

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и В. В. КОРШАК

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПЕРЕАРИЛИРОВАНИЯ ДИАРИЛАЛКАНОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 30 IV 1952)

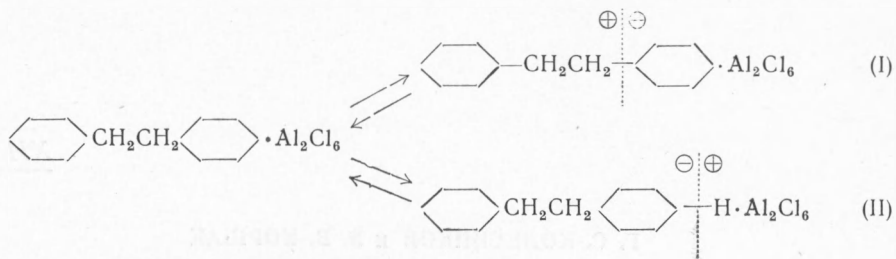
Реакция переарилирования характерна для многих диарилалканов (1-3). Эта реакция протекает в присутствии катализаторов — галогенидов металлов, таких, как хлористый алюминий, бромистый алюминий, хлористый цирконий. При реакции переарилирования углерод-углеродная связь (между ароматическим и алифатическим углеродом) проявляет несвойственную этой связи лабильность, уподобляясь кислород-углеродной сложноэфирной связи и углерод-азотной амидной связи. Причиной такого поведения углерод-углеродной связи является действие катализатора на молекулу диарилалкана; в отсутствие катализатора углерод-углеродные связи в диарилалканах весьма прочны, а при термическом воздействии происходит обычно разрыв углерод-углеродной связи между алифатическими атомами углерода. Симм. дифенилэтан при нагревании до высоких температур в присутствии водорода образует толуол, что может быть объяснено только разрывом алифатической углерод-углеродной связи (4). Продуктами переарилирования являются ароматический углеводород и высокомолекулярные продукты реакции, которые могут иметь как линейное, так и сетчатое строение, что зависит от условий проведения реакции переарилирования (концентрация катализатора, температура).

Высокомолекулярные продукты переарилирования диарилалканов, в свою очередь, под влиянием низкомолекулярных ароматических углеводородов (например бензола) в присутствии катализатора переарилирования претерпевают расщепление. В результате ее молекулярный вес высокомолекулярного продукта понижается. Таким образом, процесс переарилирования диарилалканов является равновесной системой реакций поликонденсации и расщепления, протекающих под влиянием одних и тех же катализаторов и имеющих, повидимому, подобные механизмы. Необходимо отметить, что реакция переарилирования протекает с большой скоростью и внесение катализатора в диарилалкан при повышенных температурах приводит к тому, что сразу же начинается выделение бензола, и реакционная смесь мгновенно темнеет. По большой скорости превращения реакция переарилирования напоминает в известной мере ионные реакции.

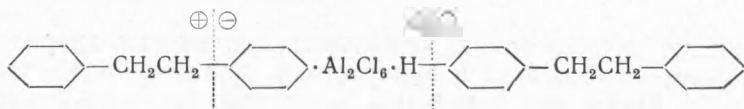
Процесс переарилирования на примере 1,2-дифенилэтана может быть представлен следующей схемой. Первой стадией процесса является образование комплексного соединения 1,2-дифенилэтана с катализатором, например хлористым алюминием. Для упрощения изображения схемы коэффициенты в этом комплексе и во всех последующих опускаем.



Под влиянием хлористого алюминия происходит поляризация связей в дифенилэтано, причем возможны два типа поляризации

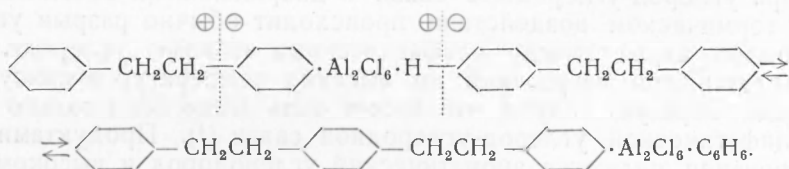


Такие комплексы могут содержать несколько молекул дифенилэтана, причем часть молекул в комплексе может быть поляризована по I типу, а часть — по II типу.

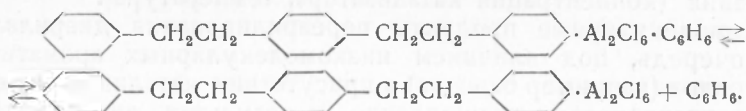


В этой схеме не имеется в виду связь двух молекул дифенилэтана с помощью хлористого алюминия; она изображает ту сольватную оболочку, которая возникает у хлористого алюминия.

Такие разнотипно поляризованные молекулы взаимодействуют внутри комплекса между собой с образованием бензола и бис-[*n* (β-фенилэтил)]-бензола



При повышенных температурах такой комплекс разлагается с выделением бензола



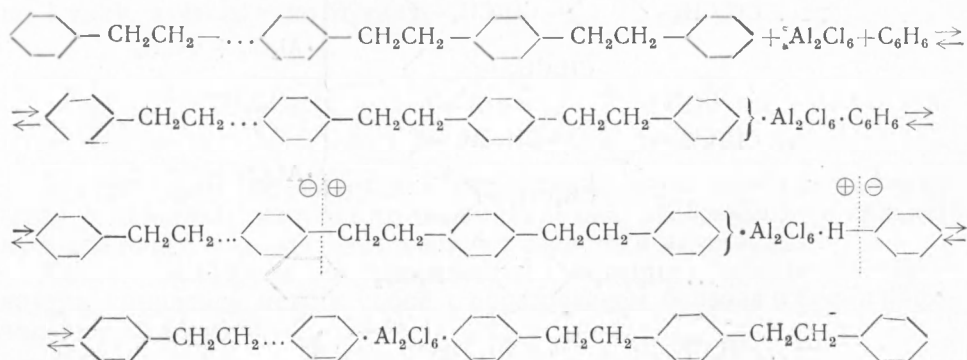
После удаления бензола из комплекса двойной комплекс вновь соединяется с дифенилэтано и рост цепи продолжается аналогичным образом, причем вследствие того, что возможна поляризация углерод-водородных (ароматических) и углерод-углеродных (между алифатическим и ароматическим углеродом) связей на всем протяжении линейного продукта переариллирования, может происходить образование и рост боковых цепей и взаимодействие молекул полифениленэтила между собой. Первый тип взаимодействия приводит к образованию разветвленных молекул, а второй — к выравниванию молекулярного веса и образованию высокомолекулярного продукта с малой степенью полидисперсности, что характерно для высокомолекулярных продуктов поликонденсации (5-8).

Образование разветвленных молекул при определенных условиях может привести к образованию поперечных связей между отдельными молекулами полифениленэтила и возникновению трехмерных структур. Этот процесс может быть изображен следующей схемой:



Увеличение концентрации катализатора увеличивает число центров поляризации в молекуле полифениленэтила, что в свою очередь приводит к увеличению разветвленности молекулы и облегчает образование трехмерных продуктов. Молекула полифениленэтила способна, повидимому, образовывать такие комплексы, в которых одна молекула полифениленэтила связана с несколькими молекулами хлористого алюминия и дифенилэтана или низкомолекулярного полифениленэтила.

Расщепление полифениленэтила бензолом в присутствии хлористого алюминия протекает как процесс, обратный реакции поликонденсации. В этом случае сначала образуется комплекс, содержащий полифениленэтил, бензол и хлористый алюминий, и в этом комплексе происходит поляризация связей и взаимодействие поляризованных молекул.



Так как при образовании комплекса молекула хлористого алюминия может расположиться у любой поляризуемой углерод-углеродной связи полифениленэтила (а такими связями являются связи между алифатическими и ароматическими углеродами), то наиболее вероятен разрыв связей вблизи середины молекулы, приводящий к образованию полифениленэтила меньшего молекулярного веса. Один из нас показал, что при расщеплении любого высокомолекулярного соединения разрыв линейных молекул происходит ближе к середине и образуется продукт меньшего молекулярного веса, но более однородный, с меньшей степенью полидисперсности⁽⁹⁻¹¹⁾.

Предложенная выше схема реакции переариллирования хорошо согласуется с опытными данными, полученными нами при изучении переариллирования 1,2-дифенилэтана и других диарилалканов.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
8 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Коршак и Г. С. Колесников, ДАН, **70**, 625 (1950).
- ² В. В. Коршак и Г. С. Колесников, ДАН, **76**, 69, (1951).
- ³ Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 761 (1951).
- ⁴ S. Yuga, K. Sato, Y. Yamamoto, T. Koidsumi and R. Oda, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl. Bind., **44**, 310 (1941).
- ⁵ В. В. Коршак и В. А. Замятина, ДАН, **59**, 909 (1948).
- ⁶ В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, Изв. АН СССР, ОХН, 642 (1948).
- ⁷ С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, там же, 90 (1949).
- ⁸ С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Г. Н. Челнокова, ДАН, **57**, 357 (1947); ЖОХ, **19**, 2109 (1949).
- ⁹ В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН, 753 (1951).
- ¹⁰ В. В. Коршак, ДАН, **64**, 525 (1949).
- ¹¹ В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН, 756 (1951).