

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дмитриева З.Т., Хатьков Н.Д. Исследование устойчивости надмолекулярной структуры гелей тетраалкилборатов лития акустооптическим методом // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80. – № 4. – С. 13–19.
2. Дмитриева З.Т. Исследование свойств тетраалкилборатов лития методом термогравиметрического анализа // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т. 80. – № 1. – С. 111–112.
3. Dmitrieva Z.T., Tikhonova L.D. Thermodynamic properties of gels of lithium polyalkyl borates // Makromol. Chem. – 1990. – V. 39. – P. 197–202.
4. Дмитриева З.Т., Кадычагов П.Б., Туров Ю.П. Исследование макроструктуры комплексов третбутилтриалкилборатов лития методом масс-спектрометрии // Координационная химия. – 1986. – Т. 12. – № 7. – С. 878–881.
5. Дмитриева З.Т., Тайлашев А.С. Структура ассоциатов комплексов тетраалкилборатов лития по данным рентгеновского рассеяния // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1987. – № 12. – С. 2756–2760.
6. Дмитриева З.Т. Макроциклическая структура ассоциированных комплексов тетраалкилборатов лития // Известия РАН. Сер. хим. – 2005. – № 4. – С. 1035–1036.
7. Дмитриева З.Т., Тихонова Л.Д., Ерофеев В.И. Адсорбция-десорбция углеводородов на комплексных алкоксидах металлов // Нефтехимия. – 1997. – Т. 37. – № 1. – С. 62–67.
8. Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г. Термомеханические свойства углеводородных гелей сольватов тетраалкилборатов лития // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 69–73.
9. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. – 196 с.
10. Дмитриева З.Т. Методы структурирования жидкостей / Проблемы и достижения в исследовании нефти. – Томск: Изд-во ТНЦ СО АН СССР, 1990. – С. 156–220.
11. Dmitrieva Z.T. Reactions occurring in gels of alkyl borates and alkyl aluminates complexes // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. – 1988. – V. 161. – P. 529–542.

Поступила 31.05.2011 г.

УДК 547.539.04

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,3,5-ТРИ-ТРЕТ-БУТИЛБЕНЗОЛА С 2,4,6,8-ТЕТРАБРОМ-2,4,6,8-ТЕТРААЗАБИЦИКЛО[3.3.0]ОКТАН-3,7-ДИОНОМ

Нгуен Хай Минь, В.К. Чайковский, А.А. Функ

Томский политехнический университет
E-mail: clg@mail.ru

Показано, что при взаимодействии 1,3,5-три-трет-бутилбензола с 2,4,6,8-тетрабром-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дионом в уксусной и трифторуксусной кислотах наряду с образованием продуктов электрофильного бромирования происходят процессы, *ipso*-замещения трет-бутильных групп, диарилрования и гидроксирования исходного субстрата.

Ключевые слова:

1,3,5-три-трет-бутилбензол, 2-бром-1,3,5-три-трет-бутилбензол, *N,N,N,N*-тетрабромгликолурил, бромирование.

Key words:

1,3,5-tri-tert-butylbenzene, 2-bromo-1,3,5-tri-tert-butylbenzene, *N,N,N,N*-tetrabromoglycoluril, bromination.

Известно, что при бромировании 1,3,5-три-трет-бутилбензола (**1**) трет-бутильные группы могут подвергаться *ipso*-замещению, особенно в кислых средах. Так по данным работы [1] бромирование алкилбензола **1** ацетилгипобромидом, образуемым, по предположению авторов, *in situ* при взаимодействии брома с перхлоратом серебра в уксусной кислоте при 55 %-й конверсии субстрата **1** приводит как к ожидаемому 2-бром-1,3,5-три-трет-бутилбензолу, так и к ряду побочных веществ, таких как 1,3,5-три-трет-бутилацетоксибензол и продуктам *ipso*-замещения одной из трет-бутильных групп на галоген или ацетокси-группу (схема 1).

Нами методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) был исследован состав продуктов бромирования соединения **1** с использованием

в качестве бромирующего реагента 2,4,6,8-тетрабром-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диола (*N,N,N,N*-тетрабромгликолурила, ТВГ) в системе растворителей $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ и в CF_3COOH при различных соотношениях реагентов.

Главной задачей данной работы было исследование процесса бромирования соединения **1** с целью получения 2-бром-1,3,5-три-трет-бутилбензола для его последующей трансформации в 1,3,5-три-трет-бутил-2-иодбензол, объект для исследования стерических взаимодействий в бензольном кольце.

Квантово-химические расчеты энтальпий реакций электрофильного и *ipso*-бромирования 1,3,5-триалкилбензолов, проведенные нами для газовой фазы методом РМЗ (табл. 1), показали, что для всех субстратов *ipso*-бромирование термодинамически выгоднее, чем бромирование электрофильное.

Схема 1

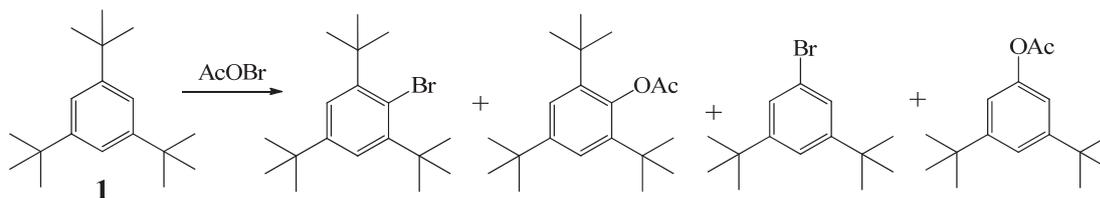


Таблица 1. Энтальпии реакций электрофильного и *ipso*-бромирования 1,3,5-триалкилбензолов (метод РМЗ)

Субстрат	ΔH , кДж/моль	
	S_E	S_{ipso}
	259,7	-114,98
	272,59	-324,55
	304,97	-389,32

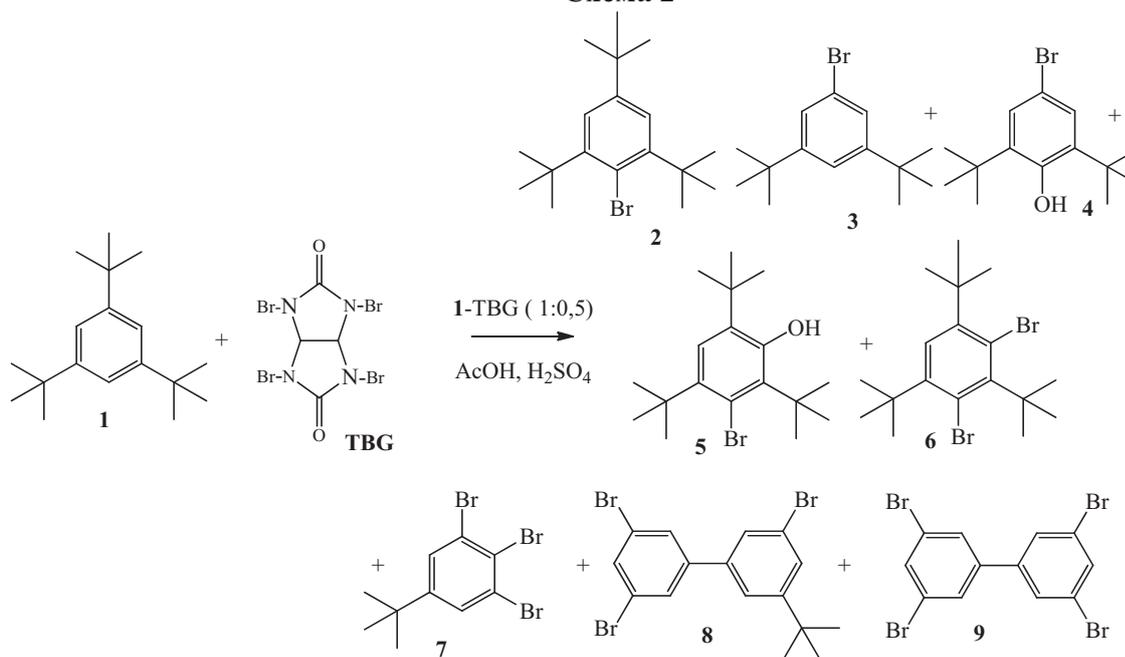
Термодинамическая вероятность электрофильного бромирования уменьшается от триметил- к три-*трет*-бутилбензолу, что согласуется с фактом ослабления донорных свойств алкильных замести-

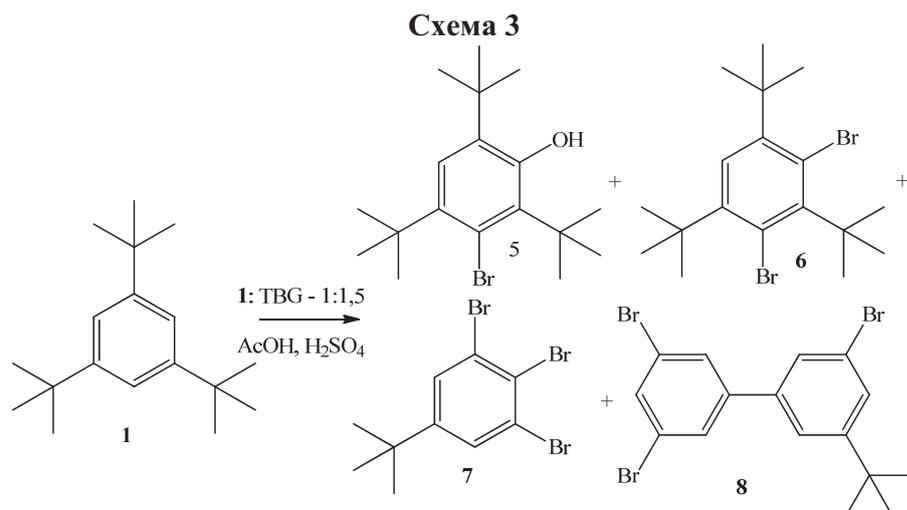
телей. Напротив, вероятность *ipso*-замещения увеличивается за счет увеличения устойчивости карбкатионов R^+ (третичный \rightarrow вторичный \rightarrow первичный).

Однако эксперимент показал, что на практике процесс бромирования соединения **1** с использованием ТВГ протекает значительно сложнее и далеко не ограничивается двумя конкурирующими реакциями электрофильного и *ipso*-замещения (схема 2). Мы нашли, что при бромировании 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола **1** в системе растворителей $CH_3COOH-H_2SO_4$ с использованием ТВГ и мольном соотношении реагирующих веществ **1**:ТВГ 1:0,5 (1 моль субстрата на 0,5 моля ТВГ), кроме не вступившего в реакцию некоторого количества исходного алкилбензола **1**, образуется целый спектр веществ.

Методом ГХ-МС было зафиксировано восемь бромсодержащих соединений. Как и ожидалось, главным в смеси продуктов оказался 2-бром-1,3,5-три-*трет*-бутилбензол (**2**) (47,8 %), который в дальнейшем нами был препаративно выделен и очищен. Но неожиданно, в значительном количестве, были отмечены и зафиксированы гидроксилсодержащие вещества (**4**) и (**5**) (35,8 %), а также соединения, образовавшиеся при диарилровании

Схема 2





метаболитов три-*трет*-бутилбензола **1** (2,8 %). Остальные вещества, такие как 2,5-дибром-три-*трет*-бутилбензол (**6**) и 3,4,5-трибром-*трет*-бутилбензол (**7**), были обнаружены в следовых количествах (табл. 2).

Четырехкратное увеличение количества ТВГ не повысило, а, наоборот, сократило ассортимент продуктов бромирования до четырех (схема 3). Но, при этом значительно увеличилось содержание дибром-1,3,5-три-*трет*-бутилбензола **6** (51,6 %). Другим преобладающим соединением оказался 1,2,3-трибром-5-*трет*-бутилбензол **7** (30,31 %).

С использованием в качестве растворителя трифторуксусной кислоты получен набор продуктов реакции, близкий по составу, образованному в системе CH₃COOH-H₂SO₄ (с соотношением

1:ТВГ 1:1,5). Отсутствовали соединения **3** и **4**, но дополнительным веществом оказался 1,2,4,5-тетрабромбензол (**10**), продукт бромирования при полном де-*трет*-бутировании 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола (схема 4).

Экспериментальная часть

Использовали 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол (Т.пл. 70...71 °С) фирмы «Aldrich Chemical Company, Inc.». ГХ-МС спектры получали на приборе НР-5МС. Газовый хроматограф «Agilent-7890А» (электронный удар, 70 эВ, кварцевая капиллярная колонка НР-5, 30 м×0,25 мм, неподвижная фаза – сополимер 95 % диметилосана и 5 % дифенилсилоксана, толщина – 0,25 мкм). Масс-детектор «Agilent-5975С». Спектры ЯМР ¹Н регистрировали

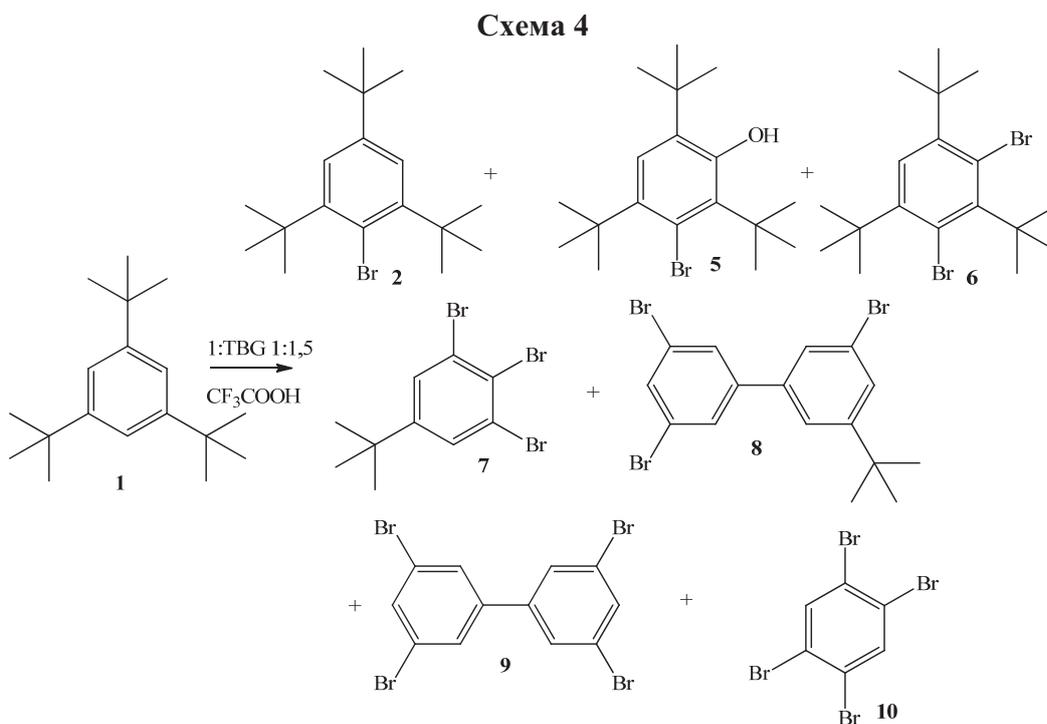


Таблица 2. Состав продуктов взаимодействия 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола с ТВГ в $\text{AcOH-H}_2\text{SO}_4$ и CF_3COOH (20 °С, 10 мин)

Продукт реакции	Время удерживания, мин	Бромирующая система			Данные масс-спектрометрии m/z , $I_{\text{отн.}}$ (%)
		$\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{SO}_4$ 1:ТВГ 1:0,5	$\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{SO}_4$ 1:ТВГ 1:1,5	CF_3COOH 1:ТВГ 1:1,5	
		Содержание продукта в смеси, %			
1 1,3,5-три- <i>трет</i> -бутилбензол	13,56	9,7	–	–	246[M] ⁺ (11); 231(100); 57(19); 41(7)
2 2-бром-1,3,5-три- <i>трет</i> -бутилбензол	17,61	47,8	–	0,21	325 [M] ⁺ (29); 309 (100); 57 (92); 41 (19)
3 4-бром-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилбензол	14,69	1,14	–	–	269[M] ⁺ (17); 253(100); 225(5); 141(4); 115(6); 91(4); 57(42); 41(6)
4 4-бром-2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	17,95	0,27	–	–	287[M] ⁺ (41,2); 269 (100); 241 (5,9); 159 (3,9); 115 (6,9); 90,9 (6); 57 (24,5)
5 3-бром-2,4,6- <i>трет</i> -бутилфенол	18,29	35,5	6,71	0,16	345[M] ⁺ (27,7); 333 (100); 305 (38,5); 262,9 (3); 239 (3); 209 (2); 173,1 (3); 145 (9,2); 115,1 (15,4); 57 (27,7)
6 2,4-дибром-1,3,5-три- <i>трет</i> -бутилбензол	21,72	0,4	51,56	0,08	424 [M] ⁺ (48,6); 410,9 (100); 382,8 (72,9); 340,7 (7,1); 172,1 (17,1); 143 (30); 115 (41,4); 84,9 (4,3); 57,1 (71,4)
7 3,4,5-трибром-1- <i>трет</i> -бутилбензол	18,23	0,92	30,31	23,15	375[M] ⁺ (28,6); 354,8 (100); 326,8 (24,2); 275,9 (15,4); 247,8 (3,9); 179,9 (5,5); 154,9 (3,9); 115 (36,3); 74 (13,2); 41 (15,4)
8 3,3',5'-трибром-5'- <i>трет</i> -бутил-дифенил	21,59	2,43	5,81	58,62	449,8 [M] ⁺ (46); 406,7 (100); 340,8 (14,7); 259,8 (6,7); 192,9 (15); 153,9 (7,3); 115 (34,3); 74 (14); 41,1 (14,7)
9 3,3',5,5'-тетрабромдифенил	20,92	0,33	–	15,02	471,6 [M] ⁺ (100); 392,7 (22,8); 311,7 (20); 232,8 (14,3); 196,3 (8,6); 151,9 (38,6); 116,3 (11); 73 (38,6); 40 (20)
10 1,2,4,5-тетрабромбензол	17,44	–	–	1,77	394 [M] ⁺ (100); 312,8 (20,5); 233,8 (20); 196,8 (10,3); 152,9 (15); 116,9 (9,6); 74 (46); 37 (2)
Вещества неустановленного строения	–	1,51	5,61	1,17	–

на приборе Bruker AC-200 (200 МГц), внутренний стандарт – ГМДС. Тетрабромгликолурил готовили по методике [2].

Взаимодействие 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола (1) с ТВГ

1. К раствору 0,247 г (1 ммоль) соединения (1) в 5 мл CH_3COOH добавляли 0,23 г (0,5 ммоль) ТВГ и при охлаждении водой со льдом по каплям 0,5 мл H_2SO_4 .

2. К раствору 0,247 г (1 ммоль) соединения (1) в 5 мл CH_3COOH (или CF_3COOH) добавляли 0,69 г (1,5 ммоль) ТВГ и при охлаждении водой со льдом по каплям 0,5 мл H_2SO_4 . В CF_3COOH H_2SO_4 не добавляли.

Реакционную массу перемешивали при 20 °С 10 мин.

По окончании синтезов полученную смесь бромпроизводных разбавляли 20 мл воды, продукты экстрагировали дихлорметаном (3×10 мл). Вытяжки промывали водой, затем 5 % раствором NaHCO_3 до нейтральной реакции, сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли. Смесь полученных ве-

ществ подвергали ГХ-МС анализу (результаты в табл. 2).

Выделение и очистка

2-бром-1,3,5-три-*трет*-бутилбензола (2)

После проведения опыта при мольном соотношении 1:ТВГ 1:0,5 реакционную массу разбавляли 20 мл воды, продукты экстрагировали дихлорметаном (3×10 мл). Вытяжки промывали 5 % раствором NaHCO_3 до нейтральной реакции, сушили Na_2SO_4 , растворитель отгоняли. Очистку проводили на хроматографической колонке с SiO_2 (15×3 см, 5/40 меш), элюируя гексаном и собирая фракции по 5 мл. Контроль осуществляли по ТСХ на пластинках Sorbfil (элюент гексан). Гексан, содержащий вещество 2, испаряли, твердый продукт перекристаллизовывали из этанола. Получили 0,091 г (28 %) 2-бром-1,3,5-три-*трет*-бутилбензола в расчете на алкилбензол 1. Т.пл. 172...173 °С (лит. 174...176 [1]). Данные ГХ-МС: m/z , ($I_{\text{отн.}}$ (%)) 325 [M]⁺ (29); 309 (100); 57 (92); 41 (19). Спектр ЯМР ¹H: 1,31 (9H), 1,58 (18H), 7,31 (2H).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Muhre P.C., Owen G.S., James L.L. Reactions of Cyclohexadienyl Cations. Aromatic Acetoxylation Accompanying Halogenation // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – V. 10. – № 4. – P. 2115–2123.
- Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Королькова С.М. Химические свойства и применение имидазолин-2-онов и их производных // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 43–53.

Поступила 07.06.2011 г.

УДК 541.64:547.759.32

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛТОЛУОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, О.И. Карманова

Томский политехнический университет
E-mail: alexdes@tpu.ru

С использованием адиабатической установки изучены закономерности олигомеризации винилтолуола под действием катализаторов на основе тетрахлорида титана в растворе толуола. Рассчитаны эффективные значения константы скорости роста цепи как на чистом тетрахлориде титана так и на его комплексе с диэтилалюминийхлоридом состава 1:1. Показано, что наличие более медленной стадии, в течение которой концентрация активных центров может увеличиваться до стационарного состояния, обуславливает S-образный вид кинетических кривых.

Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, винилтолуол, тетрахлорид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, математическое моделирование.

Key words:

Catalytic oligomerization, methylstyrene, titanium tetrachloride, diethylaluminium chloride, adiabatic reactor, a thermometric method, rates constants, modeling.

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), получаемых путем пиролиза различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. В настоящее время одним из таких решений является получение олигомерных продуктов (так называемых нефтеполимерных смол) совместно с индивидуальными ароматическими углеводородами и/или нефтяным сольвентом. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в жидких продуктах пиролиза, получают алифатические, ароматические, циклоалифатические и сополимерные смолы. Нефтеполимерные смолы нашли широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности, проклеивающих агентов в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин в резинотехнической и шинной промышленности [1, 2].

Получение данных о кинетике химических стадий процесса синтеза нефтеполимерных смол является важнейшим этапом, позволяющим в итоге построить математическую модель и выбрать оптимальный режим процесса олигомеризации. Наиболее эффективным методом является изучение кинетических закономерностей олигомеризации мономеров, составляющих основу жидких продуктов

пиролиза. Мы исследовали полимеризацию винилтолуола (ВТ) – одного из важных компонентов жидких продуктов пиролиза, позволяющих получить из них нефтеполимерные смолы.

При комнатной температуре винилтолуолы в присутствии кислот Льюиса (таких как SnCl₄, TiCl₄, BF₃, Al(C₂H₅)₂Cl и т. д.) в ароматических или хлорированных углеводородах являются более реакционноспособными, чем стирол [3–5]. Винилтолуолы образуют больше олигомеров за исключением случая олигомеризации 2-ВТ в бензоле. Другим эффектом наличия в бензольном кольце метильной группы является циклизация концевых групп и образование инданильных карбкатионов – основных активных частиц в катионной олигомеризации ВТ. Электронодонорные метильные группы не только ослабляют взаимодействие между растущим карбокатионом и противоионом, но и увеличивают электронную плотность предпоследней фенильной группы растущей активной частицы [6]. Как правило, внутримолекулярной циклизации предшествует элиминация α-протона, происходящая при участии противоиона. Передача цепи для 2-ВТ превышает соответствующие значения для 3- и 4-ВТ, по крайней мере, в бензоле [6, 7]. Это различие может быть вызвано стерическими препятствиями орто-метильной группы, которая нарушает подход мономеров к растущему карбкатиону.