

На правах рукописи

ШАКУН ВЛАДИМИР АНДРЕЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА
НЕКОТОРЫХ АЛКИЛ- И АДАМАНТИЛАРЕНОВ**

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза».

Научный руководитель: **Нестерова Татьяна Николаевна**
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Потехин Вячеслав Вячеславович**
доктор химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»

Антонов Сергей Александрович
кандидат химических наук, заведующий лабораторией
моторных масел АО «Всероссийский научно-
исследовательский институт по переработке нефти»

Ведущая организация: АО «Средневожский научно-исследовательский
институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск

Защита состоится «29» декабря 2020 г. в 16 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс: (846) 3322122; *e-mail*: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (г. Самара, ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.217.05,
кандидат химических наук, доцент

Ивлева Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Развитие мощностей агрегатов и ужесточение условий их эксплуатации объясняют высокие требования к термической стабильности полимеров, высокоэнергетических топливных композиций, масел, присадок и их стабилизаторов. Утяжеление состава нефтяного сырья, увеличение производительности предприятий нефтепереработки и нефтехимии, повышение их эффективности создают необходимость в применении современных технологичных ингибиторов термополимеризации на стадиях концентрирования и выделения.

С указанных позиций высокую практическую значимость имеет исследование термической стабильности алкил- и адамантилпроизводных фенолов, бифенила (БФ), дифенилоксида (ДФО). Алкилфенолы (АФ) широко применяются в качестве стабилизаторов и антиоксидантов. На основе производных алкилДФО и алкилБФ создаются и эффективно используются присадки к топливам, масляные композиции и перспективные гидравлические жидкости для систем авиационной техники, а также стабилизаторы и пластификаторы для термостойких полимеров. Известно, что полимеры на основе БФ и ДФО, то есть полифенилены и полифениленоксиды, обладают высокими показателями термической и термоокислительной стабильности, а введение в ароматическое ядро C₁-C₄-алкильного заместителя повышает температуру стеклования таких полимеров.

Выбор *трет*-бутиларенов для исследования основан на анализе литературных данных и предположении об их наибольшей термической стабильности в ряду C₄-алкиларенов. Исследование адамантиларенов представляет большой интерес, так как модификация органических мономеров адамантаном и его производными сообщает материалам дополнительную устойчивость к высоким температурам и экстремальным механическим воздействиям. Адамантилфенолы, например, могут применяться в роли эффективных ингибиторов термической деструкции.

Знание о характере термической стабильности *трет*-бутил- и адамантиларенов и взаимосвязи их структуры со свойствами позволит регламентировать условия эксплуатации новых соединений с улучшенными параметрами, определить оптимальные условия синтеза выделения и очистки подобных соединений.

Диссертационная работа посвящена решению указанных вопросов и выполнена в рамках ГЗ № 2014/199 (код проекта 1708) «Разработка научных основ современных технологий алкилирования» с использованием научного оборудования ЦКП СамГТУ «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов», при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Самарской области «Молодой ученый» 2016 и гранта ФГБОУ ВО «СамГТУ» для аспирантов 2016 года.

Целью работы является исследование термической стабильности *трет*-бутилбензола (ТББ), 4-*трет*-бутилфенола (4-ТБФ), 4-*трет*-бутилбифенила (4-ТББФ), 4-*трет*-бутилдифенилоксида (4-ТБДФО), 4-(1-адамантил)-фенола (4-(1-Ад)Ф), 4-(1-адамантил)-дифенилоксида (4-(1-Ад)ДФО), 4-(1-адамантил)-резорцина (4-(1-Ад)Рц).

Поставленная **цель** достигается посредством решения следующих **задач**:

1. Синтез, выделение и очистка исследуемых препаратов (чистота 99.9% масс. по ГЖХ).
2. Постановка эксперимента по термическому разложению производных бензола, фенола, бифенила, дифенилоксида в диапазоне 673-763 К.
3. ГЖХ-анализ и идентификация компонентов реакционных смесей при помощи ГХ-МС и направленного синтеза.

4. Определение констант скорости и параметров уравнения Аррениуса термического разложения исследуемых соединений интегральным методом.
5. Формирование кинетической модели термического разложения *трет*-бутиларенов.
6. Определение взаимосвязи термической стабильности соединений со структурой в результате сравнительного анализа констант скорости деструкции.

Научная новизна работы

Впервые методом ГХ-МС с привлечением метода направленного синтеза произведена идентификация продуктов термического разложения 4-*трет*-бутилфенола, 4-*трет*-бутилбифенила, 4-*трет*-бутилдифенилоксида, 4-(1-адамантил)-фенола, 4-(1-адамантил)-дифенилоксида, 4-(1-адамантил)-резорцина.

Впервые экспериментально определены кинетические характеристики термического разложения 7 соединений: *трет*-бутилбензола, 4-*трет*-бутилфенола, 4-*трет*-бутилбифенила, 4-*трет*-бутилдифенилоксида, 4-(1-адамантил)-фенола, 4-(1-адамантил)-дифенилоксида, 4-(1-адамантил)-резорцина. Выстроен ряд их термической стабильности.

Впервые экспериментально установлено, что в условиях термолиза, в отсутствие инициаторов и катализаторов, в диапазоне 673-763 К основным превращением моно-*трет*-бутиларенов является изомеризация в изобутиларены. Аргументирован механизм данного превращения.

Предложена кинетическая модель термической деструкции, сформированная на основе единого подхода к превращениям *трет*-бутильного заместителя в диапазоне 673-753 К, которая адекватно описывает распад изученных *трет*-бутиларенов.

Впервые установлено, что в условиях термолиза, в отсутствие инициаторов и катализаторов, в диапазоне 703-753 К, распад адамантиларенов наряду с разрывом связи $C_{Ar}-C_{Ad}$ сопровождается раскрытием адамантанового цикла. Также, в указанных условиях, обнаружены процессы позиционной *пара*-/*орто*- и *узел*-/*мостик*-изомеризации адамантильного заместителя в ядре.

Практическая значимость

Произведен анализ термической стабильности веществ, находящихся применение в высокотемпературных процессах. Определены кинетические характеристики термического распада исследуемых соединений.

На основе полученных данных и литературных сведений определен ряд взаимосвязей между структурой и ее термической стабильностью.

Полученная информация о термической стабильности изученных веществ, может быть применена при прогнозировании свойств и создании термостабильных полимеров, стабилизаторов и смазывающих материалов, а также при разработке современных технологий синтеза подобных соединений.

Личный вклад автора

Автором диссертации лично собрана и оформлена установка по тестированию термической стабильности, выполнены эксперименты по термолизу исследуемых соединений; поставлен синтез образцов ряда исследуемых структур и направленные синтезы, необходимые для идентификации; произведена идентификация компонентов реакционных смесей; произведен кинетический анализ экспериментальных данных.

Совместно с руководителем систематизированы результаты обработки экспериментальных данных, выработаны подходы к формированию кинетических моделей, подготовлен текст публикаций и диссертации.

На защиту выносятся следующие положения

- Кинетические характеристики реакций термической деструкции *трет*-бутил- и адамантиларенов, и кинетические модели термолиза *трет*-бутиларенов.
- Ряд термической стабильности: «4-(1-Ад)Рц << 4-ТБФ < ТББ < 4-(1-Ад)ДФО < 4-(1-Ад)Ф < 4-ТБДФО << 4-ТББФ» и влияние структуры исследуемых соединений на термическую стабильность.
- Данные о качественных составах реакционных масс термолиза *трет*-бутил- и адамантиларенов, а также о вкладах деструктивных и изомеризационных превращений в процесс термического разложения исследуемых соединений.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования

Для исследования термической стабильности и характера термолиза индивидуальных веществ, были синтезированы, выделены и очищены до 99.9% масс. (ГЖХ): 4-ТБФ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО, 4-(1-Ад)Ф, 4-(1-Ад)ДФО, 4-(1-Ад)Рц. ТББ (99.9% масс. по ГЖХ) являлся коммерческим образцом производства компании «Реахим».

Методика исследования термической стабильности углеводородов

Исследование термической стабильности соединений в газовой фазе проводили термостатированием в трубчатой печи в реакторах закрытого типа – запаянных с двух сторон стеклянных капиллярах ($l=23-25$ мм; $d_n=0.95-1.05$ мм). Вещества предварительно высушивали; капилляр заполнялся на 25-27% объема, после загрузки заполнялся гелием. Указанная степень загрузки была определена как оптимальная в результате калибровочных экспериментов. Конверсия исследуемых соединений была зафиксирована в пределах 30% масс. Время контакта варьировалось, и было ограничено моментом достижения указанного предела по степени превращения исходного вещества (30% масс.).

Методы анализа и идентификация компонентов реакционных смесей

Основным методом анализа реакционных смесей являлся ГЖХ, выполненный на приборе «Кристалл 2000М», оснащенный ПИД и кварцевой капиллярной колонкой SE-30 (60 м × 250 мкм × 0.25 мкм). Температурный режим колонки подбирался для каждой системы индивидуально, Температура испарителя – 250°C, детектора – 280°C.

Количественный анализ производился методом внутреннего стандарта.

Идентификация компонентов реакционных смесей термического разложения включала сравнительный ГЖХ-анализ с использованием стандартных образцов соединений, ГХ-МС анализ, а также постановку направленного химического синтеза.

ГХ-МС-анализ был выполнен на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенном капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) с неподвижной фазой HP-5MS и детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизации 70 eV.

Методика кинетического анализа термолиза исходных веществ

Расчет констант скорости термического распада «Соединение → продукты» был выполнен интегральным методом согласно модели превращений «первого» порядка. Функция $k_i \cdot \tau = \ln(C_0/C)$ во всех случаях исходила из начала координат и имела линейную зависимость от времени, что подтверждает адекватность выбора модели.

На основе полученных значений констант, путем линеаризации уравнения Аррениуса в координатах « $\ln k_i - 1000/T$ », вычислены энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакций распада исследуемых веществ.

Методика разработки кинетической модели термолиза *трет*-бутиларенов

Формирование кинетической модели термической деструкции исходных *трет*-бутиларенов производилось дифференциальным методом обработки кинетических

данных для сложных реакций. При этом нами принято допущение, что все реакции, избранные для кинетического анализа, мономолекулярные¹. Соответственно, константы скорости реакций, формирующих модель, являются комбинацией констант скорости всех промежуточных стадий.

Далее, из множества N теоретически возможных реакций в системе был выделен ряд превращений, обладающих наибольшей значимостью, из которых формировалась итоговая модель. Алгоритм расчета констант скорости индивидуальных превращений в модели включал следующие шаги:

1. Для всех продуктов реакции вычислены фактические скорости изменения концентрации ($r_{i,эксп}$), т. е. дифференциал от функции $C_{i,эксп} = f(\tau)$.
2. Вычислены расчетные скорости ($r_{i,расч}$) накопления продуктов с учетом полного набора наиболее вероятных реакций.
3. Путем совместной обработки полученных в пункте 1 и 2 зависимостей с критерием оптимизации (1), исключены незначимые реакции и вычислены константы скорости k_i .

$$\sum_n (r_{i,эксп} - r_{i,расч})^2, \quad (1)$$

4. С использованием констант скорости (п. 3), методом Рунге-Кутты получены расчетные значения концентраций продуктов термоллиза.
5. Адекватность сходимости экспериментальных и расчетных концентраций тестирована с применением критерия Пирсона и критерия Фишера.
6. На основе расчетных констант скорости превращений, включенных в кинетическую модель, производился расчет параметров уравнения Аррениуса.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Результаты исследования обладают высокой степенью достоверности благодаря надежности метода изучения кинетики термического разложения индивидуальных соединений в реакторах закрытого типа, а также физико-химических методов анализа реакционных смесей. Достоверность обеспечена воспроизводимостью полученных экспериментальных данных, их согласованностью между собой, а также с результатами, представленными в литературных источниках.

Материалы диссертационной работы обсуждались на конференциях российского и международного уровня:

- IV Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения), г. Самара, 2016 г.
- VIII Всероссийская научная конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», г. Чебоксары, 2020 г.
- XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2020 г.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликованы 6 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, 3 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 218 страницах машинописного текста, содержит 34 таблицы и 81 рисунок, состоит из введения, литературного обзора, эксперименталь-

¹ Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1975. – 380 с.

ной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы, включающего 137 наименований, и приложения.

Основное содержание работы

В литературном обзоре систематизированы существующие сведения о термической стабильности, характере и механизме термического распада алкилпроизводных бензола, фенола, бифенила, дифенилоксида, а также адамантиларенов. В работе рассмотрены различные экспериментальные и расчетные методы исследования термической стабильности органических соединений, качественного и количественного анализа составов реакционных масс декомпозиции исходных соединений. Показано, что существует обширный массив экспериментальных данных о термической стабильности C₁-C₃-алкилбензолов, а информация о C₄-алкилбензолах представлена узким кругом работ. Определено, что сведения о термической стабильности алкилфенолов, алкилбифенилов и алкилдифенилоксидов, адамантиларенов, в целом, ограничены. Особое внимание уделено вопросам изомеризации алкиларенов, протекающей под высокотемпературным воздействием – 400°C и выше. Анализ показал, что данные о подобных реакциях носят противоречивый характер и требуют уточнения.

Обсуждение результатов исследования

В рамках исследования термической стабильности *трет*-бутил- и адамантиларенов решаются задачи по определению составов реакционных масс термолиза углеводородов, формированию гипотезы о механизме радикальной изомеризации *трет*-бутиларенов, а также созданию кинетической модели термолиза для каждого *трет*-бутиларена и схемы превращений для адамантиларенов.

Кинетический анализ термической деструкции ТББ

Типовая хроматограмма продуктов термолиза ТББ представлена на Рисунке 1:

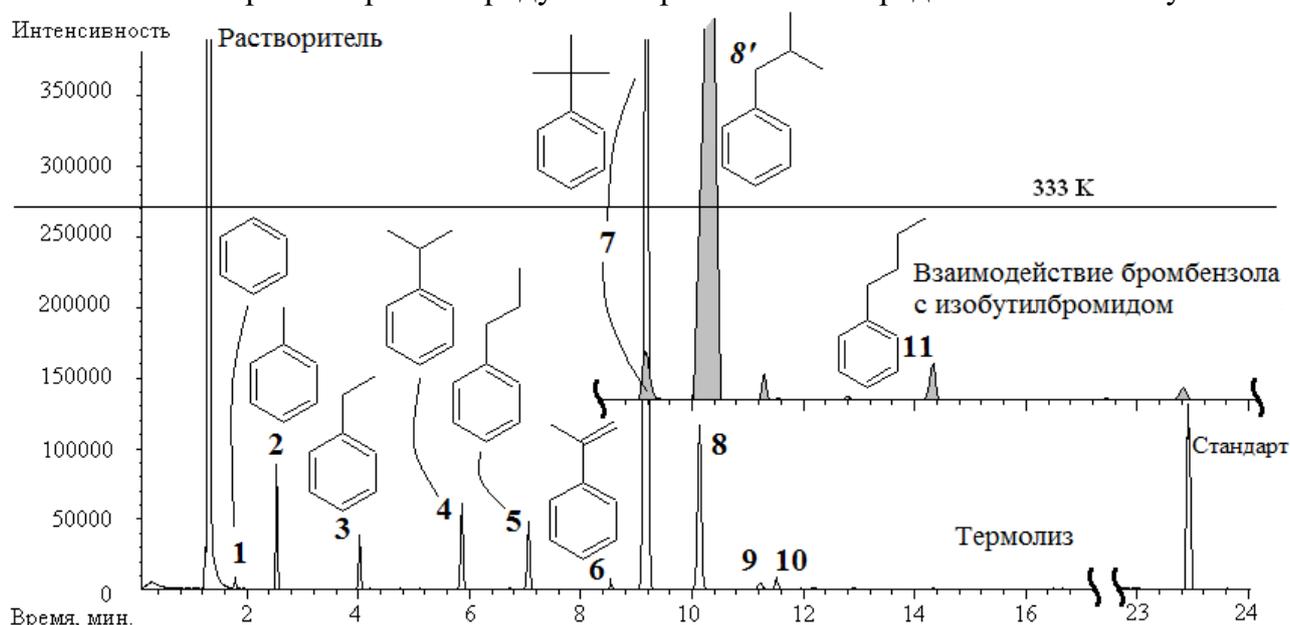


Рис. 1. Хроматограммы продуктов термолиза ТББ (733 К, 12 мин.) и взаимодействия бромбензола с изобутилбромидом: (1) бензол, (2) метилбензол (МеБ), (3) этилбензол (ЭБ), (4) изопропилбензол (ИПБ), (5) *n*-пропилбензол (НПБ), (6) α -метилстирол (АМС), (7) *трет*-бутилбензол (ТББ), (8, 8') изобутилбензол (ИББ), (9) 2-метилиндан (2-МеИнд), (10) 1-фенилпроп-1-ен (1-ФПен); (11) *n*-бутилбензол (4-НББ)

Для подтверждения структуры ИББ, образующегося в процессе термолиза ТББ, использовали направленный синтез (ИББ, компонент 8'). Решение задачи по формированию кинетической модели термолиза ТББ представлено на примере температуры

733 К, выбранной из середины исследуемого диапазона 703-753 К. ТББ рассматривался нами как модельное соединение. На его примере были определены закономерности процесса, которые послужили основой для исследования термической стабильности других *трет*-бутиларенов.

Анализ экспериментальных данных показал, что при термоллизе ТББ наиболее активно протекает изомеризация *трет*-бутильного заместителя с образованием ИББ. Деструкция ТББ проявлялась в меньшей степени. В реакционной массе не было обнаружено следов ВББ и НББ во всем диапазоне температур и конверсий. Термодинамический анализ газофазной изомеризации в системе «ТББ+ВББ+ИББ+НББ» показал возможность изомеризации ТББ как с образованием ИББ, так и ВББ и НББ. Однако экспериментальные данные свидетельствуют об образовании исключительно изоструктуры, что объясняется механизмом превращения, который реализуется, по-видимому, через промежуточный цикл² С_{четв.}-С_{перв.}-С_{Аг} (рис. 2):

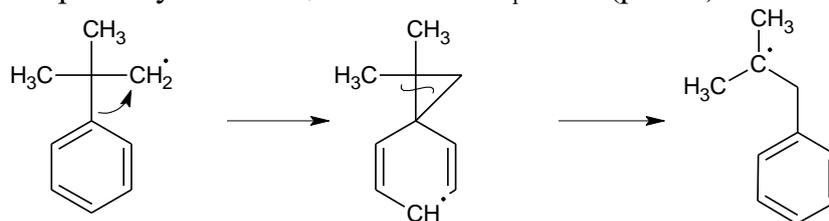


Рис. 2. Механизм изомеризации ТББ

Помимо определяющего влияния изомеризации ТББ в результате анализа концентрационных кривых нами было установлено, что ИББ является источником ИПБ (также, предположительно, через циклический переходный комплекс), а ИПБ подвергается изомеризации в НПБ. Очевидно, что основное направление образования бензола - это деалкилирование ТББ, а МеБ - это разрыв β -С-С-связи в ИББ. С учетом этих превращений, заложенных в основу, получена модель термоллиза и представленная ниже схема превращений (рис. 3):

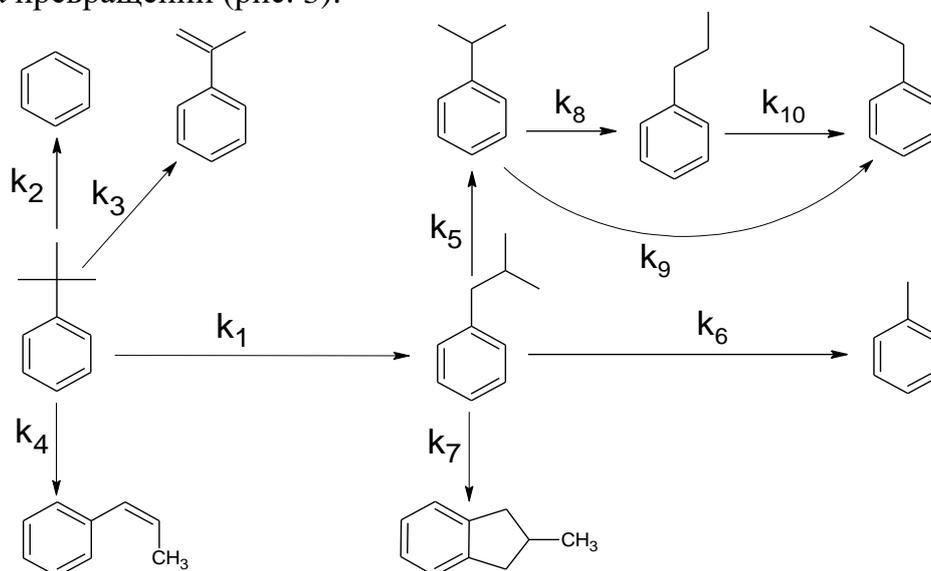


Рис. 3. Схема превращений при термоллизе ТББ в диапазоне 703-753 К

Значения вычисленных констант скорости реакций, протекающих при термоллизе ТББ представлены в Таблице 1:

² Slauch L. H., Raley J. H. Free radical isomerization of some benzene radicals //Journal of the American Chemical Society. – 1960. – V. 82. – №. 5. – P. 1259-1260.

Таблица 1

Константы скорости реакций, сопровождающих термоллиз ТББ, 703-753 К, ($k_i \times 10^5$)

T, K	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
703	3.10	0.10	0.08	0.24	11.04	5.39	1.24	17.82	5.54	9.01
708	5.25	0.21	0.12	0.35	22.52	9.11	2.45	23.44	7.16	14.11
713	6.56	0.41	0.21	0.44	29.08	10.98	2.44	24.19	8.08	21.31
718	9.03	0.53	0.34	0.85	39.18	17.21	5.03	32.99	14.72	21.04
723	12.62	0.69	0.45	1.19	49.15	21.62	6.07	34.93	16.54	29.11
728	16.48	0.70	0.61	1.48	59.40	29.30	6.53	57.30	24.19	37.10
733	20.29	0.88	0.78	1.96	71.50	32.20	8.44	89.34	28.32	61.11
738	21.01	1.15	1.09	2.15	95.49	35.84	8.69	93.30	34.05	75.04
743	33.44	1.65	1.72	3.25	143.3	59.48	13.84	113.9	65.39	81.11
748	42.39	2.52	2.31	4.15	187.8	81.08	16.59	159.9	71.52	103.7
753	48.51	3.49	2.73	5.40	249.2	89.77	20.48	181.4	85.39	130.1

Адекватность модели экспериментальным данным представлена на Рисунке 4 в виде корреляционного графика в координатах « $C_{i, \text{расч}} (C_{i, \text{эксп}}) = f(\tau)$ ». Величина критерия Пирсона для сопоставления экспериментальных и расчетных концентраций составила 0.99; критерий Фишера при уровне значимости 0.05 многократно превышал табличную величину; отклонение концентраций продуктов и реагентов, воспроизведенных моделью, от экспериментальных значений не превышало 10%. В диапазоне температур исследования термической стабильности 4-ТБФ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО эти условия также выполнялись.

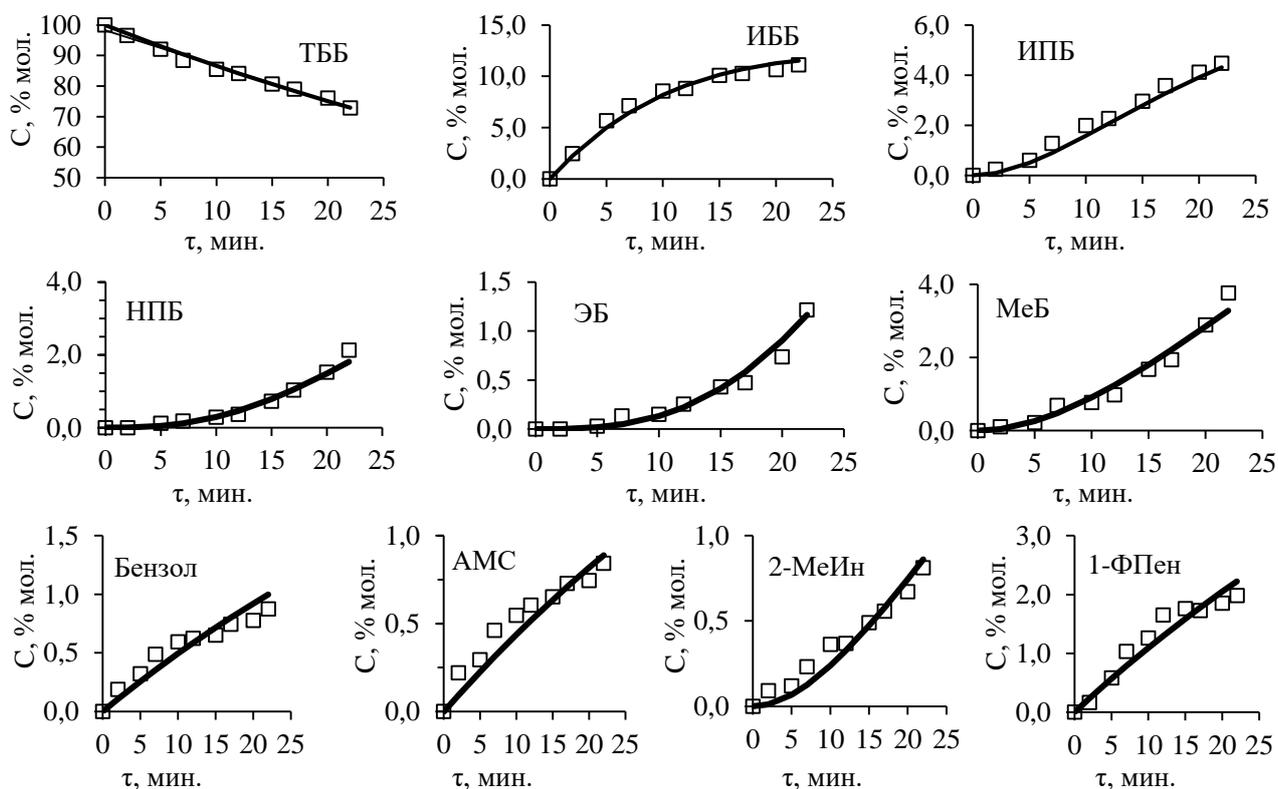


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных (\square) и расчетных ($—$) концентраций продуктов термических превращений ТББ при 733 К

На основе информации о константах скорости реакций, включенных в модель, были вычислены параметры уравнения Аррениуса (табл. 2):

Параметры уравнения Аррениуса для термических превращений, сопровождающих деструкцию ТББ, в диапазоне температур 703-753 К

Реакция		k_i	$\lg(k_0)$	E_a , кДж/моль
ТББ	ИББ	k_1	12.9 ± 0.7	233.7 ± 9.2
ТББ	Бензол	k_2	14.4 ± 1.5	272.6 ± 20.3
ТББ	АМС	k_3	17.1 ± 0.8	311.3 ± 10.6
ТББ	1-ФПен	k_4	14.6 ± 0.8	271.2 ± 11.4
ИББ	ИПБ	k_5	14.6 ± 0.8	248.3 ± 11.0
ИББ	Толуол	k_6	13.5 ± 0.7	238.3 ± 10.3
ИББ	2-МеИн	k_7	12.1 ± 1.1	226.8 ± 15.4
ИПБ	НПБ	k_8	12.2 ± 0.8	215.6 ± 10.8
ИПБ	ЭБ	k_9	14.4 ± 0.7	251.1 ± 10.3
НПБ	ЭБ	k_{10}	13.1 ± 0.7	229.3 ± 9.8

Приведенные параметры (табл. 2) могут быть применены для моделирования процесса как в исследуемом, так и в более широком диапазоне температур. Однако, для анализа кинетической модели мы пользовались константами скорости превращений, так как это наиболее чувствительные характеристики процесса.

В диапазоне 703-753 К соотношения констант $k_1/k_2=20.3$ и $k_1/(k_2+k_3+k_4)=5.7$ показывает, что изомеризация *трет*-бутильного заместителя преобладает над dealкилированием по связи C_{Ar}-C_{четв} и, в целом, над деструктивными превращениями ТББ.

Кинетический анализ термической деструкции 4-ТБФ

Хроматограмма продуктов термолита 4-ТБФ представлена на Рисунке 5:

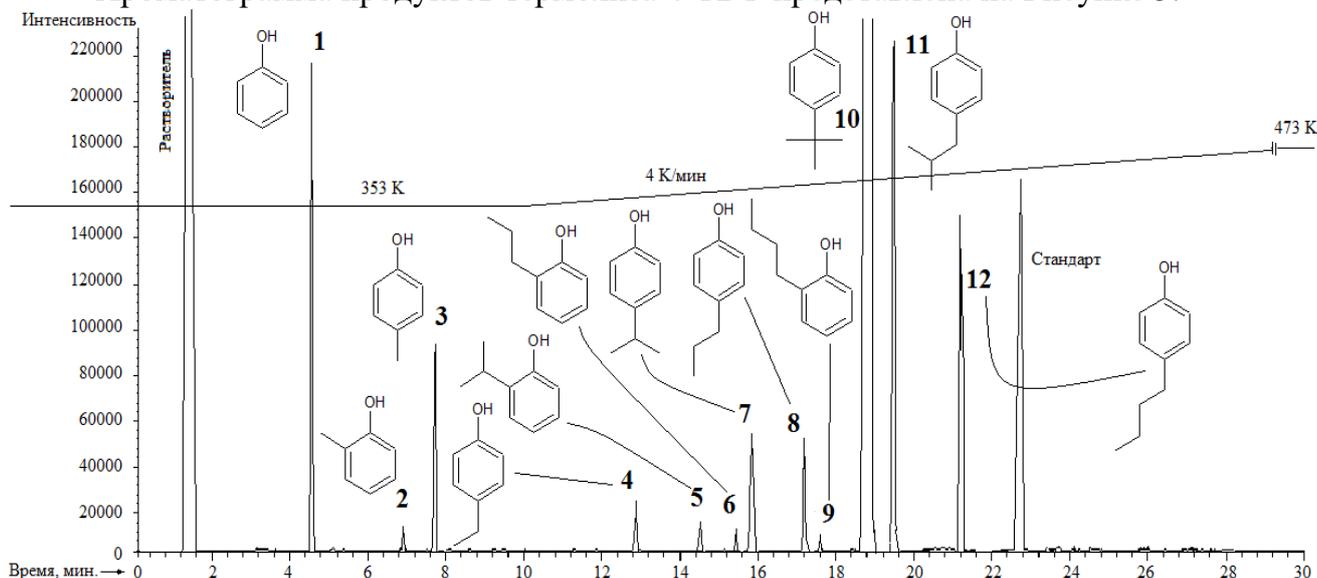


Рис. 5. Хроматограмма продуктов термолита 4-ТБФ (718 К, 20 мин.): (1) фенол, (2) 2-метилфенол (2-МеФ), (3) 4-метилфенол (4-МеФ), (4) 4-этилфенол (4-ЭФ), (5) 2-изопропилфенол (2-ИПФ), (6) 2-*n*-пропилфенол (2-НПФ), (7) 4-изопропилфенол (4-ИПФ), (8) 4-*n*-пропилфенол (4-НПФ), (9) 2-изобутилфенол, (10) 4-ТБФ, (11) 4-изобутилфенол (4-ИБФ); (12) 4-*n*-бутилфенол (4-НБФ), искусственно добавлен к смеси для подтверждения структуры 4-ИБФ методом ГХ-МС, на рисунке затемнен

Кинетическая модель термолита 4-ТБФ в диапазоне 673-738 К (рис. 6) и константы скорости (табл. 3) представлены ниже.

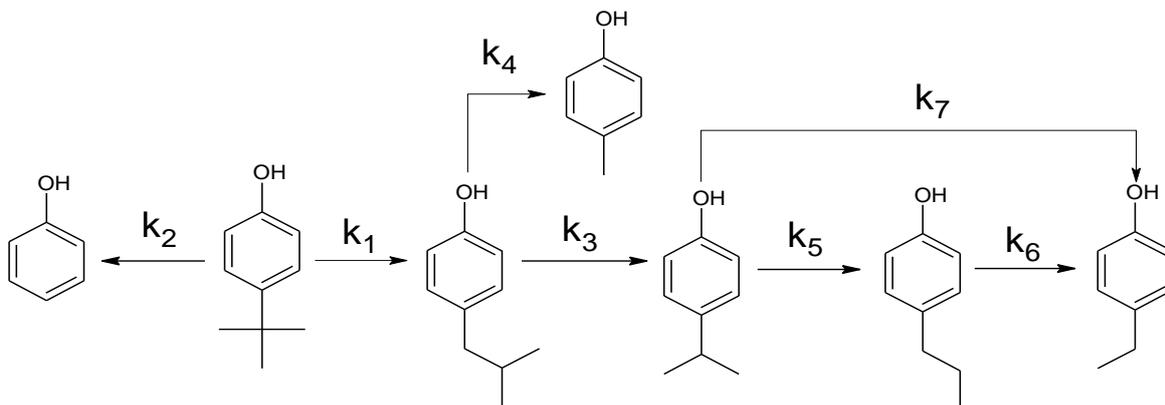


Рис. 6. Схема превращений при термоллизе 4-ТБФ в диапазоне 673-738 К

Таблица 3

Значения констант скорости для термических превращений, сопровождающих деградацию 4-ТБФ, в диапазоне 673-738 К, ($k_i \times 10^5$)

T, K	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7
673	1.85	0.24	0.41	0.66	21.10	2.02	3.52
678	2.91	0.38	0.91	1.21	33.87	2.55	5.12
683	3.28	0.47	1.30	1.65	38.60	3.36	6.62
688	5.04	0.87	1.39	2.62	54.43	4.40	9.31
693	6.83	1.21	1.99	3.25	69.65	4.97	9.91
698	8.18	1.54	2.55	4.48	86.79	7.05	14.85
703	11.03	2.08	4.40	6.49	124.3	8.69	16.22
708	16.55	3.35	6.52	11.54	131.6	10.24	29.82
713	17.55	4.02	7.26	11.67	218.9	16.08	32.12
718	23.05	5.53	14.51	23.07	231.9	25.24	33.40
723	26.06	6.14	15.17	17.18	270.7	26.32	35.25
728	34.40	7.81	19.02	29.26	290.5	30.30	40.55
733	58.30	12.53	27.20	60.49	415.5	45.55	71.51
738	78.25	19.03	36.50	67.85	470.5	56.00	99.75

Адекватность модели экспериментальным данным иллюстрируется Рисунком 7.

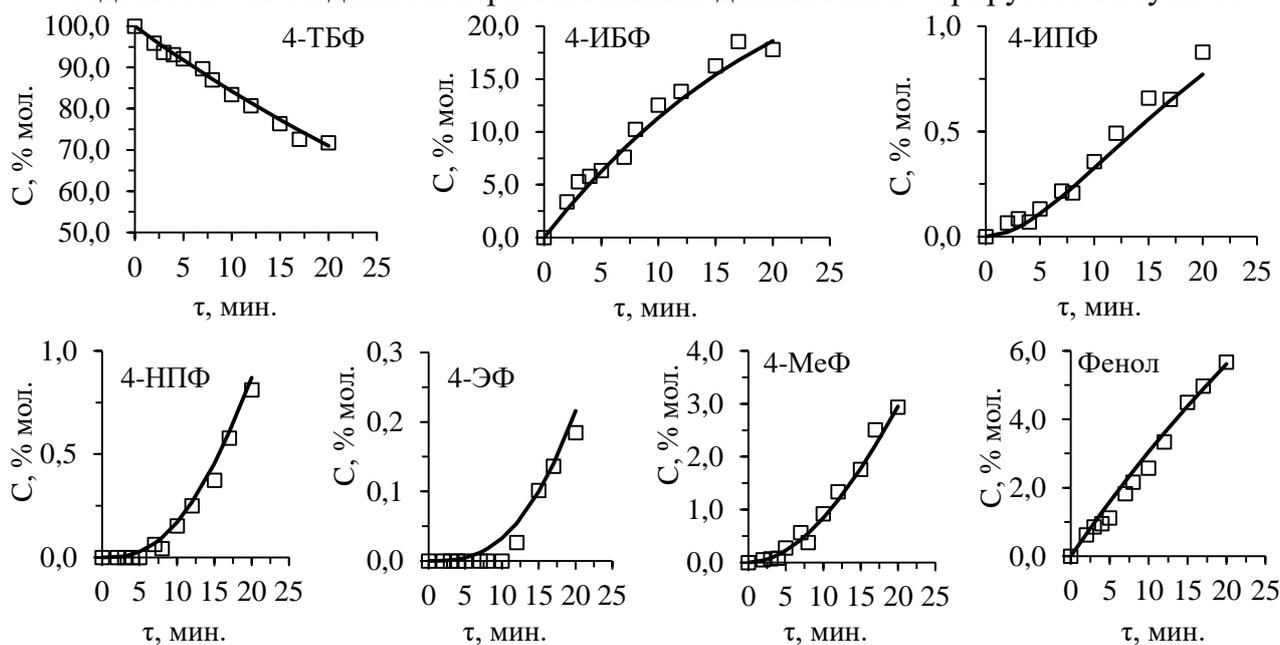


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных (\square) и расчетных ($—$) концентраций продуктов термических превращений 4-ТБФ при 718 К

На основе информации о константах скорости реакций, включенных в модель, были вычислены параметры уравнения Аррениуса в диапазоне 673-738 К (табл. 4):

Таблица 4

Параметры уравнения Аррениуса превращений, сопровождающих термоллиз 4-ТБФ

Реакция		k_i	$\lg(k_0)$	E_a , кДж/моль
4-ТБФ	4-ИБФ	k_1	12.6 ± 0.5	223.5 ± 6.3
4-ТБФ	Фенол	k_2	14.9 ± 0.5	263.7 ± 6.7
4-ИБФ	4-ИПФ	k_3	15.9 ± 0.6	273.1 ± 8.5
4-ИБФ	4-МеФ	k_4	16.8 ± 0.7	282.7 ± 10.0
4-ИПФ	4-НПФ	k_5	11.4 ± 0.5	193.2 ± 6.1
4-НПФ	4-ЭФ	k_6	11.9 ± 0.4	214.0 ± 5.7
4-ИПФ	4-ЭФ	k_7	10.7 ± 0.7	194.7 ± 9.0

Кинетический анализ термической деструкции 4-ТББФ

Типовая хроматограмма продуктов термоллиза 4-ТББФ (рис. 8):

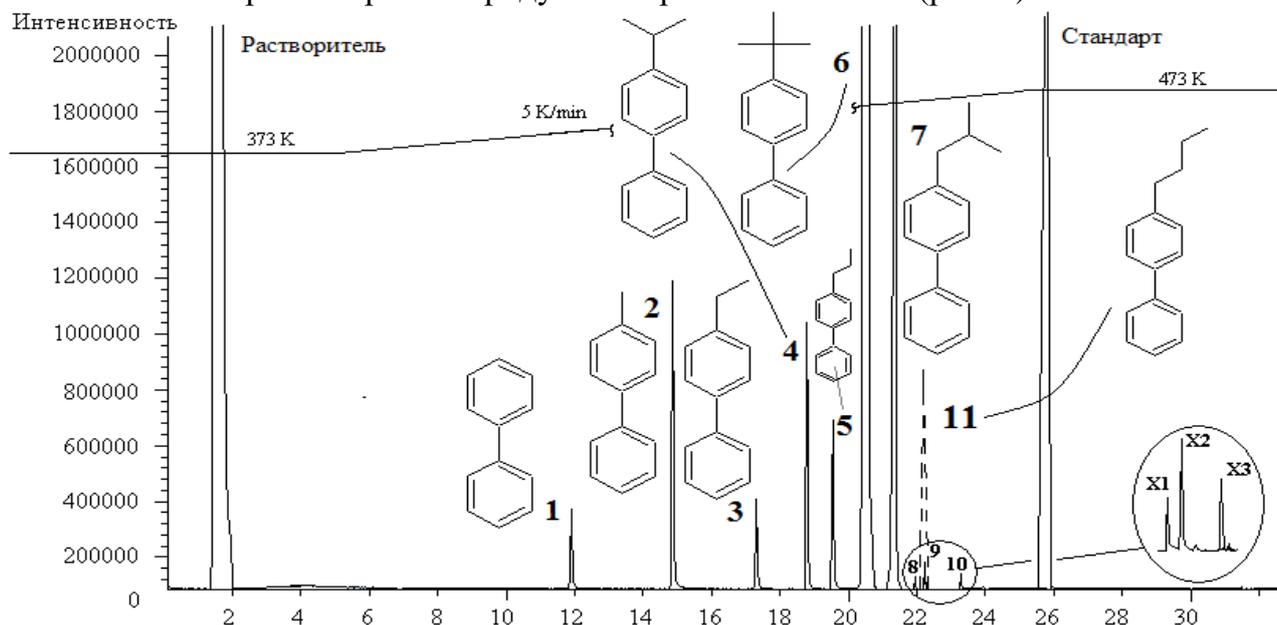


Рис. 8. Хроматограмма смеси продуктов термоллиза 4-ТББФ (748 К, 20 мин.): (1) бифенил (БФ), (2) 4-метилбифенил (4-МеБФ), (3) 4-этилбифенил (4-ЭБФ), (4) 4-изопропилбифенил (4-ИПБФ), (5) 4-*n*-пропилбифенил (4-НПБФ), (6) 4-*tert*-бутилбифенил (4-ТББФ), (7) 4-изобутилбифенил (4-ИББФ), (8-10) X₁₋₃

Полученная нами кинетическая модель термоллиза 4-ТББФ в диапазоне температур 703-763 К (рис. 9) и константы скорости (табл. 5) имели следующий вид:

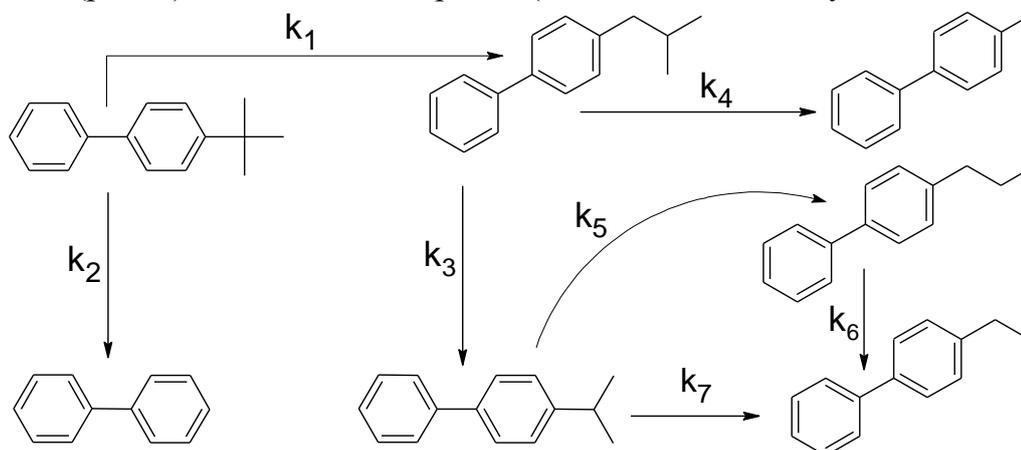


Рис. 9. Схема превращений при термоллизе 4-ТББФ в диапазоне 703-763 К

Таблица 5

Значения констант скорости для термических превращений, сопровождающих деградацию 4-ТББФ в диапазоне 703-763 К, ($k_i \times 10^5$)

k_i , c^{-1} T , К	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7
703	0.72	0.04	3.16	2.75	8.81	3.16	1.30
708	0.97	0.07	4.36	3.26	10.81	4.16	1.70
713	1.61	0.09	6.06	4.55	16.21	4.16	2.00
718	2.02	0.13	8.06	6.15	21.31	6.16	2.50
723	3.23	0.18	11.59	9.51	31.30	8.13	3.75
728	4.62	0.24	16.94	13.51	35.75	12.84	4.77
733	5.54	0.33	19.94	17.51	54.58	16.89	7.08
738	6.56	0.42	24.94	21.51	57.65	24.19	9.10
743	9.56	0.60	39.94	29.51	60.47	33.73	12.20
748	10.20	0.70	46.39	30.48	67.60	38.53	14.20
753	14.57	1.05	58.94	40.35	89.50	51.55	18.94
758	20.04	1.58	77.94	58.08	115.5	69.15	28.08
763	27.05	2.10	110.9	80.06	141.1	97.21	42.35

Адекватность модели экспериментальным данным представлена на Рисунке 10.

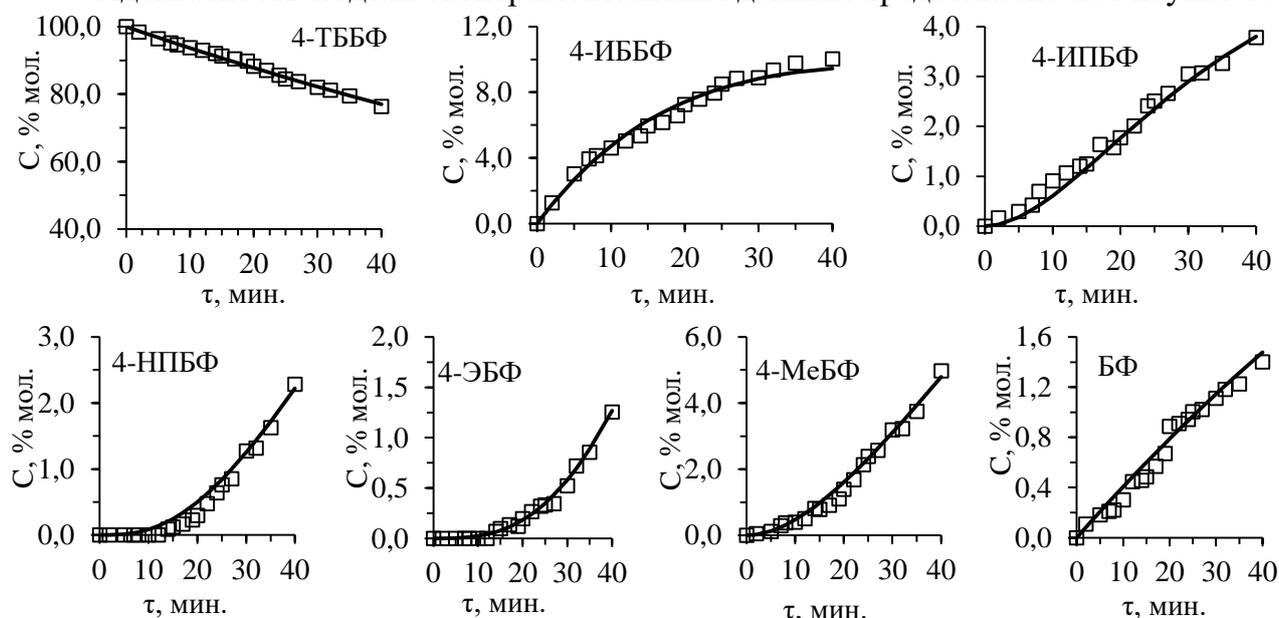


Рис. 10. Сопоставление экспериментальных (\square) и расчетных ($—$) концентраций продуктов термических превращений 4-ТББФ при 748 К

На основе информации о константах скорости реакций, включенных в модель, были вычислены параметры уравнения Аррениуса в диапазоне 703-763 К (табл. 6):

Таблица 6

Параметры уравнения Аррениуса превращений, сопровождающих термолит 4-ТББФ

Реакция		k_i	$\lg k_0$	E_a , кДж/моль
4-ТББФ	4-ИББФ	k_1	14.3 ± 0.5	260.6 ± 7.6
4-ТББФ	БФ	k_2	14.7 ± 0.3	283.0 ± 4.5
4-ИББФ	4-ИПБФ	k_3	14.8 ± 0.3	259.9 ± 4.2
4-ИББФ	4-МеБФ	k_4	14.0 ± 0.5	249.7 ± 7.0
4-ИПБФ	4-НПБФ	k_5	10.8 ± 0.7	199.4 ± 9.5
4-НПБФ	4-ЭБФ	k_6	15.0 ± 0.5	263.0 ± 7.2
4-ИПБФ	4-ЭБФ	k_7	14.0 ± 0.5	255.3 ± 6.4

Кинетический анализ термической деструкции 4-ТБДФО

Типовая хроматограмма продуктов термолиза 4-ТБДФО (рис. 11):

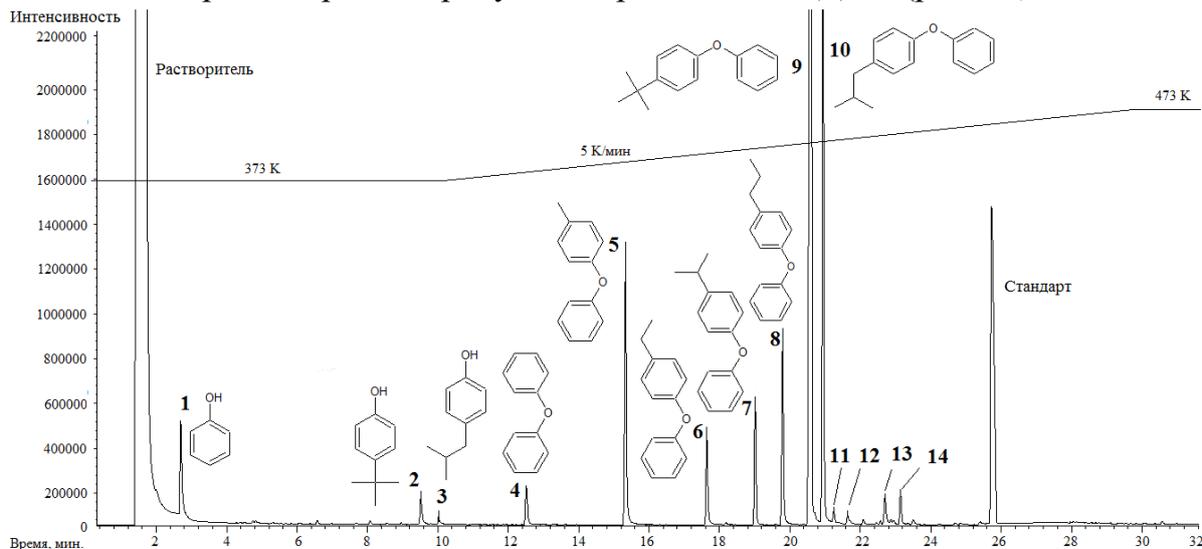


Рис. 11. Хроматограмма смеси продуктов термолиза 4-ТБДФО (728 К, 40 мин): (1) фенол, (2) 4-*tert*-бутилфенол (4-ТБФ), (3) 4-изобутилдфенол (4-ИБФ), (4) дифенилоксид (ДФО), (5) 4-метилдифенилоксид (4-МедФО), (6) 4-этилдифенилоксид (4-ЭДФО), (7) 4-изопропилдифенилоксид (4-ИПДФО), (8) 4-*n*-пропилдифенилоксид (4-НПДФО), (9) 4-*tert*-бутилдифенилоксид (4-ТБДФО), (10) 4-изобутилдифенилоксид (4-ИБДФО), (11-14) – не идентифицированные компоненты X₁₋₄

Полученная нами кинетическая модель термолиза 4-ТБДФО в диапазоне 703-763 К (рис. 12) и константы скорости (табл. 7) имели следующий вид:

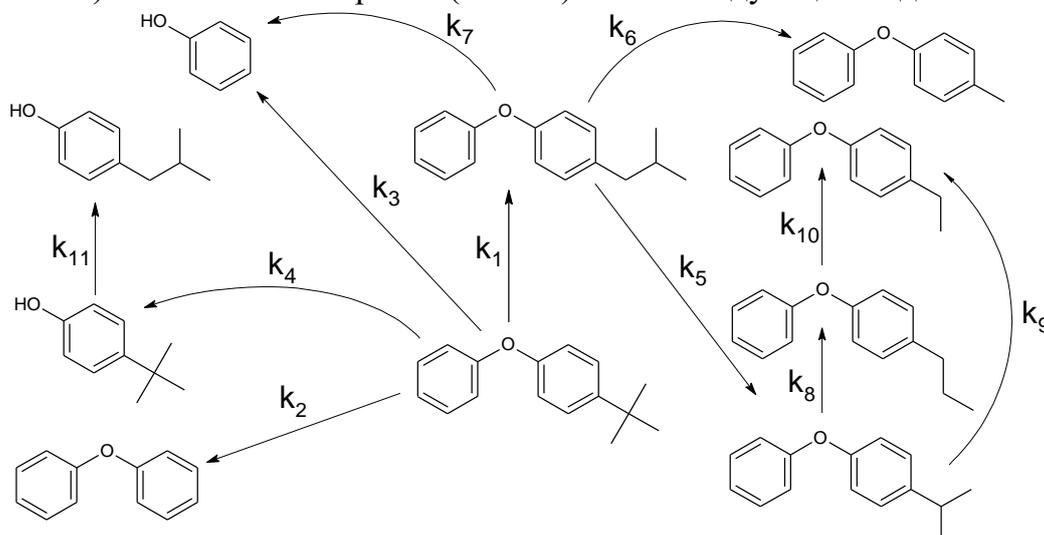


Рис. 12. Схема превращений при термолизе 4-ТБДФО в диапазоне 703-763 К

Таблица 7

Значения констант скорости для термических превращений, сопровождающих деструкцию 4-ТБДФО в диапазоне 703-763 К, ($k_i \times 10^5$)

$T, K \backslash k_i, c^{-1}$	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}	k_{11}
703	2.16	0.07	0.04	0.06	8.54	6.12	2.32	27.37	4.85	8.01	3.82
708	3.26	0.11	0.06	0.10	10.44	8.02	3.51	37.59	7.36	10.44	5.29
713	3.92	0.15	0.09	0.13	13.90	11.08	5.02	43.98	8.57	11.68	6.82
718	5.21	0.21	0.11	0.18	19.56	14.68	6.59	62.38	13.67	18.65	8.99
723	5.52	0.21	0.12	0.20	20.90	16.02	7.82	72.56	17.68	20.19	9.92

$k_i \cdot c^{-1}$ T, K	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}	k_{11}
728	8.19	0.28	0.16	0.28	25.20	19.76	9.66	104.2	24.88	30.73	13.18
733	14.06	0.56	0.30	0.46	42.55	35.27	16.39	130.0	33.48	43.24	19.42
738	18.02	0.77	0.42	0.63	60.20	46.86	22.02	164.9	44.76	56.79	24.92
743	19.83	0.89	0.47	0.67	75.85	52.11	25.35	179.9	55.18	76.26	27.18
748	29.84	1.44	0.78	1.15	116.2	81.80	39.30	278.7	84.85	103.7	40.65
753	32.25	1.81	0.95	1.35	167.6	101.3	48.39	291.4	89.68	108.6	42.18
758	49.47	2.64	1.43	2.06	204.0	140.7	69.07	437.0	146.9	173.6	70.70
763	62.39	3.25	1.97	2.80	277.9	205.3	93.66	537.9	175.7	208.7	93.18

Адекватность модели экспериментальным данным представлена на Рисунке 13.

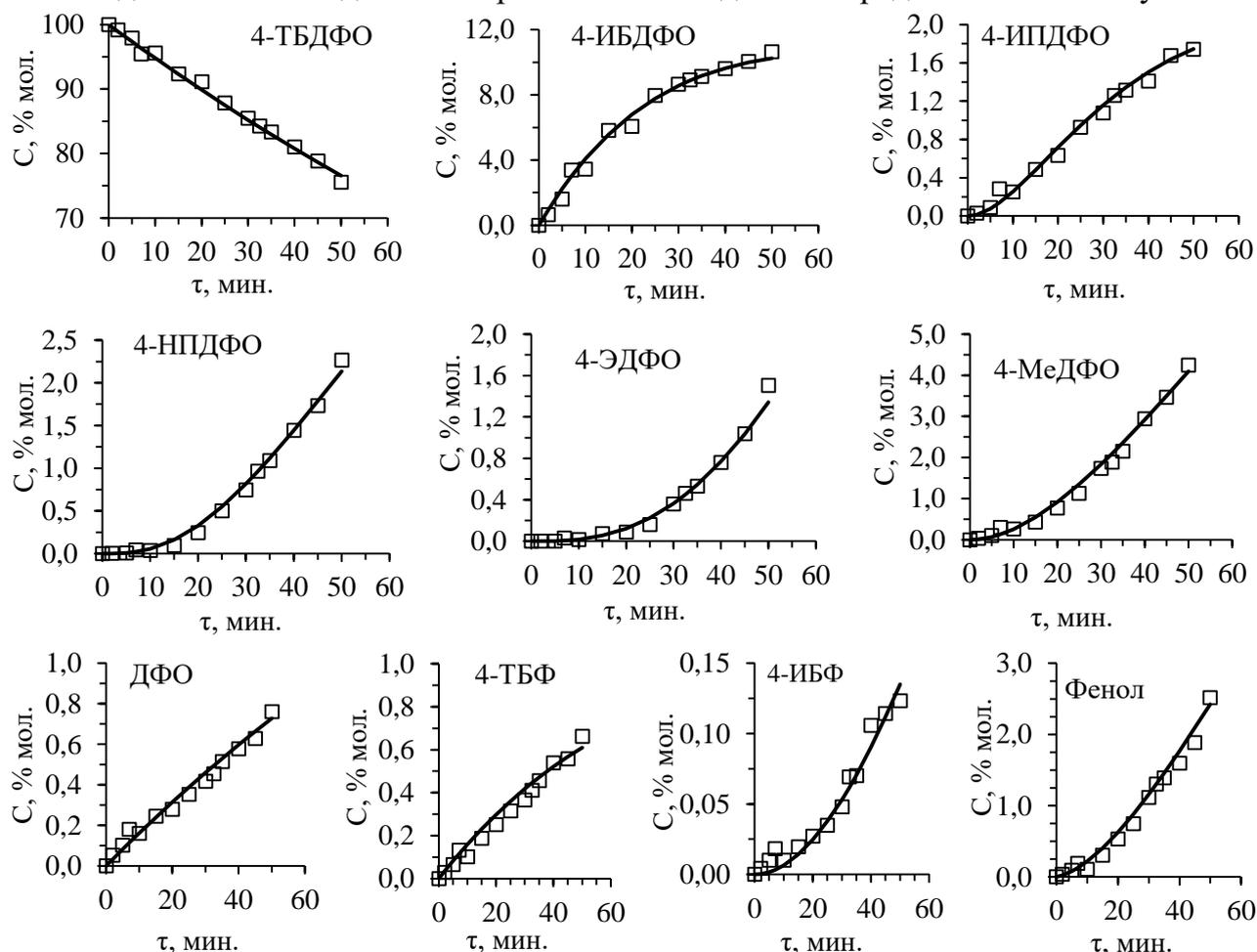


Рис. 13. Сопоставление экспериментальных (\square) и расчетных (—) концентраций продуктов термических превращений 4-ТБДФО при 728 К

На основе информации о константах скорости реакций, включенных в модель, были вычислены параметры уравнения Аррениуса (табл. 8):

Таблица 8

Параметры уравнения Аррениуса для термических превращений, сопровождающих деструкцию 4-ТБДФО в диапазоне температур 703-763 К

Реакция		k_i	$\lg k_0$	E_a , кДж/моль
4-ТБДФО	4-ИБДФО	k_1	13.8 ± 0.5	248.9 ± 7.5
4-ТБДФО	ДФО	k_2	15.1 ± 0.7	286.6 ± 9.5
4-ТБДФО	Фенол	k_3	15.1 ± 0.6	289.4 ± 8.1
4-ТБДФО	4-ТБФ	k_4	14.3 ± 0.5	276.6 ± 7.3
4-ИБДФО	4-ИПДФО	k_5	15.7 ± 0.6	266.8 ± 9.1

Реакция		k_i	$\lg k_0$	E_a , кДж/моль
4-ИБДФО	4-МеДФО	k_6	14.9 ± 0.6	257.7 ± 7.7
4-ИБДФО	Фенол	k_7	15.3 ± 0.4	268.0 ± 5.7
4-ИПДФО	4-НПДФО	k_8	12.6 ± 0.3	218.0 ± 4.7
4-ИПДФО	4-ЭДФО	k_9	15.3 ± 0.4	264.0 ± 5.5
4-НПДФО	4-ЭДФО	k_{10}	14.3 ± 0.6	247.7 ± 9.1
4-ТБФ	4-ИБФ	k_{11}	12.5 ± 0.5	228.3 ± 6.6

Анализ кинетических моделей термолита *трет*-бутиларенов

Анализ реакционных масс термолита *трет*-бутиларенов показал отсутствие *втор*- и *н*-бутиларенов, что можно объяснить механизмом изомеризации, протекающей через трехчленный переходный цикл (рис. 14). Полученные нами данные, позволяют предположить, что для всех моно-*трет*-бутиларенов радикальная изомеризация *трет*-бутильного заместителя имеет общий характер.

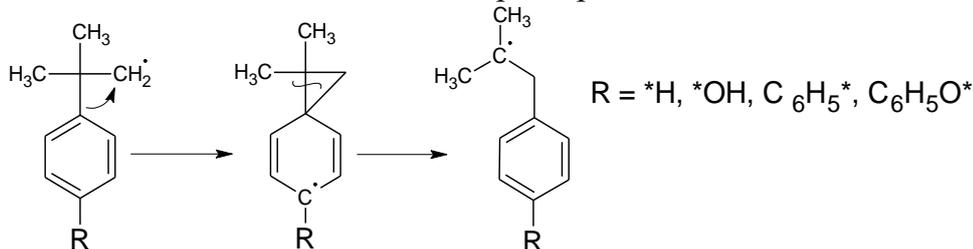


Рис. 14. Механизм термической изомеризации *трет*-бутиларенов

В соответствии с изложенной выше гипотезой, изомеризация *трет*-бутильного заместителя и деалкилирование по связи $C_{Ar}-C_{четв}$ были заложены нами в основу кинетической модели термолита каждого *трет*-бутиларена. Общие направления для всех четырех моделей показаны на схеме (рис. 15):

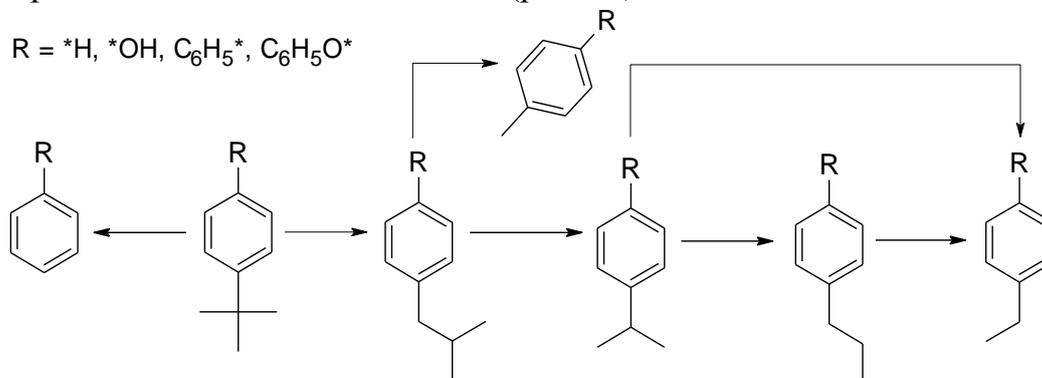


Рис. 15. Общие направления термических превращения *трет*-бутиларенов

В результате проведенного анализа установлено, что ведущим превращением является изомеризация *трет*-бутильного заместителя, которая, согласно анализу констант скорости, значительно преобладает над деалкилированием по связи $C_{Ar}-C_{четв}$ и, в целом, над деструкцией исходного соединения, что открывает перспективы для создания метода селективного получения изобутиларенов. Необходимо отметить, однако, что с ростом температуры во всех системах вклад деструктивных процессов по отношению к изомеризации возрастает, поэтому поиск оптимальных условий для подобного процесса необходимо вести в нижнем диапазоне температур исследования.

Анализ составов реакционных масс и моделей термического распада, в общем для всех *трет*-бутиларенов диапазоне 703-738 К, показал, что константы скорости изомеризации относятся как $k_{1(4-ТБФ)} : k_{1(4-ТБДФО)} : k_{1(ТБФ)} : k_{1(4-ТБФ)} = 1 : 2.5 : 4.1 : 11.6$, а деалкилирования как $k_{2(4-ТБФ)} : k_{2(4-ТБДФО)} : k_{2(ТБФ)} : k_{2(4-ТБФ)} = 1 : 1.6 : 3.3 : 42.1$, что объ-

ясняется структурными особенностями исследуемых соединений и обсуждается в нижеследующем разделе «анализ термической стабильности *трет*-бутиларенов».

Анализ термической стабильности *трет*-бутиларенов

В результате сравнительного анализа констант скорости деструкции «*трет*-бутиларен → продукты» установлено, что термическая стабильность возрастает в ряду «4-ТБФ → ТББ → 4-ТБДФО → 4-ТББФ» (табл. 9). Дополнительным экспериментом при температуре 723 К на примере ТББ, ВББ и НББ показано, что стабильность ТББ преобладает в 5-6 раз. Константы скорости распада составили, соответственно, $k_{\text{ТББ},723\text{К}}=(13.2\pm 1.33)\times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $k_{\text{ВББ},723\text{К}}=(64.5\pm 2.0)\times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, $k_{\text{НББ},723\text{К}}=(72.7\pm 4.0)\times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

Таблица 9

Константы скорости термического распада «*трет*-бутиларен → продукты», ($k_i \times 10^5$)

T, К	ТББ			4-ТБФ			4-ТББФ			4-ТБДФО		
	k_i, c^{-1}	n	R^2									
673	-	-	-	2.09 ± 0.15	13	0.97	-	-	-	-	-	-
678	-	-	-	3.62 ± 0.22	15	0.97	-	-	-	-	-	-
683	-	-	-	3.61 ± 0.30	11	0.96	-	-	-	-	-	-
688	-	-	-	5.79 ± 0.31	10	0.99	-	-	-	-	-	-
693	-	-	-	8.01 ± 0.51	10	0.98	-	-	-	-	-	-
698	-	-	-	9.29 ± 0.30	13	0.99	-	-	-	-	-	-
703	3.26 ± 0.18	13	0.99	12.8 ± 0.40	10	0.99	0.77 ± 0.02	17	0.99	2.33 ± 0.07	15	0.99
708	5.29 ± 0.54	9	0.97	18.0 ± 1.39	9	0.98	0.98 ± 0.06	14	0.98	3.56 ± 0.24	15	0.97
713	7.37 ± 0.38	9	0.99	20.6 ± 0.77	10	0.99	1.53 ± 0.11	12	0.98	4.55 ± 0.20	12	0.99
718	10.3 ± 0.61	9	0.99	29.1 ± 1.24	12	0.99	2.07 ± 0.10	17	0.98	5.53 ± 0.37	12	0.99
723	13.2 ± 1.33	9	0.98	30.9 ± 2.07	10	0.98	3.54 ± 0.25	9	0.99	6.59 ± 0.45	13	0.97
728	17.3 ± 1.45	9	0.98	39.2 ± 2.73	10	0.98	4.89 ± 0.31	13	0.98	9.03 ± 0.25	14	0.99
733	22.7 ± 1.02	10	0.99	67.4 ± 6.97	8	0.96	6.25 ± 0.23	11	0.99	15.7 ± 0.99	11	0.98
738	24.2 ± 1.00	9	0.99	95.4 ± 9.13	8	0.97	7.14 ± 0.23	11	0.99	19.7 ± 0.69	11	0.99
743	36.3 ± 3.63	9	0.97	-	-	-	10.1 ± 0.41	12	0.99	21.5 ± 1.34	10	0.98
748	49.5 ± 3.07	9	0.98	-	-	-	11.0 ± 0.23	20	0.99	35.2 ± 2.06	12	0.99
753	54.8 ± 3.79	9	0.99	-	-	-	16.0 ± 0.92	12	0.99	38.8 ± 2.15	12	0.98
758	-	-	-	-	-	-	21.7 ± 0.66	10	0.99	58.0 ± 2.55	11	0.99
763	-	-	-	-	-	-	28.5 ± 1.08	9	0.99	73.8 ± 2.61	12	0.99

Рост стабильности в ряду исследуемых *трет*-бутиларенов хорошо иллюстрируется в общем диапазоне 703-738 К, где соотношения констант скорости термического распада в среднем таковы: $k_{4\text{-ТББФ}} : k_{4\text{-ТБДФО}} : k_{\text{ТББ}} : k_{4\text{-ТБФ}} = 1.0 : 2.7 : 4.2 : 12.9$.

Для каждого соединения на основе экспериментальных значений констант скорости термолитического распада были рассчитаны параметры уравнения Аррениуса (табл. 10):

Таблица 10

Параметры уравнения Аррениуса

Соединение	$\lg(k_0), (\text{c}^{-1})$	$E_a, \text{кДж/моль}$
ТББ	13.5 ± 0.6	241.2 ± 8.6
4-ТБФ	12.9 ± 0.5	225.4 ± 6.9
4-ТББФ	14.6 ± 0.6	265.4 ± 8.3
4-ТБДФО	14.3 ± 0.5	254.5 ± 7.0

Из данных, приведенных в Таблице 10 видно, что предэкспоненциальный множитель для реакции распада ТББ несколько выше, чем для распада 4-ТБФ. Однако, в пределах погрешности величины k_0 сопоставимы, а энергия активации распада ТББ выше на 16 кДж/моль, соответственно, ТББ обладает более высокой термической стабильностью. Аналогично, величины k_0 распада 4-ТББФ и 4-ТБДФО выше по сравне-

нию с ТББ, однако это компенсируется преимуществом в энергии активации в 24 и 13 кДж/моль, соответственно, рост термической стабильности происходит в ряду: 4-ТБФ, ТББ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО.

Сравнение констант скорости термической деструкции, параметров уравнения Аррениуса, а также модельных констант скорости изомеризации и деалкилирования свидетельствует о существенно более низкой стабильности 4-ТБФ в исследуемом ряду *трет*-бутиларенов. Причина этому была определена в более низкой энергии диссоциации связи О-Н по сравнению со связями C_{ar}-H ароматического ядра и С-Н алкильного заместителя.

Если рассматривать ТББ как базовое соединение, то очевидно, что модификация его структуры в *пара*-положении за счет фенильной или феноксильной группы способствует увеличению термической стабильности *трет*-бутиларенов, как это показала экспериментальная проверка для 4-ТББФ и 4-ТБДФО.

Высокая термическая стабильность алкилбифенилов и алкилдифенилоксидов, вероятно, обусловлена стабилизирующим эффектом sp²-sp² гибридизации в структурах C₆H₅-C₆H₅ и C₆H₅-O-C₆H₅³. При этом, как показывают результаты нашего исследования, структура БФ более устойчива, так как в ДФО существуют дополнительные направления для деструкции по связи C_{Ar}-O.

Анализ направлений термической деструкции 4-(1-Ад)Ф

Типовая хроматограмма продуктов термолиза 4-(1-Ад)Ф (рис. 16):

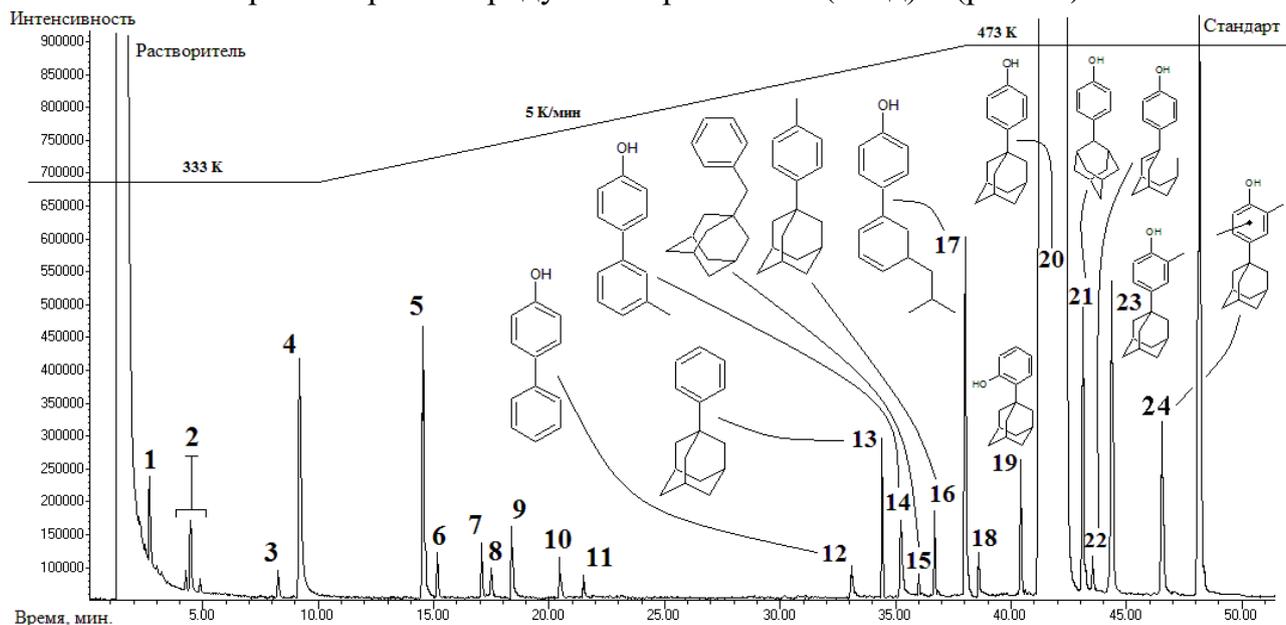


Рис. 16. Хроматограмма реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф (733 К, 17 мин): (1) толуол, (2) о-, м-, п-ксилолы, (3) триметилбензол (ТМБ), (4) фенол, (5) адамантан, (6) 4-МеФ, (7) изобутирилбензол (ИБенБ), (8) 1-метилиндан (1-МеИн), (9) 4-этилфенол (4-ЭФ), (10) 4-изопропилфенол (4-ИПФ), (11) 4-н-пропилфенол (4-НПФ), (12) 4-гидроксибифенил (4-ГБФ), (13) (1-адамантил)бензол (1-(Ад)Б), (14) 4-гидрокси-3'-метил-бифенил (4-Г-3'-МеБФ), (15) 1-бензил(адамтан) (1-БАд), (16) 4-(1-адамантил) толуол (4-(1-Ад)Т), (17) компонент А₁; (18) не идентифицирован (X₁), (19) 2-(1-адамантил)фенол (2-(1-Ад)Ф), (20) 4-(1-Ад)Ф, (21) 4-(2-адамантил)фенол (4-(2-Ад)Ф), (22) компонент А₂; (23) 4-(1-адамантил)-2-метилфенол (4-(1-Ад)-2-МеФ), (24) 4-(1-адамантил)-2,6-диметилфенол (4-(1-Ад)-2,6-ди-МеФ)

³Blake E. S., Hamman W.C., Edwards J. W., Reichard T. E., Ort M. R. Thermal Stability as a Function of Chemical Structure // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1961. – V. 6. – №. 1. – P. 87-98.

Термическая стабильность 4-(1-Ад)Ф была исследована в диапазоне 703-753 К. Состав реакционной массы (733 К) представлен в Таблице 11, некоторые компоненты, обладающие низким индивидуальным вкладом в состав сгруппированы.

Таблица 11

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 733 К, мол. %

Время, мин.	4-(1-Ад)Ф	Фенол	Адамantan	4-(2-Ад)Ф	2-(1-Ад)Ф	A ₁	A ₂	ΣАФ	4-ГБФ	4-Г-3'-МеБФ	4-(1-Ад)-2-МеФ	4-(1-Ад)-2,6-ди-МеФ	ΣАДБ*	ΣПД**
0.0	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1.0	99.15	0.11	0.01	0.18	0.42	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.00
1.5	98.95	0.10	0.01	0.19	0.57	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
2.0	98.30	0.23	0.03	0.37	0.69	0.22	0.07	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.02
3.0	97.23	0.60	0.14	0.21	0.94	0.58	0.13	0.02	0.00	0.00	0.03	0.06	0.06	0.02
5.0	96.32	0.73	0.22	0.40	1.23	0.64	0.12	0.04	0.01	0.01	0.04	0.03	0.07	0.13
6.0	94.98	1.02	0.37	0.65	1.30	0.91	0.14	0.10	0.01	0.03	0.09	0.05	0.15	0.19
6.5	95.11	0.82	0.23	0.58	1.46	1.14	0.15	0.09	0.02	0.02	0.08	0.04	0.09	0.17
7.0	93.96	0.76	0.25	0.98	1.46	1.23	0.13	0.19	0.03	0.06	0.25	0.14	0.19	0.37
8.0	93.95	1.16	0.44	0.58	1.52	1.29	0.14	0.11	0.01	0.02	0.08	0.11	0.15	0.44
9.0	92.60	1.53	0.69	0.89	1.37	1.67	0.16	0.15	0.04	0.09	0.17	0.10	0.23	0.31
10.0	92.47	1.72	0.61	0.78	1.33	1.51	0.10	0.15	0.02	0.11	0.16	0.22	0.23	0.61
11.0	91.47	1.28	0.54	1.26	1.39	2.02	0.13	0.31	0.05	0.15	0.38	0.23	0.29	0.51
12.0	89.91	1.90	0.79	1.36	1.39	2.25	0.11	0.32	0.06	0.19	0.42	0.27	0.29	0.74
14.0	88.68	2.89	1.32	1.41	1.30	1.90	0.10	0.30	0.06	0.15	0.36	0.22	0.31	1.00
15.0	87.19	3.01	1.65	1.55	1.24	2.10	0.10	0.43	0.05	0.32	0.42	0.29	0.40	1.25
17.0	85.13	3.58	1.91	1.96	1.01	2.41	0.09	0.53	0.09	0.42	0.62	0.38	0.48	1.40
20.0	82.40	4.31	2.35	1.94	0.90	2.91	0.09	0.79	0.09	0.62	0.65	0.42	0.57	1.96
23.0	79.51	4.67	2.72	2.10	0.61	3.24	0.07	1.22	0.15	0.77	0.77	0.49	0.80	2.87
25.0	77.01	5.71	3.24	2.09	0.56	3.33	0.08	1.32	0.16	0.72	0.95	0.62	0.80	3.41
27.0	75.05	5.81	3.36	2.28	0.43	3.44	0.08	1.81	0.21	0.85	1.33	0.76	0.90	3.69

*ΣАДБ - (1-Ад)Б, 1-БАд, 4-(1-Ад)Т

**продукты деструкции (ПД) - Тoluол, Ксилолы, ТМБ, ИБенБ, 1-МеИн, компонент X₁

Анализ состава продуктов термической деструкции 4-(1-Ад)Ф показывает, что наравне с ожидаемым распадом по связи C_{Ar}-C_{Ad} с образованием фенола и адмантана, протекает деструкция адмантильного заместителя с образованием алкил-, арил- и других замещенных фенолов (A₁ и A₂). Деструкция по связи C_{Ad}-C_{Ad} с образованием A₁ и A₂ предположительно протекает по следующему механизму (рис. 17):

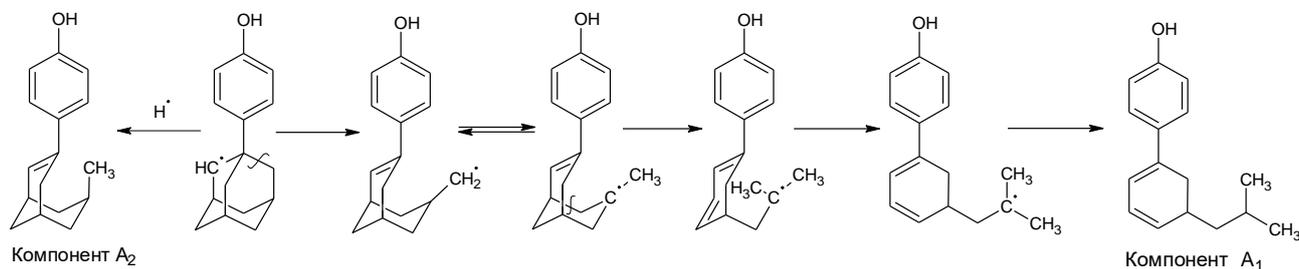


Рис. 17. Предположительный механизм деструкции 4-(1-Ад)Ф по связи C_{Ad}-C_{Ad}

В результате анализа характера концентрационных кривых 2-(1-Ад)Ф и 4-(2-Ад)Ф были отнесены к продуктам изомеризации 4-(1-Ад)Ф. При этом механизм изомеризации «4-(1-Ад)Ф → 4-(2-Ад)Ф» может быть аналогичен изомеризации *трет*-бутиларенов в изобутиларены (рис. 18):

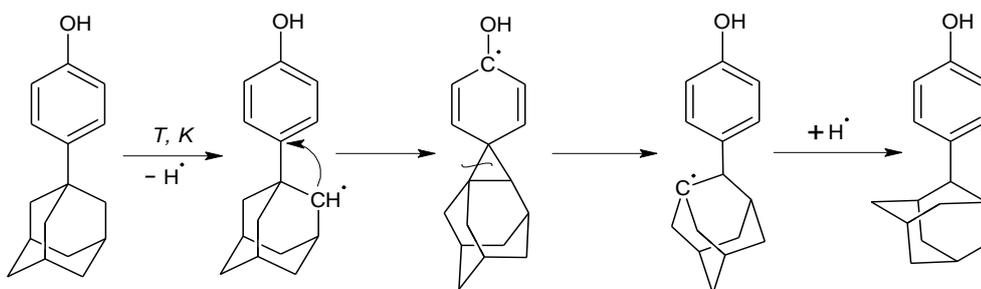


Рис. 18. Предположительный механизм изомеризации «4-(1-Ад)Ф → 4-(2-Ад)Ф»

4-(1-Ад)-2-МеФ, 4-(1-Ад)-2,6-ди-МеФ, (1-Ад)Б, 1-БАд, 4-(1-Ад)Т были классифицированы нами как продукты реакций замещения и рекомбинации. Тoluол, ксилолы, ТМБ, ИБенБ, 1-МеИн, компонент X₁ были отнесены к продуктам глубокой деструкции (рис. 19).

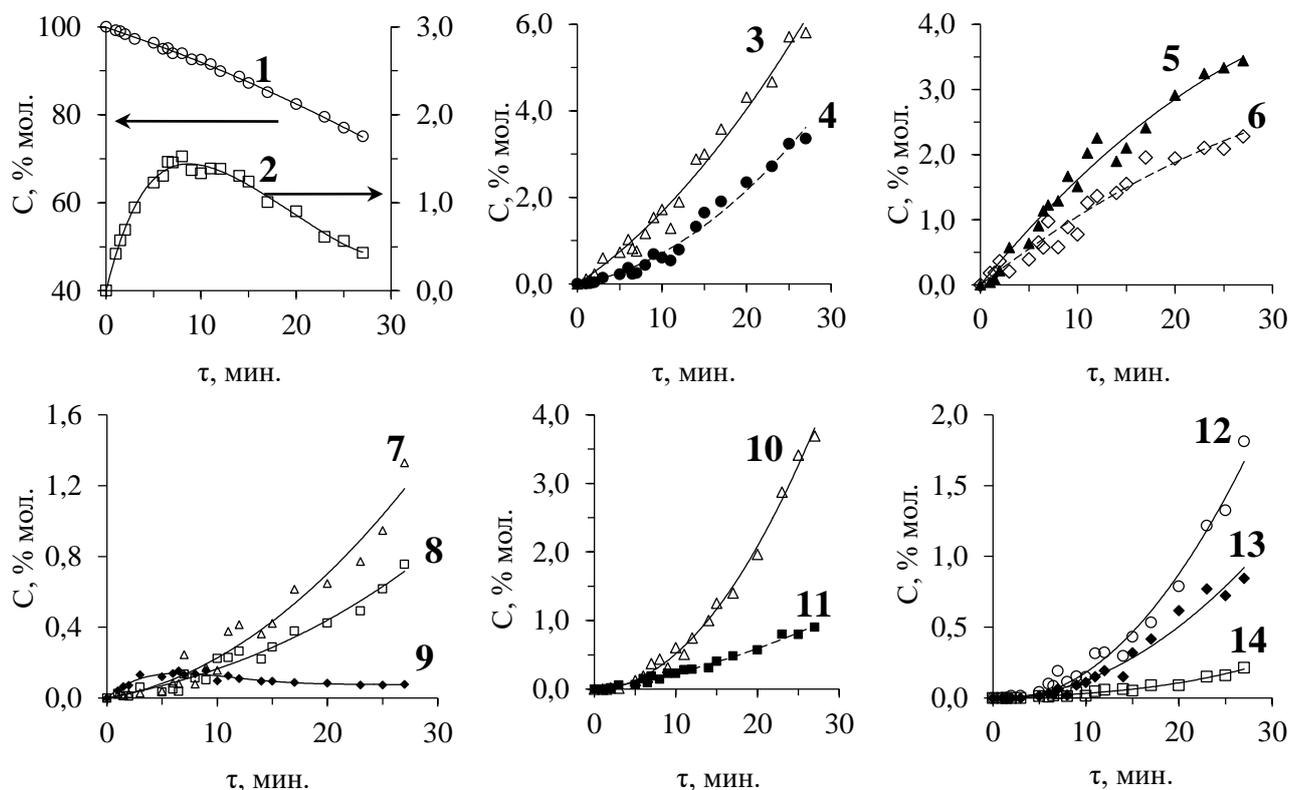


Рис. 19. Концентрационные кривые продуктов термических превращений 4-(1-Ад)Ф при 733 К: **1** – 4-(1-Ад)Ф; **2** – 2-(1-Ад)Ф; **3** – Фенол; **4** – Адамантан; **5** – компонент А₁; **6** – 4-(2-Ад)Ф; **7** – 4-(1-Ад)-2-МеФ; **8** – 4-(1-Ад)-2,6-ди-МеФ; **9** – компонент А₂; **10** – Σ(Тoluол, Ксилолы, ТМБ, ИБенБ, 1-МеИн, компонент X₁); **11** – Σ(1-БАд, (1-Ад)Б, 4-(1-Ад)Т); **12** – Σ(4-МеФ, 4-ЭФ, 4-ИПФ, 4-НПФ); **13** – 4-Г-3'-МеБФ; **14** – 4-ГБФ

Приведенные данные (табл. 11, рис. 19), свидетельствуют о том, что в развивающемся процессе (в пределах конверсии 10% ($\tau=12$ мин.) деструкция адамантильного заместителя с образованием компонентов А₁ и А₂ не уступает распаду по связи C_{Ar}-C_{Ad} с образованием фенола и адамантана. Изомеризация 4-(1-Ад)Ф с образованием 2-(1-Ад)Ф и 4-(2-Ад)Ф в указанных пределах конверсий преобладает.

Необходимо отметить, что во всем диапазоне исследования на начальном этапе концентрация адамантана существенно ниже концентрации фенола. С увеличением глубины и температуры термоллиза отношение $C_{\text{Адамантан}}/C_{\text{Фенол}}$ возрастает, но не достигает 1.0 моль/моль. Так, при 703 К оно стабилизируется на уровне $(0.35 \div 0.40)$, при 733 К – $(0.55 \div 0.60)$, при 753 К – $(0.65 \div 0.75)$ (рис. 20а).

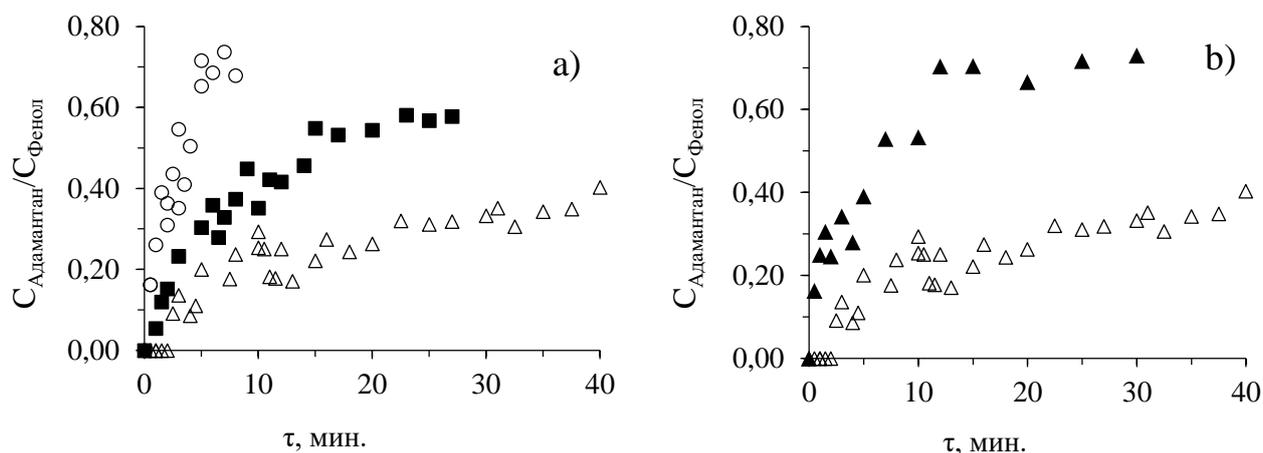


Рис. 20. Изменение отношения концентрации адимантана и фенола $C_{\text{адимантан}}/C_{\text{фенол}}$:
 (Δ) – 703 К (He), $\tau = 0-40$ мин., предельная конверсия 4-(1-Ад)Ф – 7.95%,
 (\blacktriangle) – 703 К (H_2), $\tau = 0-30$ мин., предельная конверсия 4-(1-Ад)Ф – 10.33%,
 (\blacksquare) – 733 К (He), $\tau = 0-27$ мин., предельная конверсия 4-(1-Ад)Ф – 24.95%,
 (\circ) – 753 К (He), $\tau = 0-8$ мин., предельная конверсия 4-(1-Ад)Ф – 26.38%.

Такой характер процесса указывает на возможность деструкции адимантильного радикала, образовавшегося вследствие гомолитического разрыва связи $C_{\text{Ar}}-C_{\text{Ad}}$ в 4-(1-Ад)Ф. С увеличением глубины процесса концентрация молекулярного и атомарного водорода становится достаточной для стабилизации адимантильного радикала и превращения его в адимантан.

Для проверки данной гипотезы мы сопоставили характер термоллиза 4-(1-Ад)Ф при 703 К в атмосфере гелия и водорода (рис. 20б). Размер капилляров и степень загрузки вещества не изменялись, но вместо гелия, капилляр заполнялся водородом. В результате, соотношение $C_{\text{адимантан}}/C_{\text{фенол}}$ выросло в каждый момент времени и стабилизировалось на уровне 0.7 моль/моль. При этом уровень концентрации фенола не изменился, а адимантана – вырос (рис. 21).

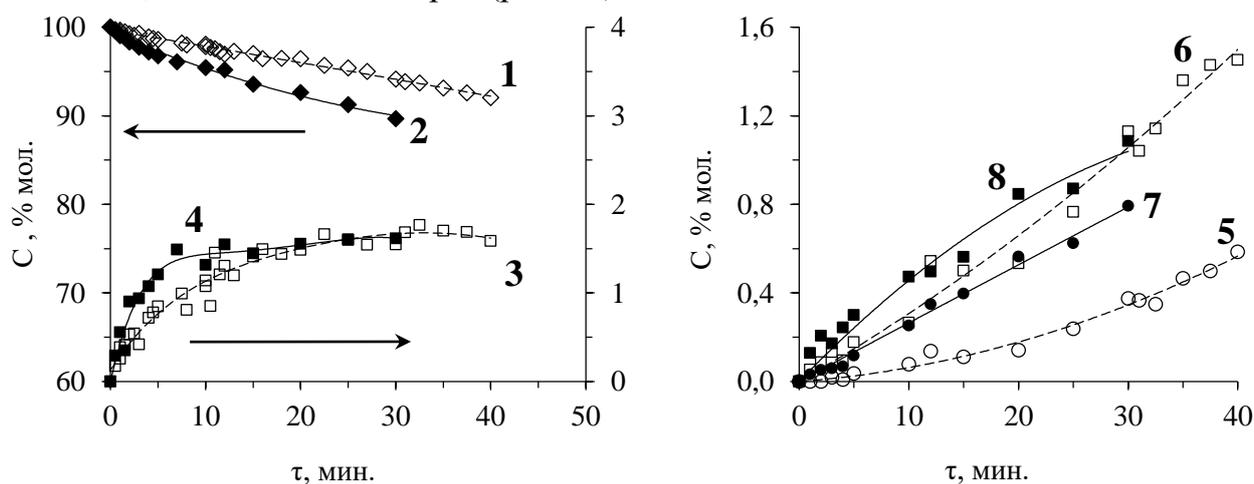


Рис. 21. Изменение концентрации продуктов при термоллизе 4-(1-Ад)Ф, 703 К:
 1 – 4-(1-Ад)Ф (He); 2 – 4-(1-Ад)Ф (H_2); 3 – 2-(1-Ад)Ф (He); 4 – 2-(1-Ад)Ф (H_2);
 5 – Адимантан (He), 6 – Фенол (He); 7 – адимантан (H_2), 8 – фенол (H_2)

Константа скорости распада «4-(1-Ад)Ф → продукты» возросла в 1.78 раза: $k_{703} = (3.21 \pm 0.07) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ и $k_{703(\text{H}_2)} = (5.71 \pm 0.36) \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$.

Анализ направлений термической деструкции 4-(1-Ад)Рц

Типовая хроматограмма продуктов термолита 4-(1-Ад)Рц (рис. 22):

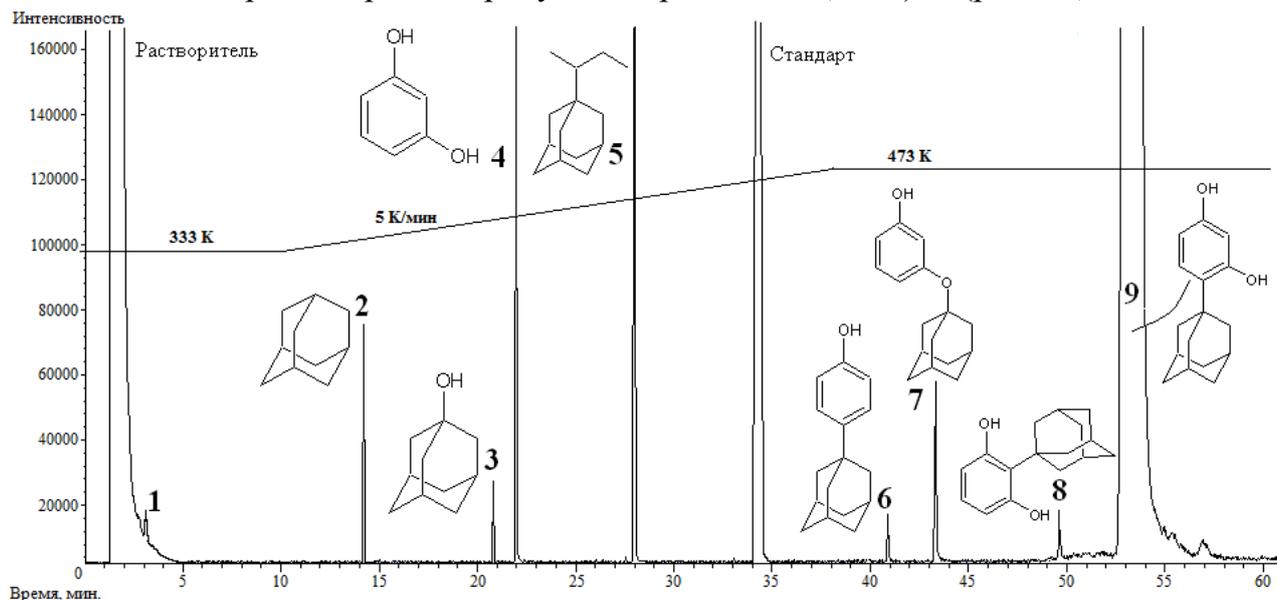


Рис. 22. Хроматограмма смеси продуктов термолита 4-(1-Ад)Рц (593 К, 20 мин.): (1) Метилциклогексан (МЦГ), (2) Адамантан, (3) 1-адамантанол, (4) Резорцин (Рц), (5) 1-(втор-бутил)адамантан (1-(ВБ)Ад), (6) 4-(1-Ад)Ф, (7) 3-(1-адамантилокси)фенол 3-(1-АдО)Ф, (8) 2-(1-Ад)Рц, (9) 4-(1-Ад)Рц

Эксперимент был представлен одной точкой - 593 К, так как стабильность 4-(1-Ад)Рц оказалась на порядок ниже 4-(1-Ад)Ф, и при 703 К за 1 минуту вещество полностью разлагалось. Состав реакционной массы представлен в Таблице 12.

Таблица 12

Состав реакционной массы термолита 4-(1-Ад)Рц, 733 К, % мол.

Время, мин.	МЦГ	Адамантан	Адамантанол	Резорцин	1-(ВБ)Ад	4-(1-Ад)Ф	3-(1-АдО)Ф	2-(1-Ад)Рц	4-(1-Ад)Рц
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000
1.0	0.007	0.000	0.022	0.128	0.000	0.025	0.086	0.015	99.717
3.0	0.009	0.008	0.027	0.433	0.038	0.040	0.153	0.047	99.245
5.0	0.011	0.024	0.032	0.744	0.058	0.081	0.176	0.052	98.822
7.0	0.012	0.081	0.058	1.639	0.081	0.099	0.306	0.056	97.667
10.0	0.012	0.096	0.061	2.032	0.087	0.147	0.308	0.051	97.208
12.0	0.012	0.140	0.076	2.392	0.199	0.157	0.345	0.065	96.615
15.0	0.011	0.198	0.093	2.478	0.235	0.149	0.365	0.053	96.419
17.0	0.012	0.198	0.106	3.312	0.292	0.126	0.417	0.061	95.476
20.0	0.012	0.255	0.103	3.653	0.440	0.108	0.439	0.056	94.933
25.0	0.009	0.493	0.114	4.159	0.801	0.077	0.454	0.061	93.834

Приведенные данные о составе реакционной массы термолита 4-(1-Ад)Рц свидетельствуют о том, что его деструкция протекает преимущественно в результате разрыва связи $C_{Ar}-C_{Ad}$ с образованием резорцина и адамантана. Адамантильный радикал активно подвергается деструкции, как и в случае с 4-(1-Ад)Ф.

Дополнительный эксперимент по термолиту 4-(1-Ад)Рц в среде водорода показал, что стабилизация адамантильного радикала в этой системе протекает в меньшей степени: соотношение $C_{Адамантан}/C_{Резорцин}$ при времени контакта 25 мин. в инертной среде составляет 0.11 моль/моль, а в среде водорода – 0.18 моль/моль. Деструктивные процессы, как и для 4-(1-Ад)Ф ускоряются.

Анализ направлений термической деструкции 4-(1-Ад)ДФО

Типовая хроматограмма продуктов термолита 4-(1-Ад)ДФО (рис. 23):

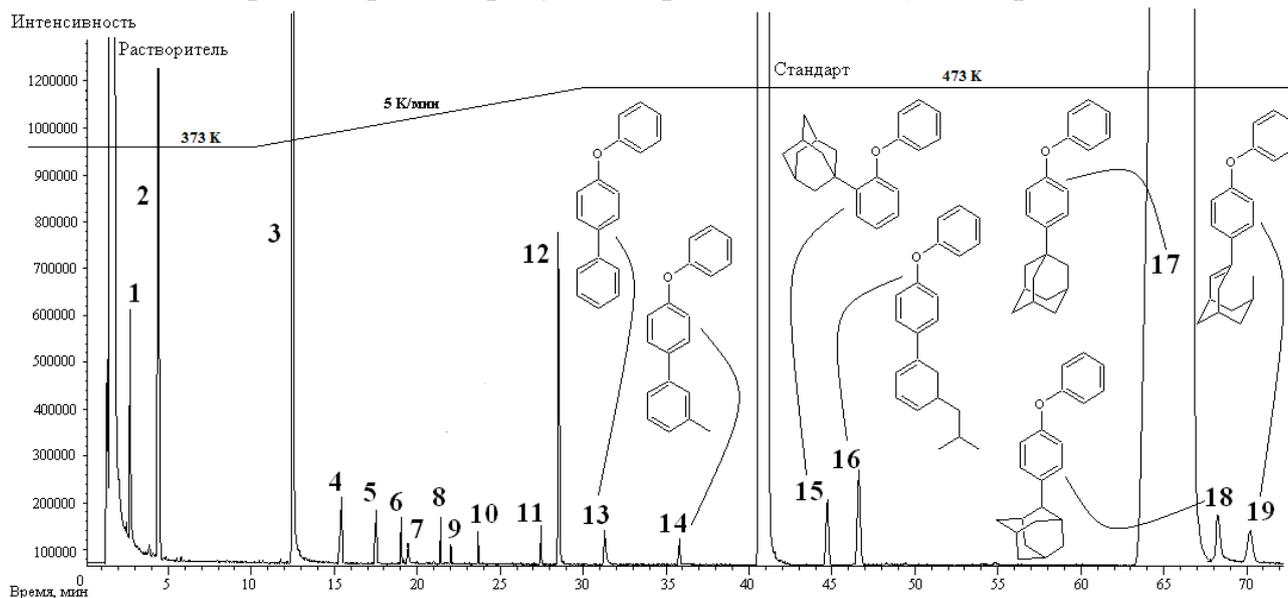


Рис. 23. Хроматограмма смеси продуктов термолита 4-(1-Ад)ДФО (733 К, 20 мин.): (1) фенол, (2) адамантан, (3) ДФО, (4) 4-МеДФО, (5) 4-ЭДФО, (6) 4-ИПДФО, (7) 4-НПДФО, (8) (1-Ад)Б, (9) (2-Ад)Б, (10) (1-Ад)Т, (11) 2-(1-Ад)Ф, (12) 4-(1-Ад)Ф, (13) 4-фенилДФО (4-ФДФО), (14) 4-(3-метилфенил)ДФО (4-(3-МеФ)ДФО), (15) 2-(1-Ад)ДФО, (16) компонент Y_1 , (17) 4-(1-Ад)ДФО, (18) 4-(2-Ад)ДФО, (19) компонент Y_2

Термическая стабильность 4-(1-Ад)ДФО была исследована в диапазоне 703-753 К. Состав реакционной массы (733 К) представлен в Таблице 13.

Таблица 13

Состав реакционной массы термолита 4-(1-Ад)ДФО при 733 К, % мол.

Вре- мя, мин.	4-(1- Ад) ДФО	ДФО	Ада- ман- тан	Фе- нол	2-(1- Ад) ДФО	4-(2- Ад) ДФО	Комп. Y_1	Комп. Y_2	Σ АДФО *	4-Ф ДФО	4-(3- МеФ) ДФО	4-(1- Ад)Ф	2-(1- Ад)Ф	Σ АдБ **
0	100.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2	97.79	0.556	0.118	0.395	0.028	0.286	0.334	0.148	0.000	0.000	0.000	0.326	0.000	0.020
5	94.93	1.160	0.317	0.714	0.019	0.828	0.821	0.217	0.124	0.025	0.012	0.793	0.003	0.039
7	92.52	1.679	0.549	1.333	0.022	1.039	1.009	0.257	0.251	0.013	0.013	1.198	0.022	0.095
10	90.07	2.208	0.725	1.693	0.015	1.491	1.318	0.242	0.345	0.065	0.043	1.535	0.024	0.225
12	87.87	2.848	0.984	2.086	0.013	1.604	1.488	0.264	0.554	0.066	0.046	1.884	0.039	0.251
15	84.01	4.107	1.634	3.203	0.014	1.842	1.572	0.257	0.713	0.091	0.057	2.214	0.034	0.257
17	79.63	5.606	2.449	4.103	0.004	2.075	1.656	0.266	0.965	0.150	0.114	2.523	0.055	0.408
20	76.92	6.499	2.870	4.691	0.006	2.197	1.735	0.241	1.252	0.240	0.199	2.648	0.059	0.440

* Σ АДФО – АлкилДФО (4-МеДФО, 4-ЭДФО, 4-ИПДФО, 4-НПДФО)

** Σ АдБ - (1-Ад)Б, (2-Ад)Б, 4-(1-Ад)Т

Значительная разница концентраций ДФО и адамантана указывает на активно протекающую деструкцию адамантильного радикала, как это было установлено при термолите 4-(1-Ад)Ф и 4-(1-Ад)Рц. Аналогии с процессом термической деструкции 4-(1-Ад)Ф прослеживаются в образовании структур Y_1 и Y_2 , АДФО, 4-ФДФО, 4-(3-МеФ)ДФО вследствие разрыва связей $C_{Ad}-C_{Ad}$, а также 4-(2-Ад)ДФО и 2-(1-Ад)ДФО в результате изомеризации исходного субстрата.

Наличие в *para*-положении 4-(1-Ад)ДФО стабильного объемного заместителя обуславливает активный распад по связи $C_{Ar}-O$ с образованием фенола и 4-(1-Ад)Ф.

Сравнение составов реакционных масс термолитза показывает, что для 4-ТБДФО указанное направление деструкции протекает с меньшей интенсивностью.

Анализ термической стабильности адамантилариенов

Анализ констант скорости деструкции «адамантиларен → продукты» показал, что в диапазоне температур исследования термическая стабильность возрастает в ряду «4-(1-Ад)Рц→4-(1-Ад)ДФО→4-(1-Ад)Ф» (табл. 14). Константа скорости деструкции 4-(1-Ад)Рц при 593 К $k_{4-(1-Ад)Рц} = (4.50 \pm 0.19) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ заведомо определяет его как соединение с наименьшей стабильностью из исследуемых, поэтому из данных Таблицы 14 эта информация исключена.

Таблица 14

Константы скорости термического распада «Адамантиларен → продукты»

Т, К	4-(1-Ад)Ф			4-(1-Ад)ДФО		
	k_i, c^{-1}	n	R	k_i, c^{-1}	n	R
703	3.21 ± 0.07	33	0.99	4.08 ± 0.43	12	0.91
708	4.12 ± 0.28	24	0.94	3.83 ± 0.48	11	0.89
713	6.88 ± 0.33	22	0.97	5.86 ± 0.52	9	0.96
718	9.08 ± 0.54	20	0.96	7.13 ± 0.59	9	0.97
723	10.93 ± 0.52	21	0.98	13.39 ± 0.51	9	0.99
728	13.76 ± 0.49	18	0.99	18.02 ± 1.65	10	0.95
733	17.35 ± 0.54	21	0.99	21.79 ± 1.35	9	0.98
738	20.05 ± 0.82	18	0.98	25.23 ± 2.77	9	0.96
743	25.61 ± 1.47	18	0.96	41.71 ± 3.46	8	0.97
748	49.07 ± 2.27	15	0.98	53.20 ± 5.04	9	0.96
753	60.77 ± 15.6	17	0.93	72.16 ± 4.70	7	0.99

С учетом данных (табл. 14), соотношения констант скорости термолитза в диапазоне 703-738 К для 4-(1-Ад)Ф, 4-(1-Ад)ДФО, и всех *трет*-бутиларенов:

$$k_{4\text{-ТББФ}} : k_{4\text{-ТБДФО}} : k_{4\text{-(1-Ад)Ф}} : k_{4\text{-(1-Ад)ДФО}} : k_{\text{ТББ}} : k_{4\text{-ТБФ}} = 1.0 : 2.7 : 3.6 : 3.9 : 4.3 : 12.9.$$

На основе экспериментальных значений констант скорости термического распада (табл. 14) в диапазоне 703-753 К были рассчитаны параметры уравнения Аррениуса: для 4-(1-Ад)Ф величина $\lg k_0 = 13.7 \pm 0.8$ (c^{-1}), энергия активации $E_a = 244.8 \pm 11.7$ кДж/моль; для 4-(1-Ад)ДФО величина $\lg k_0 = 15.6 \pm 0.8$, энергия активации $E_a = 270.3 \pm 11.6$ кДж/моль.

Сопоставление параметров активации термолитза 4-ТБФ ($\lg k_0 = 12.9 \pm 0.5$, $E_a = 225.4 \pm 6.9$ кДж/моль) и 4-(1-Ад)Ф показывает преобладание термической стабильности адамантилфенола за счет преимущества в энергии активации в 19 кДж/моль при незначительном проигрыше в величине предэкспоненциального множителя.

Энергия активации распада 4-(1-Ад)ДФО имеет самое высокое значение из всех изученных соединений, сопоставимое, тем не менее, с величинами для 4-ТББФ и 4-ТБДФО в пределах погрешности (265.4 ± 8.3 и 254 ± 7.0 кДж/моль, соответственно). Однако наибольшее значение $\lg k_0 = 15.6 \pm 0.8$, в сравнении со всеми изученными в работе соединениями, предопределяет высокую скорость распада 4-(1-Ад)ДФО. В итоге, термическая стабильность 4-(1-Ад)ДФО оказывается сравнима с ТББ и 4-(1-Ад)Ф.

Соответственно, ряд термической стабильности изученных в данной работе соединений выглядит следующим образом:



Низкая стабильность 4-(1-Ад)ДФО в сравнении с 4-(1-Ад)Ф и 4-ТБДФО может быть объяснена возникновением дестабилизирующего эффекта, который 1-

адамантильный заместитель оказывает на связь $C_{Ar}-O$ в ДФО. На это указывают высокие концентрации фенола и 4-(1-Ад)Ф в продуктах термолиза 4-(1-Ад)ДФО.

Тем не менее, анализ взаимосвязи «структура-свойство» для 4-ТБФ и 4-(1-Ад)Ф свидетельствует о преимуществе термической стабильности адамантиларена в 3.6 раз. На основании этой информации можно заключить, что, по крайней мере, для низкомолекулярных аренов, содержащих одно ароматическое ядро, замена *трет*-бутильного заместителя на 1-адамантильный способствует значительному повышению термической стабильности соединения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО, 4-(1-Ад)Ф, 4-(1-Ад)ДФО в диапазоне температур 673-763 К определены параметры уравнения Аррениуса реакции термического разложения.
2. Установлен ряд термической стабильности: «4-(1-Ад)Рц << 4-ТБФ < ТББ < 4-(1-Ад)ДФО < 4-(1-Ад)Ф < 4-ТБДФО << 4-ТББФ». Соотношение констант скорости термического распада определено как:

$$k_{4-ТББФ}: k_{4-ТБДФО}: k_{4-(1-Ад)Ф}: k_{4-(1-Ад)ДФО}: k_{ТББ}: k_{4-ТБФ} = 1.0: 2.7: 3.6: 3.9: 4.3: 12.9$$

3. Установлен общий характер термолиза трет-бутиларенов, который проявляется в значительном преобладании изомеризации *трет*-бутильного заместителя с образованием изобутиларена над реакциями деалкилирования исходного арена, образования метил-, этил-, изопропил- и *n*-пропиларенов.
4. Выявленные закономерности позволяют рассматривать процесс радикальной изомеризации *трет*-бутиларенов как основу для разработки метода селективного получения изобутиларенов.
5. Предложены кинетические модели термического разложения изученных *трет*-бутиларенов, построенные по общему принципу и обеспечивающие адекватное описание составов реакционных масс термолиза в диапазоне температур исследования.
6. Установлено, что термическая деструкция адамантиларенов обусловлена как диссоциацией связей $C_{Ar}-C_{Ad}$, так и разрывом связей $C_{Ad}-C_{Ad}$ в адамантильном заместителе и изомеризацией исходного субстрата.
7. В диапазоне температур исследования установлено, что введение гидроксигруппы в *пара*-положение *трет*-бутиларена способствует снижению термической стабильности структуры в целом, а модификация *трет*-бутиларена феноксильной или фенильной группой в *пара*-положении оказывает положительный стабилизирующий эффект. Показано, что термическая стабильность *трет*-бутиларенов преобладает над стабильностью *n*-бутиларенов и *втор*-бутиларенов в 5-6 раз.

Основное содержание изложено в следующих работах:

1. Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Наумкин П.В. Исследование термической стабильности 4-*трет*-бутилфенола // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – №. 1. – С. 113-120.
2. Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Таразанов С.В., Спиридонов С.А. Термическая стабильность 4-трет-бутилдифенилоксида // Журн. физ. химии. – 2019. – Т. 93. – №. 11. – С. 1644-1651.

3. Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Таразанов С.В., Саркисова В.С. Исследование термической стабильности 4-(1-адамантил)фенола // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – №. 6. – С. 844-853.
4. Таразанов С.В., Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Саркисова В.С., Наумкин П.В., Нестеров И.А., Репина О.В. Теория и практика получения адамантиларенов // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – №. 5. – С. 608-617.
5. Naumkin P.V., Nesterova T.N., Nesterov I.A., Toikka A.M., Shakun V.A. Theory and practice of Alkyl Aromatic Hydrocarbon Synthesis. 1. Branched Alkylbenzenes // Ind. Eng. Chem. Res. – 2015. – V. 54. – №. 35. – P. 8629-8639.
6. Krymkin N. Yu., Shakun V. A., Nesterova T. N., Naumkin P. V., Shuraev M. V. Theory and Practice of Alkyl Phenol Synthesis. Tert-octylphenols // Ind. Eng. Chem. Res. – 2016. – V. 55. – №. 37. – P. 9829-9839.
7. Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Таразанов С.В. Исследование термической стабильности некоторых *трет*-бутиларенов // IV Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) 2016. Самара. – 2016. – С.304-305.
8. Шакун В.А., Нестерова Т.Н. Исследование термической стабильности трет-бутиларенов // VIII Всероссийская конференция «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды». 2020. Чебоксары. – 2020. – С. 265-266.
9. Шакун В.А., Нестерова Т.Н., Спиридонов С.А. Исследование термической стабильности 4-трет-бутилфенола и 4-(1-адамантил)фенола // XXIII всероссийская конференция молодых ученых-химиков. Нижний Новгород. – 2020. – С. 541.

Благодарности

Выражаю огромную благодарность своему научному руководителю Нестеровой Татьяне Николаевне за знания и опыт, полученные благодаря ей, за помощь и поддержку в процессе написания диссертационной работы, за непоколебимую уверенность в себе и своих аспирантах, за ее терпение и сильный характер, который служит для меня примером.

Искренне признателен Таразанову Сергею Вячеславовичу за помощь в выполнении химического эксперимента, советы и поддержку. Я также хочу поблагодарить своих коллег и друзей Крымкина Никиту Юрьевича, Воронина Илью Олеговича и Мазурина Олега Анатольевича за приобретенный профессиональный опыт и знания, полученные в процессе совместной работы.

Отдельную благодарность я выражаю своим близким людям, а также коллегам в научно-исследовательском центре «АО «ННК» и на кафедре ТОиНХС, за поддержку, понимание и участие, проявленные ко мне в процессе работы над диссертационным исследованием.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета
Д 212.217.05
ФГБОУ ВО Самарский государственный технический
университет
(протокол № 10 от 27 октября 2020 г.)
Заказ № _____ Тираж 100 экз.
Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет
Отдел типографии и оперативной печати
443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244