37,0	74,8	39,7	35,2
2,4-диметилгексан	5,2	43,6	4,5	33,9	8,4	31,5	37,4
2,3,4-триметилпентан	21,3	12,0	39,1	11,9	16,8	17,8	18,2
2,2,4-триметилпентан	—	—	14,2	8,3	—	5,0	5,3
2,3-диметилгексан	59,5	11,9	3,3	8,9	—	6,0	3,0
Октаны, вес. %	63,1	39,2	90,4	35,7	64,5	41,2	39,8
Нонаны и выше, вес. %	34,0	34,1	14,7	30,5	26,3	31,3	28,6

Как видно из данных табл. 33, при низкой температуре (-10°) и непродолжительном времени контакта реагентов (5 мин.) при алкилировании изобутана α -бутиленом в качестве основного продукта образуется 2,3-диметилгексан в количестве 59,5% от общего алкилата, содержание которого убывает до 11,9%, если реакция проводится при $20-40^{\circ}$.

При алкилировании β -бутиленом при -10° С в больших количествах получаются 2,2,4- и 2,3,4-триметилпентаны (соответственно, 38,9 и 39,1%), в то время как при алкилировании и при $+49^{\circ}$ содержание 2,3,4-триметилпентана в алкилате уменьшается до 11,2 — 11,9%.

Алкилирование изобутана изобутиленом при -11° дает в качестве основного продукта 2,2,4-триметилпентан в количестве до 74,8%, в то время как в обычных условиях алкилирования (при $10-20^{\circ}$) содержание изооктана не превышает 40—50%.

Таким образом, при алкилировании изобутана в мягких условиях все три бутилена дают алкилаты различного состава, в то время как при алкилировании при более высокой температуре и значительном времени контакта углеводородов с катализатором получается алкилат примерно одного и того же состава.

Это обстоятельство наводит на мысль о том, что состав алкилатов, полученных в обычных условиях алкилирования ($10-20^{\circ}$ С), определяется первичными и вторичными реакциями между изопарафинами и олефинами. В результате первичных реакций получается смесь углеводородов, которую можно наблюдать при

Соотношения между углеводородами по термодинамическим данным в состоянии равновесия изомеризации при 27° С и в алкилатах каталитического алкилирования

Гексаны	Равновесный со-	Состав гексано- вой фракции алкилата, %	Гептаны	Равновесный со-	Состав гептано- вой фракции алки- лата, %	Октаны	Равновесный со-	Состав октано- вой фракции алки- лата, %
	став, %			став, %			став, %	
2,2-диметилбутан . . .	83	Следы	2,2-диметилпентан . . .	30	2	2,2,4-триметилпентан . .	8,1	35—50
2,3-диметилбутан . . .	5	95	2,3-диметилпентан . . .	27	50	2,3,4-триметилпентан . .	—	15—25
2-метилпентан	7	5	2,4-диметилпентан . . .	9	45	2,2,3-триметилпентан . .	1,1	2—4
3-метилпентан	3	—	2,2,3-триметилбутан . .	10	—	2,3,3-триметилпентан . .	—	12—25
<i>n</i> -Гексан	2	—	3,3-диметилпентан . . .	10	—	3,3-диметилгексан	7,1	—
			3-метилгексан	6	—	2,5-диметилгексан	22,5	10—15
			2-метилгексан	7	3	2,4-диметилгексан	13,1	—
			<i>n</i> -Гептан	1	—	2,3-диметилгексан	—	—
						2,2-диметилгексан	20,4	—
						3-метилгептан	6,1	—
						2-метилгептан	9,2	—

проведении реакции в мягких условиях: при низких температурах алкилирования, низкой концентрации катализатора в углеводородной эмульсии и малом времени контакта (см. табл. 33).

В более жестких условиях проходят вторичные реакции изомеризации, которые легко совершаются у изопарафинов с четвертичными атомами углерода под влиянием контакта с кислыми катализаторами. Они приводят к смеси изопарафинов.

Равновесный состав смеси изопарафинов при изомеризации может быть вычислен из термодинамических данных, которые приводятся в ряде последних работ [139].

Сравним вычисленный состав изомеров при полном равновесии с наблюдаемым химическим составом алкилатов (табл. 34).

Таким образом, как видно из табл. 34, состав алкилатов каталитического алкилирования все же довольно далек от полного равновесного состояния изомеров.

Равновесное соотношение гексанов и гептанов при температуре 400—500° и состав алкилатов термического алкилирования даны в табл. 35.

Таблица 35

Соотношение между углеводородами в состоянии равновесной концентрации при 500° С и состав алкилатов термического алкилирования

Гексаны	Равновесный состав, %		Гептаны	Равновесный состав, %	
	Состав гексановой фракции алкилата, %	Состав гептановой фракции алкилата, %			
2,2-диметилбутан . . .	18	52	2,2-диметилпентан . . .	4	80
2,3-диметилбутан . . .	10	16	2,3-диметилпентан . . .	22	—
2-метилпентан . . .	27		2,4-диметилпентан . . .	5	—
3-метилпентан . . .	18	32	2,2,3-триметилбутан . . .	2,5	8—11
n-Гексан	27		3,3-диметилпентан . . .	6,5	—
			3-метилгексан	26	9—11
			2-метилгексан	18	
			3-этилпентан	3	
			n-Гептан	13	

Таким образом, состав алкилатов термического алкилирования также не близок к состоянию термодинамического равновесия между углеводородами.

Как известно, практическая возможность осуществления какой-либо реакции определяется: термодинамической вероятностью процесса, при котором свободная энергия должна иметь отрицательное значение, и достаточно большой скоростью реакции в данных условиях. При малой скорости процесса реакция может протекать очень медленно, так что не будет обнаружена. Несомненно, последнее обстоятельство сказывается на составе изомеров при обработке их катализаторами.

С этой точки зрения, например, при обработке катализаторами изомеризации *n*-октана и изооктана, равновесное состояние быстрее будет достигнуто у изооктана. То же относится к другим углеводородам нормального и изомерного строения. Это подтверждается опытами Я. М. Паушкина и Ю. С. Липатова, а также Молдавского и Лившиц [140]. Так, после перемешивания в одном случае изооктана, а в другом *n*-гептана в количестве 100 мл с 20 г безводного AlCl_3 в течение 5 час. при 20° в одном случае фракционный состав резко изменился, а в другом почти не изменился (рис. 9).

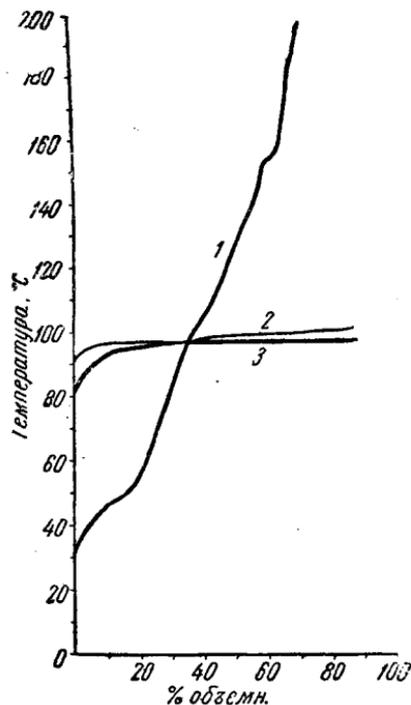
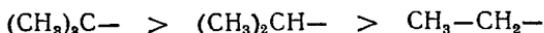


Рис. 9. Фракционный состав после перемешивания.

- 1 — изооктан после обработки AlCl_3 ;
 2 — *n*-гептан после обработки AlCl_3 ;
 3 — чистый изооктан.

В условиях алкилирования при контакте с серной кислотой, фтористым водородом или галогенидами металлов изопарафиновые углеводороды, как известно, склонны к изомеризации. Изомеризация тем более вероятна в момент образования изопарафина из изобутана и олефина, что выделяющееся при реакции тепло первоначально связано с продуктом реакции (молекулой изопарафина) и таким образом молекула в момент образования находится в активном состоянии, вследствие чего легко может претерпевать последующие реакции изомеризации, возможные в контакте с кислыми катализаторами. Скорость, с которой перемещаются отдельные метильные группы при изомеризации от группировок с четвертичными и вторичными атомами углерода, уменьшается в следующем порядке [141]:



Поэтому углеводороды с четвертичными атомами углерода под влиянием катализаторов могут расщеплять связи с большой скоростью, превращаясь в менее разветвленные углеводороды, которые с такой же скоростью не расщепляют связи, давая новые изомеры. Вследствие этого в реакционной смеси углеводородов при контакте с кислыми катализаторами не накапливаются в большом количестве изопарафины с четвертичными углеродными атомами, хотя их образование термодинамически вероятно. Возможно поэтому, что в изогексановых фракциях почти не содержится 2,2-диметилбутана, а в изогептановой — 2,2,3-триметилбутана.

Очевидно, что с увеличением числа атомов углерода в парафиновых углеводородах количество возможных изомеров повышается и увеличивается число возможных структур с четвертичными атомами углерода, поэтому повышается возможность того, что при алкилировании в смеси изопарафинов образуются изомерные структуры хотя бы с одним четвертичным углеродным атомом, что и наблюдается в действительности в октановых и нонановых фракциях.

Таким образом, на образование наблюдаемой смеси изопарафинов при алкилировании могут сказаться как термодинамические, так и чисто химические факторы, например скорость данной реакции.

При алкилировании бензола олефинами образуются алкилбензолы, которые являются прочными соединениями, (например, изопропилбензол), поэтому они не могут претерпевать изомерных превращений. В связи с этим конечный продукт реакции представляет первичное соединение, образовавшееся по реакции присоединения бензола к пропилену.

При каталитическом алкилировании всегда получается некоторое количество изопарафинов с меньшим числом углеродных атомов, чем можно ожидать по уравнению реакции; так, при алкилировании изобутана пропиленом образуется 5—6% гексанов, изобутана бутиленами — 7—17% гексанов и гептанов, изобутана амиленами — 44—50% углеводородов с меньшим числом углеродных атомов, чем изононаны.

При алкилировании также образуются изопарафины с большим числом углеродных атомов, чем основной продукт, но с меньшим, чем изопарафины, которые могут получиться в результате полиалкилирования.

Образование побочных изопарафиновых фракций, наряду с основными углеводородами, объясняется тем, что реакция каталитического алкилирования в известной степени обратима. Это подтверждается наблюдениями Бирча и Дунстана [142], которые установили, что 2,3-диметилбутан, 2,2,4-; 2,2,3- и 2,3,4-триметилпентаны, 2,2,5-триметилгексан разлагаются при перемешивании с серной кислотой при 15—20°, в результате чего получается смесь изопарафинов высшего и низшего молекулярного веса.

Помимо того, образуются изобутан и растворимые в кислоте соединения.

По данным Мамедалиева и Нагиева [143], 2,2,4- и 2,2,3-триметилпентаны при нормальной температуре расщепляются при длительном перемешивании с 97%-ной серной кислотой, образуя наряду с жидкими углеводородами смесь изо- и нормального бутана. После разгонки изооктана, обработанного серной кислотой, около 20% продукта отгонялось до 99° и около 30% — выше 120°, т. е. вне предела кипения изооктановой фракции 99—120°.

Таким образом, образование фракций, содержащих углеводороды с меньшим и большим числом углеродных атомов, чем ожидаемый продукт, объясняется тем, что изопарафины с разветвлен-

ной цепью углеводородных атомов недостаточно устойчивы в условиях каталитического алкилирования. В результате происходит деалкилирование образовавшегося изопарафина с возникновением изопарафинов и олефинов иного строения, чем взятые в реакцию, если связь между атомами углерода разрывается в другом месте, чем при образовании. При вторичном алкилировании этого нового изопарафина получают углеводороды с большим молекулярным весом, чем основной продукт, но с меньшим, чем полиалкилат.

Из всего сказанного можно сделать следующие выводы: при каталитическом алкилировании изобутана этиленом, пропиленом, бутиленами и пентиленами с рядом катализаторов, как H_2SO_4 , HF , AlCl_3 , $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, AlBr_3 , $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{BF}_3$, в большинстве случаев получают иные продукты реакции, чем можно предсказать на основании простого уравнения реакции присоединения изопарафина к олефину, за исключением алкилирования изобутана изобутиленом, где в изооктановой фракции образуется до 50—75% 2,2,4-триметилпентана, предполагаемого по уравнению реакции.

При некаталитическом (термическом) и терموкаталитическом алкилировании (которое близко к термическому алкилированию) изобутана и изопентана этиленом и пропиленом в значительном количестве получают углеводороды, ожидаемые на основании уравнения реакции: 2,2-диметилбутан, 2,2-диметилпентан и в небольшом количестве 2,2,3-триметилбутан (триптан), так как при этом отсутствуют кислые катализаторы, вызывающие перегруппировку скелета углеродных атомов молекулы с четвертичными атомами в момент образования.

Алкилаты каталитического алкилирования, полученные из одного и того же сырья, но с помощью различных катализаторов состоят главным образом из однопипных углеводородов: в октановых фракциях образуются преимущественно триметилпентаны, в гептановых — диметилпентаны, но не получается неопентана и триптана, если не считать следов; при алкилировании изобутана этиленом всегда образуется 2,3-диметилбутан и только следы неопентана.

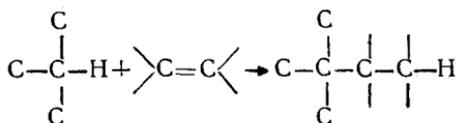
Действие различных катализаторов, например, H_2SO_4 и HF , в процессе алкилирования существенно сказывается на составе триметилпентанов октановой фракции. С фтористым водородом больше образуется 2,2,4-триметилпентана, чем с серной кислотой, но меньше 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентанов, поэтому бутиленовые алкилаты фтористоводородного алкилирования имеют пониженную детонационную стойкость на богатых смесях.

Химический состав алкилатов соответствующих фракций каталитического алкилирования в известных пределах может поддаться регулированию. Так, например, повышая избыток изобутана в реакционной смеси, можно значительно увеличить выход триметилпентанов и среди них главным образом 2,3,4- и 2,3,3-триметилпентанов, имеющих повышенную антидетонационную стойкость на богатых смесях с наддувом.

**О ПРИЧИНАХ ПОВЫШЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ИЗОПАРАФИНОВ ПРИ АЛКИЛИРОВАНИИ И ДРУГИХ
ИЗОСОЕДИНЕНИЙ В РЯДЕ РЕАКЦИЙ¹**

В органических насыщенных соединениях отдельные атомы (например, водорода и галоидов) или группы атомов (метильная и гидроксильные группы) имеют довольно различную реакционную способность в зависимости от того, находятся ли они при первичных, вторичных, третичных или четвертичных атомах углерода. Это выражается в том, что парафиновые углеводороды нормального строения (с прямой цепью) и изостроения (с разветвленной цепью углеродных атомов) значительно различаются в своей реакционной способности. Последнее подтверждается следующими известными химическими фактами.

1. При кислотном каталитическом алкилировании изопарафинов олефинами к двойной связи могут присоединяться только атомы водорода, связанные с третичным углеродным атомом:



Атомы водорода при первичных и вторичных атомах углерода не активны. При высокотемпературном алкилировании к двойной связи легко присоединяются атомы водорода при третичных и вторичных атомах углерода, атомы водорода в метильной группе и в особенности в метане мало активны.

2. При хлорировании парафиновых углеводородов скорость замещения атомов водорода хлором имеет следующую последовательность: первичный < вторичный < третичный. По исследованию Хэсса [144] скорость замещения первичного, вторичного и третичного атомов водорода хлором при 300° составляет 1,00 : 3,25 : 4,43.

3. При нитровании парафиновых углеводородов группы NO₂ предпочтительно ставятся у вторичных и третичных углеродных атомов [145].

¹ Содержание данной главы следует рассматривать как попытку объяснить повышенную реакционную способность изопарафинов и их производных.

4. Вторичные и в особенности третичные спирты значительно легче отщепляют гидроксильную группу при алкилировании спиртами ароматических углеводов и воды при дегидратации [145].

5. При наличии в молекуле парафиновых углеводов или их производных третичных и четвертичных атомов углерода легко протекают реакции изомеризации, связанные с перемещением отдельных групп, этого не происходит в тех же условиях с парафинами и их производными нормального строения. Легкость, с которой перемещаются алкильные группы при реакции изомеризации, уменьшается в следующем порядке [141]:



6. Непредельные углеводороды с третичными и четвертичными атомами углерода при двойной связи типа:



присоединяют некоторые кислоты уже при низкой температуре, напротив этилен и малоразветвленные непредельные углеводороды, как



лишь при более высокой температуре.

Я. М. Паушкиным [146, 147] в ряде работ было дано объяснение физических причин этого еще не затронутого научным анализом явления.

Только современная квантовая, волновая механика позволяет полностью уяснить действительную природу химических связей, зависимость валентности от электронной структуры атомов и другие физико-химические особенности соединений. Ряд следствий квантовой химии, распространенных на органические соединения, известен под названием теории резонанса. Однако с этой точки зрения до настоящего времени пока еще убедительно не объяснены различные особенности химической активности полностью насыщенных соединений парафинов и изопарафинов. Теория резонанса объясняет главным образом реакционную способность ненасыщенных органических соединений.

Для объяснения различных химических особенностей насыщенных соединений с прямой и разветвленной цепью углеродных атомов мы воспользуемся: 1) представлениями квантовой химии о природе энергии связи, 2) данными термохимии об энергетической величине энергии связи, 3) представлениями о физической и термодинамической сущности энергии активации и 4) представлениями химической кинетики, увязав между собой все перечисленные факторы.

Помимо объяснения причин реакционной способности изопарафинов, выяснение принципиальной зависимости между энергией связи, энергией активации и другими факторами имеет общетеоретическое значение, так как представление химиков-органиков о взаимной связи этих величин не всегда вполне правильно.

Различия в реакционной способности, которые мы наблюдаем у изомеров, т. е. у атомов водорода или других атомов или групп атомов, связанных с первичными, вторичными и третичными атомами углерода, характеризуются скоростью реакции, которая определяется следующими величинами:

$$v = k \cdot a^n \cdot e^{-E/RT},$$

где v — скорость реакции, k — константа скорости реакции, a — концентрация реагирующего вещества, n — порядок реакции, E — энергия активации, R — газовая константа и T — температура, при которой происходит реакция.

Таким образом, реакционная способность изомеров при постоянной температуре зависит от константы скорости реакции и энергии активации.

Константа скорости реакции определяется уравнением:

$$\ln k = -E/RT + \ln a,$$

где, помимо уже выше обозначенных величин, a — константа, которой иногда приписывается роль пространственного фактора. Из этого следует, что различия в константе скорости реакции у двух различных веществ могут определяться пространственными препятствиями.

Однако считается, что изменение константы скорости сходных реакций (например, дегидратации спиртов) определяется главным образом энергией активации E , а не константой a . Нужно подчеркнуть, что величина энергии активации различных реакций хотя и имеет порядок в несколько десятков килокалорий на моль, однако понижение энергии активации только на 1 ккал/моль может вызвать увеличение скорости реакции примерно в 10 раз. Это означает, что при различии в энергии активации на несколько килокалорий двух сходных молекул изомеров в одном случае реакция может протекать с большой скоростью, а в другом случае может быть практически незаметна.

Рассмотрим термодинамическую и физическую сущность энергии активации.

Энергию активации, т. е. энергию, которую необходимо затратить для того, чтобы привести молекулу в активное состояние, при котором возможна реакция, можно представить как разность между двумя энергетическими уровнями: энергии молекулы в активном состоянии и энергии молекулы в неактивном, исходном состоянии.

Как известно, энергию активации прямой и обратной реакций и тепловой эффект реакции можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 10.

С этой точки зрения уравнение Аррениуса следует представить как разность между энергией моля вещества в активном и начальном состоянии:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{(\text{Средняя энергия всех молекул в активном состоянии}) - (\text{Средняя энергия всех молекул в неактивном состоянии})}{RT^2} = \frac{E}{RT^2}.$$

Энергия активации сложной реакции между двумя различными молекулами складывается из энергии активации двух молекул. У простых молекул, как, например, молекул водорода или кислорода, энергию активации можно отнести ко всей молекуле, однако при переходе к многоатомным органическим молекулам энергия активации реакции изменяется в большинстве случаев не с увеличением длины молекулы, а главным образом с изменением центров реакции, так как основная часть молекулы остается без изменения, поэтому уровни энергии молекул в активном и начальном состоянии



Рис. 10. Энергия активации как разность между двумя уровнями энергии.

E_1 и E_2 — энергия активации прямой и обратной реакций.

следует относить к реакционным центрам. В связи с этим можно искать связь между начальным энергетическим состоянием реакционных центров и энергией активации.

С другой стороны, физическую сущность энергии активации можно представить следующим образом. Чтобы произошла реакция, нужно сблизить реагирующие атомы, молекулы или реакционные центры молекул, если молекулы имеют сложное строение, на

расстояние, близкое к величине обычной химической связи между атомами, но при этом нужно затратить работу на преодоление значительных сил отталкивания. Благодаря этой работе реагирующие молекулы переходят на более высокие энергетические уровни и таким образом активируются.

Работа, затраченная на сближение атомов, молекул или реакционных центров с образованием переходного, неустойчивого состояния, представляет энергию активации в современном физическом понимании этого вопроса [148].

До настоящего времени энергия связи в органических соединениях вычисляется из данных термохимии по энергии образования молекулы, которая представляется как сумма энергии образования всех связей. Таким образом, энергия образования молекулы общей формулой C_nH_{2n+2} составляет:

$$U_{C_nH_{2n+2}} = (2n+2) A_{C-H} + (n-1) A_{C-C},$$

где A_{C-H} и A_{C-C} — энергии соответствующих связей.

С точки зрения квантовой химии энергия отдельной связи, в том смысле, как ее принято до настоящего времени понимать, в действительности складывается из ряда величин, которые характеризуются не только состоянием электронов, образующих данную связь, но и рядом других факторов, относящихся ко всей молекуле в целом.

Энергия отдельной связи, полученная из данных термохимии, в действительности является сложной величиной,

в которую, помимо энергии данной связи, входит энергия отталкивания несвязанных электронов, кулоновская энергия взаимодействия всех зарядов молекулы и энергия перевода атомов углерода в валентное состояние [136, 149].

Энергия связи парафиновых углеводородов и их производных находится термодинамически с достаточной точностью, так как, с одной стороны, современные термодинамические методы позволяют измерять тепловые эффекты с точностью до 0,02% и, с другой стороны, в случае насыщенных соединений, как показывает опыт, правило аддитивности выполняется достаточно хорошо. Небольшое отклонение от аддитивности, которое наблюдается при переходе от углеводородов с прямой цепью углеродных атомов к разветвленной, объясняется выделением энергии при изомеризации в пределах нескольких калорий.

Незначительное различие в энергии образования нормальных и изомерных соединений не должно сказываться существенным образом на величине энергии связи между первичными, вторичными и третичными атомами. Так, энергия образования молекул C_4H_{10} и C_5H_{12} 1000—1300 ккал, а отдельных связей 62—85 ккал намного выше энергии изомеризации — 1,5—2 ккал, — которая к тому же распределяется между несколькими связями.

Энергии связей в том смысле, как указано выше, могут быть вычислены с большой точностью из данных теплот горения.

Приводим новые значения величины энергий связей по данным Я. К. Сыркина и М. Е. Дяткиной [31] и межуатомные расстояния этих связей (табл. 36).

Таблица 36

Энергия связей и межуатомные расстояния

Связь	Энергия связи, ккал	Межуатомные расстояния 10^{-8} см	Связь	Энергия связи, ккал	Межуатомные расстояния 10^{-8} см
C—C	62,77	1,54	C—O	75	1,44
C=C	101	1,34	C—F	104	1,42
C≡C	128	1,20	C—Cl	70	1,77
C—H	85,56	1,09	C—Br	57	—

Решим вопрос, какая энергия выделяется атомом углерода при образовании четырех различных связей. Для этого следует знать, как распределяется энергия связи между отдельными образующими ее атомами. Впервые этот вопрос был рассмотрен Паулингом [151]. Он принял, что энергия гомеоплярной связи, например C—H, равна полусумме энергий связи между однородными атомами, образующими эту связь, т. е. C—C и H—H. Критерием правильности этого положения может являться опыт. Вычислим энергию связи C—H на основании правила Паулинга:

Энергия связи $H-H=108,8$ ккал, энергия связи $C-C=62,77$ ккал

$$A_{C-H} = (108,8 : 2) + (62,77 : 2) = 85,78 \text{ ккал,}$$

соответствует опытному значению 85,56 ккал.

Таким образом, при образовании четырех простых гомеоплярных связей атом углерода всегда выделяет одно и то же количество энергии — 135,54 ккал (по крайней мере при образовании $C-C$, $C-H$, $C-O$ и $C-N$ связей). Это положение достаточно подтверждается опытными данными¹.

Энергией связи нередко пользуются как весьма наглядной величиной для характеристики реакционной способности органических соединений. Кажется логичным, что чем меньше энергия связи, тем легче разрывается связь в процессе реакции.

В действительности такой параллелизм наблюдается в ряде случаев, например, энергия связи $C-C$ в парафиновых углеводородах 62,77 ккал, разрыв этой связи с образованием свободных радикалов происходит только при 400—500°. В гексафенилэтаноле энергия алифатической связи $C-C$ равна 11—12 ккал, диссоциация этой связи происходит уже при обычной температуре. Однако в ряде реакций в первую очередь разрываются более прочные связи. Так, например, легче происходит разрыв связи $C-O=75$ ккал в спиртах с дегидратацией спирта, чем связи $C-C=62,7$ ккал с разрушением углеродного скелета.

Таким образом, в общем виде направление реакции не определяется величиной энергии связи, как и тепловым эффектом реакции.

В литературе нередко энергия активации простых реакций, как, например, энергия диссоциации на два свободных радикала, приравнивается энергии связи. Однако на самом деле это не может иметь общего значения. Так, например, энергия диссоциации молекулы водорода на атомы равна 102,6 ккал, а действительная энергия связи $H-H$ составляет 108,8 ккал. Это объясняется тем, что молекула водорода имеет энергию колебания ядер, равную 6,2 ккал, которая отрицательным образом сказывается на прочности связи.

Попытаемся установить зависимость между энергетическим состоянием молекулы и энергией активации, т. е. реакционной способностью.

Исходя из понятия термодинамической и физической сущности энергии активации, вполне логично связать энергию активации с исходным энергетическим уровнем молекулы, а в случае сложных органических молекул — с исходным энергетическим уровнем реакционных центров. Чем выше энергетический уровень молекулы, тем, при прочих равных условиях, должна быть меньше энергия активации, так как она рассматривается как разность между энергией в начальном состоянии и энергией в активном состоянии.

¹ В некоторых случаях это эмпирическое правило не соблюдается, как, например, в метане. Для дальнейших наших расчетов достаточно того, что правило Паулинга выполняется для $C-C$ и $C-H$ связей у большинства соединений.

Исходный энергетический уровень реакционного центра молекулы будет тем выше, чем меньше энергии выделилось при образовании этого центра. Иными словами, с увеличением теплоты образования реакционного центра энергетический уровень этого участка молекулы понижается.

Соотношение между реакционной способностью соединений и энергией образования реакционных центров можно рассмотреть с другой точки зрения.

Для того чтобы произошла реакция, нужно сблизить реакционные центры молекул на расстояние, близкое к величине обычной химической связи между молекулами, но при этом нужно затратить работу на преодоление значительных сил отталкивания — энергию активации. Расстояние, которое должно установиться между реагирующими атомами при образовании переходного, неустойчивого состояния, должно быть порядка $1,1-2,5 \cdot 10^{-8}$ см, так как в этом диапазоне действуют силы химических связей около $50-100$ ккал, при большем расстоянии между атомами $3-4 \cdot 10^{-8}$ см сил химических — валентных связей — нет, а действуют слабые ван-дер-ваальсовы силы порядка $1-3$ ккал, на расстояниях $1 \cdot 10^{-7}-6 \cdot 10^{-8}$ см силы взаимодействия между молекулами уже практически равны нулю.

Рассмотрим в качестве примера реакцию замещения атома водорода хлором.

При сближении молекулы углеводорода и реагирующей с ней новой молекулы с образованием активного комплекса, реакционный участок молекулы будет находиться в сфере сил значительного взаимодействия с атомами, непосредственно окружающими центральный углеродный атом молекулы. При этом энергия активации будет слагаться в значительной степени из энергии активации разрушающейся связи С—Н, затем, как следует из природы химической связи, в несколько меньшей степени из энергии взаимодействия вступающего атома или группы с ближайшими атомами водорода и углерода и связями, окружающими центральный атом углерода.

Из изложенного ясно, что для оценки химической активности соединения недостаточно знать *энергию реагирующей связи*, но необходимо принять во внимание состояние *трех остальных связей*, окружающих центральный атом, чему до настоящего времени не придавалось значения. Логично считать, что чем выше энергия связей, соединенных с центральным атомом углерода и входящих в реакционный центр, тем большую энергию потребует затратить на их деформацию при приближении нового выступающего атома, если возникновение сил отталкивания связано с деформацией связей.

Примем, что энергия взаимодействия нового приближающегося участка молекулы со связями, непосредственно окружающими центральный атом углерода, пропорциональна величине энергии этих связей. Это логично, так как чем больше энергия связи, тем в общем меньше межатомное расстояние, а с умень-

шением расстояния между атомами силы взаимодействия возрастают.

Таким образом, при разрыве реагирующей и при образовании новой связи у атома углерода остальные три связи не остаются безучастными. Однако естественно считать, что энергия активации в основном будет слагаться из активации разрывающейся связи и в меньшей степени из активации остальных связей и атомов, так как они находятся на большем расстоянии от нового вступающего атома и не образуют с ним непосредственной валентной связи.

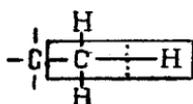
Следовательно, химическая активность или энергия активации реакции является функцией энергии реагирующей связи и трех остальных связей, или, что аналогично, энергии реакционного центра, которая пропорциональна сумме энергии четырех связей.

При рассмотрении вопроса о зависимости энергии активации от энергии образования реакционных центров с термодинамической и физической точки зрения мы приходим к аналогичному выводу, т. е. энергия активации увеличивается с повышением энергии образования реакционных центров.

Понятие „энергия реакционного центра“ является условным, так как точно не известны границы реакционного центра, хотя они не могут находиться в сфере, большей, чем $5-6 \cdot 10^{-8}$ см от разрывающейся связи.

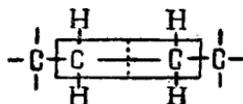
В связи с этим энергия реакционного центра, которая вычисляется нами из суммы энергии связей, должна рассматриваться только как величина сравнительная.

Рассмотрим в качестве примера расчет энергии образования реакционных центров при отщеплении атома водорода с замещением его при крекинге с разрывом связи C—C и при дегидрации спирта:



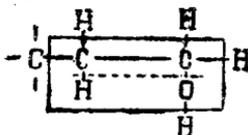
$$u = 62,7 + 3 \times 85,5 = 319,2 \text{ ккал}$$

I



$$u = 62,7 \times 3 + 4 \times 85,5 = 530,1 \text{ ккал}$$

II



$$u = 2 \times 62,7 + 4 \times 85,5 + 75 + 110 = 652 \text{ ккал}$$

III

В первом случае разрывается связь С—Н между атомом углерода и водорода, в результате происходит замещение атома водорода другим атомом или группой атомов. Это имеет место при алкилировании, когда молекула изопарафина присоединяется к двойной связи олефина, при галоидировании и нитровании. В этом случае энергия реакционного центра складывается из энергии разрывающейся связи С—Н, двух входящих в реакционный центр С—Н и одной С—С связи, что в сумме составляет 319,2 ккал.

Во втором примере при разрыве С—С связи (при крекинге) между вторичными атомами углерода энергия реакционного центра складывается из трех С—С связей и четырех С—Н связей, что в сумме составляет 530,1 ккал.

При дегидратации первичного спирта энергия реакционного центра складывается из энергии двух С—С связей, одной О—Н связи, четырех С—Н связей и одной С—О связи, что составляет в сумме 652 ккал.

Различная реакционная способность атомов или групп атомов, стоящих при первичных, вторичных и третичных атомах углерода, объясняется различной энергией реакционных центров, так энергия реагирующей связи остается практически без изменения. Это обстоятельство иллюстрирует табл. 37.

Как видно из табл. 37, при переходе в реакциях замещения от атома водорода в метильной группе к атому водорода при третичном углеродном атоме энергия реакционной связи остается без изменения и равняется 85,56 ккал, в то время как энергия образования реакционного центра уменьшается с 319,4 до 273,8 ккал, а уровень энергии реакционного центра повышается на +44,6 ккал, что вызывает понижение энергии активации и увеличение скорости реакции.

То же явление наблюдается и при разрыве связи между углеродными атомами. При разрыве связи С—С между четвертичными углеродными атомами уровень энергии реакционного центра на 136,5 ккал выше уровня энергии реакционного центра в этане при разрыве той же связи, а при разрыве связи С—С между вторичными углеродными атомами выше на 45,5 ккал. В связи с этим в соединениях с разветвленным скелетом углеродных атомов легко происходит изомеризация, а диссоциация связи С—С при крекинге легче происходит между вторичными атомами углерода, чем между первичными и между первичным и вторичным.

Аналогичные соотношения химической активности и энергетических уровней наблюдаются у спиртов.

У ненасыщенных соединений при наличии у двойной связи третичных и четвертичных углеродных атомов повышается уровень энергии и понижается энергия образования реакционных центров, поэтому двойная связь делается более реакционно-способной.

В том случае, когда одновременно изменяется энергия реакционной связи и уровень энергии, нельзя сказать, как изме-

Таблица 37

Реакционный центр	Энергия реакционной связи, ккал	Энергия образования реакционного центра, ккал	Повышение уровня энергии реакционного центра, ккал
Связь углерод—водород			
	87,1	348,4	
	85,56	319,4	+29
	85,56	296,6	+51,8
	85,56	273,8	+74,6
Связь углерод—углерод (простая)			
	62,7	576,1	0
	62,7	580,5	+45,5
	62,7	484,9	+91
	62,7	439,4	+136,5
Связь углерод—кислород			
	75	440,3	0
	75	418,8	+27,5
	75	396,1	+56,2
	75	373,4	+77,9
Связь углерод—углерод (двойная)			
	101	443	0
	101	397,4	+45,6

1 Энергия С—Н связи в метане.

няется химическая активность и, следовательно, энергия активации, так как одновременно изменяется несколько переменных.

Качественные наблюдения различной химической активности соединений с первичными и вторичными атомами углерода могут быть дополнены данными по энергии активации. Райс [152] определил энергию активации термической диссоциации парафиновых углеводородов, эфиров и некоторых аминов на два свободных радикала, которые затем поглощались металлическим зеркалом.

В табл. 38 мы приводим данные Райса в сопоставлении с энергиями разрывающихся связей и энергиями реакционных центров.

Таблица 38

Связь энергии активации с энергиями реакционных центров

Соединение	Энергия реакционной связи, ккал	Повышение уровня энергии реакционного центра, ккал	Энергия активации реакции диссоциации на два радикала, ккал [152]
Углеводороды			
$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_3$	62,7	0	79,5
$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{CH}_3$	62,7	+22,7	71,5
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{CH}_3$	62,7	+45,6	65,4
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	62,7	+45,6	64,4
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	62,7	+45,6	64,4
Эфиры			
$\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}\cdot\text{CH}_3$	75	0,6	81,1
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$	75	+22,6	68,6
Амины			
$\text{CH}_3-\dot{\text{N}}\text{H}\cdot\text{CH}_3$	53,5	0	52
$\text{CH}_3-\dot{\text{N}}(\text{CH}_3)_2$	53,5	+30,5	50

Как видно из табл. 38, энергия активации при постоянной величине энергии связи уменьшается с повышением энергии реакционных центров.

Согласно термодинамическим представлениям энергия активации пропорциональна исходному энергетическому уровню реакционных центров. Как показывает опыт, изменение энергии активации в пределах $E=64-79$ ккал и энергии образования реакционных центров 530—576 ккал дает прямолинейную зависимость. Если бы считать эту зависимость предположительно прямолинейной и в более широких пределах, то можно было бы графически найти энергию активации расщепления связи С—С у

ряда соединений, где еще нет экспериментальных данных. Для этого в прямолинейной системе координат следует на оси ординат отложить энергию активации, а на оси абсцисс—энергию образования реакционных центров, состоящих из двух атомов углерода с непосредственно соединенными с ними атомами. Таким образом, из графика можно получить энергию активации разрыва связи С—С для ряда изопарафинов, которую следует рассматривать как предположительную.

Таблица 39

Энергия активации расщепления связи С—С между различными атомами углерода

Соединение	Энергия активации, ккал		Соединение	Энергия активации, ккал	
	найденная графически	опытная		найденная графически	опытная
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$	79,5	79,5	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	50	—
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	72,5	71,5	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	50	—
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	65,4	65,4	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$	42	—
$(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	55	—	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{CH}_3$	35,5	—

В табл. 39 предсказаны величины энергии активации расщепления связи С—С между различными атомами углерода для тех случаев, где опытных величин еще нет. Низкая энергия активации разрыва связи С—С между третичными и четвертичными атомами углерода объясняет легкую изомеризацию с перемещением алкильных групп, которой подвержены соединения с разветвленной цепью углеродных атомов.

Все сказанное можно попытаться следующим образом.

До настоящего времени при оценке энергии активации и, следовательно, химической активности насыщенных органических соединений принималась во внимание энергия разрывающихся связей, что, однако, является недостаточным, так как согласно термодинамическим представлениям энергия активации находится в зависимости от общего энергетического уровня реагирующих молекул или реакционных центров.

Согласно представлениям квантовой химии, то, что мы обычно подразумеваем под энергией отдельной связи, в действительности является более сложной величиной, куда входят не только сумма обменной энергии электронов, образующих данную связь, но и с отрицательным знаком сумма обменной энергии электронов, образующих остальные связи при данном атоме, и ряд

других величин. В связи с этим при оценке химической активности соединения следует принимать во внимание не только реагирующие связи, но и характер остальных связей, непосредственно окружающих данный атом, поскольку они хотя и не нарушаются в процессе реакции, но оказывают влияние на величину энергии активации реакции, связанной с разрывом рассматриваемой связи.

Для оценки химической реакционной способности сложных органических соединений выделяется участок молекулы, где происходит превращение, называемый реакционным центром. Энергия активации реакции определяется величиной энергии нарушающейся связи или связей и энергетическим уровнем реакционного центра или центров.

Энергию реакционного центра можно оценить по величине энергии образования связей, окружающих рассматриваемый атом. Поскольку такой расчет носит условный характер, так как неизвестна точная граница реакционного центра, то наибольший интерес представляет разность между энергиями образования реакционных центров, ибо энергии образования рассчитываются при одних и тех же условиях.

Энергию активации можно представить как разность между двумя уровнями энергии — в активном и в начальном состояниях, поэтому можно считать, что энергия активации должна повышаться, а химическая активность падать с увеличением энергии образования реакционного центра, так как при этом энергетический уровень реакционного центра понижается.

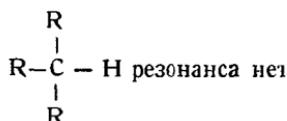
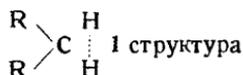
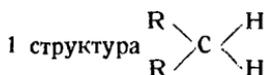
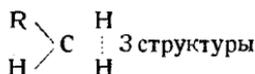
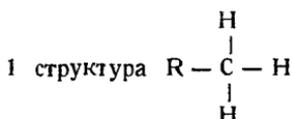
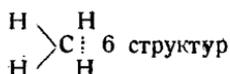
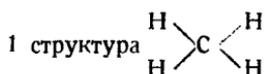
Такую зависимость можно проследить только в том случае, если энергия реагирующей связи остается постоянной.

С другой стороны, физически энергию активации можно представить как работу против сил отталкивания, которую необходимо затратить на сближение двух реагирующих молекул или реакционных центров на расстояние порядка обычной химической связи, в результате чего становится возможной реакция. Чем больше энергия образования реакционного центра (у атома углерода — суммы энергии четырех связей), тем меньше будут межуатомные расстояния в реакционном центре и выше силы отталкивания с участком новой приближающейся молекулы. Помимо того, чем выше энергии связей реакционного центра, тем, очевидно, больше энергии нужно затратить на известную деформацию их, которую следует ожидать при приближении нового участка реагирующей молекулы, поскольку при реакции такая деформация или иное взаимодействие неизбежны.

В изомерах с разветвленной цепью углеродных атомов равномерное повышение реакционной способности атомов водорода или других групп, связанных с первичным, вторичным, третичным или четвертичным атомом углерода, объясняется уменьшением энергии образования реакционных центров при разветвлении скелета атомов углерода, в результате чего уровень энергии повышается, а энергия активации данной реакции снижается, хотя энергия связей в изомерах практически не изменяется,

В заключение укажем, что различной реакционной способности атомов водорода в метане, метильной, метиленовой и метиновой группах можно дать объяснение с точки зрения теории резонанса, которое, однако, является предположительным.

Я. К. Сыркин [31, 153] считает, что, возможно, в насыщенных соединениях четырехвалентного углерода надо учитывать резонанс с двухвалентным состоянием. Если это так, то в метане, метильных и метиленовых группах можно предполагать притяжение несвязанных атомов водорода и резонанс между следующими структурами:



Добавочной энергией резонанса упрочняются С—Н связи и, следовательно, повышается энергия образования реакционного центра. Чем больше резонирующих структур, тем выше энергия резонанса. В метиновой группе с третичным атомом углерода взаимодействия между водородными атомами быть не может и, следовательно, нельзя предполагать резонанса вышеприведенного типа. Однако если энергия резонанса в насыщенных углеводородах согласно вышеприведенному и существует, то она очень мала, порядка 1,5—2 ккал, как показывают теплоты образования изобутана и изопентана.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ

Теории, объясняющие механизм многих реакций в органической химии, в большом числе случаев являются постулированными, так как до сих пор наука еще не располагает достаточно тонкими и точными физическими, физико-химическими и химическими методами исследования, с помощью которых можно было бы установить те элементарные процессы в реакционной массе, в результате которых получают конечные продукты, которые мы наблюдаем.

Хотя в последнее десятилетие при изучении механизма многих реакций широко используется метод меченых атомов (с этой целью применяются изотопы, например, тяжелый водород и радиоактивные элементы), что значительно расширяет наши представления о том, как протекают отдельные реакции, однако мы еще не имеем методов исследования, с помощью которых можно было бы установить структуру активного комплекса и промежуточных неустойчивых продуктов реакции, превращающихся с большой скоростью в конечные вещества.

В связи с таким положением в науке предположения о механизме данной реакции приходится строить на химических и физико-химических аналогиях с другими реакциями и процессами.

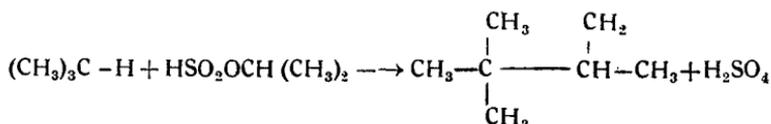
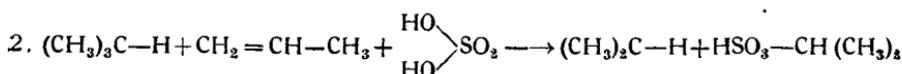
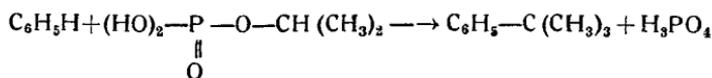
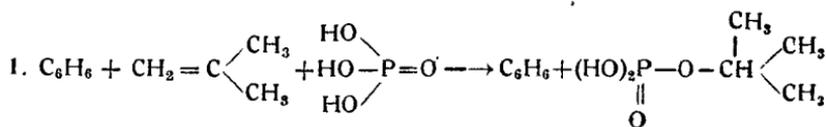
Хотя тот или иной механизм реакции не всегда может быть доказан прямыми методами, однако работа по разработке механизма реакции и учету его при экспериментальной работе представляет определенную ценность, так как практическая оценка различных вариантов реакции приближает нас к правильному пониманию сущности процесса, хотя, может быть, и не расшифровывает его полностью.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ОБРАЗОВАНИЯ
КИСЛЫХ ЭФИРОВ

Впервые был предложен механизм реакции алкилирования бензола и изопарафинов олефинами, по этому механизму предполагалось, что реакция протекает через промежуточную стадию образования кислых эфиров серной и фосфорной кислот.

Затем эти эфиры реагируют с молекулой изопарафина или бензола с образованием углеводорода [37].

Так, например:



Согласно этому механизму олефины сначала образуют эфиры серной или фосфорной кислоты, которые, реагируя затем с изопарафином или ядром бензола, дают изопарафины или алкилзамещенные бензола. Кроме того, предполагается, что бензол или изопарафин образует нестойкий комплекс с кислотой, этот комплекс, разлагаясь, делает бензол или изопарафин более реакционноспособными, вследствие чего они и могут вступать в реакцию.

Теория алкилирования через эфиры кислот основана на том, что олефины способны легко давать кислые эфиры с кислотами и в соответствующих условиях эти эфиры могут разлагаться с отщеплением остатка кислоты и образованием полимера. Считается, что если это разложение происходит в избытке бензола или изопарафина, то происходит алкилирование.

Помимо того, известно, что если эфиры серной кислоты, взятые с избытком серной кислоты, перемешивать с бензолом, то происходит алкилирование бензола.

С нашей точки зрения тот факт, что образующийся при разложении кислого эфира олефин находится в активном состоянии, не оставляет сомнения, так как энергия, выделяющаяся при переходе простой связи С—С в двойную С=С, равная 38 ккал, после отщепления элементов серной кислоты первоначально связана с отдельной молекулой или даже отдельной связью и таким образом соединение находится на высоком энергетическом уровне (хотя реакция в целом может быть эндотермической) и является активным. Через некоторое время эта энергия, перейдя ко всему объему вещества, рассеется и молекула окажется в неактивном состоянии. В связи с этим можно ожидать, что активная молекула, даже при относительно низких температурах, особенно в присутствии каталитически действующих веществ, может подвергаться различным превращениям полимеризации или изомеризации.

Вышеизложенные соображения объясняют, что при разложении эфиров молекула олефина делается очень реакционноспособной и может полимеризоваться, но это не означает, что реакция полимеризации или алкилирования должна проходить обязательно через стадию образования кислых эфиров.

Наоборот, механизму алкилирования через стадию образования кислых эфиров противоречит ряд фактов.

Оптимальными условиями присоединения кислот к олефинам является низкая температура и разбавленная кислота; как известно, в этих условиях алкилирование не идет (также не идет и полимеризация). Если же предполагается, что алкилирование проходит через стадию образования кислых эфиров, то в оптимальных условиях их образования должно идти алкилирование, чего нет в действительности.

Помимо того, по мере накопления в серной кислоте кислых эфиров за счет растворения непредельных она перестает алкилировать.

Теория промежуточного образования кислых эфиров почти не уделяет внимания механизму активирования ароматического углеводорода или изопарафина, которые являются наиболее инертными компонентами реакции и определяют течение реакции. Так, например, в присутствии ортофосфорной кислоты легко происходит алкилирование фенола изобутиленом и пропиленом и возможно алкилирование бензола, но совершенно не протекает алкилирование изобутана. В этом случае очевидно, что направление реакции зависит от ароматического соединения и изопарафинового углеводорода.

С точки зрения изложенной теории реакция полимеризации рассматривается как частный случай алкилирования. В то же время оба эти процесса требуют различных условий: полимеризация проходит в более широком температурном интервале, чем алкилирование, с рядом катализаторов алкилирование вообще невозможно, но интенсивно проходит полимеризация (например, с $\text{VF}_3 \cdot \text{O} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в случае углеводородов).

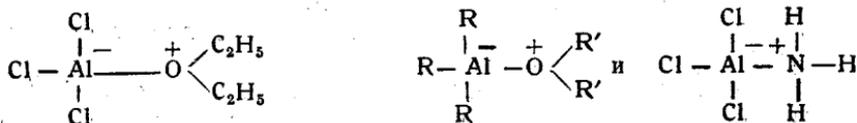
В связи с вышеизложенным нельзя считать целесообразным придерживаться теории промежуточного образования кислых эфиров как механизма алкилирования и полимеризации.

АЛКИЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

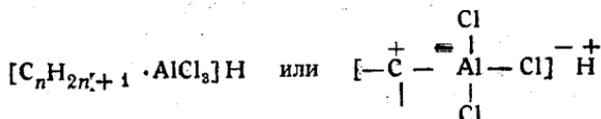
При алкилировании с помощью хлористого алюминия как катализатора предусматривается иной механизм [57], при котором активируется парафиновый или ароматический углеводород. Каталитическое действие хлористого алюминия объясняется свойством AlCl_3 давать комплексные соединения.

Большая склонность к образованию комплексов у галогенидов алюминия и алюминийорганических соединений объясняется тенденцией атома алюминия присоединять один электрон и образовывать четвертую, дополнительную связь, превращаясь в четырехвалентный отрицательный ион. В связи с этим с веществами,

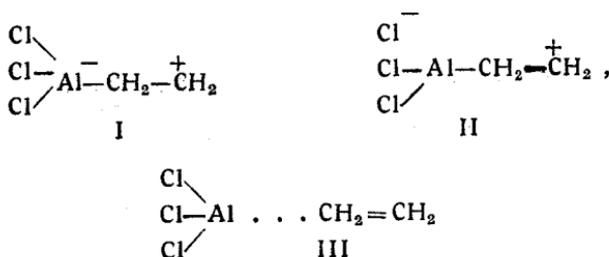
содержащими атомы кислорода, серы и азота, способными отдавать один электрон, превращаясь в трех- и четырехвалентные ионы, галогениды и алкилпроизводные алюминия образуют прочные соединения с валентными связями. Например:



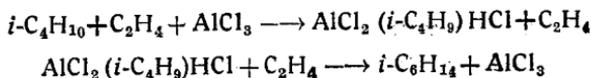
Известно, что с насыщенными и ненасыщенными углеводородами хлористый алюминий также образует довольно устойчивые комплексы. Так, жидкий комплекс AlCl_3 с изооктаном применяется как катализатор при алкилировании. Предполагается, что комплексы AlCl_3 с углеводородами содержат также четырехвалентный отрицательный ион алюминия. В случае насыщенных углеводородов комплексы рассматриваются как производные алюминийхлорводородной кислоты HAlCl_4 , которая не известна в свободном виде, но соли которой существуют, например NaAlCl_4 ,



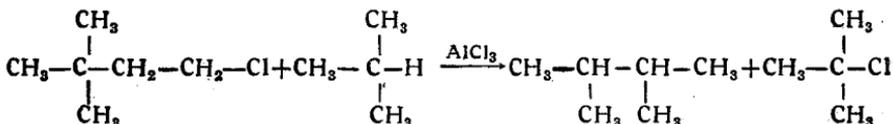
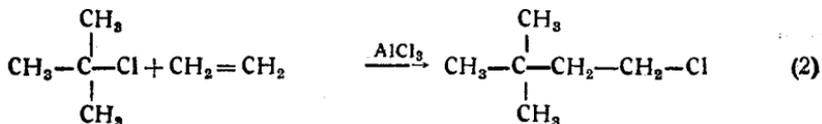
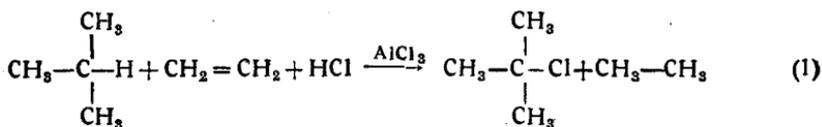
В комплексах алюминия с непредельными углеводородами возможны структуры, в которых атом алюминия делается четырехвалентным отрицательным за счет электрона двойной связи (I) и резонансная структура (II), возможна структура с ван-дер-ваальсовым взаимодействием (III), в результате чего имеет место резонанс между несколькими структурами и упрочнение комплекса [31]:



Эти соединения могут распадаться с регенерацией катализатора и углеводородной молекулы, которая находится в активном состоянии и вступает в реакцию. При алкилировании предполагается, что первоначально хлористый алюминий образует комплексные соединения с насыщенными углеводородами, которые реагируют с олефинами, отщепляя AlCl_3 :



Шмерлинг [137, 154] для алкилирования изопарафинов олефинами с помощью хлористого алюминия в присутствии хлористого водорода предложил цепной механизм:



В первой стадии происходит превращение изопарафина в третичный алкилхлорид, а при кислотном алкилировании — в сложный третичный алкильный эфир. Во второй стадии третичный алкилхлорид (или эфир) присоединяется к олефину с образованием сложного алкилхлорида. Конечная стадия характеризуется реакцией алкилхлорида или эфира с изопарафином с образованием наблюдаемого парафинового углеводорода и новой молекулы третичного алкилхлорида (эфира), который реагирует с олефином по второй стадии, и цикл повторяется сначала.

Теория Шмерлинга представляет несомненный интерес и подтверждается рядом экспериментальных данных, как, например, образованием этана при алкилировании этиленом, органических хлоридов при алкилировании в присутствии хлористого алюминия. Однако она только показывает главным образом общий ход реакции.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗНИЖЕННЫХ МОЛЕКУЛ С РАЗРЫВОМ СВЯЗИ УГЛЕРОД— ВОДОРОД В ИЗОПАРАФИНЕ

В основе теорий алкилирования этого рода лежат представления, основанные на двух физико-химических фактах и теории полимеризации: а) способности сильных кислот к переносу протонов, б) способности парафинов к обмену водородом с сильными кислотами и в) постулированной Витмором [155] теории полимеризации, которая основывается на иницировании реакции полимеризации присоединением протона к двойной связи.

Рассмотрим вкратце эти основные предпосылки теории алкилирования.

Концентрированная серная кислота имеет высокую константу автопротолиза, которая характеризуется равновесием:



Существование такого равновесия связано с большим сродством кислорода к протону.

Тенденция к образованию иона с трехвалентным кислородом объясняет комплексообразование и гидратацию сильных кислот.

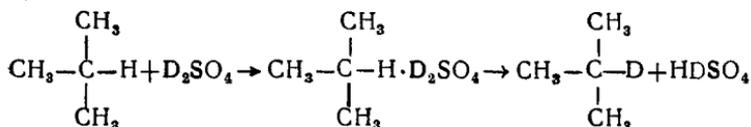
Таким образом, в концентрированных кислотах имеет место равновесие, связанное с отщеплением и присоединением протона. Наоборот, в водных растворах кислоты полностью гидратированы, например:



поэтому тенденция к переносу протонов в этом случае понижена или отсутствует.

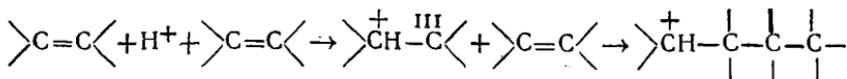
Способность концентрированных кислот присоединять и отщеплять протон объясняет, почему серная и фосфорная кислоты являются хорошими катализаторами переноса протонов и электронов с одного углеводорода на другой, приводящими к реакциям гидрогенизации и дегидрогенизации, как было открыто Наметкиным [156].

С другой стороны, работами Ингольда и сотрудников [157] установлено, что парафиновые углеводороды обмениваются атомом водорода с серной кислотой. Этот факт был установлен при перемешивании парафинов с содержащей дейтерий серной кислотой, в результате чего происходила замена атомов водорода на дейтерий — тяжелый водород. Особенно интересен факт, что водородный атом при третичном атоме углерода обменивается гораздо легче, чем при вторичном и первичном. Для объяснения механизма дейтерации Ингольд допускает возможность образования комплекса между парафином и содержащей дейтерий серной кислотой:



Олефиновые углеводороды также обменивают водород на дейтерий в присутствии содержащей дейтерий серной кислоты [158]. При полимеризации изобутана в присутствии содержащей дейтерий фосфорной кислоты происходит дейтерация изобутилена и его полимеров. Это указывает, что обмен водорода при полимеризации и алкилировании с кислотами происходит быстро и представляет обычное явление.

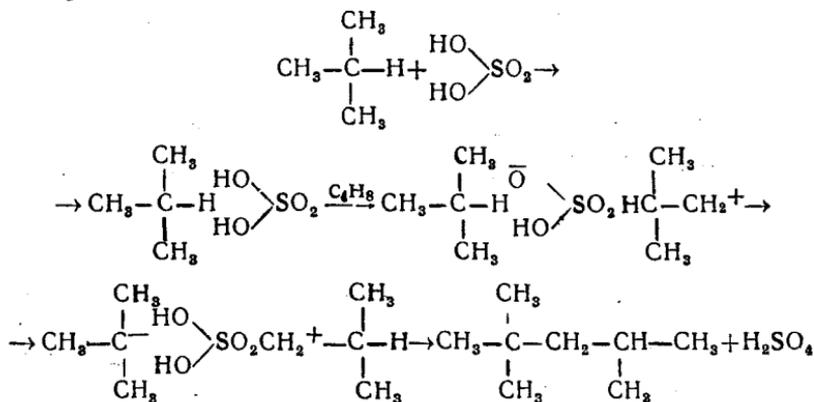
Постулированная Витмором [155] теория кислотной полимеризации основывается на иницировании реакции протоном, который присоединяется к двойной связи олефина, после чего молекула превращается в продукт типа „иона-радикала“. Последний, вступая в реакцию с другой молекулой олефина, образует промежуточный комплекс, который, отщепляя протон, превращается в конечный полимер:



Серная кислота является переносчиком протона, что обуславливает катализ в реакции.

Основываясь на вышеизложенных данных, Бирч и Дунстан [159] предложили следующий механизм реакции. Изопарафин образует промежуточный комплекс с серной кислотой. Образование комплекса происходит в первую очередь, как предполагается, за счет третичных и затем вторичных атомов углерода.

При приближении олефина к комплексу изопарафин — серная кислота происходит образование согласно теории Витмора „радикала-иона“ с отщеплением протона от молекулы серной кислоты, вслед за тем появляется обратная тенденция отщепления протона, который, однако, отщепляется вновь от молекулы изопарафина. В результате этого в тройном комплексе образуются положительно и отрицательно заряженные радикалы, которые соединяются между собой, образуя молекулу изопарафина с выделением серной кислоты:



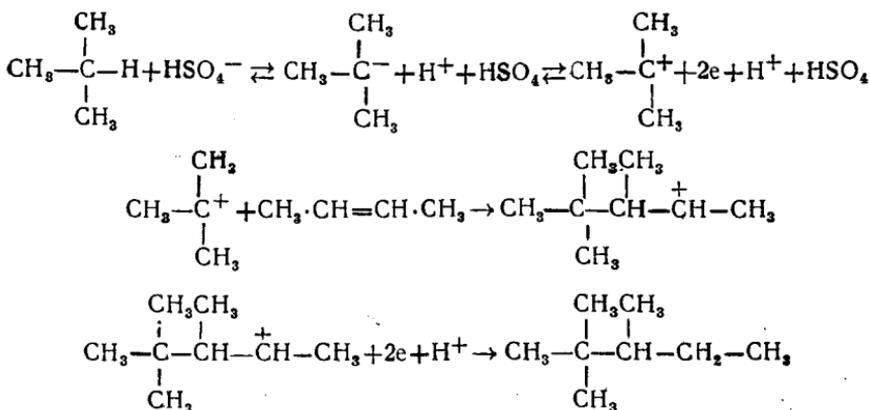
Механизм реакции алкилирования, довольно близкий к вышеизложенному, предложен Чиапелла [159], который считает, что реакция алкилирования связана со свойствами катализатора к гидрогенизации и дегидрогенизации углеводородов, так как кислоты обладают необходимым свойством для переноса водорода и электронов с одного углеводорода на другой. Вполне очевидно, что для того, чтобы началась реакция, необходима активация реагентов, и в первую очередь наиболее инертного из них — изопарафина. Чиапелла предполагает, что начальной стадией такой активации является частичная дегидрогенизация и ионизация изопарафина, растворенного в кислоте, в результате чего образуется ион карбония, т. е. остаток молекулы изопарафина с третичным атомом углерода, лишенный одного водородного атома и одного электрона. Образовавшееся промежуточное, неустойчивое весьма реакционноспособное соединение — ион карбония — присоединяется к олефину, чтобы образовать ион карбония с более высоким молекулярным весом.

Присоединение иона карбония к двойной связи происходит в соответствии с правилом Марковникова для положительно за-

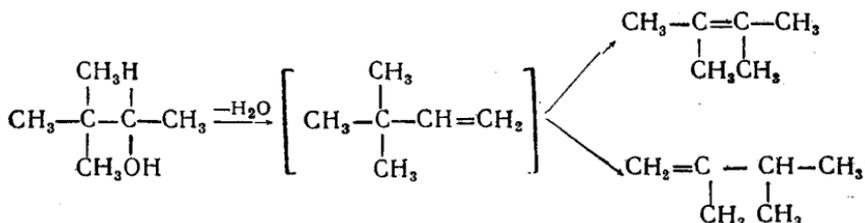
раженных атомов, т. е. к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

Затем следует гидрогенизация сложного иона и присоединение электронов.

Присоединение к двойной связи весьма реакционных молекул, групп атомов или атомов без особой активации олефина можно считать вероятным, так как, например, галоиды и некоторые кислоты присоединяются к олефинам при низкой температуре. Схема реакции алкилирования, согласно представлениям Чиапетта, выглядит следующим образом:



Механизм реакции алкилирования в том виде, как он приведен выше, включает только присоединение изопарафина по месту двойной связи, в то время как в действительности при реакции наряду с ожидаемыми изомерами получают в большом количестве иные изомеры, чем это можно себе представить на основании правила присоединения. Это объясняется реакциями перегруппировки сложного иона карбония, что не лишено основания. Обзор литературы показывает, что перегруппировки углеродного скелета у соединений с четвертичным атомом углерода при реакциях полимеризации и дегидратации представляют обычное явление. Так, например, 2,2-диметилбутанол-3 при кислотной дегидратации перегруппировывается в 2,3-диметилбутен-2 и 2,3-диметилбутен-1 и не образуется ожидаемого 3,3-диметилбутена-1.



Помимо приведенной реакции [160], известны и другие многочисленные перегруппировки [161].

С нашей точки зрения то обстоятельство, что довольно устойчивые в обычных условиях углеводороды с четвертичными атомами в момент своего образования из двух других молекул (изопарафина и олефина, двух молекул олефина или молекулы спирта) оказываются неустойчивыми и легко перегруппировываются, объясняется высоким энергетическим уровнем молекул.

При полимеризации исчезает одна двойная связь и вновь образуются две простые, в результате чего выделяется энергия, которая первоначально, до перехода ко всему объему вещества, была связана с образовавшейся молекулой, вследствие чего последняя находилась в активном состоянии и легко подвергалась реакциям перегруппировки, особенно в присутствии катализаторов. Реакции перегруппировки вообще возможны у соединений с разветвленной структурой вследствие их реакционной способности. Чтобы произвести ту же перегруппировку у соединения не в момент образования, необходимо его активировать.

При дегидратации спирта в конечный момент реакции (т. е. после отщепления воды) из простой связи образуется двойная связь, в результате чего также выделяется энергия, которая первоначально была связана с продуктом реакции и поддерживала некоторое время молекулу в активном состоянии, вследствие этого становится возможной перегруппировка активной молекулы.

В реакции алкилирования при присоединении изопарафина к олефину исчезает одна двойная связь и появляются две простые, в результате чего также выделяется энергия, активирующая образующуюся молекулу. Поэтому уже при обычной температуре в присутствии катализаторов легко совершаются перегруппировки, которые химически возможны, особенно при наличии четвертичных углеродных атомов.

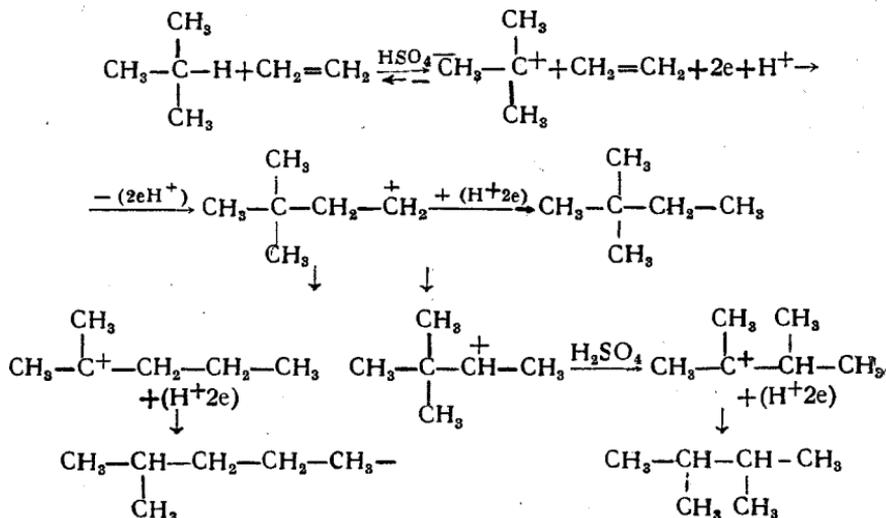
Возможность перегруппировки углеродного скелета при полимеризации и дегидратации вытекает из теории Витмора [155] и объясняется им на основании образования промежуточного иона карбония (неустойчивой комбинации атомов еще полностью не сформировавшейся молекулы), который перегруппировывается в присутствии кислых катализаторов. В этом случае происходит мгновенное перераспределение электронной структуры положительного иона, включающее перемещение алкильной группы или водородного атома вместе со связывающей его парой электронов от углеродного атома, соседнего с карбоний-углеродным атомом (применительно к реакции алкилирования схема перегруппировки показана ниже).

В связи с изложенными соображениями Витмора Чиапелла считает, что если реакция алкилирования проходит через промежуточную стадию образования сложного иона карбония, то должны иметь место перегруппировки углеродного скелета, аналогичные тем, о которых говорит Витмор при реакциях полимеризации и дегидратации. За это обстоятельство говорит тот факт, что бензин, полученный серноокислотным алкилированием изобутана бутиленами и серноокислотной полимеризацией изобутилена

с бутиленами с последующим гидрированием, имеет примерно один и тот же химический состав.

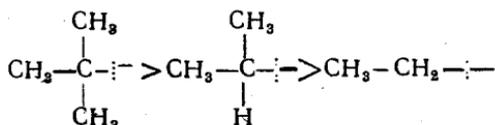
В соответствии с изложенным образование 2,3-диметилбутана вместо ожидаемого 2,2-диметилбутана при каталитическом алкилировании изобутана этиленом и 2,3- и 2,4-диметилпентана при алкилировании изобутана пропиленом вместо 2,2-диметилпентана является результатом внутримолекулярных перегруппировок.

По представлениям Чиапетта [141] образование 2,3-диметилбутана, наблюдаемое при каталитическом алкилировании изобутана этиленом, объясняется следующими перегруппировками:



Причем считается, что внутримолекулярные перегруппировки в сложном, промежуточном ионе карбония проходят при следующем ограничении:

1) легкость, с которой перемещается метильная группа от различных группировок, уменьшается в следующем порядке:



2) водородный атом при перегруппировках может перемещаться с групп —CH₂— или —CHR, скорость же перемещения с метильной группы практически ничтожна.

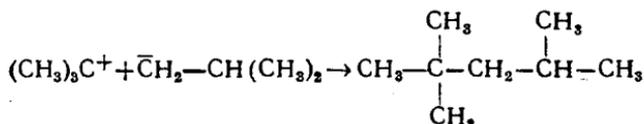
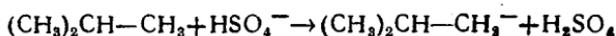
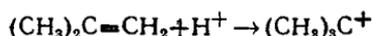
Образование изопарафиновых углеводородов с меньшим и большим числом углеродных атомов, чем это можно себе представить на основании простого уравнения реакции присоединения, объясняется реакциями деалкилирования разветвленных углеводородов с последующим алкилированием.

По механизму реакции алкилирования, выдвинутому Вотерсом [96], алкилирование связано с присоединением протона к олефину, в результате чего образуется положительно заряжен-

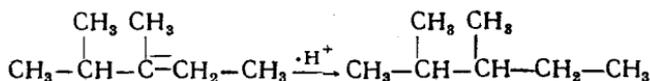
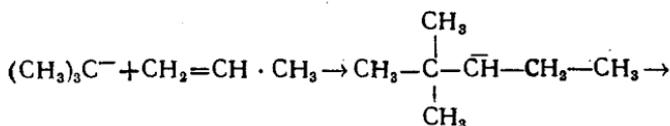
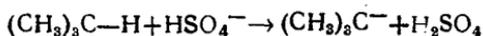
ный радикал. Затем происходит отщепление протона от изопарафина с образованием отрицательно заряженного радикала с последующим соединением этих противоположно заряженных радикалов.

Маловероятным и противоречащим экспериментальным фактом является предположение Вотерса, что протон в первую очередь отщепляется от метильной группы изопарафина. Известно, что в первую очередь обменивается на дейтерий с содержащей дейтерий серной кислотой водородный атом, связанный с третичным углеродным атомом. Помимо того, известно, что каталитическому алкилированию подвергаются только парафины, содержащие атом водорода при третичном атоме углерода.

По схеме Вотерса алкилирование проходит следующим образом:



В некоторых последних работах приводится еще следующая разновидность механизма реакции алкилирования [162]. Под влиянием кислоты от изопарафина отщепляется протон, в результате чего образуется отрицательно заряженный радикал-ион карбония, представляющий остаток изопарафиновой молекулы. Затем этот ион карбония соединяется с олефином, образуя большой ион карбония, тоже с одним недостающим протоном. Этот последний присоединяет протон, который находится в кислотной смеси:



Затем происходит перегруппировка скелета углеродных атомов сложного иона, в результате чего получают конечные наблюдаемые изопарафины.

Эта схема, включающая механизм алкилирования с отрица-

тельно заряженным ионом карбония, представляется нам более логичной среди опубликованных теорий для использования в качестве рабочей гипотезы.

АЛКИЛИРОВАНИЕ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ РАСЩЕПЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ИСХОДНОГО ИЗОПАРАФИНА НА РАДИКАЛЫ

Идея механизма алкилирования изопарафинов олефинами с разрывом углеродной связи С—С в изопарафине была выдвинута Цезарем и Френсисом [163], Мак Алистером с сотрудниками [164] и Ториним, Куном и Майлсом [134]. Ее появление, вероятно, обязано попыткам объяснить состав наблюдаемых продуктов при алкилировании. Вышеприведенные авторы предполагают большую поляризуемость изопарафинов с третичным углеродным атомом под влиянием катализатора, благодаря чему становится возможным разрыв углеродной связи с образованием двух противоположно заряженных остатков молекулы.

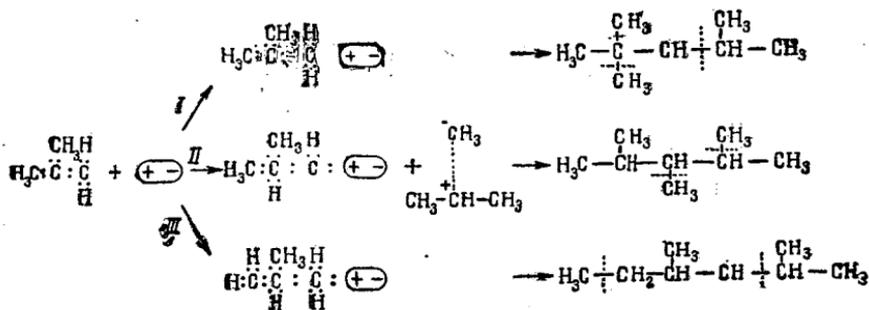
По представлениям Цезаря и Френсиса [163], под влиянием кислот или галогенидов металлов метильная группа отщепляется от изопарафина и присоединяется к одному концу двойной связи, а остаток изопарафиновой молекулы присоединяется к другому концу двойной связи.

По взглядам Торина, Куна и Майлса [134], катализатор и олефин образуют реакционный комплекс при участии двух электронов двойной связи, причем катализатор присоединяется к наиболее гидрогенизированному углеродному атому двойной связи, к которому обычно присоединяется положительно заряженная часть молекулы согласно правилу Марковникова.

Более электроотрицательный углеродный атом олефина становится донором электронной пары, принимающей положительный полюс катализатора. В присутствии бромистого и хлористого алюминия в качестве катализатора атом алюминия обладает неполной электронной оболочкой и поэтому, вероятно, может принимать электрон; с фтористым водородом предполагается образование водородной связи.

Комплекс катализатора и олефина реагирует с молекулой изобутана, причем она как будто бы перегруппировывается в отрицательный „метильный осколок“ и положительный „изопропиловый осколок“. Реакция заканчивается присоединением отрицательной метильной группы к углеродному атому, лишенному электронов; положительной изопропиловой группой замещается катализатор. Комплекс олефин—катализатор может существовать в нескольких формах, и это определяет направление реакции с образованием тех или иных изомеров. Выход изомерных продуктов определяется различной стабильностью различных форм комплекса и вероятностью их образования. Предлагается следующая форма реакции, где под $\boxed{+-}$ подразумевается полярный катализатор¹:

¹ Пунктиром показаны участки присоединения метилового и изопропилового осколков.



I форма комплекса дает 2,3,4-триметилпентан; в результате перемещения водородного атома от того углеродного атома, с которым связан катализатор, образуется комплекс II, дающий 2, 3, 4-триметилпентан; при перемещении атома водорода из метильной группы образуется комплекс, дающий с изобутаном 2, 4-диметилгексан. Все три изооктана наблюдаются в продуктах алкилирования при низких температурах.

Несмотря на то, что с помощью данного механизма можно объяснить состав получающихся алкилбензинов, однако присоединение изопарафина по месту двойной связи олефина с расщеплением связи С—С при низких температурах кажется химически мало вероятным, и этот механизм едва ли можно рекомендовать в качестве рабочей гипотезы.

Торин вводит понятие о первичных и вторичных продуктах алкилирования. Под первичными подразумеваются изомеры, которые образуются в наибольших количествах при данном бутиле в мягких условиях. Под вторичными подразумеваются изомеры, образовавшиеся в небольшом количестве, их концентрация возрастает с повышением температуры и времени контакта продуктов реакции с катализатором.

Состав алкилата, получаемого в обычных условиях алкилирования (при 10—20°С и времени контакта 30—60 мин.), как считает Торин, определяется в значительной мере состоянием термодинамического равновесия изомеризации между первоначально образовавшимися изомерами.

МЕХАНИЗМ АЛКИЛИРОВАНИЯ С УЧЕТОМ ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА

Механизм алкилирования с учетом теории резонанса развит авторами книги, однако всякое построение механизма реакции, основанное на теории резонанса, и критическая оценка этих построений требуют знания основных положений квантовой химии, которая оперирует новыми и непривычными представлениями для химика старой школы. Теория резонанса основывается на самых общих положениях теории атома и создалась как физическая трактовка результатов математических выкладок при решении сложных уравнений квантовой механики для молекул. Вся цепь построения теории резонанса физически оправдана. Основные по-

ложения теории резонанса в популярной для этой науки форме, хотя еще и довольно сложной для понимания химику старой школы, так как многие из этих положений лишены наглядной схемы, изложены в вышедших в последнее время книгах Я. К. Сыркина и Дяткиной [31], М. В. Волькенштейна [222] и Киприянова [223], куда мы и отсылаем читателя для ознакомления с современным состоянием вопроса.

В настоящей главе для последовательности изложения мы напомним вкратце основные положения теории резонанса применительно к трактуемому вопросу.

Обычные формулы органических соединений, представленные штрихами, под которыми подразумеваются валентности атомов, дают представление о структурной формуле соединения, но ею не исчерпываются все возможные состояния молекулы. Теория резонанса, основанная на современной квантовой механике, указывает на то, что следует учесть и другие состояния молекулы, кроме тех, которые можно представить на основании обычной структурной формулы. При рассмотрении этого вопроса следует учесть ряд обстоятельств, например, то, что специфическим квантовым эффектом является делокализация — перемещение — электронов в молекуле и вследствие этого возникновение переходных структур, которые реально не существуют отдельно, но можно говорить о том или ином удельном весе структур в молекуле. Эти структуры „взаимодействуют“ друг с другом, как говорят, накладываются друг на друга, и дают явление, называемое резонансом состояний. Однако отдельные структуры не представляют реальных молекул. Формулы, которые могут быть написаны, — лишь попытка обойтись привычными моделями структурной теории. При наличии нескольких различных валентных структур возникает переходные структуры. Резонанс валентных структур — необходимое следствие волновых свойств электрона.

В соответствии с изложенными выше соображениями существует два вида химических связей: σ -связи, образованные двумя электронами и дающие максимальное перекрывание по линии, соединяющей атомы. Эти электроны локализованы у отдельных атомов и образуют ординарные связи, направленные в пространстве. Многократные связи образованы одной σ -связью, стягивающей атомы, и одной или двумя π -связями, облака которых сконцентрированы в перпендикулярных направлениях. Эти связи не образуют валентностей, направленных в пространстве, и электроны их не локализованы у отдельных атомов. Теория резонанса указывает на необходимость пересмотра структурных формул с гомеополлярными связями и учета в каждой связи всех состояний, которые могут быть представлены сколько-нибудь заметным весом. Такие состояния могут быть представлены образованием ионов в молекуле. Хотя ионизация в молекуле с гомеополлярными связями с точки зрения обычных представлений кажется мало вероятной, так как сопряжена с затратой энергии, но эта энергия компенсируется последующим кулоновским взаимодействием в молекуле, гомеополлярными свя-

зями, которые при этом становятся более прочными, и резонансом между ионными и гомеополлярными состояниями. В этом случае имеет место внутренний резонанс, когда заряды находятся на соседних атомах, и внешний резонанс, который задает одновременно несколько связей, причем заряды находятся не на соседних атомах.

В ненасыщенных углеводородах благодаря наличию связей с нелокализованными электронами создаются условия для возникновения новых структур. Атомы углерода при двойной связи могут оказаться трехвалентными положительными и трехвалентными отрицательными за счет не соседних атомов водорода, при этом происходит перемещение двойной связи и имеет место внешний резонанс.

Углеводороды, с точки зрения общих представлений структурной теории, неполярны и поэтому не должны иметь дипольных моментов. Однако непредельные углеводороды имеют заметные дипольные моменты. Наличие дипольных моментов указывает на существование ионизированных резонансных структур, по величине которых, как показали Сыркин и Дяткина [31], можно сделать полуколичественную оценку веса структур в связях, что приводится в табл. 40.

Таблица 40

Дипольные моменты и число ионных структур простейших олефиновых углеводородов

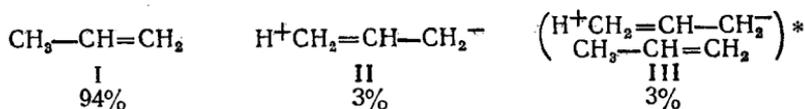
Углеводород	Дипольный момент $1 \cdot 10^{-18}$ электростатических единиц	Число ионных структур
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	0,35	3
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$	0,30	2
	0	3
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$		(для каждой формы <i>цис</i> и <i>транс</i>)
$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2$ CH_3	0,49	6

Помимо основных ионизированных структур, существуют переходные структуры, которые, однако, не могут быть представлены с помощью обычных формул с валентными штрихами.

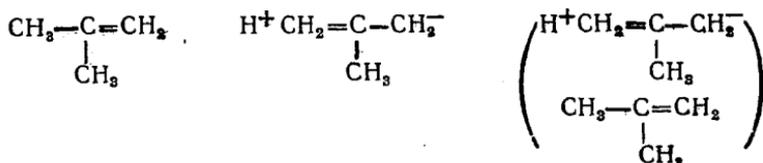
Рассмотрим возможные ионизированные структуры.

В пропилене наряду с обычной неполярной структурой I возможны три внутриионизированные структуры II за счет атомов водорода группы CH_3 — с другой локализацией π -связей. Крайний атом при двойной связи частично отрицательный. Кроме того, существуют переходные структуры III. Благодаря этому молекула имеет постоянный дипольный момент. На основании

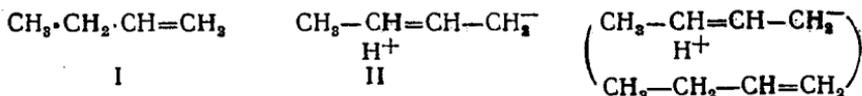
теоретической обработки данных физических методов исследования [166] удалось оценить вес отдельных структур в пропилене.



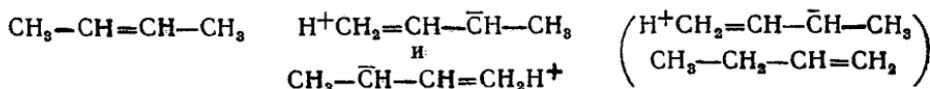
В изобутилене существуют следующие шесть внутрионизированных структур за счет атомов водорода двух групп CH_3 :



В α -бутилене число ионизированных структур меньше и равно двум, поэтому дипольный момент его меньше, чем у двух предыдущих углеводородов:



В симметричных углеводородах, как в β -бутилене, нет дипольного момента, но следует также учитывать ионные состояния, хотя моменты их компенсируются:



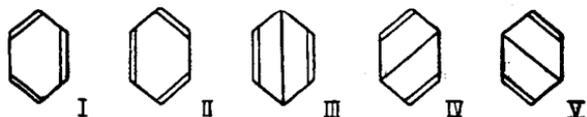
Рассмотрим ароматические соединения. Согласно представлениям квантовой химии молекула бензола имеет следующее строение: каждый из шести атомов углерода образует три так называемые σ -связи, расположенные в одной плоскости под углом 120° . Шесть $\text{C}-\text{C}$ связей замыкаются в плоское кольцо, имеющее форму правильного шестиугольника с валентным углом 120° .

Перпендикулярно к плоскости кольца расположены электронные облака остальных шести электронов, принадлежащих атомам углерода, обмен которых приводит к возникновению так называемых π -связей, перпендикулярных плоскости кольца, они не образуют валентностей, направленных в пространстве, и их электроны не локализованы у отдельных атомов. В бензоле существует одно реальное распределение электронов, когда плотности электронных облаков между всеми парами атомов углерода одинаковы.

* Условное обозначение переходной структуры.

Так как электрон одного из атомов, образующий связи, может обмениваться с равной вероятностью с электронами остальных атомов, что вытекает из волновых свойств электрона к делокализации, то при этом возникают структуры, которые для наглядности можно представить различным состоянием валентных штрихов, изобразив таким образом несколько структур. Помимо нескольких валентных структур, возникают переходные структуры, которые, однако, не могут быть изображены привычными формулами. Наличие нескольких структур приводит к так называемому резонансу валентных состояний этих структур, который является необходимым следствием волновых свойств электрона. Резонанс валентных структур вызывает понижение энергии образования молекулы бензола на 36 ккал против трех простых и трех двойных связей. Это обуславливает термодинамическую устойчивость бензола.

Квантовая механика показывает, что в каждой молекуле с нелокализованными связями есть определенное число независимых структур, которые при шести нелокализованных электронах, как в молекуле бензола, равно пяти. Две структуры бензола образованы тремя π -связями между соседними атомами углерода, и они наиболее выгодны, поскольку связи осуществляются на малых расстояниях, но существуют три структуры, в которых связи осуществляются и между несоседними атомами углерода:



Из пяти структур доминирующими структурами являются те, в которых связи осуществляются на меньших расстояниях I и II. В структурах III—V связь в n -положении осуществляется на большем расстоянии и поэтому настолько слаба, что эти атомы можно рассматривать как ненасыщенные трехвалентные с почти свободным четвертым электроном.

Вышеизложенные представления о строении ненасыщенных соединений основываются на современной физической теории в химии — квантовой механике.

Учет этих особенностей строения органических соединений имеет большое значение для выяснения механизма реакций, так как достаточно уже небольшой примеси соединения со структурой типа радикала или ионной структурой, как энергия активации реакции может понизиться на несколько десятых или целых калорий, а это уже отразится на скорости реакции, которая может измениться в десятки раз.

Так, понижение энергии активации на 1 ккал увеличивает скорость реакции при обычной температуре примерно в 10 раз. Таким образом, незначительное изменение в структуре может вызвать значительные кинетические последствия.

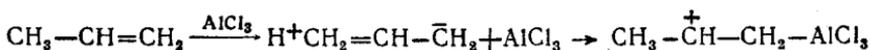
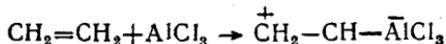
Используем вышеизложенные представления для объяснения механизма реакции алкилирования.

Механизмы алкилирования

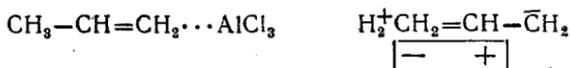
Механизм каталитического алкилирования бензола и изопарафинов олефинами с учетом теории резонанса по представлениям авторов книги состоит из трех стадий.

Активация олефинов

Олефины с комплексообразующими катализаторами, как хлористый алюминий, образуют комплексы с внутриионизированными структурами за счет электрона двойной связи и атома алюминия, который принимает электрон, становясь четырехвалентным отрицательным:

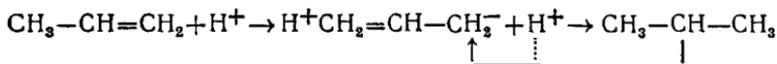


При образовании комплекса согласно правилу Марковникова положительный атом, в данном случае положительный трехвалентный атом алюминия в AlCl_3 , присоединяется к более гидрогенизированному углеродному атому. С другой стороны, под влиянием сильно полярного катализатора можно предполагать увеличение веса ионной структуры олефина вследствие наложения диполей при образовании молекулярного соединения за счет ван-дер-ваальсовых сил:



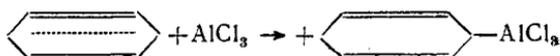
В этом случае увеличивается вес структуры олефина с трехвалентным отрицательным атомом углерода сравнительно с неионизированной структурой.

При кислотном катализе к внутриионизированной структуре олефина присоединяется протон, т. е. атом водорода, лишенный электрона. Присоединение протона происходит к наиболее гидрогенизированному атому водорода по правилу Марковникова:



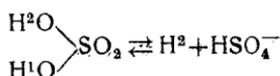
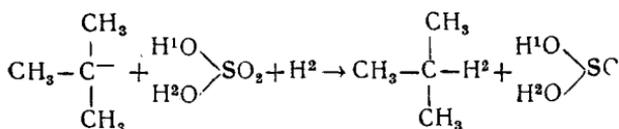
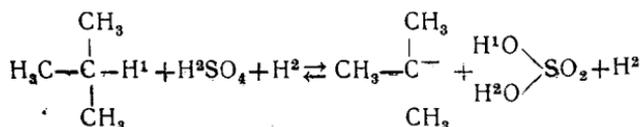
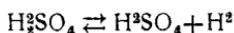
С увеличением числа возможных внутриионизированных структур присоединение протона должно осуществляться легче. В изобутилене, где вес таких структур больше (так как их имеется шесть) сравнительно с неионизированной структурой, присоединение протона осуществляется легче, чем в случае пропилена и тем более этилена, где внутриионизированных структур нет. В связи с этим сернокислотное алкилирование изобутана бутиленами проходит с лучшим эффектом, чем пропиленом. То же относится и к сернокислотной полимеризации этих олефинов, которая также, очевидно, связана с присоединением протона к двойной связи.

При алкилировании бензола к дюраровской форме молекулы с частично трехвалентным атомом углерода (так как связь 1,4 осуществляется на большом расстоянии) присоединяется активная форма комплекса олефина. Возможно, с дюраровской формой бензола образуется промежуточный комплекс с катализатором и таким образом среди других возможных структур бензола вес ее увеличивается. Например:



При алкилировании изопарафинов от третичного атома углерода под влиянием кислот отщепляется протон согласно теории алкилирования через ион карбония с образованием радикала с трехвалентным атомом углерода.

Образование иона-радикала, вообще говоря, не представляет ничего удивительного, так как известна реакция обмена атомами водорода между изобутаном и серной кислотой с тяжелым атомом водорода, которая, очевидно, должна протекать через несколько стадий с промежуточным образованием радикала¹:



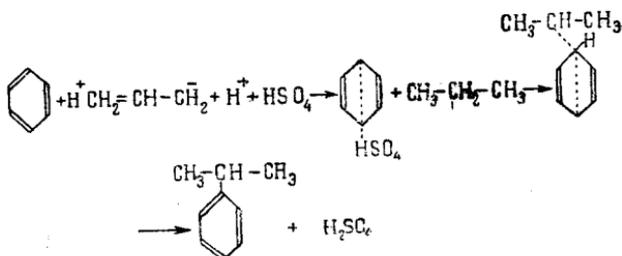
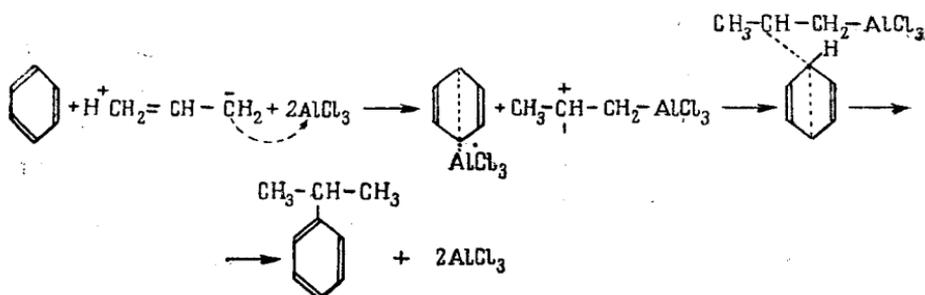
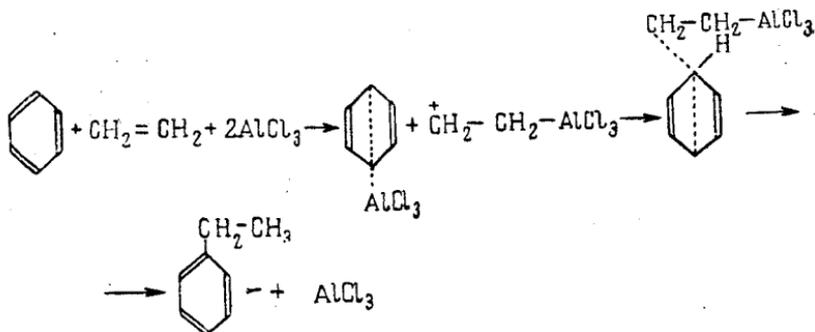
Соединение между собой активированных промежуточных соединений

Таким образом, в реакционной смеси образуются на какое-то время промежуточные неустойчивые соединения с трехвалентными атомами углерода.

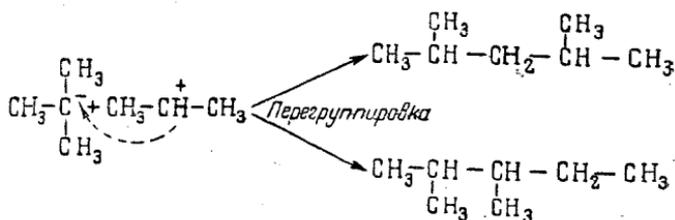
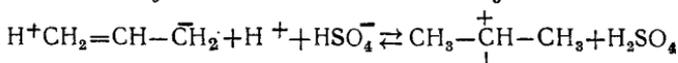
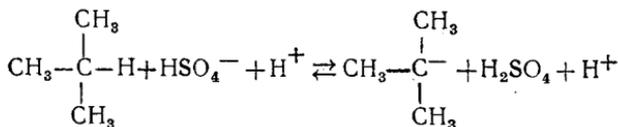
В соответствии с вышеизложенным образование конечных продуктов можно представить следующими уравнениями:

¹ H² — тяжелый изотоп водорода.

Алкилирование бензола

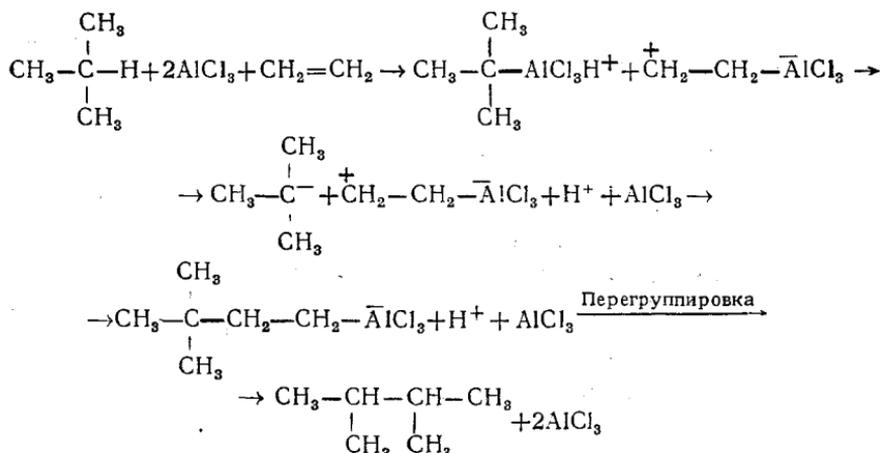


Алкилирование изопарафинов

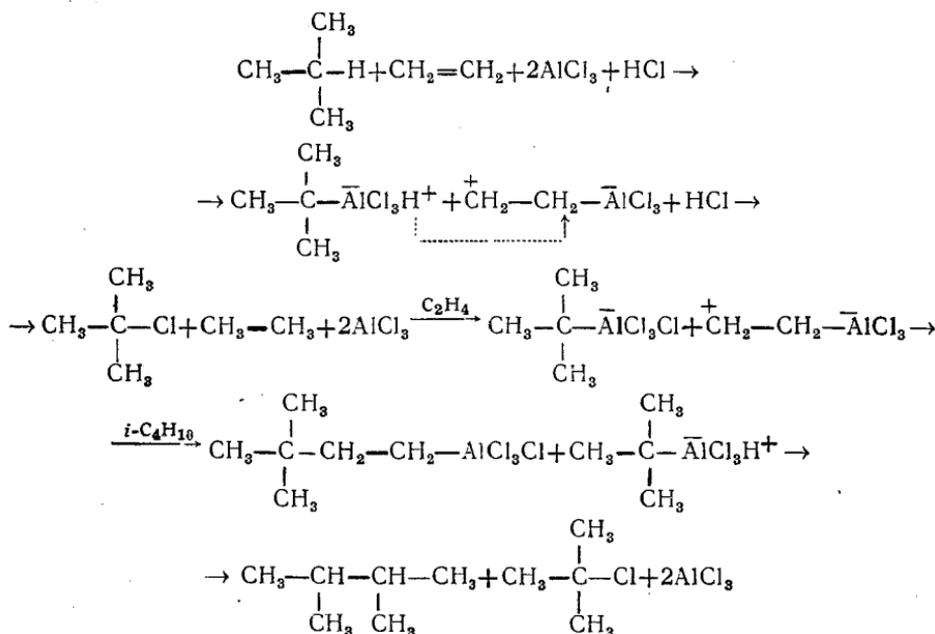


Последняя стадия соединения двух радикалов сопровождается перегруппировкой скелета углеродных атомов, что представляет обычное явление для соединений с четвертичными углеродными атомами в момент образования. К сожалению, закономерности, по которым происходят такие перегруппировки, отчетливо еще не установлены.

Для алкилирования изобутана с помощью хлористого алюминия можно предложить следующий механизм:



Наши представления могут быть привлечены для объяснения механизма алкилирования по Шмерлингу, где предполагаются промежуточные реакции образования алкилхлоридов и этана:



Подводя итог всем изложенным теориям механизма реакции каталитического алкилирования, следует сказать, что мы только можем предполагать, исходя из ряда химических и физических фактов, существование неустойчивых, кратковременно существующих, промежуточных соединений в реакционной массе, от которых зависит возможность протекания реакции, так как пока не удастся прямым путем подтвердить существование таких соединений, как, например, иона карбония, поэтому тот или иной предложенный механизм реакции является постулированным.

Работа в направлении разработки и уточнения механизма реакции алкилирования должна продолжаться, так как только в результате ряда исследований химиков и физиков можно будет окончательно вскрыть и доказать механизм этой весьма важной реакции.

В настоящее время мы можем говорить о более вероятном механизме реакции. Таким наиболее вероятным механизмом мы можем принимать реакцию, протекающую через образование заряженного изобутилового радикала (иона карбония) в результате отщепления от изобутана протона сильными кислотами или комплексообразующими катализаторами и, с другой стороны, образования радикала из олефина в результате присоединения к двойной связи протона кислоты при кислотном алкилировании, с последующим соединением активных промежуточных исходных углеводородных молекул.

Этот механизм, уже излагавшийся в свое время на страницах печати, видоизменен авторами книги на основании современных представлений теории резонанса и изложен в последнем разделе главы VI.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОЕДИНЕНИЙ ФТОРИСТОГО БОРА
КАК КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Синтез низкомолекулярных полимеров, главным образом димеров газообразных олефиновых углеводородов, нашел промышленное применение в процессах селективной и неселективной полимеризации с помощью разбавленной серной кислоты „твердой“ и водной фосфорной кислоты, а также пирофосфата меди для получения моторного топлива и высокооктановых присадок.

Из соединений фтора большой интерес как катализаторы полимеризаций представляют фтористый бор и его молекулярные соединения. Первые наблюдения над полимеризующим действием фтористого бора сделаны в 1839 г. при действии BF_3 на пинен [167]. Бутлеров и Горяинов [168] в 1877 г. наблюдали действие фтористого бора на пропилен и бутилен¹. Однако при атмосферном давлении этилен не полимеризуется под действием фтористого бора, полимеризация пропилена протекает весьма медленно, а полимеризация изобутилена протекает с большей скоростью.

В последнее время проведен ряд работ по полимеризации газообразных олефинов с помощью соединений фтористого бора как катализаторов с целью выяснения возможности синтеза жидкого топлива. Подробно исследовано (как катализатор полимеризации) молекулярное соединение фтористого бора с эфиром [169], называемое эфиратом фтористого бора $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$.

Эфират фтористого бора при атмосферном и повышенном давлении не вызывает полимеризации этилена, пропилена и *n*-бутиленов, но энергично полимеризует изобутилен. В этой работе показано, что полимеризация изобутилена энергично протекает: 1) как в жидкой фазе под давлением около 4 ат с загрузкой катализатора 1—2% при 20°, 2) так и в газовой фазе при атмосферном давлении в пределах температур 10—130°, при пропускании изобутилена через колонку с активированным углем, смоченным катализатором. Полимеризация изобутилена идет почти

¹ Бутлеров подробно изучил эту реакцию и при полимеризации изобутилена получил изооктилен, чем была заложена основа для синтеза изооктана-компонента современных высокооктановых топлив.

количественно. Интересно, что состав полимера в обоих случаях примерно одинаков. Получается полимер, выкипающий в пределах 30—220°, имеющий следующий состав:

фракция, соответствующая по температуре кипения	
димеру изобутилена 100—110°	20%
фракция, соответствующая тримеру 160—180°	70%
остаток около	10%
удельный вес полимер-бензина d_4^{20}	0,750
октановое число	92

При полимеризации изобутилена с хлористым алюминием получается 10% димера, 15% тримера и 65% высших полимеров [170].

При полимеризации изоамилена на активированном фториде [171, 185], при пропускании олефина через колонку, заполненную катализатором, образуется около 17% димера, 50% тримера и 33% высших полимеров. Полимеризация с фосфорной и серной кислотами дает главным образом димер изобутилена.

Полимеризация изоамилена с помощью $(C_2H_5)_2O \cdot BF_3$ проходит также легко и получается полимер, кипящий в пределах изодецана 148—156° на 80%.

Однако при полимеризации изобутилена с помощью эфира фтористого бора в действительности не образуются димеры и тримеры изобутилена в том количестве, как это можно предполагать на основании фракционного состава, так как бромные числа полимера слишком низки, 30—35 для чистых полимеров (димер 143 и тример 95). Очевидно, что при полимеризации происходят одновременно циклизация и дегидрирование, приводящие к образованию нафтенов и других углеводородов, тем более что известна способность фтористого бора к циклизации [172] олефиновых углеводородов. Вообще полимеризация часто усложняется побочными реакциями; так, при полимеризации изобутилена с хлористым алюминием при -10° образуется значительное количество нафтенов [170].

А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин [173] провели исследование активности в реакциях полимеризации различных молекулярных соединений фтористого бора в сравнении с другими известными катализаторами. Эффект полимеризации в большой степени зависит от условий реакции: интенсивности перемешивания, времени контакта, температуры, давления и структуры олефинового углеводорода.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что при полимеризации с катализаторами на основе фтористого бора у олефинов с большим числом углеродных атомов полимеризат получается легче и чем трудней полимеризуется олефин, тем глубже проходит полимеризация.

В большой патентной литературе по полимеризации олефинов с фтористым бором подчеркивается, что полимеризация может ускоряться с помощью добавок к BF_3 фтористоводородной и иодистоводородной кислот, органических галоидопроизводных, а также гидроксипроизводных, к которым относятся спирты, вода и отчасти органические кислоты [174].

В результате наших исследований (см. ниже) можно утверждать, что гидрооксипроизводные более правильно рассматривать не как ускорители реакции, а как компоненты, с которыми BF_3 образует самостоятельные молекулярные соединения. Эти соединения вследствие наличия электроотрицательных свойств фтористого бора и гидроксильных групп, находящихся в одной молекуле, являются сильными кислотами, превышающими по каталитической активности фтористый бор. Роль добавки HF при полимеризации с BF_3 , очевидно, заключается в образовании сильной кислоты HBF_4 ¹.

Для синтеза полимеров могут также использоваться спирты в соединениях с фтористым бором, которые распадаются при нагревании с образованием полимеров. Так, при нагревании до 100° в автоклаве 2 кг изопропилового спирта с 1,4 кг фтористого бора получается смесь полимеров, 20% которых составляет изододецилен [175], кипящий при $94-105^\circ$ при 30 мм рт. ст.

Однако при определенных условиях полимеризацию можно остановить на стадии образования димера. Отто [176] показал, что если пропускать жидкий этилен при $+8-10^\circ$ и давлении 50 ат в смеси с небольшим количеством фтористого бора над порошком никеля и выбрать возможно меньшее время контакта, то можно получить в значительных количествах α -бутилен. Этот вид полимеризации, по литературным данным, можно осуществить и с другими катализаторами [177].

Катализаторы полимеризации на основе фтористого бора более активны, чем фосфорная и серная кислоты, поэтому они в сравнимых условиях проводят полимеризацию глубже, полимеры получаются с меньшим содержанием легких фракций, а в продуктах реакции содержатся, наряду с полимеролефинами, циклические и предельные углеводороды.

В связи с изложенным нельзя считать целесообразным применение катализаторов на основе фтористого бора или фтористого водорода для синтеза легкого полимер-бензина, однако может оказаться возможным использовать соединения BF_3 для получения высококипящих полимеров, необходимых для различных условий применения. В известных условиях с фтористым бором можно осуществить селективную полимеризацию этилена в бутилен [179], что расширяет ресурсы бутиленов для алкилирования и полимеризации.

А. В. Топчиев [179] и Я. М. Паушкин подробно исследовали реакцию полимеризации пропилена [178] и бутилена [180] с помощью ряда катализаторов на основе фтористого бора. Опыты по полимеризации олефинов в газовой фазе при атмосферном давлении проведены в приборе, изображенном на рис. 11.

Из газометра 1 емкостью 10—15 л через счетчик пузырьков 2 в осушительную колонну 3, заполненную хлористым кальцием, пропилен пропусклся в реакционную колонку 4, наполненную

¹ HBF_4 известна только в водных растворах, однако, повидимому, образование ее из HF и BF_3 также возможно.

катализатором. Образовавшийся полимер собирался в приемнике 5, непрореагировавший газ проходил через обратный холодильник 6, где происходила дальнейшая конденсация паров, а оставшийся пропилен собирался в газометре 7. Реакционная колонка представляла стеклянную трубку диаметром 25 мм и длиной 200 мм, слой катализатора равнялся 155 мм, что отвечало объему реакционного пространства в 75 мл. Обогрев колонны осуществлялся с помощью внешней электрообмотки, температура регулировалась реостатом. В ряде случаев, когда опыты велись при 100° С, применялась колонка с рубашкой, в которую пропускался

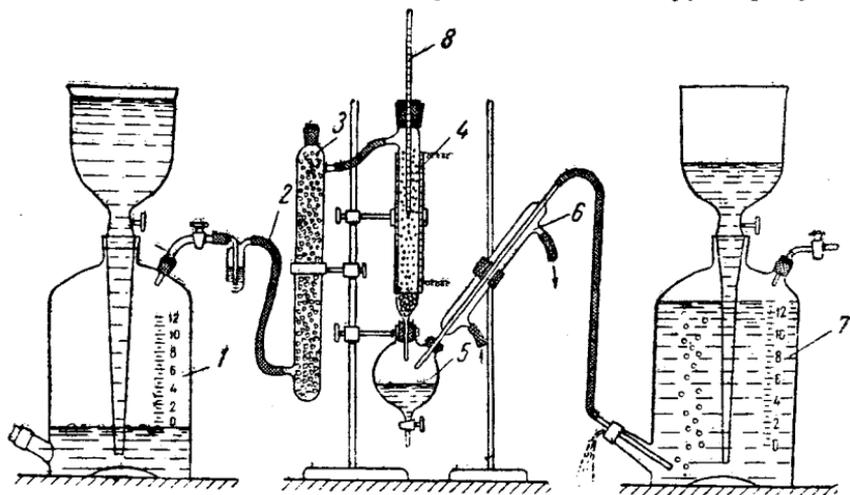
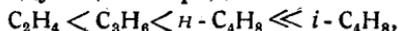


Рис. 11. Прибор для полимеризации олефинов.

водяной пар. Реакционная колонка заполнялась активированным углем, предварительно прокаленным в вакууме при 300° С. На уголь сверху наливалось 25 мл соответствующего жидкого катализатора, который, стéкая, пропитывал носитель.

Опыты при обычной температуре

Скорость полимеризации низших олефиновых углеводородов увеличивается в следующем порядке:



причем скорость полимеризации изобутилена в несколько десятков раз больше, чем пропилена, и в несколько раз больше, чем *n*-бутилена [37]. В связи с этим изобутилен энергично полимеризуется при обычной и пониженных температурах не только с большинством соединений фтористого бора, но и с фосфорной кислотой, в противоположность этому пропилен и *n*-бутилен не полимеризуются при атмосферном давлении и 50—100° С с большинством катализаторов в реакционной колонке прибора, изображенного на рис. 11.

Авторы пропускали пропилен и *n*-бутилен при 20° через слой катализатора, представляющий активированный уголь, смоченный 25 мл жидкого соединения $H_2O + P_2O_5 + BF_3$.

При этом олефины не полимеризуются, однако наблюдается некоторое поглощение газа. Вслед за этим, спустя 5—6 час., при непрерывном пропускании олефина из колонки начинает вытекать густое и вязкое вещество, представляющее продукт взаимодействия пропилена и кислого катализатора. Динамику поглощения пропилена катализатором можно видеть в табл. 41.

Таблица 41

Поглощение пропилена катализатором при 25° С

Поглотилось, мл	Собрано обратно, мл	Поглотилось, мл	Собрано обратно, мл
460	40	250	250
430	70	175	325
360	140	125	375
300	200	50	450

Примечание. Газ пропускался со скоростью 3 л/час, отсчеты делались через каждые 500 мл.

Собирающаяся с течением времени в приемнике вязкая масса имела приятный запах, полностью растворялась в воде и при нагревании до 100° выделяла жидкие углеводороды. Выделение углеводородов происходило также при хранении вещества при 15—20° в течение нескольких дней. При нагревании продукта соединения катализатора с пропиленом или *n*-бутиленом до температуры 400° в маленькой реторте были получены следующие вещества:

Продукт присоединения пропилена к соединению $H_2O + P_2O_5 + BF_3$	Нагревание	1. Жидкие углеводороды
	→ до 400°	2. Фтористый водород 3. Фтористый бор 4. Твердый минеральный остаток

Твердый остаток не растворим в воде, кислотах, щелочах и не горюч, что дает основание полагать, что он представляет фосфат бора.

Таким образом, соединение $H_2O + P_2O_5 + BF_3$ образует при низких температурах с пропиленом и *n*-бутиленами продукты присоединения, которые при повышении температуры быстро разлагаются с образованием полимеров. Известно, что разложение фосфорнокислых эфиров с образованием полимеров происходит при температуре около 150°, соединений пропилена с фтористым бором и фосфорной кислотой энергично при 100° С и медленно при обычной температуре.

Опыты при повышенной температуре

Пропилен или *n*-бутилен пропускались через реакционную колонку с катализатором со скоростью 10 л/час при 50, 100 и 140° и атмосферном давлении. В качестве катализаторов полимеризации в сравнимых условиях опыта был испытан ряд веществ.

В табл. 42 видна сравнительная активность различных веществ как катализаторов в реакциях полимеризации.

Таблица 42

Характеристика активности различных катализаторов полимеризации при 100° и атмосферном давлении¹

Катализатор	Количество образовавшегося полимера, мл/час		Примечание
	пропилена	α-бутилена	
H ₂ O + P ₂ O ₅ + BF ₃ BF ₃ · 2,5 H ₂ SO ₄	8—10 1—2	20—25 3—4	— Полимеризация быстро прекращается
(C ₂ H ₅) ₂ O · BF ₃	0	0	—
(CH ₃ C ₆ H ₄ O) ₃ PO · BF ₃	0	0	—
K BF ₃ OH	0	0	—
BF ₃	0	Следы	—
Al Cl ₃	Следы	Следы	—
H ₂ SO ₄	1	1,5	Полимеризация быстро прекращается
H ₃ PO ₄	0	1	

¹ Жидкие вещества заливались в колонку в количестве 25 мл на уголь. газообразным BF₃ насыщался уголь, твердые вещества засыпались в колонку.

Авторам также удалось провести полимеризацию этилена в присутствии молекулярного соединения фтористого бора H₂O + P₂O₅ + BF₃ при атмосферном давлении и 100° С, однако она протекает с незначительной скоростью; так, после пропускания через реакционную колонку 10 л этилена, в течение одного часа удалось собрать всего лишь 1,5 мл полимера, в дальнейшем полимеризация замедлялась; как известно, до настоящего времени каталитическую полимеризацию этилена при атмосферном давлении осуществить не удалось.

Состав полимеров

Полученные при полимеризации полимеры промывались щелочью, водой, сушились хлористым кальцием и разгонялись на колонке с погоноразделительной способностью, эквивалентной 12 теоретическим тарелкам.

Помимо фракционного состава, определялись удельный вес, показатель преломления и бромные числа по методу Мак-Иллинея (табл. 43).

Средний молекулярный вес полимера *M*, определенный криоскопическим путем, равнялся 201, откуда, зная бромное число *B* и молекулярный вес брома 160, можно вычислить среднее содержание непредельных углеводородов в продукте:

$$\% \text{ непредельных} = \frac{M \cdot B}{160} = \frac{201 \cdot 40}{160} = 50,3\%$$

Фракционный состав, физические и химические свойства полимера пропилена

Фракционный состав, °С	Количество фракции по объему, %	Удельный вес d_{4}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Бромное число
90—360	100	0,789	—	40
90—120	1,5	0,710	—	27
120—150	3	0,746	—	50
150—200	10	0,750	1,435	27
200—225	14	0,771	1,446	22
225—250	13	0,779	1,450	24
250—300	28	0,811	1,4590	28
300—360	28	0,82	1,4599	32

Общее приблизительное содержание непредельных и ароматики, определенное сульфированием смесью Катвинкеля (смесь концентрированных $H_2SO_4 + P_2O_5$), составляет 70,5%.

Откуда приблизительный групповой состав углеводорода, полученного в результате полимеризации пропилена, следующий:

непредельных углеводородов	50%
ароматических	20%
предельных	30%

Фракционный состав и физические характеристики отдельных фракций полимера α -бутилена приведены в табл. 44.

Таблица 44

Фракционный состав и удельный вес полимера α -бутилена

Фракционный состав, °С	Количество фракций, %	Удельный вес d_{4}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}
40—350	100	0,769	—
40—120	8	0,700	1,4010
120—150	8	0,733	1,4220
150—200	20	0,766	1,4301
200—225	6,5	0,770	1,4402
225—250	13	0,7895	1,4490
250—300	27	0,809	1,4511
300—350	9	0,818	—

Средний молекулярный вес неперегаданного полимера, определенный криоскопическим путем, равен 156. Бромное число, определенное по методу Мак-Иллинея, усовершенствованному ГрозНИИ, равно 43. Откуда среднее содержание непредельных:

$$\% \text{ непредельных} = \frac{M. B.}{160} = \frac{156 \cdot 43}{160} = 41\%.$$

Суммарное приблизительное определение непредельных и ароматики при сульфировании полимеров смесью Катвинкеля дало 71%. Приблизительный групповой состав полимера может быть представлен такими цифрами:

непредельных водородов	..	~41%
ароматических	..	~30%
предельных	..	~29%

В общей табл. 45 дана сравнительная характеристика полимеров различных олефиновых углеводородов с различными катализаторами.

Таблица 45

Сравнительная характеристика полимеров, полученных с различными катализаторами

Катализатор	Перегоняется полимера, % до		Удельный вес d_{4}^{20}	Бромное число	Средний молекулярный вес	Октановое число полимера	Состав
	150°	200°					
Полимер пропилена							
H_3PO_4 $\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{BF}_3$	77	97	0,725	120	—	85,5	Олефины Олефины, предельные, ароматика
	4,5	14,5	0,789	40	101	83,6	
Полимер <i>n</i> -бутилена							
H_3PO_4 $\text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{BF}_3$	40	90	0,74	100	—	83—85	Олефины Олефины, предельные, ароматика
	15	36	0,769	43	156	84,9	
Полимер изобутилена							
H_3PO_4 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$	50	95	0,737	720	140	90	Олефин —
	20	90	0,790	36	178	89,6	

Напомним, что при техническом процессе полимеризации бутиленов с разбавленной серной кислотой получается бензин, состоящий на 88—92% из изооктиленов, при полимеризации на „твердой“ фосфорной кислоте бензин на 100% выкипает в пределах 100—114° и имеет октановое число, равное 84, поэтому молекулярные соединения фтористого бора, как катализаторы полимеризации для получения моторного топлива, не представляют интереса, так как слишком активны, вызывают глубокую полимеризацию и дают смесь высококипящих углеводородов.

Полимеризация в жидкой фазе под давлением

В стеклянную ампулу, охлаждаемую охлаждающей смесью до минус 70—80°, конденсировалось 10 л пропилена, куда добавлялось 5 мл $\text{H}_2\text{O} + \text{BF}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$. Ампула помещалась в небольшой автоклав, который непрерывно встряхивался на специальном приспособлении с приводом.

Взаимодействие пропилена с катализатором начиналось уже при 20° и 10 ат с образованием продуктов присоединения.

Так, из 10 л пропилена, взятых в реакцию, 9 л было получено обратно. Объем катализатора увеличился с 5 до 6 мл, из него спустя 24 часа выделилось 1,5 мл полимера.

При 60—80° и 20—30 ат происходила энергичная полимеризация. Удельный вес полимера, полученного под давлением, составлял $d_4^{20} = 0,7981$, бромное число 34 и фракционный состав:

90—150°	5%
150—200°	11%
200—250°	25%
250—300°	30%
300—350°	29%

Хотя жидкий пропилен в контакте с $\text{H}_2\text{O} + \text{BF}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ полимеризуется в ничтожной степени, однако его полимеризация при атмосферном давлении и 20° с тем же катализатором проходит весьма легко, если реакцию вести в растворе углеводородов, как, например, *n*-гептана.

Далее была проверена способность α -бутилена полимеризоваться в жидкой фазе при атмосферном давлении. Для этого в широкой пробирке конденсировалось 50 мл олефина, затем добавлялось 10 мл катализатора $\text{H}_2\text{O} + \text{BF}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ и вся смесь перемешивалась быстровращающейся мешалкой в течение 2 час. при -10°. В результате реакции было получено 7 мл полимера с $d_4^{20} = 0,806$, полимер начинал кипеть при 150° и перегонялся в пределах 150—300° на 70% по объему. Удельный вес остатка $d_4^{20} = 0,827$.

При полимеризации 50 мл изобутилена в жидкой фазе при -10° было получено 12 мл полимера с $d_4^{20} = 0,817$, представляющего маслянистую прозрачную жидкость. Полимер с началом кипения 90° перегонялся в пределах 90—250° на 50%. Остаток выше 300° представлял маслянистую жидкость, составляющую около 20% по объему от всего полимера с $d_4^{20} = 0,859$.

СИНТЕЗ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

В патентной литературе уделяется значительное внимание синтезу смазочных масел с помощью фтористого бора и его молекулярных соединений.

Пропилен может полимеризоваться под влиянием фтористого бора при обычной температуре, но под давлением, с образованием желтого масла с высокой вязкостью. Масло начинает кипеть при 120° и 15 мм рт. ст., половина его перегоняется до 300° [176].

Скорость полимеризации пропилена с помощью BF_3 можно увеличить добавкой малых количеств воды и фтористоводородной кислоты, что иллюстрирует табл. 46.

Таблица 46

Влияние воды и фтористого водорода на полимеризацию пропилена с BF_3

Катализатор	Количество катализатора, г		Время реакции, час.	Выход полимера, % от теоретического
	BF_3	второго компонента		
BF_3	3	—	15	30
$\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O}$	3	1	15	75
$\text{BF}_3 + \text{HF}$	3	1	1/2	100

¹ Взят влажный пропилен.

Этилен также полимеризуется с фтористым бором с образованием масел различной вязкости в зависимости от условий реакции; лучшее отношение фтористого бора к этилену 1:10, температура реакции 15—20°. Влияние температуры можно видеть на следующем примере: 100 г этилена подвергалось полимеризации с BF_3 в автоклаве при 130 ат в течение 8 час., в результате был получен следующий выход полимеризата:

при 0°	образуется	10 г	полимера с	вязкостью	7,156	пуаз
" 15—20°	"	85—96	"	"	0,759	"
" 100°	"	37	"	"	0,350	"
" 200°	"	60	"	"	0,138	"
" 300°	"	73	"	"	—	"

Следовательно, лучший выход получается при 15—20°, вязкость масла также убывает с повышением температуры. В результате полимеризации получилось масло, которое кипело на 0,5% до 100° при 15 мм, рт ст., 8% до 150° при 15 мм, 18% до 150° при 3 мм и 40% до 200° при 3 мм, т. е. более высокомолекулярное, чем при полимеризации пропилена.

Мелкодисперсный порошок никеля в процессе полимеризации с BF_3 значительно ускоряет реакцию и улучшает качество масла. Так, в сравнимых условиях реакции с одним BF_3 полимеризация этилена проходит на 20%, а в присутствии тонкого порошка никеля на 100% и при этом масло получается более прозрачное, чем без никеля [176, 181].

Интересно, что порошок никеля хотя ускоряет полимеризацию с помощью BF_3 , но снижает степень полимеризации, что сказывается на фракционном составе и вязкости масла (табл. 47).

Таблица 47

Влияние порошка никеля при полимеризации этилена с BF_3 с целью получения масел¹

Пределы кипения	Катализатор	
	BF_3	$\text{BF}_3 + \text{Ni}$
Состав масла, объемн. %		
До 100° при 15 мм	0,5	20
„ 150° „ 15 „	8	45
„ 150° „ 3 „	18	62
„ 200° „ 3 „	40	84
	Вязкость масла при 20°, пуазы	
	2,17	0,68

¹ Полимеризация в присутствии и при отсутствии порошка никеля с BF_3 проводилась в сравнимых условиях.

Полученные масла имеют красно-коричневый цвет и дымят на воздухе, так как содержат 5—5,5% BF_3 , который, очевидно, образует двойное соединение с полимерами. Фтористый бор может быть удален из масла нагреванием, таким образом, количественно получен обратно. Элементарный анализ масла указывает на формулу $(\text{CH}_2)_n$, температурную зависимость вязкости масел можно видеть в табл. 48.

Таблица 48

Характеристика вязкости масел в зависимости от температуры

Образец масла	Катализатор	Вязкость в пуазах		
		20°	50°	95°
Синтетическое масло	$\text{BF}_3 + \text{Ni}$	0,66	0,147	0,037
Синтетическое масло	BF_3	2,17	0,32	0,065
Синтетическое масло	BF_3	3,93	0,483	0,090
Веретенное масло (американское)	—	0,53	0,483	0,038
Рафинированное, масло	—	2,18	0,328	0,089
Компрессорное масло	—	3,84	0,483	0,095

Таким образом, синтетические масла из этилена с катализатором BF_3 по температурной зависимости вязкости не уступают стандартным маслам.

Степень полимеризации этилена с помощью BF_3 зависит от применяемого давления. Так, из 100 г этилена при 10 г BF_3 в тече-

ние 14 час. и давлении 70 ат получается 25 г масла, а при 130 ат — 85—95 г масла. Ипатьев и Гроссе [38] исследовали полимеризацию этилена в автоклаве с BF_3 в присутствии порошка Ni и небольшого количества воды при 20—25°, под давлением 50 ат и при времени реакции 150 час. Полученный полимеризат перегонялся при атмосферном давлении до 200° на 12%, до 250° на 32% и до 300° на 65%. Бромное число фракции, перегоняющейся до 200°, около 100, фракции 200—250° — около 70—80 и 250—300° — около 60. Таким образом, полимеризат состоял в основном из олефиновых углеводородов и оказался менее высокомолекулярным, чем при полимеризации под давлением 130 ат. Полимеризация этилена в этих условиях протекает иначе, чем с хлористым алюминием; с AlCl_3 при 20—25 ат в основном получается смесь нафтеновых и отчасти непредельных циклических углеводородов.

Смазочные масла могут быть синтезированы полимеризацией с BF_3 олефинов, получаемых при крекинге парафина [182].

Полимеры со свойствами смазочных масел получают также при обработке углеводородов ацетиленового ряда фтористым бором [183].

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Изобутилен в отличие от этилена, пропилена и *n*-бутиленов имеет весьма интересное свойство — чрезвычайно легко при атмосферном давлении, но при низких температурах полимеризоваться с рядом катализаторов в высокомолекулярные углеводороды.

Полимеризация изобутилена при низких температурах — 20°, —80°, —100° с образованием высокомолекулярных соединений проходит с катализаторами кислого характера: фтористым бором, хлористым алюминием, четыреххлористым титаном [186, 187, 188, 189, 190, 191]. Хотя впервые полимеризация изобутилена была открыта более 70 лет назад [168] и изучалась в последующие годы Лебедевым, который получил и изучил три-тетра- и пентамеры изобутилена и другие полимеры, которые могут быть получены при ступенчатой полимеризации [185], однако высокомолекулярные и каучукоподобные полимеры изобутилена были получены и изучены всего лишь 8—10 лет назад [192, 224].

С 1940 г. реакция низкотемпературной полимеризации изобутилена с помощью BF_3 и свойства полимеров изучались в ряде работ. Среди исследований в этой области, где полимеризация проводилась с помощью хлористого алюминия, следует отметить работу советских ученых Вайнштейн и Динцес [193].

Реакция низкотемпературной полимеризации изобутилена протекает совершенно иным образом, чем всех других олефиновых углеводородов. Несмотря на низкие температуры, эта реакция проходит весьма бурно, с большим выделением тепла, и заканчивается за доли секунды, она характеризуется отсутствием всякого видимого уменьшения скорости реакции с понижением температуры. Молекулярный вес полимера зависит от темпера-

туры реакции, увеличиваясь с ее понижением, но понижается в присутствии примесей: *n*-бутилена, димеров и тримеров изобутилена, хлористого водорода и некоторых других веществ. В зависимости от условий реакции молекулярный вес полимеров колеблется в пределах 3000—200 000—400 000 и до 500 000. Однако полимеры с молекулярным весом 25 000—400 000 могут быть получены при температуре ниже -50° и только с чистым изобутиленом.

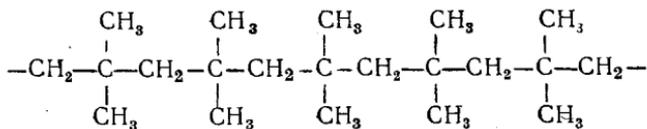
Так, при полимеризации кипящего изобутилена пропусканием через него струи фтористого бора можно получить только масло, наполовину перегоняющееся в пределах $200-300^{\circ}$ (молекулярный вес этой фракции 220). По нашим опытам, при полимеризации кипящего изобутилена с молекулярными соединениями BF_3 получается маслянистая прозрачная жидкость с $d_4^{20} = 0,807$, наполовину выкипающая до 250° . При полимеризации изобутилена выше 0° получается полимер, состоящий из двух-трех исходных молекул, в то время как при низких температурах удается получить полимер, состоящий из 3500—7000—8500 исходных молекул мономера.

Присутствие в изобутилене небольших количеств примесей, даже при низких температурах $-70-80^{\circ}$, снижает молекулярный вес полимера до 10 000.

Количество катализатора, которое требуется для осуществления полимеризации, очень незначительно; 0,1—0,5% его считается вполне достаточным, однако для того, чтобы началась полимеризация, требуется превысить некоторую критическую концентрацию катализатора порядка 0,03%.

Низкотемпературная полимеризация изобутилена протекает совершенно по другому механизму, чем полимеризация при обычных температурах. Это подтверждается тем, что такие вещества, как *n*-бутилен, димер- и тример изобутилена, а также хлористый водород, обычно ускоряющий реакцию, препятствуют низкотемпературной полимеризации изобутилена, что выражается в падении молекулярного веса полимера.

Молекулы полиизобутилена имеют следующую структуру:



в них молекулы мономера соединены между собой в длинные цепи.

Применение полиизобутилена в технике обусловлено свойством его полимеров, качественную характеристику которых мы приводим ниже.

Молекулярный вес	Внешний вид продукта
1 500	Вязкая жидкость
10 000	Очень вязкая полужидкая масса
27 000	Масса, по свойствам переходная между вязкой жидкостью и эластичным твердым телом.
100 000	Эластичная твердая масса
200 000	" " "

В соответствии со свойствами полимеров полиизобутилены с молекулярным весом 20 000—40 000 применяются как присадки, увеличивающие вязкость и улучшающие вязкостно-температурные характеристики масел.

Полимеры с молекулярным весом 200 000—400 000 обладают достаточно большим сопротивлением к разрыву и хорошей эластичностью.

Смеси полиизобутилена с наполнителями применяются для изготовления кислотоупорных обкладок, уплотнений и для других целей.

Сополимер изобутилена с 2—3% или 10% дивинила или изопрена получил название „бутилкаучука“. Он отличается от чистого полиизобутилена тем, что способен вулканизироваться. Ненасыщенность бутилкаучука в 20—100 раз меньше, чем природного каучука, поэтому бутилкаучук характеризуется высокой кислотоупорностью и стойкостью к озону.

Имеется ряд указаний [225], что низкотемпературная полимеризация изобутилена осуществлялась в промышленности с помощью фтористого бора. Полимеризация изобутилена проводилась в растворе этана, пропана и бутана при пропускании через этот раствор при низкой температуре фтористого бора.

В зависимости от условий полимеризации получают вязкие жидкости или каучукоподобные продукты [224].

Фтористый бор сравнительно с другими катализаторами, например, с хлористым алюминием, имеет ряд преимуществ, так как является газообразным, и это обеспечивает его хорошее смешение с углеводородами при реакции, удобную подачу в реакционную смесь и легкое удаление из полимера уже при простом нагревании.

Сополимеры изобутилена с бутадиемом с помощью BF_3 могут найти применение для различных целей. Так, например, они присоединяют ангидрид малеиновой кислоты, причем получают поликарбоновые кислоты с молекулярным весом около 2000.

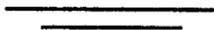
Для полимеризации ненасыщенных соединений в качестве катализаторов могут применяться diaзониевые соли фторборной кислоты, как, например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{BF}_4$ [194], с помощью которых инден, стирол, кумарон, фенилбутилен и изопрен дают смолы. Далее фтористый бор и его комплексные соединения, судя по патентной литературе, могут применяться для полимеризации винильных соединений, как винилацетат, винилбромид, α -замещенные эфиры акриловой кислоты, однако полученные полимеры по отношению полимеризатов, полиакрилатов, полученных с помощью пероксидных катализаторов, особых преимуществ не имеют.

Фтористый бор применялся как катализатор в промышленном масштабе при полимеризации виниловых эфиров, которые не могут полимеризоваться в эмульсиях, так как омыляются. Поливиниловые эфиры — новый вид смол, которые применяются как компоненты для лаков при покрытии кожи, бумаги, дерева и для

склеивания. Винилизобутиловый эфир полимеризовался с помощью BF_3 в растворе пропана при $45-50^\circ$ [221].

Полимеризация изопрена [195], хлоропрена [196] и аналогичных диолефинов с конъюгированными связями под влиянием фтористого бора протекает легко и обычно сопровождается образованием каучукоподобных полимеров, которые могут вулканизироваться вместе с каучуком [197]. Полимеризация бутадиеновых углеводородов с помощью BF_3 может производиться со стиролом в смешанные полимеры. Известен сополимер, состоящий на 90% из полиизобутилена и 10% стирола, представляющий прекрасный диэлектрик.

Удаление фтористого бора и его молекулярных соединений из продуктов реакции производится нагреванием и продуванием инертным газом, так как при этом разлагаются двойные соединения BF_3 с олефинами.



ДРУГИЕ РЕАКЦИИ, ОСУЩЕСТВЛЯЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ
ФТОРИСТОГО БОРАПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ С ПОМОЩЬЮ
РЕАКЦИЙ КОНДЕНСАЦИИ, ЭТЕРИФИКАЦИИ И ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Простые эфиры в виде их эфиратов в ряде случаев могут быть получены при нагревании спиртов, насыщенных фтористым бором. Эта реакция наиболее гладко протекает у низших спиртов, так как высшие спирты при этом легко могут распадаться на олефины, которые полимеризуются. Однако даже реакция с метиловым спиртом сопровождается рядом побочных процессов. Этот способ можно считать наиболее подходящим для получения эфирата фтористого бора с диметиловым эфиром [2; 198], так как диметиловый эфир является газообразным и работа с ним мало удобна. Для получения эфирата безводный метиловый спирт насыщается фтористым бором до образования молекулярного соединения $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{BF}_3$, которое затем кипятится с обратным холодильником в течение трех часов. После этого реакционная смесь подвергается ректификации. При 87° перегоняется алкоксигалогенид бора $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{BF}_2$, а при 128° эфират $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ с выходом более 50%; эфират фтористого бора с диметиловым эфиром применяется для метилирования.

Фтористый бор, растворенный в спиртах, сообщает им характер сильных кислот, поэтому соединения BF_3 со спиртами способны присоединяться к олефинам с образованием простых эфиров. С помощью этой реакции из метилового спирта, насыщенного фтористым бором, и изобутилена можно получить метилбутиловый эфир [199].

Гликоли в присутствии фтористого бора реагируют с олефинами аналогичным образом. Так, этиленгликоль с пропиленом образует в присутствии фтористого бора с добавкой ряда металлов — меди, никеля или серебра — моно- и дигликолевые эфиры.

При растворении фтористого бора в органических кислотах кислотность их значительно повышается, поэтому добавление BF_3 в смесь спирта и кислоты благоприятствует реакции образования сложных эфиров. Так, например, уксусная кислота и этиловый спирт в присутствии 1—2% BF_3 при нагревании с обратным холодильником образуют с выходом 47—50% этилацетат [200]. Инте-

ресно, что увеличение количества фтористого бора в реакционной массе не способствует увеличению выхода.

При трехчасовом кипячении с изопропиловым спиртом в присутствии BF_3 соответствующих кислот получают следующие выходы сложных эфиров: 16,8% уксусноизопропилового эфира, 39,8% монохлоруксусноизопропилового эфира, 48,6% дихлоруксусноизопропилового эфира, 57,8% трихлоруксусноизопропилового эфира и 60% бензойноизопропилового эфира. Выход эфира ароматических кислот зависит от природы заместителя в ядре и количества фтористого бора. При этерификации аминокислот берется больше одного моля BF_3 на моль кислоты, так как одна молекула фтористого бора связывается с аминогруппой. При этерификации *n*-аминобензойной кислоты следует брать 3 моля BF_3 , при этом выход сложного эфира достигает 53%; для получения метилового эфира антраниловой кислоты с выходом 85% необходимо 2 моля фтористого бора.

Сложные эфиры также могут быть получены присоединением карбоновых кислот к олефинам при каталитическом действии фтористого бора. Из пропилена в присутствии 5% мол. BF_3 при 60—70° в течение 15 час. с соответствующими кислотами получают следующие выходы сложных эфиров: уксусноизопропилового 7%, монохлоруксусноизопропилового 34,2%, дихлоруксусноизопропилового 39,5%, трихлоруксусноизопропилового 48% и изопропилового эфира бензойной кислоты 88%.

Помимо пропиленовой кислоты могут присоединяться к амиленам, которые образуют соответствующие эфиры. Для реакции также могут быть взяты и многоосновные кислоты. При повышении температуры реакции выше 100° выход эфиров уменьшается за счет полимеризации олефинов. Таким же образом действуют некоторые добавки к фтористому бору. Так, например, добавка красной окиси ртути направляет реакцию в сторону полимеризации.

При присоединении кислот к олефинам образуются вторичные и третичные алкильные эфиры, однако к кислотам может присоединяться и циклопропан, при этом получается нормальный пропиловый эфир. В ряде случаев количество взятого фтористого бора также сказывается на направлении реакции в ту или иную сторону. Из уксусной кислоты и циклогексена с 6—10% фтористого бора получается циклогексилацетат с 65%-ным выходом, однако если взять более 10% фтористого бора, то выход сложного эфира падает вследствие образования полимеров циклогексена. Следует отметить, что фтористый бор является наиболее подходящим катализатором для получения сложных эфиров из кислот и олефинов. Без катализаторов эта реакция проходит в слишком жестких условиях, требуя высокой температуры и давления.

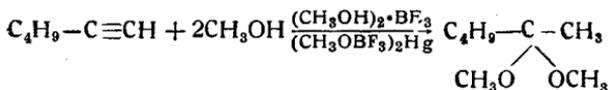
Конденсацию уксусной и трихлоруксусной кислот с циклогексеном в присутствии эфирата фтористого бора $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ изучал С. В. Завгородний [227].

Из 1 моля трихлоруксусной кислоты и 2 молей циклогексена при 51—52°C в присутствии $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ выход циклогексило-

Чтобы получить диизоамилацетальдегидацеталь, 29,5 г ацетилен пропущают в 200 г изоамилового спирта, в котором растворено около 10 г молекулярного соединения $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{BF}_3$ с 1 г красной окиси ртути. Ацеталь получается с хорошим выходом.

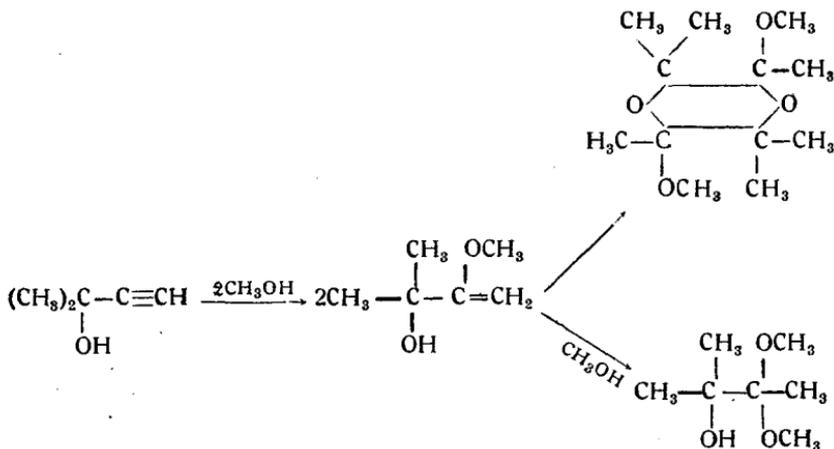
Аналогичным образом могут быть синтезированы ацетали первичных спиртов от метилового до амилового, третичных спиртов до нонилового и ацетали различных ароматических спиртов, как, например, бензилацеталь, который не получается с помощью других методов. Третичные спирты дают ацетали с выходом до 30—54%.

Аналогичным образом реагируют гомологи ацетилен [205]. Из бутилацетилен и метилового спирта получается диацеталь *n*-бутилметилкетона с 70%-ным выходом:



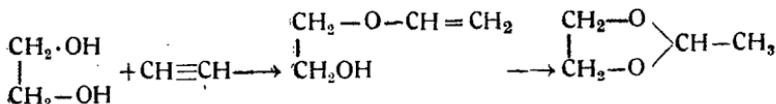
Для осуществления реакции бутилацетилен перемешивается с метиловым спиртом 1½—2 часа при 30—40° в присутствии катализатора, в качестве которого может быть взят эфират фтористого бора и окись ртути.

Аналогичным образом реагируют некоторые насыщенные спирты—производные ацетилен [206], например 3,3-диметилпропиол-3:

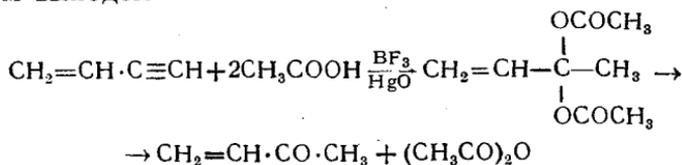


В присутствии фтористого бора спирты реагируют также и с диалкилацетиленами. Так, метиламилацетилен с метанолом дает с 55%-ным выходом соответствующий метилацеталь [207].

Аналогичным образом ацетилен реагирует с *многоатомными* спиртами и α -оксикислотами [208]:



Уксусная кислота может присоединяться в присутствии BF_3 и HgO к винилацетилену с образованием винилметилкетона [210] с 80%-ным выходом:



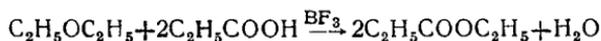
В заключение следует отметить, что соединение фтористого бора со спиртом в присутствии красной окиси ртути имеет ряд преимуществ как катализатор в реакциях присоединения спиртов и кислот к тройной связи, так как реакция происходит в мягких условиях, не требуя повышенного давления и значительной температуры, в то же время меньше образуется побочных продуктов и увеличивается выход, а расход ртути уменьшается сравнительно с применением в качестве катализатора сернокислой ртути в серной кислоте.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЭФИРОВ

Алифатические простые эфиры расщепляются хлорангидридами и кислотными ангидридами, а также органическими кислотами в присутствии фтористого бора [211]. Эта реакция проходит также при воздействии хлоридов металлов, однако в присутствии фтористого бора она совершается с большей скоростью.

Между ацетилхлоридом и этиловым эфиром в присутствии BF_3 реакция протекает с образованием этилацетата и хлористого этила с выходом 68,1%. Из эквивалентных количеств этилового эфира, уксусного ангидрида и фтористого бора при комнатной температуре при продолжительности реакции в течение 15 час. получается уксусноэтиловый эфир с 14,8%-ным выходом, а при длительности реакции $16\frac{1}{2}$ суток с 71,6%-ным выходом. Фталевый ангидрид реагирует с этиловым эфиром только при 200°C образованием диэтилового эфира фталевой кислоты.

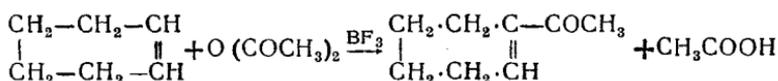
Карбоновые кислоты расщепляют простые эфиры в присутствии BF_3 только при повышенных температурах [213]. Из 2 молей эфира и 1 моля пропионовой кислоты в присутствии $\frac{1}{3}$ моля BF_3 в течение трех часов при 200° под давлением получается сложный эфир с выходом 54% по уравнению:



Из этилового эфира и уксусной кислоты образуется этилацетат с выходом 47%, с коричной кислотой получается этиловый эфир коричной кислоты с выходом 43%. Из нормального дибутилового эфира и уксусной кислоты образуется бутилацетат с 40%-ным выходом, из диизоамилового эфира и пропионовой кислоты или бензойной кислоты образуется с 32%-ным выходом изоамиловый эфир пропионовой кислоты или с 21%-ным выходом изоамиловый эфир бензойной кислоты.

ПОЛУЧЕНИЕ КЕТОНОВ И β -ДИКЕТОНОВ

Фтористый бор подобно хлористому алюминию является катализатором в реакции Фриделя-Крафтса; правда, в этой реакции он менее активен, чем AlCl_3 . Так, толуол образует с уксусным ангидридом в присутствии фтористого бора с 70,9%-ным выходом *n*-метилацетофенон [213]. Из анизола и уксусного ангидрида с BF_3 получается с хорошим выходом порядка 95% *n*-метоксиацетофенон, из фталевого ангидрида и резорцина при кипячении в бензольном растворе в присутствии BF_3 образуется почти с количественным выходом флюоресцеин, из фенола и ангидрида фталевой кислоты получается с 72%-ным выходом фенолфталеин. Ненасыщенные соединения реагируют с уксусным ангидридом и BF_3 с образованием α, β -ненасыщенных кетонов [213]. Циклогексан дает с 27%-ным выходом 2-ацеточиклогексан согласно реакции:

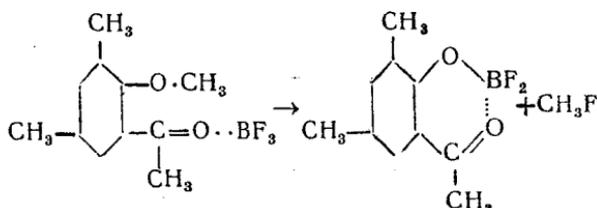


Конденсация проводится при 0—20° с молярным количеством фтористого бора. В заключение отметим, что в реакции Фриделя-Крафтса фтористый бор не имеет преимуществ перед хлористым алюминием.

Ароматические оксикетоны с помощью фтористого бора могут получаться проще — непосредственно конденсацией карбоновых кислот с фенолами или же их эфирами [214]. Для осуществления реакции в жидкую смесь одного моля фенола с двумя молями карбоновой кислоты пропускается до насыщения фтористый бор, а затем реакционная смесь нагревается в течение 1½—2 час. до 70°. После разложения смеси из фенола и уксусной кислоты получается с 91%-ным выходом *n*-оксиацетофенон и 5,9% *o*-оксиацетофенона.

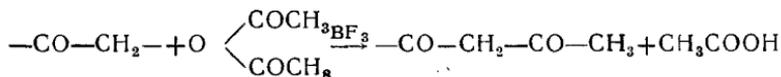
В аналогичных условиях из фенола и пропионовой кислоты получается с 83,7%-ным выходом *n*-оксифенилпропилкетон наряду с 8,7% *o*-изомера. Из анизола и уксусной кислоты получается с 90,6%-ным выходом *n*-метоксиацетофенон.

В реакциях конденсации с фтористым бором не происходит расщепления эфирной группы, если кетогруппа вступает в *n*- или *m*-положение. При применении хлористого алюминия как катализатора эфирная группа расщепляется. Однако, если кетогруппа занимает *o*-положение к алкилоксигруппе, то уже при низкой температуре отщепляется алкилфторид и образуется очень стабильный внутримолекулярный комплекс, как, например:



β -дикетоны получают в присутствии фтористого бора конденсацией уксусного ангидрида с кетонами, так как последние содержат активированный карбонильной группой водородный атом в α -положении.

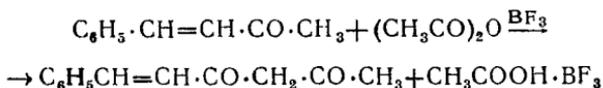
Реакция протекает по следующей схеме:



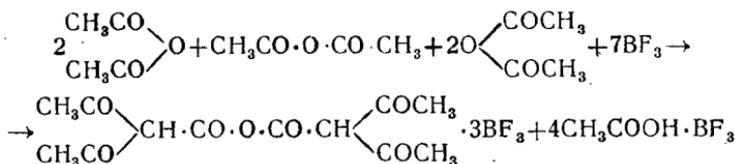
Реакция осуществляется таким образом, что в смесь кетона с ангидридом уксусной кислоты в соотношении 1:2 пропускается фтористый бор до полного насыщения, при этом протекает реакция конденсации, для завершения которой не требуется нагревания.

По этой реакции из ацетофенона и уксусного ангидрида с 83%-ным выходом образуется ацетилацетофенон, из циклогексанона образуется с 56%-ным выходом 2-ацетилциклогексанон-1, из диэтилкетона и уксусного ангидрида получается с 62,5%-ным выходом β -ацетилдиэтилкетон и из ацетона и ангидрида уксусной кислоты — ацетилацетон.

Реакция конденсации ненасыщенных кетонов с уксусным ангидридом в присутствии фтористого бора протекает не так гладко в связи со склонностью к полимеризации ненасыщенных кетонов, поэтому выход дикетона оказывается значительно меньше. Реакция конденсации бензальацетона с уксусным ангидридом протекает следующим образом:



Если реакционную смесь охлаждать смесью льда с солью, то в присутствии фтористого бора уксусный ангидрид при низких температурах претерпевает самостоятельную реакцию конденсации. После пропускания в этих условиях на 1 молекулу ангидрида ~ 1,7 мол. BF_3 образуется с 90,6%-ным выходом кристаллическое соединение фтористого бора с диацетатом уксусного ангидрида по уравнению:



После обработки реакционной смеси водой молекулярное соединение разлагается с образованием двух молей ацетилацетона и углекислого газа.

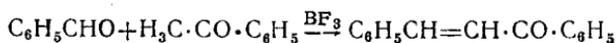
Ангидриды карбоновых кислот с большим числом углеродных атомов при насыщении фтористым бором также образуют продукты конденсации, причем главным образом получают монокетоны. Это видно из табл. 49.

Продукты конденсации ангидридов карбоновых кислот

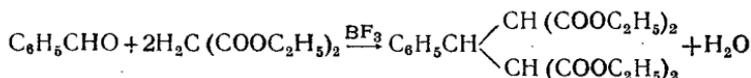
Ангидрид	Выход, %	
	монокетон	дикетон
Уксусной кислоты	0	90,6
Пропионовой кислоты	24,4	11,2
Масляной кислоты	66	6,2

Для конденсации с образованием кетонов вместо ангидридов кислот могут быть взяты альдегиды и кетоны.

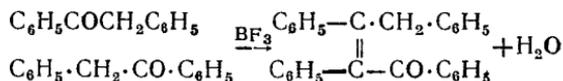
Из бензальдегида и ацетофенона при насыщении реакционной смеси фтористым бором получается с 61%-ным выходом следующий ненасыщенный кетон [215]:



Бензальдегид с малоновым эфиром дает с 58%-ным выходом 2-фенилпропан-1,1,3,3-тетраэтиловый эфир тетракарбоновой кислоты по следующему уравнению:

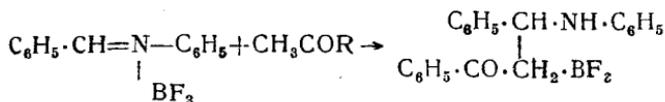


При насыщении некоторых кетонов фтористым бором происходит конденсация двух молекул. В этих условиях фенолбензилкетон претерпевает следующую конденсацию [213]:



Соединения с подвижными атомами водорода при каталитическом действии фтористого бора могут присоединяться к двойной связи между атомом углерода и азота. Так, к соединению фтористого бора с бензальанилином присоединяется ряд метилкетонов с образованием продуктов конденсации соответственно с следующими выходами: ацетон — 67%, метилэтилкетон — 66%, метилизобутилкетон — 61%, метиламилкетон — 38%, 4-метилгексанон-2 — 38%, бензилацетон — 26%, ацетофенон — 62%, пинаколин — 71%.

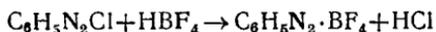
Конденсация протекает по следующей схеме:



Атомы водорода метильной группы в уксусноэтиловом эфире достаточно подвижны, поэтому этилацетат в присутствии фтористого бора может алкилироваться хлористым бензилом [215], изопропиловым спиртом [216] и диизопропиловым эфиром.

РАЗЛОЖЕНИЕ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Диазониевые соли хлористоводородной кислоты обмениваются анионами с борводородной кислотой, при этом получается трудно-растворимая и маловзрывчатая диазониевая соль борводородной кислоты по уравнению:

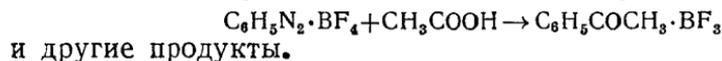


Эта соль при дальнейшем нагревании легко разлагается с образованием фторбензола:



Таким образом, получают замещенные алкилированные, фенилированные, бромированные и нитрованные фторбензолы.

Реакция диазонийборфторида в среде уксусной кислоты или уксусного ангидрида дает ацетофенон [217]:



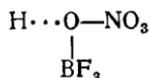
СУЛЬФИРОВАНИЕ И НИТРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО БОРА

В опубликованных работах по нитрованию и сульфированию в присутствии фтористого бора это вещество рассматривается как катализатор [218], однако фтористый бор скорее всего в данных случаях является водоотнимающим средством.

Для связывания воды при нитровании обычно применяется серная кислота, а при сульфировании берется соответствующий избыток этой кислоты. Для аналогичной цели могут применяться другие водоотнимающие средства, как серный и фосфорный ангидриды.

Фтористый бор является энергичным водоотнимающим веществом, образуя гидрат $BF_3 \cdot H_2O$ и дигидрат фтористого бора $BF_3 \cdot 2H_2O$, поэтому, очевидно, в реакции нитрования и сульфирования он играет роль водоотнимающего средства. Однако не исключено каталитическое влияние фтористого бора на эти реакции, так как BF_3 образует с исходными кислотами молекулярные соединения.

При пропускании в HNO_3 (98%) фтористого бора происходит его поглощение с выделением тепла, причем одной молекулой азотной кислоты связывается около одной молекулы фтористого бора¹. Очевидно, образуется молекулярное соединение:



¹ Небольшое отклонение, которое наблюдается от молярного соотношения, связано с загрязнением HNO_3 несколькими процентами воды.

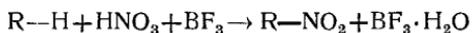
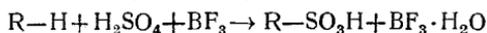
в котором ослаблены связи между атомом кислорода и азота, что может способствовать отщеплению воды от азотной кислоты и углеводорода с образованием нитросоединения.

Серная кислота также поглощает фтористый бор, вероятно, образуя соединение, которое близко по составу к $\text{BF}_3 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$. До сих пор реакции нитрования и сульфирования проводились в присутствии большого количества фтористого бора, достаточного для того, чтобы связать всю выделяющуюся при реакции воду, при этом, по нашему мнению, нельзя ответить на вопрос, какова роль BF_3 — только водоотнимающего средства или одновременно и катализатора.

Только, исследовав реакцию в присутствии нескольких процентов (1—5%) этого катализатора и обнаружив ее ускорение, можно было бы говорить о каталитической роли фтористого бора.

Реакции нитрования и сульфирования в присутствии BF_3 представляют большой препаративный, а в дальнейшем, может быть, и технологический интерес, так как, применяя фтористый бор как водоотнимающее средство, можно быстро и почти полностью сульфировать или нитровать ароматические соединения стехиометрическим количеством серной или азотной кислоты. Фтористый бор может быть отогнан из реакционной массы под вакуумом в виде его дигидрата $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и после разложения дигидрата получен обратно. После отгонки дигидрата в реакционной массе остаются чистые сульфокислоты в свободном состоянии. Как известно, получение свободных сульфокислот с помощью обычного метода сульфирования связано с большими трудностями.

Реакции сульфирования и нитрования при связывании полностью всей воды требуют молекулярного количества фтористого бора, что видно из следующих уравнений:



После реакции с целью регенерации BF_3 прибавляют еще одну молекулу воды для перевода гидрата фтористого бора в дигидрат $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который можно отогнать под вакуумом. Если в регенерации фтористого бора нет необходимости, то реакционная смесь разбавляется произвольным количеством воды, нейтрализуется и разделяется.

В некоторых случаях эффект применения фтористого бора является незначительным, например, в реакциях сульфирования хлорбензола, нитробензола и бензойной кислоты.

Сульфирование

Сульфирование бензола и толуола. Фтористый бор пропускается при энергичном перемешивании в смесь из 78 г (1 моля) бензола и 104 г (1 моля) 94%-ной серной кислоты в течение $1\frac{1}{2}$ час. После того как поглотилось 66 г BF_3 , реакци-

онная масса нагревалась в колбе с обратным холодильником на водяной бане. Продукт реакции представляет прозрачную однородную смесь слегка желтого оттенка, которая содержит всего 1,1 г не вошедшего в реакцию бензола, что указывает на то, что процесс сульфирования был завершен на 98%, в то время как контрольный опыт показал, что с одной серной кислотой бензол прореагировал всего на 42%.

Водный раствор сульфокислоты нейтрализовался известью, при этом выделялась Са-соль сульфокислоты, которая, как показывают результаты анализа, состояла из кальциевой соли бензолсульфокислоты с небольшой примесью соли дисульфокислоты.

Аналогичным образом сульфировается толуол с образованием *p*-сульфокислоты толуола.

При сульфировании нафталина фтористый бор пропускается в энергично перемешиваемую смесь, состоящую из 1,52 моля 94%-ной серной кислоты и 1,50 моля нафталина при температуре ниже 30° в течение 8 час., всего поглощалось 108 г BF_3 . Продукт разбавляется водой, нейтрализуется кальцинированной содой, после чего выкристаллизовывается 263 г натриевой соли α -сульфокислоты нафталина. Амид этой сульфокислоты имеет температуру плавления 145—147°, что отвечает α -изомеру.

Если реакцию сульфирования вести при 160—165°, то в основном получается β -изомер вместе с небольшим количеством β, β -динафтилсульфона.

При сульфировании фенола фтористый бор пропускается в смесь 84 г фенола (1 моль) и 98 г 100%-ной серной кислоты в течение 1½ час., пока не поглотится 28 г. Введение фтористого бора вызывало мгновенное повышение температуры до 80°, в дальнейшем температура поднималась до 100° нагреванием реакционной колбы на водяной бане. Затем реакционная масса разбавлялась водой до 1 л, нейтрализовалась кальцинированной содой, кипятилась, насыщалась поваренной солью и отфильтровывалась. При стоянии раствора постепенно выкристаллизовалось около 170 г натриевой соли фенолсульфокислоты.

Карбазол сульфировался следующим образом: при температуре 100° 42,5 г карбазола (0,25 моля) обрабатывались 54 г (0,52 моля) 94%-ной серной кислоты и 29 г фтористого бора, при этом получалась главным образом дисульфокислота карбазола.

Нитрование

Динитробензол получался следующим образом: смесь из 31 г (0,25 моля) нитробензола и 19 г (0,3 моля) дымящей азотной кислоты насыщалась при нагревании до 80° 17 г фтористого бора в течение одного часа. Затем реакционная смесь разлагалась водой, динитробензол отфильтровывался и перекристаллизовывался из спирта. Выход 36,5 г, или 87% от теоретического.

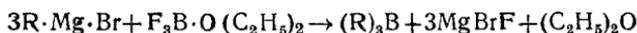
Остальные примеры нитрования приводятся в табл. 50.

Нитрование ароматических соединений в присутствии фтористого бора

Нитруемое соединение	Количество взятых молей			Время реакции, час.	Температура реакции, °С	Образующееся нитросоединение
	нитруемого вещества	HNO ₃	BF ₃			
Нитробензол	0,25	0,3	0,25	1	80—100°	<i>m</i> -Динитробензол
Бензойная кислота . .	0,25	0,3	0,37	1	80—100°	<i>m</i> -Нитробензойная кислота
<i>p</i> -Толуолсульфокислота	0,10	0,15	0,12	1	100	2-нитро-4-толуолсульфокислота
Фталевый ангидрид . .	0,10	0,15	0,28	13	100	3-нитрофталева- я кислота

РЕАКЦИЯ ФТОРИСТОГО БОРА С РЕАКТИВОМ ГРИНЬЯРА

При взаимодействии BF₃ или его эфирата с реактивом Гриньяра получают борорганические соединения:



Этой реакцией широко пользуются для получения борорганических соединений.

Так, например, триэтилбор получается следующим образом: в реактив Гриньяра, полученный из 35 г магния, 460 г бромистого этила и 400 мл эфира, в литровую трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником постепенно добавляется 52 г (C₂H₅)₂O·BF₃ при постепенном повышении температуры бани с 50 до 80°. Затем смесь еще кипятится 2 часа, после чего триэтилбор и эфир отгоняются в токе азота в один приемник; в конце перегонки температура масляной бани повышается до 220°. Эфирный раствор перегоняется из колбы Кляйзена в токе азота. Триэтилбор перегоняется при 90—96°, выход 35—45 мл, 80—85% теоретического, удельный вес B(C₂H₅)₃ d₄²⁵ = 0,6961.

В других случаях газообразный BF₃ непосредственно вводится в гриньяровский реактив. Так получают (*i*-C₅H₁₁)₃B, [(CH₃)₃C]₃B, (C₆H₅)₃B (C₆H₅CH₂)₃B и другие борорганические соединения [219].

МЕТОДЫ РЕГЕНЕРАЦИИ ФТОРИСТОГО БОРА

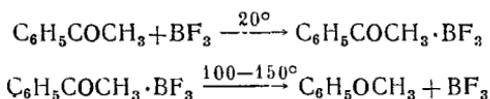
Извлечение фтористого бора из углеводородов

Растворимость фтористого бора в насыщенных углеводородах измеряется долями процента; в продуктах полимеризации олефинов в масла, полученных в присутствии фтористого бора под

давлением, растворимость последнего достигает 5—5¹/₂%. Вероятно, здесь образуются неустойчивые молекулярные соединения.

Из насыщенных и ненасыщенных углеводородов фтористый бор может быть количественно удален уже при простом нагревании, так как при этом легко происходит десорбция BF₃.

Извлечение фтористого бора из углеводородов можно производить растворителями, которые связываются с BF₃, образуя молекулярные соединения, затем при нагревании эти соединения разлагаются, снова выделяя BF₃. В качестве таких растворителей рекомендуются высококипящие жирноароматические эфиры: анизол и фенетол и хлорпроизводные жирных эфиров, как β,β-дихлорэтиловый эфир. В отличие от эфиров фтористого бора жирных эфиров, которые перегоняются без разложения, жирноароматические эфиры выделяют фтористый бор при нагревании до температуры кипения. Так, например:



Регенерация фтористого бора, растворенного в потоке углеводородов эфирами с помощью повторяющихся циклов адсорбции и разложения комплекса, была рекомендована в одной из работ по алкилированию [57].

Извлечение фтористого бора из кислородсодержащих смесей

Большей частью в продуктах реакции содержатся кислород- или азотсодержащие соединения, с которыми фтористый бор образует довольно прочные комплексы. Эти комплексы не всегда могут быть разложены простым нагреванием без значительной потери фтористого бора в результате гидролиза, возможны и другие побочные нежелательные реакции.

Только в некоторых случаях BF₃ может быть полностью выделен из продуктов реакции при нагревании.

Так, например, комплексы BF₃ с фенольными эфирами или некоторыми кетонами количественно выделяют фтористый бор при нагревании.

В ряде случаев фтористый бор применяется как катализатор в реакциях конденсации с отщеплением воды. При этом в реакционной массе образуется гидрат фтористого бора. Это соединение при нагревании разлагается по уравнению:

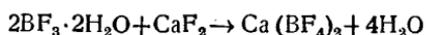


Однако, если к продуктам реакции, с которыми смешан гидрат фтористого бора, добавить рассчитанное количество воды, чтобы из гидрата получить дигидрат BF₃·2H₂O, то последний может быть легко отделен от остальной массы перегонкой при 75—85° и давлении 15—25 мм рт. столба.

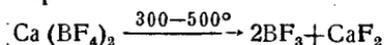
Выход фтористого бора в виде дигидрата после отделения BF₃·2H₂O перегонкой составляет 85—90% от теоретического.

Дигидрат может быть переведен снова в гидрат последующим насыщением фтористым бором.

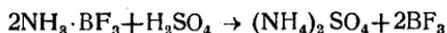
Из дигидрата и ряда других кислородных соединений фтористый бор может быть регенерирован с помощью фтористого кальция [220], который при смешивании его с веществами, содержащими BF_3 , дает кальциевую соль фторборной кислоты:



Из кальциевой соли фтористый бор выделяется при нагревании до $300\text{--}500^\circ$. Например:



Фтористый бор из большинства соединений может быть отщеплен с помощью аммиака, из которого затем выделен. Для этого в соединение фтористого бора с органическими веществами пропускается газообразный аммиак, в результате чего BF_3 отщепляется с образованием прочного кристаллического соединения $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, из которого фтористый бор выделяется при нагревании с серной кислотой до $190\text{--}200^\circ$ по уравнению:



По этому методу фтористый бор может быть регенерирован с 75%-ным выходом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фтористый бор и многие его соединения являются весьма активными катализаторами в реакциях алкилирования, полимеризации и конденсации. В некоторых случаях они превосходят другие известные катализаторы, как хлористый алюминий, серную кислоту и фтористый водород.

Интересно отметить, что алкилирование изопарафинов олефинами впервые было осуществлено в 1935 г. с помощью соединений фтористого бора как катализаторов. Очевидно, что, развивая исследования в этом направлении, можно получить еще весьма интересные результаты.

С помощью фтористого бора в 1873 г. А. М. Бутлеровым впервые была проведена полимеризация изобутилена в изооктилен, из которого получается изооктан.

Около десяти лет назад с помощью фтористого бора и других катализаторов проведена полимеризация изобутилена в высокомолекулярные углеводороды, которые нашли широкое применение в промышленности. Предложено применять фтористый бор для полимеризации этилена и пропилена с целью получения масел. Фтористый бор применяется в промышленности для полимеризации виниловых эфиров и получения других полимеров. В реакциях полимеризации фтористый бор имеет ряд преимуществ перед хлористым алюминием: лучше распределяется в реакционной массе, так как является газом, легко удаляется из продуктов реакции уже при нагревании, не вызывает вторичных нежелательных реакций.

Фтористый бор и его соединения могут применяться как катализаторы при получении простых и сложных эфиров, при получении ацеталей, кетонов и β -дикетонов. Фтористый бор с успехом применяется при сульфировании, в особенности когда требуется выделить свободные сульфокислоты в чистом виде. С помощью фтористого бора можно проводить нитрование азотной кислотой в отсутствие серной кислоты.

За последние 10—20 лет фтористый бор и его соединения нашли разнообразное применение как катализаторы в органической химии и в некоторых случаях в промышленности. Все это должно привлечь внимание советских химиков с целью более широкого использования этого интересного катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schiff. Ann. Chem., **5**, 160, 172 (1867).
2. Gasselin. Ann. Chim., (7), **3**, 1 (1894).
3. Н. Меервейн. Sitzungsber. Ges. Naturwiss. Marburg, **64**, 119 (1930).
4. С. В. Завгородний. Усп. хим., **2**, 178 (1937).
5. Е. А. Никитина. Усп. хим., **6**, 707 (1946).
6. Л. М. Дубников. Усп. хим., **2**, 181 (1947).
7. Н. Меервейн, Pannwitz. J. prakt. Chem., **141**, 123 (1934).
8. Р. Baumgarten, Н. Hennis. Ber., **72**, 1743 (1939).
9. Booth, Martin. J. Am. Chem. Soc., **64**, 2198 (1942).
10. Funk, Binder. Z. anorg. Chem., **155**, 327 (1926).
11. Wilke-Durfurt, Balz. Z. anorg. Chem., **159**, 97 (1926).
12. Balz, Zinser. Z. anorg. Chem., **221**, 225 (1935).
13. De-Boer, van Liempft. Rec. trav. chim. Pays-Bas, **246**, 124 (1927).
14. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Нефт. хоз., **6**, 54 (1947).
15. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Нефт. хоз., **10**, 36 (1947).
16. И. Г. Рысс. Докл. А. Н., **54**, 327 (1946).
17. N. Ahe, W. Schulze. Ind. Eng. Chem., **39**, № 10, 1273 (1947).
18. A. Krause, E. Brown. J. Am. Chem. Soc., **51**, 2690 (1929).
19. L. O'Leary, H. Wenzel. J. Am. Chem. Soc., **55**, 2117 (1933).
20. Н. Меервейн, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil. J. prakt. Chem., **154**, 83 (1939).
21. Nieuwland, Fochgt, Foogey. J. Am. Chem. Soc., **55**, 2612 (1933).
22. Sowa, Hinton, Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., **55**, 3402 (1933).
23. Н. Меервейн. Lieb. Ann., **455**, 250 (1927).
24. K. Krause, E. Brown. J. Am. Chem. Soc., **51**, 2690 (1929).
25. Burg, Martin. J. Am. Chem. Soc., **65**, 165 (1943).
26. Meulen, Heller. J. Am. Chem. Soc., **54**, 4904 (1932).
27. E. Pohland, W. Harlos. Z. anorg. allg. Chem., **207**, 242 (1932).
28. Wiberg, Mating. Ber., **70**, 694 (1937).
29. Laubengayer, Finlay. J. Am. Chem. Soc., **65**, 881, 889 (1943).
30. Levy, Bröckway. J. Am. Chem. Soc., **59**, 2085 (1937).
31. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина. Химическая связь и строение молекул. Госхимиздат (1946).
32. Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат (1947).
33. L. Pauling. J. Am. Chem. Soc., **59**, 1459 (1937).

34. Brown, Schlesinger, Cardon. J. Am. Chem. Soc., 64, 2325 (1942).
Van Meulen, Heller. J. Am. Chem. Soc., 54, 4404 (1932).
35. L. Klinkenberg. Rec. Trav. Chim., 56, 36 (1937).
36. Hantsch. Ber., 58, 941 (1925).
37. В. Н. Ипатьев. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. Изд. АН СССР (1936).
38. V. N. Ipatieff, A. Grosse. J. Am. Chem. Soc., 57, 1616 (1935).
39. G. Parks, Todd. Ind. Eng. Chem., 28, 4, 419 (1936).
40. O'Kelly, A. Sachanen. Ind. Eng. Chem., 38, 5, 463 (1946).
41. С. Н. Обрядчиков. Механизм и химизм каталитического крекинга. Гостоптехиздат (1946).
42. О. Г. Хмельницкий, А. И. Даладугин, А. И. Скобло. Нефт. хоз., 10, 43 (1945).
43. Амер. пат. 2216221.
44. Амер. пат. 2284554 (26/V 1942).
45. Англ. пат. 550771 (20/I 1943).
46. Амер. пат. 2345095 (28/III 1944).
47. Амер. пат. 2363116 (21/XI 1944).
48. Амер. пат. 2348467 (9/V 1944).
49. Амер. пат. 2348637 (9/V 1944).
50. Англ. пат. 558487 (7/I 1944).
51. Амер. пат. 2398908 (23/IV 1946).
52. Амер. пат. 2416465 (25/II 1947).
53. Англ. пат. 568321 (29/II 1945).
54. Амер. пат. 2411992 (3/XII 1946).
55. Канад. пат. 424127 (28/XI 1944).
56. Амер. пат. 2296370 (22/IX 1942).
57. N. Ache, W. Schülze. Ind. Eng. Chem., 39, 10, 1273 (1947).
58. Герм. пат. 632223 (9/XII 1934).
59. Англ. пат. 451359 (9/II 1935).
60. Англ. пат. 545441 (27/V 1942).
61. Амер. пат. 2363222 (21/XI 1944).
62. Канад. пат. 424000 (21/XI 1944).
63. Амер. пат. 2378000 (12/I 1945).
64. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Труды Моск. нефт. инст. им. Губкина, вып. 5 (1947).
65. Амер. пат. 2404887 (30/VII 1946).
66. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. Тр. Моск. нефт. инст. им. Губкина, вып. 6 (1947).
67. Г. С. Ландсберг. Доклады комитета по углеводородам. Оптические методы анализа углеводородных смесей. Вып. I под ред. Тиличеева, Гостоптехиздат (1944).
68. F. Gill, B. Gordon. Petr. Ref., 25, 6, 141 (1946).
69. Амер. пат. 2414259 (14/I 1947).
70. S. Slanina, F. Sowa, J. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 57, 1547 (1935).
71. H. Wunderly, F. Sowa, J. Nieuwland. J. Am. Chem. Soc., 58, 1007 (1936).
72. V. N. Ipatieff, A. V. Grosse. J. Am. Chem. Soc., 58, 2339 (1936).
73. Франц. пат. 779016.
74. Амер. пат. 2376119 (15/V 1945).
75. Амер. пат. 2382506 (VIII 1945).
76. Амер. пат. 2412595 (17/XII 1946).
77. С. В. Завгородний. Ж. О. Х., т. 13, 6, 429 (1943).
78. I. McKenna, F. Sowa. J. Am. Chem. Soc., 49, 3142 (1927).
79. N. Toussaint, G. Hennion. J. Am. Chem. Soc., 62, 1145 (1940).
80. N. O'Connor, F. Sowa. J. Am. Chem. Soc., 60, 125 (1938).
81. I. McKenna, F. Sowa. J. Am. Chem. Soc., 59, 1204 (1937).
82. Герм. пат. 513414.
83. C. Price, I. Ciskowski. J. Am. Chem. Soc., 60, 2499 (1938).
84. A. Kolka, R. Vogt. J. Am. Chem. Soc., 61, 1463 (1939).
85. Герм. пат. 604867.

86. F. Sowa, H. Hinton, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3694 (1932).
87. Sowa, Hinton, Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2019 (1932); **55**, 2857 (1933).
88. Герм. пат. 615530.
89. Герм. пат. 581956; 605688; 628660.
90. F. Sowa, G. Hennion, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 709 (1935).
91. G. Hennion, H. Hinton, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2857 (1933).
92. A. Kolka, R. Vogt. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1463 (1939).
93. W. Croxall, F. Sowa, J. Nieuwland. *J. Org. Chem.*, **2**, 253 (1937).
94. W. Croxall, F. Sowa, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1540 (1937).
95. S. F. Birch, A. E. Dunstan, F. Fidler, F. Pim, T. Tait. *Oil & Gas J.*, **4**, 49 (1938).
96. Ю. Г. Мамедалиев. Реакция алкилирования в производстве авиационных топлив. Азнефтеиздат (1945).
97. Амер. пат. 2403931 (19/VII 1946).
98. Амер. пат. 2295608 (15/IX 1942).
99. Амер. пат. 2319108 (IV 1943).
100. Амер. пат. 2344108 (9/XI 1943).
101. Амер. пат. 2344469 (19/III 1944).
102. Амер. пат. 2313103 (9/III 1944).
103. Канад. пат. 423999 (21/XI 1944).
104. Амер. пат. 2348017 (2/V 1944).
105. Амер. пат. 2267730 (30/IX 1941).
Амер. пат. 2399353 (30/IV 1946).
106. Амер. пат. 2416013 (18/II 1947).
107. Амер. пат. 2409090 (8/X 1946).
108. H. Alden, F. Frey. *Oil & Gas J.*, **44**, 40, 70 (1946).
109. Амер. пат. 2337014 и 2337015 (14/XII 1943).
110. Амер. пат. 2238714 (11/I 1944).
111. Blunk, Cormody. *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 328 (1940).
112. Англ. пат. 498127.
113. Амер. пат. 2057432.
114. Амер. пат. 2366736 (9/I 1945).
115. A. O'Kelly, A. Sachanen. *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 5, 463 (1946).
116. I. Gibson, R. Cole, M. Matuszak. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2728 (1946).
117. Balsom. *Bull. Soc. Chim.*, **32**, 539 (1879).
118. Ю. Л. Хмельницкий, А. И. Даладугин, А. И. Скобло. *Нефт. хоз.*, **10**, 43 (1945).
119. Амер. пат. 2018065.
120. Англ. пат. 316957 и 319205 (1929).
121. A. Sachanen, A. O'Kelly. *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1540 (1941).
122. А. И. Даладугин, Ю. Л. Хмельницкий, А. В. Гусева. *Нефт. хоз.*, **3—4**, 44 (1946).
123. К. П. Лавровский и А. А. Михновская. *Изв. АН СССР*, 1589 (1946).
124. Амер. пат. 2009108; 2234984.
125. Амер. пат. 2315129; 2326285; 2326586.
126. Амер. пат. 2278677; 2266848; 2326286; 2326586.
127. Амер. пат. 2290211.
128. W. Pordee, B. Dodg. *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 279 (1943).
129. Spilker. *Ber.*, **23**, 3169 (1890).
130. Brochet. *Compt. rend.*, **117**, 115 (1893).
131. V. N. Ipatieff, H. Pines, B. Corson. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 919 (1936).
132. Н. ван-Ункль. Производство авиационного бензина. Гостоптех-

133. A. Grosse, V. N. Ipatieff. *J. Org. Chem.*, **8**, 438 (1943); *Oil a. Gas J.*, **44**, 9/11, 70 (1946).
134. M. H. Torin, C. S. Kuhn, C. Mills. *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 8, 795 (1946).
135. Амер. пат. 2404897 (30/VII 1946).
136. A. Glosqow, A. Strieff, C. Willingham, F. Rossini. *Refiner*, **11**, 93 (1946).
137. L. Schmerling. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 275 (1946).
138. H. Field, D. Dould. *Refiner*, **25**, 11, 141 (1946).
139. G. Webb, W. Galloway. *Petrol. Processing*, **2**, 6, 442 (1947).
- 139a. D. Rossini, Prosen, Pitzer. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **27**, 6, 529 (1941).
- 139b. Prosen, Pitzer, Rossini. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **34**, 3 (1945).
140. Молдавский, Лившиц. *Ж. О. Х.*, **5**, 179 и 422 (1935).
141. F. Ciaretta. *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 12, 1210 (1945).
142. Birch, Dunstan. *Trans. Far. Soc.*, **35**, 1013 (1939).
143. Ю. Г. Мамедалиев, М. Ю. Нагиев. Современное состояние химии и технологии авиационных топлив. Азнефтеиздат (1943).
144. H. Nass. *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 333 (1936).
145. П. П. Шорыгин. Курс органической химии. Госхимтехиздат (1940).
146. Я. М. Паушкин. *Ж. О. Х.*, **8**, 1133 (1936).
147. Я. М. Паушкин. *Ж. Ф. Х.*, **10**, 468 (1937); (1949) в печати.
148. Glasstone, Laidter, Eyring. *Theory of rate processes*. N.-Y. (1941).
149. Slater. *Phys. Rev.*, **38**, 1109 (1931).
150. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1367 (1931).
151. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 988 (1932).
152. Rice, Johnston. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 143 (1934).
153. Я. К. Сыркин. *Ж. Ф. Х.*, **17**, 347 (1943).
154. L. Schmerling. *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 10, 1778 (1945).
155. Whitmore, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 94 (1934).
156. С. С. Наметкин, Абакумовская, Руденко. *Ж. О. Х.*, **4**, 1166 (1936).
157. Ingold, Wilson. *J. Am. Chem. Soc.*, 1643 (1936).
158. Polanja. *Nature*, **134**, 847 (1934).
159. Birch, Dunstan. *Trans. Far. Soc.*, **35**, 1013 (1939).
160. Whitmore, Rothroe. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1106 (1933).
161. Whitmore, Laughlin. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3782 (1933).
162. *Oil a. Gas J.*, **44**, 47 (1946).
163. Caesar. *Francis. Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1426 (1941).
164. S. H. McAllister, J. Anderson, S. A. Nallard. *J. Org. Chem.*, **6**, 647 (1941).
165. Pauling, Scherman. *J. Chem. Phys.*, **1**, 606 (1933).
166. Дяткина. *Ж. Ф. Х.* **15**, 597 (1941).
167. Deville. *Ann. chim.*, **2**, 75, 146 (1839).
168. А. Бутлеров, Горяинов. *Lieb. Ann.* **169**, 147 (1873).
169. А. В. Топчиев, Б. М. Тумерман. *Нефт. хоз.*, **11**, 45 (1946).
170. Англ. пат. 358068 (1931).
171. Lebedev, Kobljnski. *Ber.*, **63**, 103 (1930).
172. H. Stevens, C. Miller. *Proc. Rubber Technol. Conf.*, 267 (1938).
173. А. В. Топчиев, Я. М. Паушкин. *Тр. Моск. нефт. инст. им. Губкина*, вып. 5 (1947).
174. Амер. пат. 1885060 (1932); англ. пат. 313067 (1928); герм. пат. 524891 (1928).
175. F. Witwore, J. Laucius. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 973 (1939).
176. M. Otto. *Brenst.-Chem.*, **8**, 34 (1927).
177. Герм. пат. 559736 (1932).
178. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин. *Докл. А. Н. СССР*, **58**, 6, 1073 (1947).
179. А. В. Топчиев и Я. М. Паушкин. *Нефт. хоз.*, **10**, 36 (1947).
180. Я. М. Паушкин, А. В. Топчиев. *Изв. АН СССР*, **7**, 813 (1947).
181. Франц. пат. 632768 (1927).

182. Англ. пат. 354441 (1930).
183. Франц. пат. 695125 (1930).
184. R. Thomas, Light bowen, W. Sparks, F. Frölich. *Ind Eng. Chem.*, **32**, 1283 (1940).
185. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко. *Ж. Р. Х. О.* **57**, 127 (1925).
186. Герм. пат. 278486 (1938).
187. Амер. пат. 2049062 (1936).
188. Амер. пат. 2084501 (1937).
189. Амер. пат. 2109772 (1938).
190. Амер. пат. 2074093 (1937).
191. Амер. пат. 2131196 (1938).
192. R. Thomas, W. Sparks, F. Frölich. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 276 (1940).
193. С. М. Вайнштейн, А. И. Динцес. *Нефт. хоз.*, 6—7, 34 (1946).
194. Амер. пат. 1892101.
195. Герм. пат. 264925 (1912).
196. Канад. пат. 381742.
197. Герм. пат. 695135.
198. Mosetti, Burger. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 3456 (1930).
199. Амер. пат. 2197023.
200. Hinton, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 2017 (1932).
201. F. Sowa, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5052 (1933).
202. Ю. С. Залкинд, М. Айзикович, Б. Вовси, А. Иванов. *Тр. Ленингр. хим.-техн. инст.*, **II**, 21 (1935).
203. L. O'Leary, H. Wenzke. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2117 (1933).
204. H. Bowlys, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 3835 (1931).
205. G. Hennion, D. Killian, Vaughan, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1130 (1934).
206. I. Fronning, G. F. Hennion. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1130 (1934).
207. G. Hennion, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2005 (1933).
208. J. Nieuwland, R. Vogt, W. Foohey. *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1018 (1930).
209. D. Lillian, G. Hennion, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1786 (1934).
210. Герм. пат. 590237.
211. H. Meerwein, H. Maier-Hüser. *J. prakt. Chem.* [2], 134, 51 (1932).
212. G. Hennion, H. Hinton, J. Nieuwland. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2857 (1933).
213. H. Meerwein, D. Vossen. *J. prakt. Chem.*, [2], 141; 149 (1934).
214. Амер. пат. 221837.
215. D. Breslow, C. Hauser. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 2385 (1940).
216. H. Kronberg, I. Romig. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3556 (1939).
217. H. Haller, P. Schaffer. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4954 (1933).
218. R. Thomas, W. Ancillotti, G. Hennion. *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 408 (1940).
219. К. А. Кочешков и А. В. Несмеянов. Синтетические методы в области металлорганических соединений элементов 3 группы. Изд. АН СССР (1945).
220. Франц. пат. 814839.
221. А. Д. Петров. Синтез и изомерные превращения алифатических углеводов. Изд. АН СССР (1947).
222. М. В. Волькенштейн. Строение молекул. Изд. Акад. наук СССР (1947).
223. Киприянов. Электронная теория в органической химии. Изд. Акад. наук СССР (1947).
224. Амер. пат. 2130507 (1938).
225. Г. Баррон. Современные синтетическое каучуки. Госхимиздат (1945).
226. С. В. Завгородний. *Ж. О. Х.*, т. 16, 9, 1495 (1946).
227. С. В. Завгородний. *Ж. О. Х.*, т. 14, 270 (1944).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Химические свойства соединений фтористого бора . .	5
Свойства фтористого бора и способы его получения	5
Соединения фтористого бора с неорганическими веществами . .	7
Соединения фтористого бора с органическими веществами . . .	10
Глава II. Физико-химическая природа соединений фтористого бора и их каталитического действия	17
Строение соединений фтористого бора	17
Природа каталитического действия соединений фтористого бора	27
Глава III. Реакции каталитического алкилирования	30
Алкилирование с помощью катализаторов, содержащих фто- ристый бор	31
Характеристика катализаторов алкилирования, не содержащих фтористого бора	61
Глава IV. Химический состав алкилбензинов, полученных с различными катализаторами	67
Глава V. О причинах повышенной реакционной способности изопарафинов при алкилировании и других изосоединений в ряде реакций	81
Глава VI. Механизм реакции алкилирования	95
Алкилирование через стадию образования кислых эфиров . . .	95
Алкилирование с помощью хлористого алюминия	97
Алкилирование через стадию образования ионизированных моле- кул с разрывом связи углерод—водород в изопарафине	99
Алкилирование через стадию расщепления углеродных свя- зей исходного изопарафина на радикалы	106
Механизм алкилирования с учетом теории резонанса	107
Глава VII. Характеристика соединений фтористого бора как ката- лизаторов в реакциях полимеризации	117
Синтез низкомолекулярных полимеров	117
Синтез смазочных масел	125
Получение высокомолекулярных углеводородов	128
Глава VIII. Другие реакции, осуществляемые с помощью фто- ристого бора	132
Получение простых и сложных эфиров с помощью реакций кон- денсации, этерификации и присоединения	132
Получение ацеталей	134
Расщепление эфиров	137
Получение кетонов и β -дикетонов	138
Разложение диазониевых солей	141
Сульфирование и нитрование в присутствии фтористого бора	141
Реакция фтористого бора с реактивом Гриньяра	144
Методы регенерации фтористого бора	144
Заключение	146
Литература	147

21/4137 | 2653 1/59

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
12	21 сверху	CH_3CHCl CH_3CHCl	CH_2ClCH_2 CH_2ClCH_2	Автора
14	2 сверху	ClF_2	ClF_3	Изда- тельства
14	4 снизу	BF_3	BF_4	Автора
20	13 снизу	BH_3	B_2H_6	То же
31	2 сверху	0—20° С	0—30° С	» »
31	19 снизу	водорода кислоты и	водорода и	» »
34	7—8 снизу	Алкилир ание	Алкилирование	Типогра- фии
34	Табл 5 и 6	насыщенного BF_3	насыщенный BF_3	Изда- тельства
58	23 снизу	эфир	эфират	То же
61	4 снизу	данные об алкилировании	процессы алкилирования	Автора
91	табл. 38, 2 колон- ка справа	0,6	0,06	Автора
100	9 сверху	H_2SO_4	$\text{H}_3\text{O} \cdot \text{HSO}_4$	Автора
100	13 снизу	изобутана	изобутилена	Изда- тельства
107	Формула	$\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & \\ \text{H}_3\text{C} & - \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array}$	$\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & \\ \text{H}_3\text{C} & - \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & \end{array}$	Автора
131	4 снизу	бора и его молекулярных соединений	бора	То же
140	1 снизу	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{BF}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{BF}_3$	Изда- тельства

4157

Q1
4157