

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН,
В. Т. АЛЕКСАНИЯН и Х. Е. СТЕРИН

**КОНТАКТНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ ИЗООКТАНА С ОБРАЗОВАНИЕМ
ПЯТИЧЛЕННОГО КОЛЬЦА**

Недавно ⁽¹⁾ нами было показано, что в присутствии платинированного угля при 310° и объемной скорости 0,15—0,20 *n*-гептан и *n*-октан могут в известной степени циклизироваться с образованием гомологов циклопентана. При трехкратном пропускании из этих алканов получалось 10—11% циклопентановых углеводородов (см. табл. 1). Идентифицировать индивидуальные циклопентаны удалось лишь частично. Так, при помощи спектров комбинационного рассеяния в катализате, полученном из *n*-гептана, было доказано присутствие транс-1,2-диметилциклопентана; в остатке от разгонки этого катализата можно было на основании физических констант предположить присутствие циклического углеводорода, повидимому этилциклопентана. В спектре остатка от разгонки катализата, полученного из *n*-октана, были обнаружены линии, которые можно приписать *n*-пропилциклопентану и цис-1-метил-2-этилциклопентану.

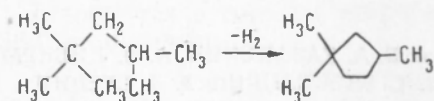
Таблица 1

Исходные углеводороды и катализаты	n_D^{20}	d_4^{20}	Аналин. точка в °С	Содерж. в вес. %		
				непределельные	ароматика	циклопентаны
Исходн. <i>n</i> -гептан	1,3876	0,6840	69,4	0	0	0
Катализат*	1,3957	0,7034	61,3	1,1	4—5	—
То же после удаления ароматики и непределельных	1,3907	0,6917	66,5	0	0	10—11
Исходн. <i>n</i> -октан	1,3975	0,7027	71,75	0	0	0
Катализат*	1,4061	0,7191	63,7	1,9	4—5	—
То же после удаления ароматики и непределельных	1,3999	0,7101	68,6	0	0	10—11

* Температура опыта 310°; объемная скорость 0,15—0,20; пропускалось 30—35 г; выход катализата 86—88%.

Следует отметить, что в процессе рассматриваемой реакции, наряду с гомологами циклопентана, возникали и изомерные парафины. Сложный состав получающихся в результате смесей и малое содержание в них циклических углеводородов сильно затрудняли идентификацию индивидуальных циклопентанов. Поэтому было желательно подобрать такой исходный углеводород, который дал бы возможность получить более наглядные доказательства образования циклопентанов из парафинов. Таким углеводородом мог бы быть изооктан (2,2,4-триметилпентан), так как при циклизации он должен превращаться только в 1,1,3-триметилцикло-

пентан. Поэтому можно было надеяться, что в результате контактных превращений изооктана образуется смесь сравнительно простого состава, в отличие от сложных смесей, полученных из нормальных парафинов. Так как 1,1,3-триметилциклопентан кипит заметно выше изооктана, то такая смесь должна поддаваться частичному разделению на эффективной колонке. Изооктан интересен еще и в том отношении, что благодаря его строению вероятность сближения первого и пятого атомов углеродной цепи изооктана на поверхности катализатора значительно больше, чем в случае всех его изомеров:



Мысль о возможности образования циклопентановых углеводородов из парафинов, в частности из изооктана, не раз обсуждалась в литературе. Так, Херингтон и Ридел⁽²⁾ выдвинули представление о том, что ароматизация парафинов, не могущих без структурной изомеризации превращаться в ароматические углеводороды, например алкилпентанов и гем-диалкилгексанов, проходит через промежуточное образование циклопентанов. Эти циклопентаны, по Херингтону и Риделу, оставаясь в адсорбированном состоянии, т. е. фактически в момент образования, изомеризуются в гомологи циклогексана. Авторы, однако, не дают прямого экспериментального доказательства образования циклопентанов из парафинов в присутствии того катализатора — окиси хрома, с которым они работали. Более подробно развили эту схему А. А. Баландин и С. Е. Раик⁽³⁾, которые свое доказательство также строят только на обсуждении качественного и количественного состава получающихся ароматических углеводородов. А. Ф. Платэ и О. А. Головина⁽⁴⁾ пытались обнаружить образование циклопентанов из изооктана на молибденовом катализаторе, но пришли к отрицательному выводу. Итак, образование циклопентанового кольца из парафинов на окисных катализаторах не получило до сих пор экспериментального подтверждения, несмотря на наличие теоретических предпосылок. Наоборот, на платиновом катализаторе наши предварительные данные, полученные с *n*-гептаном и *n*-октаном, позволяли в случае изооктана ожидать более определенных результатов.

Опыты, проведенные с изооктаном в тех же условиях, что и с нормальными парафинами, подтвердили правильность нашего предположения. Действительно, катализат, полученный из изооктана после 3-кратного пропускания над платинированным углем при 310° с объемной скоростью 0,15—0,20, значительно отличался от исходного углеводорода по своим свойствам. После удаления ароматических и непредельных углеводородов при помощи силикагеля основная часть катализата имела, как и следовало ожидать, значительно повышенный удельный вес и показатель преломления и пониженную анилиновую точку. На основании аддитивности удельных рефракций в катализате было установлено содержание 30% циклических углеводородов. Разгонка такого освобожденного от ароматики катализата на колонке эффективностью в 80 теоретических тарелок дала возможность сконцентрировать циклопентановый углеводород в остатке от разгонки. Исследование этого остатка при помощи спектров комбинационного рассеяния подтвердило, что его главной составной частью является 1,1,3-триметилциклопентан. Фотометрическое исследование спектра показало, что содержание 1,1,3-триметилциклопентана составляет примерно 65%. Это хорошо согласуется с расчетом содержания этого углеводорода на основании аддитивности удельной рефракции (59%) и анилиновых точек (63%). Кроме 1,1,3-триметилцикло-

К статье Б. А. Казанского, А. Л. Либгермана,
В. Т. Александяна и Х. Е. Стерина, стр. 281



Рис. 1. Сравнение спектров 1,1,3-триметилциклопентана (1), остатка катализата (2) и исходного изооктана (3)

К статье И. Е. Болотова и Ю. Д. Козманова, стр. 293



Рис. 1. Макромозаичная структура монокристалла алюминия технической чистоты после полигонизации. Электролитическая полировка после дополнительного отжига 400° 1 час. $\times 86$

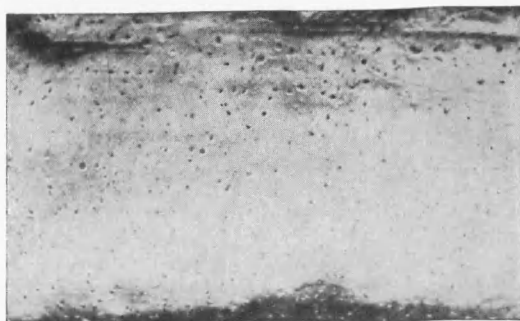


Рис. 2. Поверхность монокристалла алюминия технической чистоты, испытывавшего полигонизацию, но не подвергавшегося дополнительному отжигу. Электролитическая полировка. $\times 86$

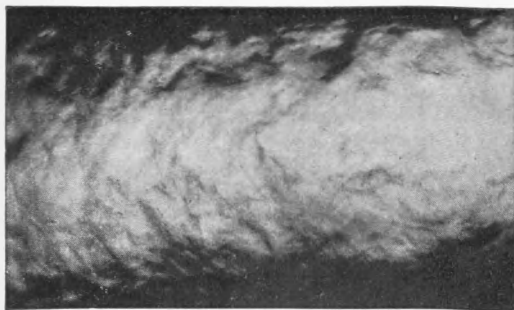


Рис. 3. Поверхность монокристалла чистого алюминия, испытывавшего полигонизацию и подвергавшегося дополнительному отжигу 400° 1 час. Электролитическая полировка. $\times 86$

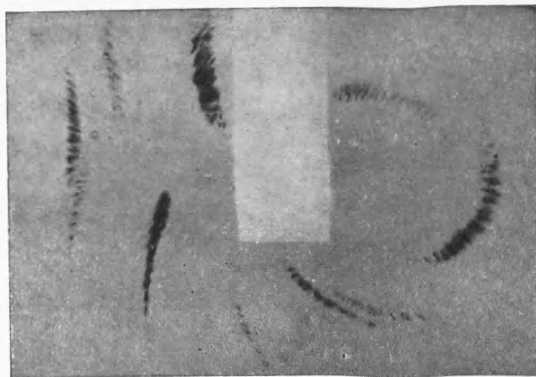


Рис. 4. Лауэграмма монокристалла алюминия, изображенного на рис. 3

пентана, в остатке содержался лишь исходный углеводород и, повидимому, следы 1,1-диметилциклогексана.

Итак, образование циклопентанов из парафинов в указанных нами условиях можно считать надежно доказанным.

Экспериментальная часть

Исходный углеводород и катализатор. Профильтрованный через силикагель продажный эталонный изооктан перегонялся на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок; была собрана фракция, кипевшая в точке: $t_{\text{кип.}} 99,4^\circ/760 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,3915$; $d_4^{20} 0,6919$; анилиновая точка $79,9^\circ$.

Катализатор представлял собой платинированный уголь (20% платины), приготовленный по Н. Д. Зелинскому и М. Б. Туровой-Поляк (5). При проверке его активности на отдельной порции он дегидрировал циклогексан на 93% при 300° и объемной скорости 1,0.

Условия проведения опытов и методика исследования продуктов реакции. Опыт проводился без газа-носителя в стеклянной трубке диаметром 13 мм, помещенной в трубчатую каталитическую печь. Длина слоя катализатора составляла 45 см, объем 50 см^3 . В опыт через трубку пропускалось 34,0 г (около 50 мл) изооктана с объемной скоростью 0,15—0,20 при 310° . Для катализата (после 3-кратного контактирования с платинированным углем) определялись показатель преломления, удельный вес и относительная дисперсия. Бромное число не определялось, так как в катализате содержались лишь следы олефинов. Ароматические углеводороды удалялись из катализата при помощи силикагеля, и в остатке снова определялись показатель преломления, удельный вес, относительная дисперсия, а также анилиновая точка. Содержание ароматики в катализате находилось по относительной дисперсии (по Б. В. Иоффе (6)).

Таблица 2

Исходный углеводород и катализат	n_D^{20}	Относит. дисперсия	d_4^{20}	Анализ, точка в $^\circ\text{C}$	Содерж. в вес. %		
					непредель- ные	аромати- ка	циклопен- таны
Исходн. изооктан . . .	1,3915	—	0,6919	79,9	0	0	0
Катализат*	1,4083	19,47	0,7258	—	Следы	13	—
То же после удаления ароматики и непре- дельных	1,3973	17,61	0,7086	73,6	0	0	30

* Температура опыта 310° ; объемная скорость 0,15—0,20; пропущено 34,0 г; собрано 30,6 г (90%); углеводород пропускался над катализатором трижды.

Результаты опыта сведены в табл. 2. Значения констант как до, так и после удаления ароматических углеводородов свидетельствуют об изменениях, происшедших с исходным углеводородом, значительно больших, чем в случае нормальных парафинов. Так, например, выход ароматических углеводородов из изооктана более чем в 2,5 раза превышает их выход из *n*-гептана и *n*-октана. Изучение при помощи спектров комбинационного рассеяния состава смеси ароматических углеводородов, полученных из изооктана, показало, что она состоит из 15% толуола, 35% *n*-ксилола и 50% *m*-ксилола. По аддитивности удельных рефракций найдено, что в неароматической части катализата содержится 30% циклических углеводородов. Эта часть катализата была разогнана на колонке в 80 теоретических тарелок. Результаты разгонки сведены в табл. 3.

Таблица 3

№№ фракций	Пределы кипения в °С при 60 мм	Вес в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилин. точка в °С	Содерж. циклических (по уд. рефр.) в вес. %
1	87,8—99,2	4,3	1,3925	0,6961	75,6	11
2	99,2	2,8	1,3915	0,6922	—	3
Остаток	99,3—105,8*	5,6	1,4033	0,7252	67,4	59**

* Перегнано из колбы Вюрца.

** По анилиновой точке 63%, по спектроскопическим данным 65% 1,1,3-триметилциклопентана.

Как видно из таблицы, циклические углеводороды в основном сконцентрировались в остатке. Исследование этого остатка при помощи спектров комбинационного рассеяния подтвердило, что его главной составной частью является 1,1,3-триметилциклопентан, как это видно из спектра остатка.

$\Delta\nu$ (см⁻¹): 300(2,ш), 345(2), 413(2), 449(0), 470(0), 524(2,ш), 571(1,ш), 708(0), 748(7), 793(3,ш), 825(1), 903(4), 931(5), 960(2), 995(3,ш), 1020(1), 1051(2,оч. ш), 1101(3,ш), 1134(1,ш), 1179(3,ш), 1195(3,ш), 1206(3,ш), 1238(2), 1249(1), 1289(2), 1314(2).

Очень ясно это видно и из рассмотрения рис. 1, на котором даны спектры: 1 — чистого 1,1,3-триметилциклопентана*, 2 — остатка от разгонки катализата, освобожденного от ароматики, и 3 — исходного изооктана. Действительно, при визуальном сравнении спектра остатка со спектром исходного изооктана обращает на себя внимание следующее: спектр остатка гораздо более диффузен, чем спектр изооктана, особенно в области 900—1400 см⁻¹; линии изооктана значительно ослаблены и имеется много лишних линий; в области 2850—2960 см⁻¹ весьма заметно относительное увеличение интенсивности линии 2850 см⁻¹ по сравнению со спектром изооктана, что характеризует присутствие значительных количеств нафтеннов. При расшифровке спектра остатка оказалось, что почти все лишние по сравнению с исходным изооктаном линии принадлежат 1,1,3-триметилциклопентану, все интенсивные линии которого присутствуют в спектре, как это можно видеть из рис. 1.

Фотометрическое исследование спектра показало, что содержание в остатке 1,1,3-триметилциклопентана составляет примерно 65%. Это хорошо согласуется с расчетом содержания этого углеводорода на основании аддитивности удельных рефракций (59%) и анилиновых точек (63%).

Кроме 1,1,3-триметилциклопентана, в остатке содержится лишь исходный изооктан и, повидимому, следы 1,1-диметилциклогексана, на что могла бы указывать слабая линия 708 см⁻¹. В спектре остатка нет линий, которые можно было бы приписать метилциклогексану, 1,2-, 1,3- и 1,4-диметилциклогексанам или ароматическим углеводородам.

Институт органической химии
и Комиссия по спектроскопии
Академии наук СССР

Поступило
9 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман и др., ДАН, 94, № 1 (1954).
² E. F. G. Herington, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., 184A, 434, 447 (1945).
³ А. А. Баландин, С. Е. Раик, ДАН, 56, 161 (1947). ⁴ А. Ф. Платэ, О. А. Голвина ЖОХ, 20, 2242 (1950). ⁵ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Избр. тр. Н. Д. Зелинского, 2, изд. АН СССР, 1941, стр. 150, 224. ⁶ Б. В. Иоффе, Журн. аналит. хим., 4, 237 (1949).

* Чистый 1,1,3-триметилциклопентан был нам любезно предоставлен Г. А. Тарасовой, которой мы пользуемся случаем высказать нашу благодарность.