

М. Г. ГОНИКБЕРГ, А. Ф. ПЛАТЭ и А. Е. ГАВРИЛОВА

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 28 XII 1951)

Работами Н. Д. Зелинского и М. Б. Туровой-Поляк (1) было установлено, что циклогексан в присутствии безводного хлористого алюминия изомеризуется обратимо в метилциклопентан. При 80° изомеризация практически не сопровождается побочными реакциями (2). Равновесие при низких температурах сдвинуто значительно в сторону циклогексана; так, при 77,4° в равновесной смеси содержится всего 25,6% метилциклопентана (3). Поэтому скорость реакции целесообразно изучать по превращению метилциклопентана в циклогексан.

Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк в цитированной работе высказали предположение, что изомеризация циклогексана в метилциклопентан происходит через промежуточную стадию дегидрогенизации циклогексана с выделением водорода. Впоследствии это же предположение было сделано Р. Д. Оболенцевым (4) применительно к изомеризации алканов. Однако до настоящего времени оно не было экспериментально подтверждено.

В настоящей работе показано, что исследование изомеризации методом высокого давления позволяет подтвердить экспериментально предположение о дегидрогенизации как одной из начальных стадий процесса изомеризации насыщенных углеводородов.

В основе применения высокого давления для исследования некоторых вопросов механизма химических реакций в жидкой фазе лежат следующие положения:

а) Скорость бимолекулярных реакций возрастает с увеличением давления; при этом возрастание скорости с давлением для реакций присоединения может быть с удовлетворительным приближением вычислено по данным о плотности исходных и конечных продуктов реакции (5, 6).

б) Скорость мономолекулярных реакций распада незначительно тормозится давлением.

в) Изменение с давлением скорости реакций, протекающих через промежуточные стадии, определяется влиянием давления не только на константу скорости наиболее медленной стадии реакции, но и на равновесие других промежуточных ее стадий.

Рассмотрим с точки зрения этих положений возможное влияние давления на скорость изомеризации насыщенных углеводородов. Если верно предположение о дегидрогенизации как одной из начальных стадий изомеризации, то давление должно уменьшать константу равновесия этой стадии реакции, протекающей с увеличением объема. Тем самым давление обусловит заметное снижение скорости изомеризации. Это снижение скорости должно быть особенно значительным, если давление осуществляется водородом, являющимся одним из продуктов реакции дегидрогенизации.

Если же изомеризация насыщенных углеводородов представляет собой внутримолекулярную перегруппировку, протекающую как обычная мономолекулярная реакция, то она, как сказано выше, должна лишь незначительно тормозиться давлением, независимо от того, чем это давление осуществляется.

В настоящей работе исследовано влияние давления азота и водорода на скорость изомеризации метилциклопентана в присутствии  $AlCl_3$  при  $80^\circ$ .

Примененный для исследования метилциклопентан характеризовался следующими константами: т. кип.  $71,6^\circ$  при 756 мм рт. ст.;  $d_4^{20} = 0,7495$ ;  $n_D^{20} = 1,4098$  (по литературным данным (?): т. кип.  $71,81^\circ$  (760 мм);  $d_4^{20} = 0,74860$ ;  $n_D^{20} = 1,40969$ ). Хлористый алюминий применялся очищенный.

Опыты проводились в качающемся реакторе из нержавеющей стали. Давление азота и водорода осуществлялось от баллонов через дожи-

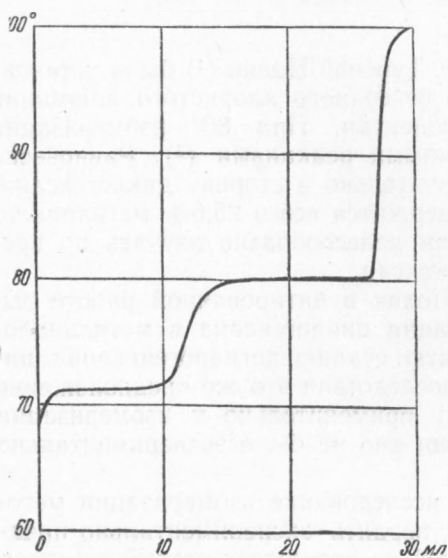


Рис. 1. Кривая разгонки катализата, опыт 2 (табл. 1), при 749,0 мм рт. ст. ( $0^\circ$ )

мающее устройство (подкачка газовым компрессором не применялась во избежание растворения смазки в сжимаемом газе). После загрузки метилциклопентана (25—30 г) и порошкообразного хлористого алюминия (10% т веса метилциклопентана) в реактор подавалось давление и включался электрообогрев реактора. Температура опыта ( $80^\circ$ ) достигалась за 30 мин., после чего поддерживалась постоянной в течение 3 час. По истечении этого времени электропечь быстро снималась с реактора и последний охлаждался в ледяной воде. Продукты реакции после выгрузки промывались, сушились и перегонялись на ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок с добавлением в качестве «подушки» метилциклогексана. Типичная кривая разгонки (опыт 2,

табл. 1) приведена на рис. 1. Из ее рассмотрения следует, что в продуктах реакции практически содержались лишь метилциклопентан и циклогексан.

Состав смесей метилциклопентан — циклогексан определяли по показателю преломления, для чего нами были измерены преломления серии смесей различного состава и построена кривая зависимости показателя преломления от состава смеси.

В условиях наших опытов реакция изомеризации не успевала дойти до равновесия; поэтому полученные выходы циклогексана при различных давлениях характеризовали изменение скорости изомеризации с давлением.

Результаты опытов, проведенных под давлением азота, приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 позволяют сделать следующие выводы:

- 1) давление значительно тормозит изомеризацию метилциклопентана в циклогексан;
- 2) давление азота по своему тормозящему действию на изомеризацию равноценно гидростатическому давлению.

Рассмотрение наблюдаемого эффекта торможения реакции изомеризации метилциклопентана давлением с позиций теории переходного со-

стояния (8) показывает, что этот эффект не может быть обусловлен только растяжением отдельных связей в молекуле метилциклопентана. Для объяснения полученного эффекта при сравнительно небольших давлениях (до 660 атм.) следовало бы допустить увеличение объема молекулы метилциклопентана при образовании переходного состояния на десятки процентов, что является совершенно невероятным\*.

Оставалось лишь заключить, что в процессе изомеризации происходит какая-то реакция, сопровождающаяся значительным увеличением объема, и что равновесие этой реакции определяет скорость изомеризации. Такой реакцией, как было сказано выше, могла бы быть дегидрогенизация.

Для выяснения этого вопроса нами были поставлены опыты по изомеризации метилциклопентана

Таблица 1  
Выходы циклогексана при изомеризации метилциклопентана под давлением азота при 80° (t = 3 часа; загрузка AlCl<sub>3</sub> 10% от веса метилциклопентана)

№ п/п	Давление, атм.	Изомеризат	
		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	циклогексан, %
1	1	1,4194	60,5
2	140	1,4193	60
3	460	1,4174	48,5
4	640*	1,4154	36,5
5	660	1,4157	38,5

\* Опыт 4 проведен не под давлением азота, а под гидростатическим давлением.

под давлением водорода в тех же

Таблица 2

Влияние давления водорода на выход циклогексана при 80° (t = 3 часа; загрузка AlCl<sub>3</sub> 10% от веса метилциклопентана)

№ п/п	Давление, атм.	Изомеризат	
		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	циклогексан, %
1	25	1,4195	61
2	130	1,4174	48,5
3	460	1,4123	17
4	615	1,4110	8

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
27 XII 1951

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что давление водорода тормозит изомеризацию метилциклопентана значительно сильнее, чем давление азота (или гидростатическое давление). Эти результаты свидетельствуют в пользу изложенного выше предположения.

Следовательно, процесс изомеризации метилциклопентана в присутствии AlCl<sub>3</sub> включает в одной из своих начальных стадий дегидрогенизацию с выделением водорода.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, 2, 666 (1932).  
<sup>2</sup> G. C. Schuit, H. Hoog u. J. Verheus, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 59, 793 (1940). <sup>3</sup> A. L. Glasebrook and W. G. Lovell, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 1717 (1939).] <sup>4</sup> Р. Д. Оболенцев, ЖОХ, 16, 77 (1940). <sup>5</sup> М. Г. Гоникберг и Г. С. Повх, ЖФХ, 23, 383 (1949). <sup>6</sup> М. Г. Гоникберг и Л. Ф. Верещагин, ЖФХ, 23, 1447 (1949). <sup>7</sup> A. Forziati, A. R. Glasgow, C. B. Willingham and F. D. Rossini, Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 36, 129 (1946).  
<sup>8</sup> M. G. Evans and M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 31, 875 (1935).

\* Для иллюстрации этого вывода укажем, что изменение объема при образовании активированного комплекса, равное 5 см<sup>3</sup>/моль, должно обусловить при 660 атм. и 80° уменьшение константы скорости реакции менее, чем на 11%.