Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ХИМИЯ

С. Д. МЕХТИЕВ

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЦИКЛАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 12 II 1955)

Согласно существующей точке зрения, действие хлористого алюминия в реакции изомеризации сводится к расщеплению боковой цепи алкилзамещенного циклана на метильные группы с последующим присоединением их к тому же углеводородному кольцу без изомеризации последнего в случае шестичленного цикла.

В результате проведенного нами исследования ([1–3]) установлено, что при температуре 85° под влиянием хлористого алюминия изомеризация изопропилциклогексана как в отдельности, так и в смеси с бензолом приводит к одному и тому же продукту реакции, состоящему главным образом из симметричного триметилциклогексана.

Отсутствие в продуктах реакции изомеризации (смеси изопропилциклогексана с бензолом) метилированных производных бензола и возвращение неизмененного количества взятого в реакцию бензола дают основание считать, что существующая точка зрения на механизм реакции изомеризации алкилцикланових углеводородов под влиянием хлористого алюминия экспериментально не доказана. Если бы реакция изомеризации алкилзамещенных цикланов сопровождалась расщеплением боковых цепей на метильные радикалы, то в силу несравнимо большей склонности бензольного кольца по сравнению с нафтеновым к реакции алкилирования, образующиеся алкильные радикалы скорее присоединились бы к бензолу, чем к полиметиленовому кольцу, тем более, что молярное отношение изопропилциклогексана к бензолу во взятой нами в реакцию их исходной смеси составляло 1 : 4.

В пользу такого предположения говорит и то, что при исследовании реакции изомеризации цикланов под влиянием хлористого алюминия никогда не наблюдалось выделение газообразных продуктов реакции, что было бы неизбежно, если бы реакция сопровождалась расщеплением боковых цепей на метильные радикалы.

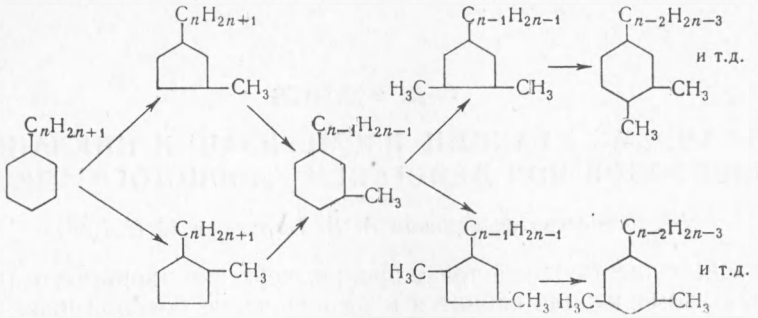
Отсутствие в жидких продуктах реакции углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле меньшим или бо́льшим, чем в исходном сырье, также подтверждает сказанное выше. Если бы реакция изомеризации алкилзамещенных цикланов протекала с расщеплением боковых цепей на алкильные группы, то в силу возможно неравномерного распределения последних одни молекулы обогатились бы алкильными группами за счет других, в результате чего в продуктах реакции присутствовали бы углеводороды различного молекулярного веса.

Результаты нашей работы по исследованию реакции изомеризации метил-, диметил-, этил-, изопропил- и трет.бутилциклогексанов под влиянием хлористого алюминия при температуре 85° и продолжительности процесса 5 час., а также приведенные выше соображения позволили нам сделать следующие основные выводы о механизме указанной реакции:

1. Изомеризующее действие хлористого алюминия на циклановые углеводороды сводится к внутримолекулярной перегруппировке, сопровождающейся расширением и сужением цикла и тем самым переходом шестичленного цикла в пятичленный и наоборот. При этом процесс перехода

одного цикла в другой продолжается до образования термодинамически наиболее устойчивой системы смеси производных цикланов.

2. Механизм реакции изомеризации циклановых углеводородов под влиянием хлористого алюминия можно представить следующей схемой:



3. При реакции изомеризации алкилзамещенных циклановых углеводородов в качестве продуктов реакции, наряду с метилированными производными циклогексана, образуются в зависимости от строения исходного углеводорода метилированные циклопентановые и гем-замещенные метилированные циклогексановые углеводороды.

4. Реакция изомеризации циклогексановых углеводородов, так же как и других цикланов, сопровождается изменением числа углеродных атомов в кольце, т. е. изомеризацией и самого цикла.

5. Реакция перемещения и перераспределения боковых цепей алкилзамещенных циклановых углеводородов до образования смеси метилированных цикланов, являющейся для данных условий процесса термодинамически наиболее устойчивой системой, происходит в результате ряда последовательных переходов пятичленных циклов в шестичленные и наоборот.

6. Результаты наших исследований подтверждают следующие положения, вытекающие из предлагаемого механизма реакции изомеризации цикланов под влиянием хлористого алюминия:

а) расширение циклопентанового кольца происходит за счет углеродного атома боковой цепи, непосредственно связанного с циклом;

б) при изомеризации ди- и полиалкилзамещенных циклопентановых углеводородов расширение полиметиленового кольца происходит, в первую очередь, за счет алкильной группы, содержащей больше одного углеродного атома в боковой цепи;

в) наличие в боковой цепи третичного углеродного атома, связанного непосредственно с циклановым кольцом, оказывает тормозящее действие на реакцию изомеризации исходного углеводорода;

г) сужение цикла, очевидно, происходит за счет ослабления и разрыва, в первую очередь, связи между углеродными атомами кольца, находящейся через один углеродный атом от атома, несущего заместитель;

д) реакция изомеризации цикланов протекает в направлении образования углеводородов с более устойчивой формой кольца и с возможно максимальным числом метильных групп в боковой цепи;

е) при реакции изомеризации превращение алкилзамещенных циклановых углеводородов с короткой боковой цепью в цикланы с более длинной боковой цепью невозможно, почему эта реакция, очевидно, и представляет собой новый случай необратимого катализа.

Институт нефти
Академии наук АзербССР

Поступило
4 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. Д. Мехтиев, ДАН, **91**, № 4, 849 (1953). [2] С. Д. Мехтиев, Изв. АН АзербССР, 8, 31 (1954). [3] С. Д. Мехтиев, А. Х. Халилов, С. Р. Рзаева, Докл. АН АзербССР, **10**, № 10, 677 (1954).