

Академик А. А. БАЛАНДИН и С. Е. РАИК

**О ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕНТАНОВ
И ГЕМ-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСАНОВ**

Как известно, парафиновые углеводороды с достаточно длинными цепями способны претерпевать имеющую большое значение реакцию каталитической дегидроциклизации⁽¹⁻³⁾. Замещенные *n*-пентаны и геминально замещенные *n*-гексаны вследствие своего строения не могут образовать при циклизации гексагидроароматических форм. Между тем в условиях каталитической дегидроциклизации над окисными катализаторами вблизи 550° они путем изомеризации скелета тоже образуют ароматические углеводороды⁽⁴⁾. Ниже показывается, что состав продуктов дегидрогенизации можно предвидеть, основываясь всего на трех положениях:

1) в указанных выше замещенных пентанах и гексанах замыкается 5-членный цикл (постулат Херингтона и Ридила, подкрепляемый тем, что замещенные бутаны не дают ароматики и что из *n*-нонана образуется немного индена⁽⁴⁾);

2) 5-членный цикл изомеризуется в гексагидроароматический 6-членный, так что боковая цепь внедряется своим α -углеродным атомом в соседнюю с последней связь С—С 5-членного цикла;

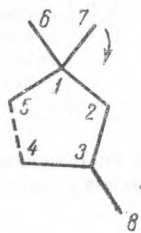


Рис. 1



Рис. 2

3) внедрение происходит в те связи 5-членного цикла, которые наиболее удалены от замкнувшейся связи.

Как пример рассмотрим дегидроциклизацию 2, 2, 4-триметилпентана (№ 3, см. таблицу) и 2,2-диметилгексана (№ 8, там же). Оба углеводорода, согласно положению 1, в качестве промежуточного вещества дают один и тот же 1, 1, 3-триметилциклопентан (рис. 1 и 2). Последний, согласно положению 2, расширяет свой цикл за счет атомов 6 и 7, но не за счет атома 8, так как тогда образовался бы гем-диметилциклогексан — соединение не гидроароматическое и потому неспособное к дегидрогенизации в ароматику; атомы 6 и 7 могут внедряться в соседние с ними связи цикла 1, 2 или 1, 5. Согласно положению 3, в первом случае предпочитается связь 1, 2, которая более удалена от замкнувшейся связи 4, 5 (рис. 1),

⁴ ДАН СССР, т. LVI, № 2

а во втором предпочитается связь 1,5, как более удаленная от другой, замкнувшейся в этом случае, связи 2,3 (рис. 2). После дегидрогенизации в первом случае образуется *p*-ксилол, а во втором *m*-ксилол.

Если принятые выше положения допускают образование из одного парафина нескольких замещенных циклопентанов или из последних нескольких замещенных гексагидробензолов, то все соответствующие ароматические соединения считаются за продукты реакции.

Направление реакции дегидроциклизации

№ п.п.	Исходное вещество	Промежуточный неформировавшийся циклопентан, положение в нем заместителей			Продукт реакции	Выход, %	
		CH ₃	C ₂ H ₅	замкн. связь C—C		набл. ⁽⁴⁾	выч.
1	2,3-диметилпентан . . .	1, 2	—	3,4	Толуол	100	100
2	2,2,3-триметилпентан .	1, 1, 3	—	4,5	<i>m</i> -ксилол	100	100
3	2,2,4-триметилпентан .	1, 1, 4	—	4,5	<i>p</i> -ксилол	100	100
4	2,3,3-триметилпентан .	1, 1, 2	—	3,4	<i>o</i> -ксилол <i>m</i> -ксилол	0 100	50 50
5	2,3,4-триметилпентан .	1, 2, 3	—	4,5	<i>o</i> -ксилол <i>p</i> -ксилол	60 40	50 50
6	2-метил-3-этилпентан .	1	2	4,5	Этилбензол Толуол* <i>o</i> -ксилол <i>m</i> -ксилол	12,5 12,5 25 50	33 33 33
7	3-метил-3-этилпентан .	1	1	3,4	Этилбензол Толуол* <i>o</i> -ксилол <i>p</i> -ксилол	24 24 48 4	50 50 0
8	2,2-диметилгексан . . .	1, 1	3	2,3	<i>m</i> -ксилол	100	100
9	3,3-диметилгексан . . .	1	1	2,3	Этилбензол Толуол*	10 10	20
		1, 1, 2, 1, 1, 3	— —	2,3 3,4	<i>o</i> -ксилол <i>o</i> -ксилол <i>m</i> -ксилол <i>p</i> -ксилол	40 20 20	40 20 20

* Ввиду параллелизма между содержанием этилбензола и толуола принято, что толуол образовался из этилбензола⁽⁴⁾, и оба углеводорода при расчете рассматриваются вместе.

В прилагаемой таблице приведен результат расчета по указанному принципу для всех углеводородов, относительно которых имеются экспериментальные данные в интересной работе Херингтона и Ридила⁽⁴⁾.

Если появлению каждой допустимой образующейся формы (рис. 3) приписать одинаковую вероятность, то получаются цифры последнего столбца таблицы.

Таблица показывает, что качественное и количественное соответствие между результатом расчета и опытом достаточно удовлетворительно. Из 9 исследуемых случаев в 7 случаях наблюдается количественное согласие, а заметное расхождение имеет место только в 2 случаях — 4 и 6, причем более серьезное только в одном случае — 4. При большем числе предпосылок можно достичь большей сходимости, однако здесь этого не делается во избежание усложнения. Рассуждения настоящей работы представляются более естественными и простыми, чем у Херингтона и Ридила⁽⁴⁾.

Рассмотрим смысл найденных правильностей. Прежде всего из них ясно, что 5-членные циклы изомеризуются не тогда, когда они уже полностью сформировались, а в момент своего образования, когда атомы связи С—С, замыкающей цикл, еще не утратили своей близости с поверхностью катализатора. Это следует из того, что

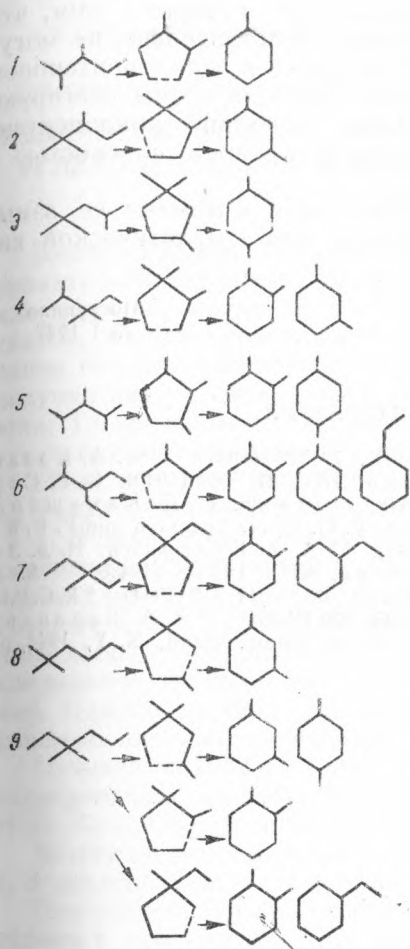


Рис. 3

из одного и того же замещенного циклопентана образуются разные вещества в зависимости от положения замыкающей связи (ср., например, рис. 1 и 2). Такой результат подтверждает механизм замыкания циклов по дублетному индексу (6, 7) рис. 4, где атомы С—концы цепи исходного пентана: схема рис. 4 согл. сна с опытом в том, что предполагает известную равноценность обоих атомов С.

При изомеризации реагируют (две) связи, наиболее удаленные от замыкающей 5-членный цикл связи С—С, а не от одного конца последней (определяемого, очевидно, степенью близости к заместителям). Наоборот, схема Питкетли и Стейнера (8) такой симметрии не дает,— в ней один С связан с атомом катализатора, а другой свободен. Циклизация через олефины тоже не дает симметрии. Изомеризация в самый момент образования 5-членных циклов объясняет, почему трудно уловить циклопентановые углеводороды и

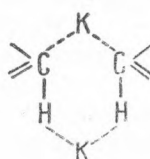


Рис. 4

почему готовые циклопентаны труднее дегидроциклизуются, чем парафины.

Таким образом, мы приходим к выводу, что если структурные условия позволяют, то в неосложненных случаях дегидроциклизации сначала замыкаются 6-членные циклы по механизму рис. 4 с дальнейшей дегидрогенизацией в ароматические углеводороды (6, 7). В осложненных случаях, рассматриваемых в настоящей работе, такое же образование 6-членного цикла происходит путем мимолетного образования 5-членного цикла с одновременной его изомеризацией в 6-членный.

То, что изомеризация происходит в связях 5-членного цикла, наиболее удаленных от места замыкания (или, что здесь то же самое,— находящихся через одну связь от замыкающейся связи), можно рассматривать, как воздействие на энергию связей, аналогичное действию замещения (9). Электронная конфигурация замыкающейся связи вызывает склонность к разрыву более отдаленной связи с

внедрением на ее место ближайшего углеродного атома из углеродной цепи. Для этого необходим активный центр изомеризации, несколько удаленный от дублета циклизации. Довольно большой радиус (1^0) ионов O^{2-} (1,40 Å), между которыми размещаются ионы Cr^{3+} (0,62 Å), V^{3+} (0,64 Å) и т. п., а также ионов Mo^{IV} (1,37 Å), в решетках катализаторов дегидроциклизации, по сравнению с атомным радиусом С (0,77 Å) в циклопентановом кольце, говорит о том, что активные центры на окисных катализаторах, действительно, не могут находиться близко друг от друга. Поскольку в циклопентановом кольце одновременно реагируют крайние связи, а атомы реагирующих связей соприкасаются с поверхностью, то кольцо циклопентана в момент данной реакции должно прилегать своей плоскостью к катализатору.

Обнаруженное направляющее действие связи в момент ее замыкания представляет принципиальный интерес для каталитической химии.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 I 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, ЖОХ, **7**, 328 (1937). ² Б. А. Казанский, С. Р. Сергиенко и Н. Д. Зелинский, ДАН, **27**, 664 (1940); С. Р. Сергиенко, ИОНХ, № 1, 133 (1941). ³ Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер и М. В. Кобыльская, ЖОХ, **7**, 169 (1937). ⁴ E. F. G. Herrington and E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. (London) A, **184**, 447 (1945). ⁵ А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян и О. К. Богданова, ЖПХ, **14**, 161 (1941). ⁶ А. А. Баландин, Усп. хим., **10**, 262 (1941). ⁷ С. Е. Раик, ЖОХ, **11**, 359 (1941). ⁸ R. S. Pitkethly and H. Steiner, Trans. Farad. Soc., **35**, 979 (1939). ⁹ А. А. Баландин, ЖОХ, **62**, 793 (1946). ¹⁰ L. Pauling, Nature of the Chem. Bond, N. Y., 1944, pp. 186, 350.