

## АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА ЦИКЛОГЕКСЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОКИСЛОГО ЭФИРА ГЛИЦЕРИНА

**Проведены исследования по влиянию различных факторов на выход и состав продуктов алкилирования толуола циклогексеном в присутствии сернокислового эфира глицерина, используемого в качестве катализатора. Показана его селективность и срок службы в процессе алкилирования.**

**Ключевые слова :** толуол, циклогексен, катализатор, циклоалкилирование

В ранее опубликованных работах [1, 2] сообщалось о возможности алкилирования толуола отходами производства изопропилового и изобутилового спиртов в присутствии сернокислового эфира глицерина. В данной работе приводятся результаты дальнейшего исследования реакции алкилирования толуола циклогексеном с последующим выделением продуктов реакции и их анализом хроматографическим и спектроскопическим методами.

Как и при алкилировании толуола отходами производства изопропилового и изобутилового спиртов, в зависимости от условий, образуются С-алкилированные продукты: орто-, пара-, мета- и дициклогексильные вещества. - Так с толуолом в изученных условиях образуются 2 и 4-циклогексилтолуолы; 2,4-, 2,6 - дициклогексилтолуолы, а также незначительное количество 3-циклогексилтолуола.

Образование незначительного количества м-циклогексилтолуола повидимому связано с значительным пространственным затруднением, вхождения циклогексена. Этот факт можно объяснить тем, что метильная группа, находящаяся в бензольном кольце создает стерические препятствия при введении циклогексильного радикала.

Алкилирование толуола циклогексеном проводилось при атмосферном давлении и температуре 120 °С. Было изучено влияние температуры реакции, времени контакта, соотношения реагирующих веществ, количества катализатора и его срок службы на выход и состав продуктов реакции.

Для алкилирования применяли: толуол марки чда и циклогексен марки ч.

Данные вещества подвергались перегонке с отбором продуктов, кипящих в пределах одного градуса.

Алкилирование проводилось в круглодонной трехгорлой колбе, оснащенной обратным холодильником, капельной воронкой, механической мешалкой и термометром. В колбу помещался катализатор и свежеперегранный толуол. Колба помещалась в колбонагреватель и данная смесь нагревалась до заданной температуры. Затем, при интенсивном перемешивании добавлялся по каплям циклогексен в весовом отношении толуол : циклогексен 1 : 0,25. Алкилирование толуола циклогексеном продолжалось в течение 240 минут.

По окончании реакции и прекращении перемешивания тут же происходило расслоение продуктов реакции на два слоя верхний и нижний. При помощи делительной воронки отделялся верхний слой от нижнего. Верхний слой, состоящий из не вступивших продуктов реакции и продуктов алкилирования подвергался ректификации при атмосферном давлении. Нижний катализаторный слой использовался для повторного алкилирования.

Изомерный состав и выход продуктов реакции определялся методом газожидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии.

Для газожидкостной хроматографии использовался прибор Кристалл 5000 – 2 с пламенноионизационным детектором с высокоэффективной капиллярной колонкой длиной 100 м и внутренним диаметром 0,25 заполненной диметилполисилоксан типа ХНР – 1 ДВ – 1 100 %. Температура колонки от 35 до 250 °С, со скоростью программирования 5 град/мин. Газ – носитель – гелий, расход которого составлял 60мл/мин. Расчет хроматограмм проводился по методу внутреннего стандарта. В качестве стандартов использовали 2-циклогексилтолуол и 4-циклогексилтолуол. Ошибка определе-

ния, вычисленная из хроматограмм искусственных смесей, составляла  $\pm 5$  отн. %

ИК-спектры снимались на спектрофотометре UR – 20 (призма NaCl) в виде тонкой пленки. ИК-спектры и физико-химические константы исследованных веществ соответствовали литературным данным [3, 4].

На рисунке 1 показано влияние отношения реагирующих веществ на выход целевых продуктов реакции. Из которых следует, что с увеличение весового отношения толуол : циклогексен возрастает содержание моноциклогексилтолуолов в алкилате и значительно снижается выход дизамещенных продуктов реакции.

Общий выход моноциклогексилтолуолов при трехкратном избытке толуола, температуре 120°C и времени контакта 240 минут составляет 81 % от теории и резкому снижению (5,0%) дизамещенных. Дальнейшее повышение весовых отношений толуол : циклогексен существенного влияния не оказывает на выход алкилата.

Отсутствие циклогексилового эфира указывает на то, что в данном случае происходит прямое С-алкилирование в ядро молекулы бензола.

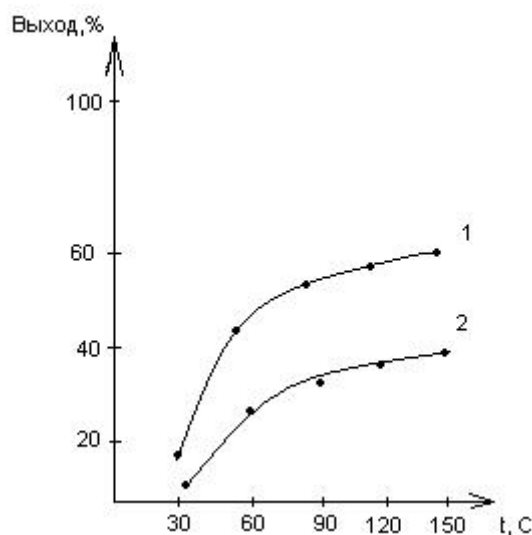
Определенный интерес представляет изучение влияния температуры на выход С-алкилированных продуктов алкилирования. С повышением температуры выход о- и п - циклогексилтолуолов возрастает, достигая максимального выхода 81% (рисунке 2) при температуре 120°C, количества катализатора 0,35 весо-

вых отношений и времени контакта 240 минут. Дальнейшее повышение температуры существенного влияния на выход моноциклогексилтолуолов не оказывает.

Существенное влияние на выход моноциклогексилтолуолов оказывает количество катализатора (таблица 1).

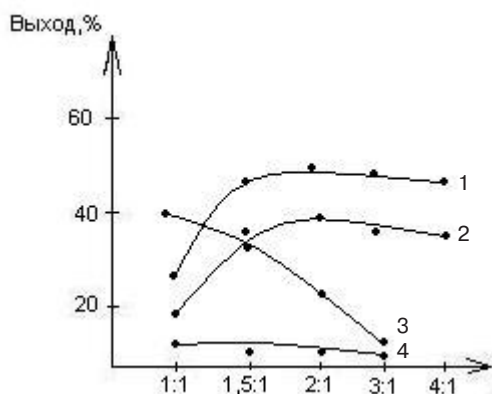
Из таблицы 1 следует, что с увеличением количества сернокислого эфира глицерина выход целевых продуктов возрастает, максимальный выход которых составляет 81,0%. от теоретического при весовом отношении 0,35.

Дальнейшее повышение количества катализатора не оказывает влияния на выход С-алкилированных продуктов реакции.



1 – 2-циклогексилтолуолы;  
2 – 4-циклогексилтолуолы

Рисунок 2. Влияние температуры на выход продуктов реакции



1 – 2-циклогексилтолуол;  
2 – 4-циклогексилтолуол;  
3 – 2,4-дициклогексилтолуол;  
4 – 2,6-дициклогексилтолуол

Рисунок 1. Влияние отношения толуол : циклогексен на выход продуктов реакции

Таблица 1. Влияние количества катализатора на выход 2–4-циклогексилтолуолов при 120°C и продолжительности 240 минут

| Весовое отношение толуол : циклогексен : катализатор | Выход продуктов реакции |                     |
|--|-------------------------|---------------------|
|  | 2-циклогексилтолуол     | 4-циклогексилтолуол |
| 1 : 0,25 : 0,1                                       | 5,40                    | 0,60                |
| 1 : 0,25 : 0,2                                       | 34,10                   | 23,70               |
| 1 : 0,25 : 0,25                                      | 36,40                   | 28,05               |
| 1 : 0,25 : 0,30                                      | 38,90                   | 32,70               |
| 1 : 0,25 : 0,35                                      | 42,70                   | 38,30               |
| 1 : 0,25 : 0,40                                      | 43,00                   | 38,60               |

Значительный интерес в техническом отношении представляет вопрос о продолжительности работы катализатора и влияния его количества на выход моноциклогексилтолуолов (таблица 2).

Из данных таблицы 2 видно, что катализатор не теряет своей первоначальной активности после восьмикратного использования и позволяет получать довольно высокий выход моноциклогексилтолуолов при температуре 120°C. Предложенный впервые катализатор сернокислый эфир глицерина [5] не растворяется в исходных и целевых продуктах алкилирования, легко отделяется от алкилата, расходуется в основном за счет механических потерь и частичного осмоления циклогексеном. Незначительное повышение моноциклогексилтолуолов при повторном использовании объясняется тем, что часть предшествующего опыта остается в катализаторном слое и вместе с ним переносится в последующий опыт. После восьмикратного использования катализатора выход моноциклогексилтолуолов несколько уменьшается по причине механических потерь и его частичного осмоления.

Таблица 2. Продолжительность работы катализатора сернокислого эфира глицерина в реакции циклоалкилирования толуола циклогексеном (время контакта 240 минут, весовое отношение толуол : циклогексен : катализатор – 1,0 : 0,25 : 0,35)

| Число опытов с используемыми катализаторами | Суммарный выход орто- и пара-циклогексилтолуолов, % от теории |
|---|---|
| 1   | 81,00   |
| 2   | 83,10   |
| 3   | 81,30   |
| 4   | 80,90   |
| 5   | 81,05   |
| 6   | 81,40   |
| 7   | 80,70   |
| 8   | 81,10   |
| 9   | 78,20   |

### Выводы

1. Изучено взаимодействие толуола с циклогексеном в присутствии сернокислого эфира глицерина. Установлено, что максимальный выход моноциклогексилтолуолов 81% достигается при температуре 120°C, 4 весовом отношении толуол : циклогексен : катализатор равном 1 : 0,25 : 0,35.

2. Изомерный состав целевого продукта подтвержден хроматографическим и спектроскопическим методами.

### Список литературы:

1. Федотов А.С. Конденсация толуола изопропиловым маслом. – Вестник ОГУ. – 2006. – № 5. – 91–93 с.
2. Федотов А.С. Отход производства изобутилового спирта как сырье для получения п-третбутилтолуола. Всероссийская научно-техническая конференция. Оренбург: ОГУ, 2011. – 2405 с.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры сложных молекул и строение органических соединений. – М.: Изд. «Мир», 1965. – 31 с.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л.Беллами – М.: «Мир», 1971. – 325 с.
5. Авт. свид. №332711 (1971)

### Сведения об авторе

**Федотов Александр Сергеевич**, доцент кафедры химии Оренбургского государственного университета, кандидат технических наук, доцент  
460018, Оренбург, пр-т Победы 13, ауд. 4444, тел. (3532) 372485, e-mail: him@mail.osu.ru

**UDC 547.533 :547.592.2:547.426.2**

**Fedotov A.S.**

Orenburg state university, e-mail: him@mail.osu.ru

**ALKYLATION OF TOLUOL'S BY CYCLOHEXEN IN PRENCE OF SULPHATE GLYCERINE' S ETHER**

The analysis have been made concernihy the infrence of different factors on appeovance and chemical composition of alkirises products of toluol by cyclohexen in presence of sulphate glicerines ether usedas catalyst it was shownits selectivity and the service feriod in the process of alkirises.

Key words: toluol, cyclohexen, catalyст, cycloalkirises.

### Bibliography:

1. Fedotov A. S. Toluol's condensation by izopropil oil / A.S. Fedotov – Orenburg: OSU bulletin, 2006 № 5, 91 – 93 p.
2. Fedotov A. S. Waste production of izobutilo spirit as material for getting p – tretbutiltoluol / All - Russian scientificuand technical conference Orenburg: OSU, 2011 – 2405 p.
3. Nakanishi K. Infrared Spektra of Complex Molecules and Structure of Organic Compounds [Russian translation]. – М.: Izd. «Mir» (1965). P. 31.
4. Bellami L. New data in IK spectors of difficult molecules / L. Bellami. – М.: «Mir», 1971 – 325 p.
5. Authorship № 33271 (1971).