

С. Г. Кошель (д.х.н., проф.) ^{1а}, Н. В. Лебедева (к.х.н., доц.) ^{1б}, В. В. Плахтинский (д.х.н., проф.) ^{1в},
С. З. Калаева (к.т.н., зав. каф.) ^{1а}, Т. Д. Хлебникова (д.х.н., проф.) ²

СИНТЕЗ ЦИКЛОГЕКСИЛБЕНЗОЛОВ – ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРФЕНИЛА

¹ Ярославский государственный технический университет,
^а кафедры охраны труда и природы, ^б кафедра общей и физической химии,
^в кафедра органической и аналитической химии
150023, г. Ярославль, Московский пр., 88; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет, кафедра прикладной экологии
450064, г. Уфа, Космонавтов, 1; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

S. G. Koshel' ¹, N. V. Lebedeva ¹, V. V. Plakhtinskiy ¹, S. Z. Kalaeva ¹, T. D. Khlebnikova ²

SYNTHESIS OF CYCLOHEXYLBENZENES AS SEMI-PRODUCTS FOR OBTAINING TERPHENYL

¹ Yaroslavl State Technical University
88, Moskovskiy Prospekt Str., 150023, Yaroslavl, Russia; e-mail: koshel_sergei_62@mail.ru

² Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: khlebnikovat@mail.ru

Рассмотрен метод получения циклогексилбензолов как исходных продуктов для синтеза терфенила на основе доступного нефтехимического сырья – бензола и циклогексанола. Отмечено, что ключевой стадией представленной схемы является циклоалкилирование бензола с образованием дициклогексилбензолов (ДЦГБ), из которых путем каталитического дегидрирования может быть получен терфенил. Варьированием мольного соотношения реагентов удалось увеличить выход ДЦГБ с 7 до 44 %. С использованием методов теоретической органической химии предложена трактовка механизма образования промежуточных продуктов, в том числе тризамещенного циклогексилбензола, в связи с образованием которого в рамках полуэмпирического квантово-химического метода PM3 (MORAS) был выполнен анализ реакционной способности, показавший, значительную разницу в скорости протекания реакции замещения в бензоле, в циклогексилбензоле и дициклогексилбензоле.

Ключевые слова: бензол; *n*-дициклогексилбензол; индекс реакционной способности; терфенил; фенилциклогексан; циклоалкилирование; циклогексанол.

A method for obtaining cyclohexylbenzenes as starting products for the synthesis of terphenyl based on available petrochemical raw materials – benzene and cyclohexanol – is considered. It is noted that the key stage of the presented scheme is the cycloalkylation of benzene to form dicyclohexylbenzenes (DCHB), from which terphenyl can be obtained by catalytic dehydrogenation. By varying the molar ratio of the reagents, the yield of DCHB was increased from 7 to 44 %. Using methods of theoretical organic chemistry, an interpretation of the mechanism of formation of intermediate products, including trisubstituted cyclohexylbenzene, was proposed, in connection with the formation of which, within the framework of the semi-empirical quantum chemical method PM3 (MORAS), an analysis of reactivity was performed, which showed a significant difference in the rate of substitution reaction in benzene, cyclohexylbenzene and dicyclohexylbenzene. A method for obtaining terphenyl based on available petrochemical raw materials is considered. It is noted that the key step of the presented scheme is the cycloalkylation of benzene. Using the methods of theoretical organic chemistry, an interpretation of the mechanism of formation of intermediate products is proposed.

Key words: benzene; cycloalkylation; cyclohexanol; *p*-dicyclohexylbenzene; phenylcyclohexane; reactivity index; terphenyl.

Способы получения терфенила и его возможные превращения неизменно привлекают внимание исследователей. Различные изомеры терфенила применяются в качестве высокотемпературных теплоносителей ¹, а также в производстве люминофоров и сцинтилляционных устройств ²⁻⁴. Система дициклогексилбензол (ДЦГБ)–терфенил может использоваться в качестве композиционного каталитического материала для накопления и хранения водорода ⁵. К сожалению, используемые методы получения терфенила имеют ряд недостатков: многостадийность, недостаточный выход, использование труднодоступных и дорогих реагентов. Нами в течение многих лет разрабатывается метод получения терфенила на основе доступного нефтехимического сырья – бензола и циклогексанола ⁶.

Материалы и методы исследования

Реакция алкилирования бензола циклогексаноном проводилась в 4-х-горлой колбе, снабженной термометром, мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником и. В колбу загружали бензол, серную кислоту и в течение часа при температуре 0–10 °С прикапывали циклогексанол. После прибавления расчетного количества реагента, смесь выдерживали при этой температуре 2 ч. Затем углеводородный слой отделяли с помощью делительной воронки от сернокислотного и промывали до нейтральной среды дистиллированной водой.

Для дальнейшего использования в процессе дегидрирования производили дополнительную щелочную очистку полученного алкилата. В 3-х-горлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, загружали полученный ранее углеводородный слой, добавляли 40%-ный водный раствор NaOH в количестве 5% от массы бензола, нагревали смесь до 80 °С и перемешивали в течение 2-х ч. Затем углеводородный

слой отделяли, промывали до нейтральной реакции дистиллированной водой и сушили над CaCl₂.

Из полученных продуктов реакции под вакуумом отгоняли бензол и фенилциклогексан (ФЦГ). После охлаждения оставшейся части реакционной смеси и кристаллизации из нее п-дициклогексилбензола отделяли его фильтрованием, затем промывали небольшим количеством растворителя, перекристаллизовывали из ацетона и сушили в сушильном шкафу.

Выделенный ФЦГ представляет собой бесцветную жидкость с $T_{\text{кип}} = 238\text{--}240\text{ }^{\circ}\text{C}$, ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 3026 (С–Н связей в ароматических соединениях); 2924, 2851 (CH₂ в циклогексильном кольце); 698, 753 (монозамещение в бензольном кольце).

n-Дициклогексилбензол – белое кристаллическое вещество с $T_{\text{пл}} = 100\text{--}101\text{ }^{\circ}\text{C}$, ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 1447 и 1460 (валентным колебаниям ароматического кольца); 819 (1,4-замещение).

Реакционная смесь ди- и тризамещенного бензола ИК-спектр характеристические полосы, см⁻¹: 999 (1,2,4-замещение); 819 (1,4-замещение).

ИК-спектры ФЦГ и *n*-дициклогексилбензола записывали на приборе Фурье RX-1 «Perkin-Elmer» с длиной волны 700–4000 см⁻¹. Образцы анализировались в виде микрослоя и в вазелиновом масле.

Результаты и их обсуждение

Разрабатываемый способ получения терфенила иллюстрируется схемой 1.

Основной стадией в данной схеме является алкилирование бензола циклогексаноном. Установлено, что проведение реакции при мольном соотношении бензол : циклогексанол : серная кислота = 3:1:3 приводит к образованию фенилциклогексана с выходом 75% и смеси изомерных дициклогексилбензолов (ДЦГБ) с суммарным выходом

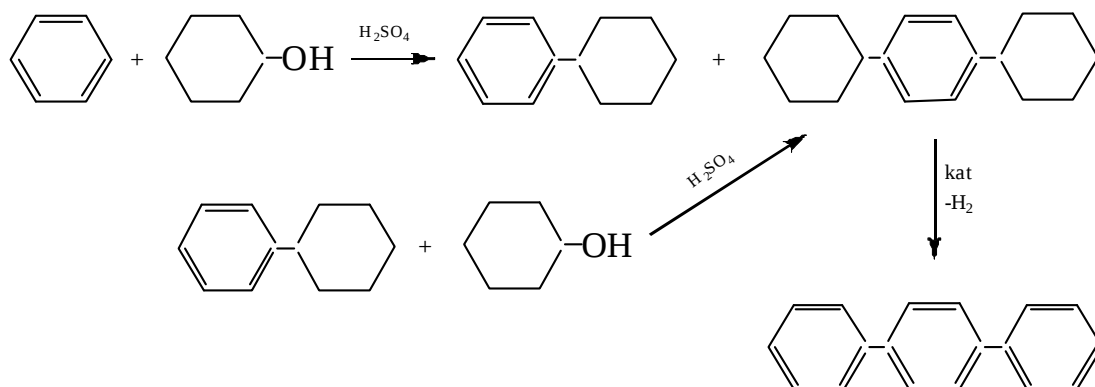


Схема 1

7%, содержащей в основном *n*-дициклогексилбензол. Стремясь повысить выход ДЦГБ, мы провели серию опытов по варьированию соотношения исходных реагентов. Показано, что снижение доли бензола и проведение синтеза при соотношении бензол:циклогексанол:серная кислота = 2:1:3 и 1:1:3 привело к увеличению выхода дизамещенного продукта до 11 и 15 % соответственно. При соотношении реагентов 1:2:4 и 1:2:8 выход ДЦГБ возрастает до 36 и 44 %. При таком соотношении реагентов наблюдалось образование и тризамещенного циклогексилбензола (на схеме 1 данный продукт не приведен).

Факт образования структур с тремя циклогексановыми фрагментами в молекуле бензола представляется достаточно интересным, в связи с чем в рамках полуэмпирического квантово-химического метода PM3 (МОРАС) был выполнен следующий анализ.

Индексом реакционной способности (ИРС) может служить величина энергии локализации $\Delta\Delta H$ ⁷, она характеризует относительную стабильность промежуточной частицы:

$$\Delta\Delta H = \sum \Delta H_{f\text{ ИС}} - \sum \Delta H_{f\text{ ПЧ}},$$

где $\sum \Delta H_{f\text{ ИС}}$ и $\sum \Delta H_{f\text{ ПЧ}}$ – суммарные энтальпии образования исходной системы (ИС) и промежуточных частиц (ПЧ) соответственно.

Она рассчитывается из энтальпий образования ΔH_f исходных углеводородов **1**, **3**, **4**, карбокатиона **2** и возможных активированных комплексов

(схема 2), в нашем случае σ -комплексов (σ -К) в реакции типа S_EAr .

Принимая допущение, что энтальпия образования ПЧ близка к энергии активации данной реакции, значения разности энтальпий образования ИС и ПЧ близки к значениям энергий активации родственных реакций (или, по крайней мере, пропорциональны им) (рис. 1), можно использовать этот ИРС при обсуждении реакционной способности^{7,8}.

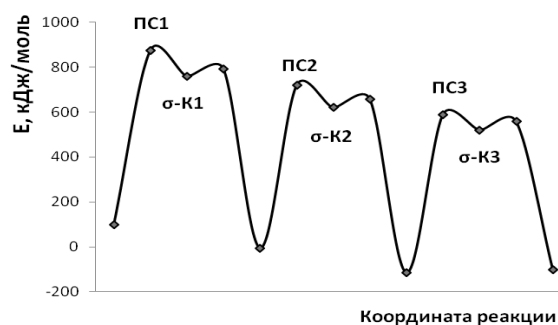


Рис. 1. Энергетическая диаграмма реакции алкилирования бензола циклогексанолом

В сопряженных (ароматических) системах энергия локализации характеризует потерю энергии сопряжения при переходе от ИС к ПЧ. Чем меньше $\Delta\Delta H$, тем легче образуется ПЧ, и, соответственно, тем выше реакционная способность (РС) субстрата (реагента).

Энтальпии образования ΔH_f субстратов **1–3** и промежуточных частиц – σ -К рассчитывались полуэмпирическим методом PM3 (МОРАС) с

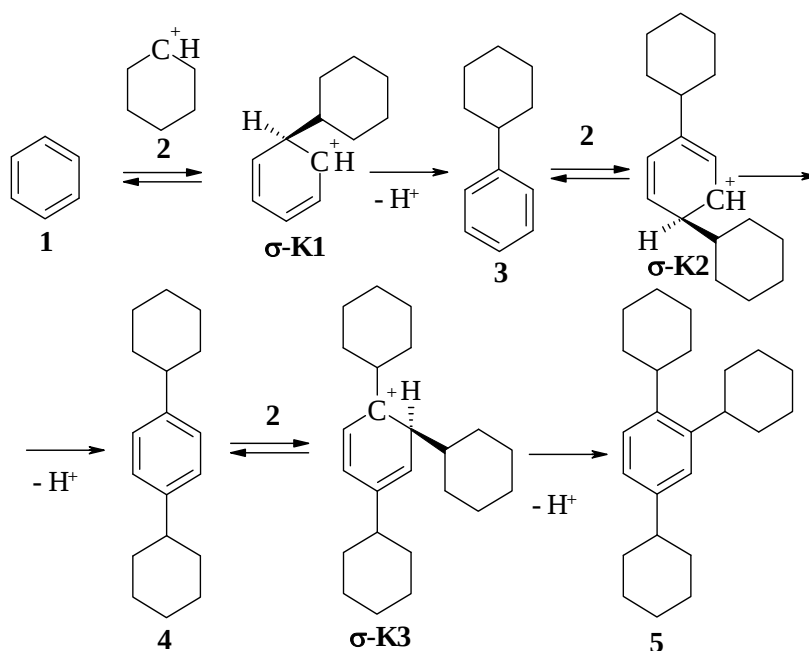


Схема 2

полной оптимизацией геометрии в газофазном приближении^{8,9}. Результаты расчетов были перенесены на реакцию в растворе при допущении, что изменение энергии сольватации сравниваемых систем одинаковы (или меняются пропорционально) на всем пути реакции (табл. 1).

Таблица 1

Энтальпии образования субстратов, промежуточных частиц и энергии локализации промежуточной частицы

Соединение, частица	ΔH_f , кДж/моль	$\Delta \Delta H$, кДж/моль
1	97.85	
2	778.22	1 стадия
σ-K1	792.40	-83.67
3	-5.38	2 стадия
σ-K2	658.55	-114.29
4	-114.92	3 стадия
σ-K3	558.06	-105.31

Литература

1. Чечеткин А.В. Высокотемпературные теплоносители. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1962. – 424 с.
2. Прайд И., Коуен Дж., Кан П. Мономеры для поликонденсации. – М.: Мир, 1976. – 622 с.
3. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
4. Волохина А.В., Годовский Ю.К., Кудрявцев Г.И., Куличихин В.Г. Жидкокристаллические полимеры. – М.: Химия, 1988. – 416 с.
5. Патент РФ №2281154. Каталитический композитный материал для хранения водорода и способ хранения водорода в каталитических системах на основе реакций гидрирования-дегидрирования органических соединений / Богдан В.И., Кустов Л.М., Кустов А.Л., Тарасов А.Л. // Б.И. – 2006. – №22.
6. Постнова М.В., Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Кузнецова Е.А. Синтез циклогексилфенолов // ЖОрХ. – 2003. – Т.39, №10. – С.1487-1489.
7. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991. – 558 с.
8. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. – М.: Химия, 1992. – 640 с.
9. Овчинников К.Л., Плахтинский В.В., Колобов А.В. Использование полумпирических квантово-химических методов для исследования органических соединений и механизмов реакций. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2008. – 26 с.

Из приведенных данных следует, что замещение в циклогексилбензоле **3** должно протекать быстрее, чем в бензоле **1** (**σ -K2** стабильнее, чем **σ -K1**), замещение в дицилогексилбензоле **4** медленнее, чем в циклогексилбензоле (видимо, проявляются стерические препятствия), но быстрее, чем в бензоле.

References

1. Chechetkin A.V. *Vysokotemperaturnye teplonositeli* [High temperature coolants]. Moscow-Leningrad, Gosenergoizdat Publ., 1962, 424 p.
2. Prajd I., Kouen Dzh., Kan P. *Monomery dlya polikondensatsii* [Monomers for polycondensation]. Moscow, Mir Publ., 1976, 622 p.
3. Krasovickij B.M., Bolotin B.M. *Organicheskie lyuminofovy* [Organic phosphors]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 336 p.
4. Volohina A.V., Godovskiy Yu.K., Kudryavtsev G.I., Kulichihin V.G.. *Zhidkokristallicheskie polimery* [Liquid crystal polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1988, 416 p.
5. Bogdan V.I., Kustov L.M., Kustov A.L., Tarasov A.L. *Kataliticheskiy kompozitnyy material dlya khraneniya vodoroda i sposob khraneniya vodoroda v kataliticheskikh sistemakh na osnove reaktsiy gidrirovaniya-degidrirovaniya organicheskikh soedineniy* [Catalytic composite material for hydrogen storage and method for hydrogen storage in catalytic systems based on hydrogenation-dehydrogenation reactions of organic compounds]. Patent RF no.2281154, 2004.
6. Postnova M.V., Koshel' S.G., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Koshel' G.N. [Synthesis of cyclohexylphenols]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2003, vol.39, no.10, pp.1415-1417.
7. Dneprovskiy A.S., Temnikova T.I. *Teoreticheskie osnovy organicheskoy khimii* [Theoretical Foundations of Organic Chemistry]. Leningrad, Khimiya, 1991, 558 p.
8. Gorelik M.V., Efros L.S. *Osnovy khimii i tekhnologii aromaticeskikh soedineniy* [Fundamentals of chemistry and technology of aromatic compounds]. Moscow, Khimiya Publ., 1992, 640 p.
9. Ovchinnikov K.L., Plakhtinskiy V.V., Kolobov A.V. *Ispol'zovanie poluempiricheskikh kvantovo-khimicheskikh metodov dlya issledovaniya organicheskikh soedineniy i mekhanizmov reaktsiy* [Use of semi-empirical quantum chemical methods to study organic compounds and reaction mechanisms]. Jaroslavl', Jaroslavskiy gosudarstvennyi tekhnicheskii universitet Publ., 2008, 26 p.