

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»

*На правах рукописи*

**ШАКУН ВЛАДИМИР АНДРЕЕВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА  
НЕКОТОРЫХ АЛКИЛ- И АДАМАНТИЛАРЕНОВ**

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Нестерова Татьяна Николаевна

Самара – 2020

## Оглавление

Условные обозначения, принятые в работе.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. Анализ состояния вопроса, выбор объектов и методов исследования... 13	
1.1. Термическая стабильность алкилароматических соединений.....	13
1.1.1. Алкилбензолы.....	13
1.1.2. Производные фенола.....	28
1.1.3. Производные дифенилоксида и бифенила .....	31
1.2. Углеводороды адамантанового ряда.....	39
1.3. Выбор объектов и методов исследования.....	41
2. Экспериментальная часть.....	43
2.1. Сведения об используемых препаратах.....	43
2.2. Методика эксперимента.....	44
2.3. Методы анализа и идентификации.....	47
2.3.1. Идентификация продуктов термолиза ТББ.....	49
2.3.2. Идентификация продуктов термолиза 4-ТБФ.....	52
2.3.3. Идентификация продуктов термолиза 4-ТББФ.....	54
2.3.4. Идентификация продуктов термолиза 4-ТБДФО.....	56
2.3.5. Идентификация продуктов термолиза 4-(1-Ад)Ф.....	59
2.3.6. Идентификация продуктов термолиза 4-(1-Ад)Рц.....	67
2.3.7. Идентификация продуктов термолиза 4-(1-Ад)ДФО.....	69
2.4. Методы обработки экспериментальных данных по исследованию кинетики термолиза.....	73
2.4.1. Исследование кинетики распада соединений в процессе термолиза по реакции «Соединение → продукты».....	73
2.4.2. Методика построения кинетической модели термолиза исследуемых соединений.....	75
3. Обсуждение результатов.....	77
3.1. Исследование термической стабильности <i>трет</i> -бутиларенов.....	77
3.1.1. Исследование термической стабильности ТББ.....	77

3.1.2. Исследование термической стабильности 4-ТБФ.....	86
3.1.3. Исследование термической стабильности 4-ТББФ.....	94
3.1.4. Исследование термической стабильности 4-ТБДФО.....	101
3.1.5. Сравнительный анализ термической стабильности ТББ, 4-ТБФ, 4- ТББФ, 4-ТБДФО.....	109
3.2. Исследование термической стабильности адамантиларенов.....	114
3.2.1. Исследование термической стабильности 4-(1-Ад)Ф.....	114
3.2.2. Исследование термической стабильности 4-(1-Ад)ДФО.....	125
3.2.3. Исследование термической стабильности 4-(1-Ад)Рц.....	132
3.2.4. Сравнительный анализ термической стабильности 4-(1-Ад)Ф, 4-(1- Ад)ДФО, 4-(1-Ад)Рц.....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	141
Список использованных источников.....	142
Приложение 1. Составы реакционных масс термолиза ТББ.....	158
Приложение 2. Составы реакционных масс термолиза 4-ТБФ.....	163
Приложение 3. Составы реакционных масс термолиза 4-ТББФ.....	170
Приложение 4. Составы реакционных масс термолиза 4-ТБДФО.....	176
Приложение 5. Составы реакционных масс термолиза 4-(1-Ад)Ф.....	183
Приложение 6. Составы реакционных масс термолиза 4-(1-Ад)ДФО.....	208

## Условные обозначения, принятые в работе

<b>АБ</b> – алкилбензол	<b>4-НБФ</b> – 4- <i>n</i> -бутилфенол
<b>АФ</b> – алкилфенол	<b>4-ВБФ</b> – 4- <i>втор</i> -бутилфенол
<b>БФ</b> – бифенил	<b>4-МеБФ</b> – 4-метилбифенил
<b>АБФ</b> - алкилбифенил	<b>4-ЭБФ</b> – 4-этилбифенил
<b>ДФО</b> – дифенилоксид	<b>4-НПБФ</b> – 4- <i>n</i> -пропилбифенил
<b>АДФО</b> - алкилдифенилоксид	<b>4-ИПБФ</b> – 4-изопропилбифенил
<b>ТББ</b> – <i>трет</i> -бутилбензол	<b>4-ИББФ</b> – 4-изобутилбифенил
<b>4-ТБФ</b> – 4- <i>трет</i> -бутилфенол	<b>4-НББФ</b> – 4- <i>n</i> -бутилбифенил
<b>4-ТББФ</b> – 4- <i>трет</i> -бутилбифенил	<b>4-ВББФ</b> – 4- <i>втор</i> -бутилбифенил
<b>4-ТБДФО</b> - 4- <i>трет</i> - бутилдифенилоксид	<b>4-МеДФО</b> – 4-метилдифенилоксид
<b>4-(1-Ад)Ф</b> – 4-(1-Адамантил)фенол	<b>4-ЭДФО</b> – 4-этилдифенилоксид
<b>4-(1-Ад)Рц</b> – 4-(1- Адамантил)резорцин	<b>4-НПДФО</b> – 4- <i>n</i> -пропилдифенилоксид
<b>4-(1-Ад)ДФО</b> –	<b>4-ИПДФО</b> –
4-(1-Адамантил)дифенилоксид	4-изопропилдифенилоксид
<b>МеБ</b> - метилбензол	<b>4-ИБДФО</b> –
<b>ЭБ</b> – этилбензол	4-изобутилдифенилоксид
<b>НПБ</b> – <i>n</i> -пропилбензол	<b>4-(2-Ад)Ф</b> – 4-(2-адамантил)фенол
<b>ИПБ</b> – изопропилбензол	<b>2-(1-Ад)Ф</b> – 2-(1-адамантил)фенол
<b>АМС</b> – $\alpha$ -метилстирол	<b>4-Г-3'-МеБФ</b> – 4-гидрокси-3'- метилбифенил
<b>ИББ</b> – изобутилбензол	<b>4-ГБФ</b> - 4-гидроксибифенил
<b>ВББ</b> – <i>втор</i> -бутилбензол	<b>4-(2-Ад)ДФО</b> –
<b>НББ</b> – <i>n</i> -бутилбензол	4-(2-Адамантил)дифенилоксид
<b>4-МеФ</b> – 4-метилфенол	<b>2-(1-Ад)ДФО</b> –
<b>4-ЭФ</b> – 4-этилфенол	2-(1-Адамантил)дифенилоксид
<b>4-НПФ</b> – 4- <i>n</i> -пропилфенол	<b>4-(1-Ад)Б</b> – 4-(1-адамантил)бензол
<b>4-ИПФ</b> – 4-изопропилфенол	<b>4-(2-Ад)Б</b> – 4-(2-адамантил)бензол
<b>4-ИБФ</b> – 4-изобутилфенол	<b>4-(1-Ад)Т</b> – 4-(1-адамантил)толуол
	<b>4-ФДФО</b> – 4-фенилдифенилоксид

**4-(3-МеФ)ДФО – 4-(3-**

**метилфенил)дифенилоксид**

**(3-(1-АдО)Ф – 3-(1-адамантилокси)фенол**

**2-(1-Ад)Рц – 2-(1-Адамантил)резорцин**

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Стремительные темпы развития нефтяной, химической, машиностроительной, авиационной, космической промышленности предъявляют к полимерным материалам, гидравлическим жидкостям, высокоэнергетическим топливным смесям, маслам, присадкам, стабилизаторам и антиоксидантам все более высокие требования, основным из которых является сохранение функциональных свойств в жестких условиях эксплуатации.

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.

Большой интерес, с позиции вышесказанного, представляет исследование термической стабильности производных фенола, бифенила, дифенилоксида (ДФО) и ароматических углеводородов адамантанового ряда. Они широко применяются в промышленности, науке, технике, медицине в настоящее время и обладают перспективами развития в будущем.

Так, например, алкилфенолы (АФ) используются в качестве стабилизаторов термической деструкции полимеров, в производстве пенопластов, полимерных эмульсий, ПАВ, присадок к маслам и топливам [1-4]. Фенольные смолы используются при производстве огнеупорных материалов [5]. В промышленности, в целом, широко применяются фенольные антиоксиданты.

На основе производных ДФО создаются термостабильные полимеры, стабилизаторы и пластификаторы [6, 7]. Алкилбифенилы (АБФ), например, ди-втор-бутилбифенилы применяются в качестве высокотемпературных смазочных материалов [8]. Производные АДФО и АБФ эффективно

используются присадки к топливам, масляные композиции и перспективные гидравлические жидкости для систем реактивных двигателей [9]. При этом большой интерес вызывают *трет*-бутиларены как представители разветвленных  $C_4$  и выше-алкилароматических углеводородов с минимальным количеством слабых связей и наименее изученные в ряду  $C_1$ - $C_4$ -алкиларенов с позиции термической стабильности.

Модификация органических мономеров и полимеров адамантаном и его производными, сообщает материалам дополнительную устойчивость к высоким температурам, экстремальным механическим воздействиям, повышает их термоокислительную стабильность [10]. В условиях интенсивного промышленного развития эти свойства имеют высокую важность. В рамках исследования термической стабильности особый интерес представляют адамантиларены, так как их структура подразумевает устойчивость к воздействию высоких температур. Адамантилфенолы, например, могут применяться в роли эффективных ингибиторов термической деструкции [11].

Информация о термической стабильности соединений представленных классов важна не только с позиций их применения в экстремальных условиях, но и с точки зрения их селективного синтеза и выделения. Так, современные технологии синтеза углеводородов свидетельствуют о том, что наибольшей энергетической эффективности и высокой селективности процесса алкилирования ароматических соединений можно добиться именно в области субкритических температур. Это показано, например, для алкилирования бензола пропиленом и линейными бутенами при температурах до 700 К [12, 13] и для алкилирования бифенила  $C_2$ - $C_6$ -олефинами при температурах до 600 К [14]. Кроме того, сведения о термической стабильности органических соединений необходимы для достоверного определения их критических свойств.

Таким образом, информация о пределах термической стабильности *трет*-бутил- и адамантиларенов и взаимосвязи их структуры со свойствами

позволит объективно регламентировать условия их синтеза и эксплуатации. В этом вопросе особенно важно опираться на экспериментальные данные, так как прогнозирование поведения сложных углеводов в условиях повышенных температур сопряжено с существенными неточностями.

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.

#### **Цели и задачи исследования**

**Целью работы** является исследование термической стабильности ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО, 4-(1-Ад)Ф, 4-(1-Ад)ДФО, 4-(1-Ад)Рц.

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

1. Синтез, выделение и очистка необходимых для проведения эксперимента препаратов (чистота 99.9% масс. по ГЖХ).
2. Постановка эксперимента по термическому разложению производных бензола, фенола, бифенила, дифенилоксида в диапазоне температур 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 исследуемых 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 установлено, что в условиях термолиза, в отсутствие инициаторов и катализаторов, в диапазоне 673-763 К основным превращением моно-*трет*-бутиларенов является изомеризация в соответствующий изобутиларен. 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, обнаружен процесс позиционной *пара-/орто-* и *узел-/мостик-*изомеризации адамантильного заместителя в ядре.

### **Практическая значимость**

Произведен анализ термической стабильности структур, находящихся применение в высокотемпературных процессах промышленности, науки и техники. Определены кинетические характеристики термического разложения исследуемых соединений.

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

Полученная информация о термической стабильности изученных структур, может быть применена при прогнозировании свойств и создании термостабильных полимеров, стабилизаторов и смазывающих материалов, а также 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 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.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Для эффективного решения поставленных задач были использованы следующие приемы исследования.

Проведен анализ литературных данных, касающихся вопросов исследования термической стабильности органических соединений и обозначены проблемы, связанные с отсутствием соответствующих данных для ряда алкил- и адамантил- фенолов, бифенила, дифенилоксида.

Исследование выполнено с использованием стандартного метода изучения термической стабильности, основанного на термостатировании вещества в запаянных стеклянных ампулах. Идентификация компонентов реакционных смесей произведена при помощи методов ГХ-МС, ГЖХ, направленного синтеза, а также сравнения времени удерживания по ГЖХ неизвестных компонентов и коммерческих стандартных образцов.

Вычисление констант скорости деструкции исходных соединений производилось интегральным методом. Формирование кинетической модели термической деструкции исходных соединений производилось дифференциальным методом обработки кинетических данных для сложных реакций. Расчет прогнозируемых концентраций компонентов производился методом Рунге-Кутты с использованием полученных значений констант скорости.

Критериями адекватности для сходимости экспериментальных и расчетных концентраций являлись критерий Пирсона и критерий Фишера.

Погрешности определения расчетных величин рассчитаны стандартными методами математической статистики.

### **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, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка литературы, включающего 137 наименований, и приложения.

# 1. Анализ состояния вопроса, выбор объектов и методов исследования

## 1.1. Термическая стабильность алкилароматических соединений

### 1.1.1. Алкилбензолы

Информация о термической стабильности алкилбензолов (АБ) представлена в большом количестве работ, однако основной массив составляют исследования, посвященные низшим ( $C_1$ - $C_2$ )-АБ.

Так, одной из классических работ, которой предшествовало еще более чем полвека исследований процесса пиролиза толуола, считается работа Шварка 1948 г. [15]. В диапазоне температур 680-850°C в поточном реакторе исследована кинетика термолиза толуола и всех ксилолов, для толуола предложен механизм распада, энергия активации и предэкспоненциальный множитель деструкции молекулы оценены как  $E_a=322.3\pm 5.4$  кДж/моль,  $k_0=10^{13.3}$  с<sup>-1</sup>. Показано, что при пиролизе ксилолов наиболее стабильным является *мета*-изомер, а *орто*- и *пара*- претерпевают активную изомеризацию в *мета*-ксилол.

В 1962 г. Джонсом, МакЭлхиллом и Смитом [16] для толуола в изотенископе был определен начальный диапазон температуры декомпозиции, под которым подразумевается температура распада вещества на 1 мол. %. Величина диапазона составила 565-590°C, в составе продуктов методом ГЖХ авторы определили только водород и метан.

В 1963 г. Мейером и Бёрром [17] исследован пиролиз толуола и  $C_6H_5CD_3$  при 750°C в токе водорода и дейтерия с целью установления направления элиминирования атомов водорода метильным, фенильным и бензильным радикалом в молекуле толуола.

С развитием инструментальных методов анализа появляются такие глубокие и подробные исследования механизма пиролиза как работа Смита (1979 г.) [18], в которой с помощью масс-спектрометрии подробно изучен состав продуктов реакции в диапазоне температур 900-1800°C. Автор сообщает, что к этому моменту насчитывается более 30 работ, посвященных

изучению механизма пиролиза толуола. К подобным работам, можно отнести исследования 80-х и 90-х годов [19-22], использующие ПИД-детектор, совмещенный с реактором, УФ-спектроскопию и квантово-химические методы расчета. Интерес к вопросу пиролиза толуола не угасает и в настоящее время, каждый год исследуются все новые аспекты процесса.

Так, например, в 2003 г. Таралас и др. [23] с целью расширения информационной базы для процессов каталитического крекинга ненасыщенных углеводородов изучали пиролиз толуола в среде  $[N_2+H_2O+O_2]$  и  $[N_2+H_2O+H_2]$  при атмосферном давлении. В первом случае авторами определен первый порядок реакции, параметры уравнения Аррениуса для распада толуола в продукты:  $E_a=356\pm 6$  кДж/моль и  $k_0=10^{13.3} \text{ с}^{-1}$ . Во втором, первый порядок по толуолу и 0.5 по сумме  $[H_2O+H_2]$ , параметры уравнения Аррениуса определены как  $E_a=250\pm 10$  кДж/моль и  $k_0=3.3\times 10^{10} \text{ моль}^{-0.5} \text{ м}^{1.5} \text{ с}^{-1}$ .

В 2006 [24] Оэхльшлагер, Дэвидсон и Хансон с целью уточнения механизма распада толуола исследовали распад бензильных радикалов, полученных путем диссоциации бензилиодида с использованием УФ-спектроскопии для детектирования радикалов.

В 2007 Шукла и др. [25] с помощью *in situ* МС-анализа реакционной массы пиролиза толуола в диапазоне температур 1136 – 1507 К исследовали кинетику образования ПАУ.

Одна из последних крупных работ [26], проделанная китайским коллективом во главе с Жангом, относится к 2016 г. и посвящена квантово-химическому исследованию влияния электромагнитного поля различной интенсивности на величину кинетических параметров распада толуола в диапазоне температур 1000-4000 К.

Список работ, посвященных пиролизу этилбензола (ЭБ), также широк, и мы ограничимся упоминанием только ряда из них.

Например, одна из первых (1949 г.) крупных работ по данному вопросу так же, как и для толуола, принадлежит Шварку [27]. В диапазоне 550-700°C им исследована кинетика пиролиза ЭБ, определен состав продуктов,

предложен механизм превращений, получены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для деструкции молекулы в продукты:  $E_a=263.3\pm 5.4$  кДж/моль,  $k_0=10^{13}$  с<sup>-1</sup>.

В 1966 г. Хаусманн и др. [28] в диапазоне 570-650°C в токе азота осуществили пиролиз ЭБ. Значение кинетических параметров, полученное авторами для распада в стирол:  $k_0=4.04\times 10^{10}$  (с<sup>-1</sup>)×(моль\*л),  $E_a=287.1\pm 15.5$  кДж/моль, порядок реакции  $0.41\pm 0.12$ .

В 1969 г. Краун, Григулис и Троссель [29] осуществили пиролиз ЭБ в токе толуола в диапазоне 905-1009 К. Значение кинетических параметров, полученное авторами для распада в продукты:  $k_0=10^{14.7\pm 0.28}$  с<sup>-1</sup>,  $E_a=289.7\pm 5.44$  кДж/моль, порядок реакции - первый.

В 1970 г. Кларк и Прайс [30] в диапазоне 910-1089 К тоже в токе толуола произвели пиролиз ЭБ. Значение кинетических параметров, полученное авторами для распада ЭБ в стирол:  $k_0=10^{12.7}$  с<sup>-1</sup>,  $E_a=267$  кДж/моль, порядок реакции - первый.

В 1981 г. данные о термической стабильности этилбензола (ЭБ) в стационарных условиях (стальной реактор) в диапазоне температур 773-1088 К были получены Бруксом, Пикоком и Ройбэнном [31]. Продуктами пиролиза являлись водород, метан, этан, этилен, бензол, толуол, стирол и незначительные примеси смол. Параметры уравнения Аррениуса для основной стадии распада ЭБ ( $\text{PhC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{PhCH}_2\cdot + \cdot\text{CH}_3$ ) согласно данным авторов имеют следующие значения:  $k_0=10^{14.4\pm 1.1}$  (с<sup>-1</sup>),  $E_a=293\pm 18$  кДж/моль.

В 1988 г. Бруинсма и др. [32] осуществили пиролиз ЭБ в токе аргона при температуре 700-1000 К. Вычислены энергия активации и предэкспоненциальный множитель деструкции молекулы:  $k_0=10^{11.46}$  с<sup>-1</sup>,  $E_a=221$  кДж/моль.

В 2001 г. Домке и др. [33] была изучена термическая стабильность ЭБ в диапазоне температур 813-973 К в так называемом «температурно-сканирующем реакторе» (ТСР), позволяющем изменять температуру процесса со скоростью 1.0 К/мин. Реактор был выполнен из нержавеющей

стали, представлял собой трубку, заполненную керамическими шарами. Термолиз ЭБ производился в токе азота. В целом, исследование было направлено на разработку метода ТСР, который позволил авторам существенно ускорить проведение эксперимента и расширить статистическую выборку: за 45 дней было получено 7500 экспериментальных точек. Параметры уравнения Аррениуса для необратимых превращений ЭБ в продукты определены как  $k_0=10^{13.68\pm 0.02} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_a=260.7 \pm 0.2$  кДж/моль. Для реакции авторами установлен первый порядок ( $n=1.00 \pm 0.14$ ).

Термическая стабильность и кинетика распада алкилароматических углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-АБ изучены в меньшей степени.

К таким работам можно отнести исследования Леига и Шварца 1952 г. по изучению термического распада ИПБ (906-1001 К,  $k_0=2 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_a=255.2$  кДж/моль) и ТББ (885-940 К,  $k_0=3 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_a=248.9$  кДж/моль) в токе толуола при 0.01 бар [34], а также НББ (879-974 К,  $k_0=3 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ ,  $E_a=272$  кДж/моль) [35].

В работе 1963 г. Эстебана, Керра и Тротмана-Диккенсона [36] произведен сравнительный анализ термического распада ЭБ (603-727°C,  $\log k (\text{c}^{-1}) = 14.6 - (70100/2.3RT)$ ); НПБ (587-735°C,  $\log k (\text{c}^{-1}) = 14.9 - (68600/2.3RT)$ ); НББ (590-735°C,  $\log k (\text{c}^{-1}) = 14.5 - (67200/2.3RT)$ ) в токе анилина с целью определения энергии диссоциации связи в алкильном заместителе.

Робаух и Штейн [37] в 1981 г. в условиях глубокого вакуума ( $10^{-3}$  торр) произвели сравнительный анализ термического распада ЭБ, ИПБ и ТББ. Авторы получили следующие уравнения для констант скорости распада: ЭБ (1053-1234 К,  $\log k (\text{c}^{-1}) = 15.3 - (72.7/2.303RT)$ ); ИПБ (971-1157 К,  $\log k (\text{c}^{-1}) = 15.8 - (71.3/2.303RT)$ ); ТББ (929-1157 К,  $\log k (\text{c}^{-1}) = 15.9 - (69.1/2.303RT)$ ).

Ки и Фроментом [38] в 1991 изучен пиролиз ИПБ в проточном реакторе при 610-730°C, давлении 1.3 – 1.8 бар и разбавлении водяным паром, энергия активации и предэкспоненциальный множитель для распада ИПБ определены как 300.24 кДж/моль и  $15.67 \text{ c}^{-1}$ .

Существует ряд интересных работ, посвященных механизму превращений  $C_3$ - $C_4$ -АБ в диапазоне температур от 400 К и выше, в последние несколько десятилетий активно пополняется база кинетических данных по распаду АБ с алкильным заместителем  $C_{4+}$  нормального строения.

В 1953 г. стабильность НПБ, ИПБ, и ВББ изучена Ипатьевым, Кветинскаэсом, Мейзингером и Пайнсом [39]. Пиролиз осуществляли в жидкой фазе в диапазоне температур 752-801 К при давлении 816 атм в стальном трубчатом реакторе проточного типа, заполненном медными шарами. Авторами отмечено, что особое внимание было уделено составам полученных реакционных масс, кинетика процессов не обсуждалась.

Было установлено, что наряду с процессами отщепления и деструкции алкильных заместителей, протекает их изомеризация. При пиролизе ИПБ и *n*-изопропилтолуола (*n*-ИПТ) отмечено образование НПБ и *n*-*n*-пропилтолуола (*n*-НПТ), соответственно. В нижнем диапазоне температур (752 К) выход НПБ составил 56% мол., а выход *n*-НПТ – 51% мол. на разложенное сырье.

Механизм изомеризации представлен как миграция фенила (рис. 1.1):

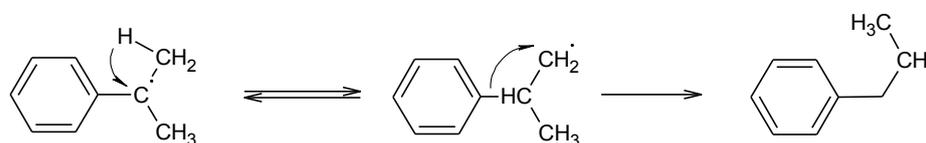


Рис. 1.1. Радикальный механизм миграции фенила в изопропилбензоле в условиях пиролиза в жидкой фазе в диапазоне температур 752-801 К при давлении 816 атм, предложенный Ипатьевым [39]

При пиролизе ВББ, также при температуре 752 К, отмечено образование НББ, но его выход незначителен – 1.5% мол. на разложенный ВББ. Механизм процесса не обсуждался.

Аналогичный эффект изомеризации «ИПБ→НПБ» по радикальному механизму наблюдали Пайнс и Абрамовичи в работе 1969 г. [40]. Превращение было обнаружено в процессе дегидрирования ИПБ на «некислотном» алюмохромовом катализаторе при температуре 763 К. С

помощью  $C^{14}$ -меченых атомов установлено, что изомеризация протекает через миграцию фенила.

Работа 1950 г. [41] Пайнса, ЛаЗерте и Ипатьева не относится к исследованию термического распада бутилбензолов, однако раскрывает ряд интересных фактов об их поведении в условиях повышенных температур. Авторы изучали алкилирование бензола бутеном-2 и изобутиленом на кремнефосфорном, алюмосиликатном и алюмо-хлорцинковом катализаторах при 40 атм и температуре 473-653 К. При алкилировании бутеном-2 на кремнефосфорном катализаторе в группе моно-АБ присутствовал в основном ВББ и 12-21% мол. ТББ. Алкилирование изобутиленом также давало смесь ВББ и ТББ. На алюмо-хлорцинковом изомеризация в ТББ протекала слабо, а на алюмосиликатном ТББ в продуктах реакции отсутствовал.

В 1960 г. Пайнс и Пиллалли [42] изучали поведение ИПБ, ТББ, *трет*-амилбензола (ТАБ) преимущественно в мягких условиях, при воздействии инициаторов радикально-цепных превращений, например, *ди-трет*-бутилпероксида (ДТБП).

ИПБ подвергали воздействию ДТБП в жидкой фазе при температуре 401-408 К в течение 24 часов; в газовой фазе при атмосферном давлении и 593 К; в газовой фазе при давлении 50 атм и 483 К. В первом и третьем случае в реакционной массе было обнаружено 1.3% и 1.6% мол. НПБ в расчете на образовавшиеся *трет*-бутокси-радикалы. Основным продуктом превращения ИПБ во всех случаях был бикумил.

ТББ обрабатывали ДТБП в жидкой фазе при 375–406 К в течение 24 часов, ТАБ – при 393 – 408 К в течение 27 часов. В результате превращения ТББ наблюдали образование ИББ в количестве 7.1% мол. Превращение ТАБ приводило к образованию 10.4% мол. 2-фенил-3-метилбутана и 1.8% мол. 1-фенил-2-метилбутана. Выходы рассчитаны на количество образовавшихся *трет*-бутокси-радикалов.

Авторами предложен следующий механизм образования НПБ, ИББ, а также 1-фенил-2-метилбутана и 2-фенил-3-метилбутана (рис. 1.2):

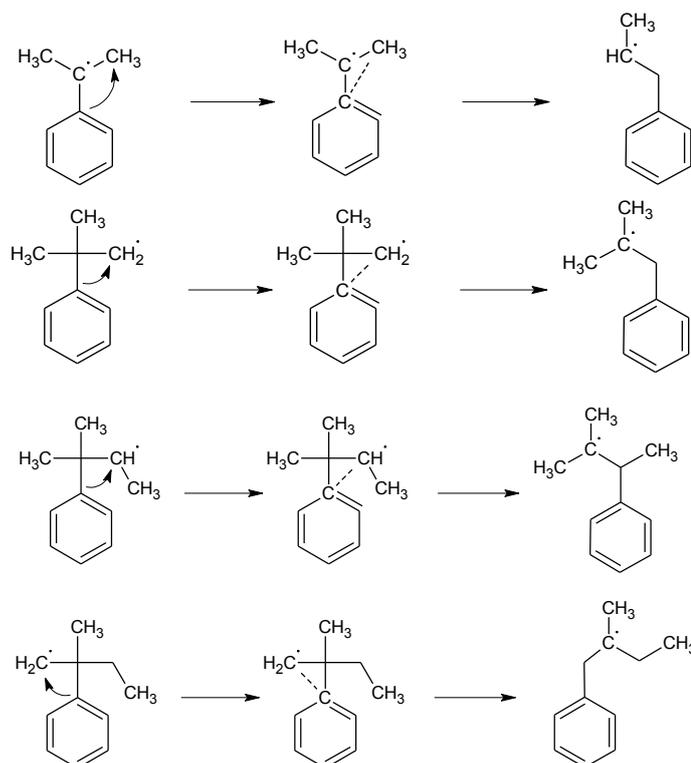


Рис. 1.2. Радикальный механизм изомеризации ИПБ, ТББ и ТАБ при термолизе с ди-*трет*-бутилпероксидом [42]

В 1960-1962 гг. Слог и Рэйли [43, 44] изучали поведение ИПБ, ТББ, ВББ в присутствии эффективных инициаторов (например, галогенов и тиолов) и промоутеров (HI, HCl, HBr, RSH, H<sub>2</sub>S и т. д.) радикальных реакций. Эксперимент проводили в диапазоне температур 673–798 К в автоклаве и в реакторе проточного типа в течение 10-60 мин., промоутер вводили в количестве 1-2% мол. ИПБ в присутствии бензилбромида показал 53% (мол.) конверсию, и селективность по образованию НПБ – 81%. Так же эффективно протекала изомеризация ТББ в ИББ (конверсия 73.4%, селективность 84.4%), но превращение ВББ в НББ давало низкие выходы. По заявлению авторов, в отсутствие промоутеров изомеризация ИПБ в указанных условиях протекала менее, чем на 1% мол.

Пайнс в кратком сообщении 1965 г. [45] показал, что при 754 К на алюмо-хромовом катализаторе продукты изомеризации боковой цепи ТББ в процессе дегидрирования составляют 11.3% мол. реакционной массы и

содержат 30.5% ИББ, 49.4%  $\beta,\beta$ -диметил-стирола и 21.9% мол. изобутирилбензола.

При 760 К на том же катализаторе было изучено превращение 2-фенил-2- $C^{14}$ -бутана. Конверсия исходного АБ составила 15% из которых 35% приходилось на продукты изомеризации. Схема процесса представлена ниже:

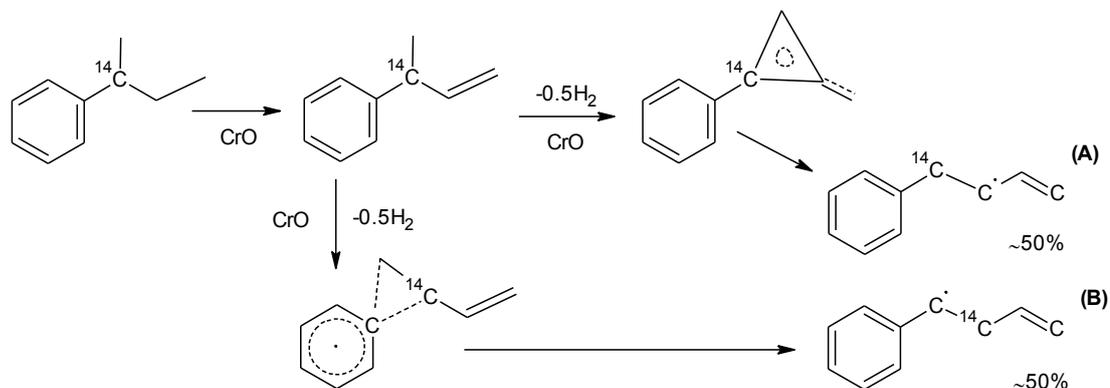


Рис. 1.3. Механизм радикальной изомеризации 2-фенил-2- $C^{14}$ -бутана на алюмо-хромовом катализаторе [45]

После селективного гидрирования было обнаружено, что продукты **A** и **B** (рис. 1.3) образуются в эквивалентных количествах.

В целом, состояние вопроса высокотемпературных превращений  $C_4$ -алкилбензолов в 50-60-х годах прошлого столетия ограничивается приведенными выше работами двух коллективов: Ипатьева, исследования которого продолжил Пайнс, и двумя работами Слога и Рейли.

В 90-х годах новый виток развития топливной промышленности побудил исследователей вернуться к изучению термической стабильности  $C_{4+}$  АБ. Круг данных работ ограничен, в основном, исследованием углеводородов нормального строения, и значительная их часть представляет данные по квантово-химическому моделированию процессов распада.

Так, в 1996 г. Лаатикайненом [46], с целью исследования механизма дегидроциклизации АБ, предложено исследование кинетики дегидрирования, циклизации и изомеризации ИББ на алюмо-хромовом катализаторе в диапазоне температур 683-783 К. Эксперимент выполнялся в проточном изотермическом реакторе, выполненном из кварца и заполненном

катализатором. Энергия активации реакции дегидрирования НББ определена значением  $E_a=115$  кДж/моль, 1,5-циклизации – 145 кДж/моль, 1,6-циклизации – 155 кДж/моль.

Изомеризация в ВББ наблюдалась при малых временах контакта и на незакоксованном катализаторе. Далее ВББ быстро подвергался дегидрированию с образованием соответствующих транс- и цис-бутенилбензолов (транс-/цис- = 1.6). Сообщается, что ИББ в исследуемом процессе не образовывался.

В 2001 г. вопрос 1,5- и 1,6-циклизации НББ и его превращений в радикально-цепных процессах (РЦП) в диапазоне температур 100-1000 К исследован Спейброком и др. [47] с использованием методов квантовой химии. Конформационный анализ продуктов, реагентов и переходных комплексов выполнен с использованием теории функционала электронной плотности в базисе B3LYP/6-311G\*\*. Кинетические параметры реакций 1,5- и 1,6-циклизации НББ рассчитаны в соответствии с теорией переходных состояний. По данным авторов, энергия активации 1,6-циклизации ( $E_a = 48.10$  кДж/моль,  $k_0 = 4.6 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>) приблизительно на 30 кДж/моль ниже 1,5-циклизации ( $E_a = 77.15$  кДж/моль,  $k_0 = 6.7 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>).

Тем не менее, значения, полученные в данной работе, значительно отличаются от экспериментальных в работе [46], что может быть связано с погрешностями расчета, разницей в выбранном диапазоне температур, а также влиянием различных физических параметров и присутствием широкого спектра продуктов и реагентов при экспериментальном исследовании.

В 1996 г. Крузе и Эберт [48] и в 1999 г. Эдерер, Крузе, Мас и Эберт [49] представили работы, в которых был исследован пиролиз ТББ в среде сверхкритической воды (СКВ) при 773-813 К и давлении 5-25 МПа, а также в токе азота и в смеси азота и воды. Для проведения эксперимента был использован проточный реактор из нержавеющей стали, время контакта

варьировалось в пределах  $10 \div 65$  с, конверсия ТББ поддерживалась в пределах 7% мол.

Доказательство того, что процесс протекает по радикально-цепному механизму (РЦМ), построено на эксперименте в среде тяжелой воды. Углеводороды с дейтерированными атомами присутствовали в продуктах реакции в очень малой степени, что объясняется с позиций РЦМ.

В составе основных продуктов реакции (808 К, 25 МПа) в расчете на превращенный ТББ (% мол.): 2-фенилпропен – 12.3%, ИББ – 10.6%, ВББ – 7.9%, инден – 7.4%, бензол – 6.7%, ИПБ – 4.5%. По данным авторов снижение температуры повышает выход ИББ, и не влияет на выход ВББ; снижение давления сокращает выход ИББ и повышает выход ВББ. Также, в указанных условиях, установлена возможность образования ди-ТББ. Соответствующие компоненты содержались в реакционной массе в пределах 0.3% (мол.).

Сравнительным экспериментом по термолизу ТББ в среде СКВ, смеси воды и азота и в чистом азоте авторами было показано, что замена среды не влияет на ход процесса: во всех случаях реакция протекает по РЦМ, имеет первый порядок, идентичные константы скорости и приблизительно одинаковый состав продуктов. При 808 К и 25 МПа константа скорости распада ТББ составляла  $k_i = 1.5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

На основе полученных данных авторами была построена кинетическая модель процесса в ПО LARKIN, состоящая из 171 реакции. В массиве реакций инициирования параметры уравнения Аррениуса указывали на преобладание отщепления метила в сравнении с отщеплением *трет*-бутила:  $E_a = 279.6 \text{ кДж/моль}$ ,  $k_0 = 10^{13.84} \text{ с}^{-1}$  против  $E_a = 591.5 \text{ кДж/моль}$ ,  $k_0 = 10^{12.69} \text{ с}^{-1}$ .

В 1998 г. Ю и Эзером [50] была исследована термическая стабильность НББ для определения перспектив его использования в области реактивных топлив. Эксперимент проводился в реакторах из пирекса объемом 45-50 мкл в диапазоне температур 673-748 К и давлений 17-86 атм. Основными продуктами реакции были ВББ, толуол, стирол, этилбензол, бензол,

аллилбензол. В меньшей степени присутствовали НПБ, ИПБ, ИББ, а также дифенилалканы.

Механизм образования ВББ и ИББ предложен авторами как результат бимолекулярного взаимодействия, соответственно, стирола с метильным радикалом и бензила с пропиленом. По нашему мнению, для ИББ такое объяснение представляется адекватным, так как прослеживается некоторая взаимосвязь между его концентрацией и концентрацией толуола с ростом температуры. Однако, с ростом конверсии концентрация стирола падает от 26 до 4%, а концентрация ВББ фактически находится на одном и том же уровне, снижаясь от 5.2 до 4.8%. То есть картина образования ВББ больше свидетельствует в пользу изомеризации из НББ, а снижение его концентрации, вероятнее всего объясняется отщеплением метильного фрагмента в направлении образования ИПБ, концентрация которого возрастает от 0 до 0.4% мол.

С ростом температуры при постоянной конверсии (15-16% мол.) выход стирола возрастал на 22%; снижались выходы ИПБ - на 0.2%, ВББ на 0.4%, ИББ на 1%; выход НПБ не изменялся. Также, с ростом конверсии НББ возрастали выходы толуола, ЭБ, НПБ, ИПБ и ИББ, а выход стирола и ВББ падал.

Авторами установлено, что распад НББ может быть описан уравнением скорости первого порядка. Энергия активации определена как 238.5 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель  $2.78 \times 10^{13.6} \text{ с}^{-1}$ . Доверительные интервалы для указанных величин авторами работы не обсуждаются.

В 2017 г. Жангом и др. [51] исследован пиролиз НББ в диапазоне температур 839-1226 К при избранных давлениях  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  и 1 бар в проточном реакторе. В качестве инертного разбавителя использовался аргон, содержание НББ в аргоне составляло 1% об. В результате, в реакционной массе были обнаружены продукты (указаны в скобках), свидетельствующие о протекании следующих превращений:

1. Распад НББ (преимущественно толуол, а также бензол, ЭБ, стирол,  $\beta$ -метилстирол)
2. Рекомбинация образующихся в процессе распада НББ радикалов (например, ЭБ и НПБ)
3. Дегидрирование НББ (бутенилбензолы)
4. Дегидроциклизация (индан, метилиндан)
5. Конденсация (ПАУ)

Необходимо отметить, что образование продуктов изомеризации боковой алкильной цепи авторы не обсуждают.

В 2018 г. Белизарио-Лара, Мебел и Кайзер [52] методом G3(CCSD,MP2)//B3LYP/6-311G(d,p) в диапазоне 800-2250 К и 1-100 атм провели компьютерный анализ термического распада *n*-, *втор*- и *трет*-бутилбензолов как базовых компонентов авиационного топлива JP-8. Авторы сообщают, что при 1500 К и 1 атм ТББ, ВББ и НББ имеют следующие константы скорости декомпозиции и время жизни:  $1.29 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  и 0.78 мс,  $1.23 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$  и 0.80 мс,  $3.39 \times 10^5 \text{ с}^{-1}$  и 2.9 мс, соответственно. Что означает, что по оценкам авторов ТББ и ВББ в указанном диапазоне температур обладают приблизительно одинаковой стабильностью, а стабильность НББ преобладает приблизительно в 3-4 раза.

В 2018 г. термолиз НББ в условиях, приближенных к геологическим, был описан Гуэрра и др. [53]. Эксперимент был осуществлен в закрытых системах, а именно, в золотых ампулах с крышкой, при давлении 70 МПа и температурах 583-623 К, время контакта варьировалось от 3 до 15 дней. В составе продуктов преобладали толуол, этилбензол, изогептилбензол, ИББ и ВББ (ИББ существенно преобладал над ВББ, следов ТББ не обнаружено), метан, этан. Авторами была предложена кинетическая модель процесса в диапазоне конверсий НББ 0.7-60%, установлено, что распад «НББ  $\rightarrow$  продукты» имеет первый порядок реакции. Энергия активации этого процесса – 276.1 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель –  $1 \times 10^{16.8} \text{ с}^{-1}$ .

Можно отметить, что величина предэкспоненциального множителя несколько завышена: для 75% мономолекулярных реакций экспериментальные значения  $k_0$  в уравнении Аррениуса находятся в диапазоне  $10^{13.5 \pm 1.5}$ , согласно данным Р.З. Магарила [54]. Подобное завышение может быть связано с тем, что авторы изучали термоллиз НББ при существенной глубине превращения, в этом случае порядок реакции термического разложения АБ может отличаться от первого.

В 1990 г. Волкером и Цангом [55] был проведен пиролиз *n*-пентилбензола в импульсной трубке, скорость нагрева которой до заданной температуры составляла 500 мс. Температурный диапазон исследования 940-1100 К, давление 2-3 атм. Эксперимент проводился в токе аргона, концентрация вещества была ограничена в пределах 100-200 ppm с целью обеспечить мономолекулярный процесс распада. Кроме того, использовали добавку 1% мол. мезитилена, который был призван стабилизировать активные радикалы, такие как метильный или водородный. В указанных условиях для реакции образования бензильного радикала авторами энергия активации определена как 203 кДж/моль.

Исследование термической стабильности децилбензола представлено Бюркле-Витцтумом и др. [56]. Эксперимент был осуществлен в золотых ампулах с крышкой, при давлении 70 МПа и температуре 603 К, время контакта варьировалось от 10 часов до 30 дней, конверсия децилбензола достигала 20%. Среди моно-АБ основными продуктами были толуол, ЭБ, а также (1-метилнонил)бензол, (1-этилоктил)бензол, (1-пропилгептил)бензол, (1-бутилгексил)бензол. Авторами предложен механизм мономолекулярной изомеризации через 5,6,7-циклические структуры, по которому происходит образование подобных  $C_{10}$ -АБ. Однако, необходимо отметить, что подобный механизм не вполне объясняет образование (1-метилнонил)бензола, который в этой группе преобладает. Энергия активации распада децилбензола по данным авторов равна 276 кДж/моль, но величина предэкспоненциального множителя, по неизвестным причинам, не обсуждается.

В 2002 г. Бехаром и др. [57] изучен термолиз додецилбензола (ДДБ) также в золотых ампулах при давлении 14 МПа в диапазоне 623-698 К, время контакта 1.2-96 часов. Энергия активации распада ДДБ, вычисленная данным коллективом для реакции первого порядка, составляет 223.0 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель имеет величину  $1.3 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ .

Проведенный в данном разделе анализ литературных источников показал, что основной массив информации о термической стабильности и кинетике высокотемпературных превращений АБ относится к изучению низших представителей класса (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-АБ. В части термической стабильности АБ с заместителем C<sub>4+</sub> изучены превращения преимущественно линейных углеводородов. Экспериментальная информация о термической стабильности разветвленных АБ ограничена работами нескольких коллективов. В вопросе образования продуктов распада линейных, вторичных и третичных алкилбензолов имеются существенные противоречия, которые не дают однозначного ответа о характере высокотемпературных превращений C<sub>4</sub>-АБ и преимуществе в термической стабильности того или иного углеводорода.

Кроме того, экспериментальное исследование радикально-цепных превращений бутилбензолов (ББ) проводилось в присутствии катализаторов, инициаторов, под радиационным воздействием, в среде сверхкритической воды, а информация по исключительно термическим превращениям ББ ограничена данными в области от 850-1200 К при пониженных давлениях. Сведения о термической стабильности и характере превращений ББ в температурном диапазоне 600-800 К отсутствуют.

Результаты проделанного нами анализа литературных источников в данной области систематизированы в Таблице 1.1. Распад всех соединений был описан исследователями по уравнению первого порядка, предэкспоненциальный множитель и энергии активации имеют размерности (с<sup>-1</sup>) и (кДж/моль), соответственно.

Таблица 1.1

Результаты исследований термической стабильности C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>-АБ

№	АБ	Условия эксп-та		lg k <sub>0</sub>	E <sub>a</sub>	k, с <sup>-1</sup> , (экстраполяция данных)							Источник
		T, К	P, бар			623	673	723	773	808	923	973	
1	МеБ	953-1123	0.010	13.3	322.3	1.9E-14	1.9E-12	1.0E-10	3.3E-09	2.9E-08	1.1E-05	1.0E-04	[15]*
2	ЭБ	823-973	0.010	13.0	263.3	8.4E-10	3.7E-08	9.5E-07	1.6E-05	9.5E-05	1.3E-02	7.3E-02	[27]*
3	ЭБ	905-1009	0.020	14.7	289.7	2.6E-10	1.6E-08	5.9E-07	1.3E-05	9.4E-05	2.0E-02	1.4E-01	[29]*, в толуоле
4	ЭБ	910-1089	0.050	12.7	267.0	2.1E-10	9.5E-09	2.6E-07	4.6E-06	2.8E-05	3.9E-03	2.3E-02	[30]*, в толуоле
5	ЭБ	773-1088	0.001	14.4	293.0	6.8E-11	4.6E-09	1.7E-07	4.0E-06	2.9E-05	6.6E-03	4.7E-02	[31]*, в толуоле
6	ЭБ	700-1000	1.25	11.5	221.0	8.5E-08	2.0E-06	3.1E-05	3.4E-04	1.5E-03	9.0E-02	3.9E-01	[32]*, в аргоне
7	ЭБ	813-973	0.950	13.7	260.7	6.6E-09	2.8E-07	7.0E-06	1.2E-04	6.7E-04	8.4E-02	4.8E-01	[33]*, в азоте
8	ЭБ	876-1000	0.015	14.6	293.3	1.0E-10	6.9E-09	2.6E-07	6.0E-06	4.4E-05	1.0E-02	7.2E-02	[36]*, в анилине
9	ЭБ	1053-1234	1E-06	15.3	304.2	6.3E-11	4.9E-09	2.1E-07	5.6E-06	4.3E-05	1.2E-02	9.4E-02	[37]**
10	ИПБ	860-1008	0.015	14.9	287.0	6.8E-10	4.2E-08	1.5E-06	3.2E-05	2.2E-04	4.5E-02	3.1E-01	[36]*, в анилине
11	ИПБ	971-1157	1E-06	15.8	298.3	6.1E-10	4.4E-08	1.8E-06	4.4E-05	3.3E-04	8.3E-02	6.1E-01	[37]**
12	ИПБ	883-1003	1.3÷1.8	15.7	300.2	3.1E-10	2.3E-08	9.5E-07	2.4E-05	1.8E-04	4.8E-02	3.6E-01	[38]*, в H <sub>2</sub> O <sub>пар</sub>
13	ИПБ	906-1001	0.01	13.3	255.2	8.0E-09	3.1E-07	7.3E-06	1.1E-04	6.3E-04	7.2E-02	4.0E-01	[34]*, в толуоле
14	ТББ	885-940	0.01	13.5	248.9	4.0E-08	1.4E-06	3.1E-05	4.5E-04	2.4E-03	2.4E-01	1.3E+00	[34]*, в толуоле
15	НББ	879-974	0.01	14.5	272.0	4.7E-09	2.3E-07	6.7E-06	1.3E-04	7.9E-04	1.2E-01	7.5E-01	[35]*, в толуоле
16	НББ	863-1008	0.015	14.5	281.2	8.4E-10	4.8E-08	1.5E-06	3.2E-05	2.1E-04	3.9E-02	2.5E-01	[36]*, в анилине
17	ТББ	929-1157	1E-06	15.9	289.1	4.6E-09	2.9E-07	1.0E-05	2.3E-04	1.6E-03	3.5E-01	2.4E+00	[37]**
18	ТББ	773-813	50÷250	13.8	279.6	-	-	-	-	1.5E-03	-	-	[48-49]**, СКВ, N <sub>2</sub>
19	НББ	673-748	17÷86	14.0	238.5	1.1E-06	3.4E-05	6.5E-04	8.5E-03	4.2E-02	3.5E+00	1.7E+01	[50]**
20	НББ	583-623	700	16.8	276.1	4.5E-07	2.3E-05	7.1E-04	1.4E-02	8.9E-02	1.5E+01	9.5E+01	[52]**
21	C <sub>10</sub> -АБ	603-698	700	14.1	234.3	2.9E-06	8.2E-05	1.5E-03	1.9E-02	9.0E-02	6.9E+00	3.3E+01	[56]**
22	C <sub>12</sub> -АБ	623-698	140	13.1	223.0	2.6E-06	6.4E-05	1.0E-03	1.1E-02	5.0E-02	3.1E+00	1.4E+01	[57]**
23	C <sub>15</sub> -АБ	648-723	1÷10	14.0	232.0	3.9E-06	1.1E-04	1.9E-03	2.3E-02	1.1E-01	8.1E+00	3.8E+01	[57]**
24	C <sub>25</sub> -АБ	598-698	120	17.8	285.3	7.3E-07	4.4E-05	1.5E-03	3.2E-02	2.2E-01	4.3E+01	2.9E+02	[57]**

\*Реактор проточного типа, \*\*Реактор закрытого типа.

Приведенная в Таблице 1.1 информация представлена на Рисунке 1.4, который иллюстрирует падение термической стабильности с ростом величины заместителя в АБ.

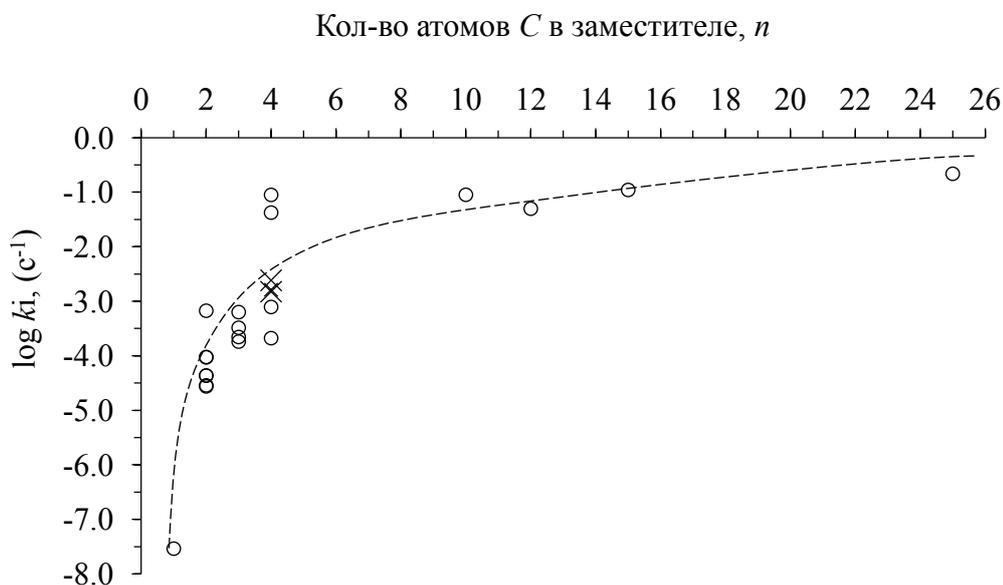


Рис.1.4. Зависимость константы скорости термического распада АБ от величины алкильного заместителя при 808 К, ( $\times$  - ТББ)

Данные Рисунка 1.4 также показывают, что вопрос термической стабильности внутри группы  $C_4$ -АБ не имеет однозначного ответа, так как по результатам различных источников ТББ может проявлять как большую, так и меньшую стабильность в сравнении с НББ, что вероятно связано с различными условиями проведения эксперимента.

### 1.1.2. Производные фенола

Несмотря на важность знаний о термической стабильности фенолов и их производных, этому вопросу уделяется внимание в довольно ограниченном объеме работ.

Наиболее интересной, с позиций нашего исследования, является статья Боумана, Стивенса и Болдуина, датируемая 1957 г. [58]. Авторы проводили пиролиз ряда бутилфенолов, бутилбензолов и бутилфениловых эфиров при 693 К и начальном давлении от 150 до 400 мм рт. ст. статическим методом в изотенископе. Подробный анализ реакционных масс не проводился. Установлено, что ряд стабильности для исследуемых АБ, алкилфенолов (АФ)

и алкилфениловых эфиров (АФЭ) выглядит следующим образом (рис. 1.5):  
 $m\text{-ТБФ} > \text{ТББ} > n\text{-ТБФ} > \text{ИББ} > m\text{-ИБФ} > n\text{-ИБФ} > o\text{-ТБФ} > o\text{-ИБФ} > \text{ИБФЭ} > > \text{ТБФЭ}$ .

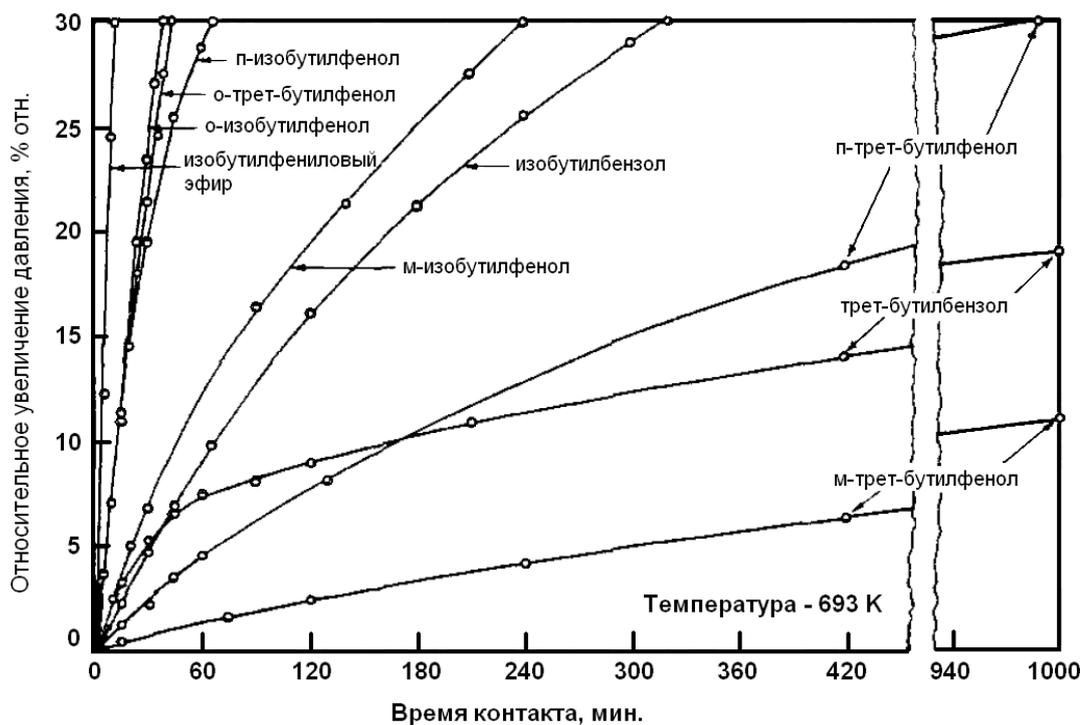


Рис. 1.5. Зависимость изменения давления в изотенископе от времени контакта при 693 К

Константы скорости распада ТББ, ПТБФ, ИББ, ИБФ при температуре 693 К имели значения  $3.92 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ,  $6.28 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ,  $2.00 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $3.09 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , соответственно. Что указывает на преимущество термической стабильности ТББ над ПТБФ в 1.6 раз, и ИББ над ИБФ в 1.5 раз, ТББ над ИББ в 5 раз и ПТБФ над ИБФ также в 5 раз.

Полученные авторами данные также свидетельствуют о том, что не только для АБ и АФ, но и, в целом, для алкилароматических углеводородов может быть справедлив ряд термической стабильности позиционных изомеров *мета*-> *пара*-> *орто*-.

Хамама и Навар в 1991 [59] описали термический распад *2-трет*-бутил-4-метоксифенола, *n*-пропилгаллата, *2-трет*-бутилгидрохинона и *2,6-ди-трет*-бутил-4-метилфенола (ионол) в среде воздуха при 458 К. Установлена связь между изменением концентрации исходных веществ в

реакционных массах разложения и относительной летучестью АФ и продуктов их распада. Предложены вероятные механизмы распада *2-трет*-бутил-4-метоксифенола, ионола и *2-трет*-бутилгидрохинона. Установлено, что основными превращениями являются деструкция, а в случае *орто*-замещенных феноксильных радикалов – образование циклических структур по С-О связи. Для *2-трет*-бутилгидрохинона установлено, что наряду с деструкцией возможно протекание изомеризационных превращений *трет*-бутильного заместителя в изобутильный. Однако результаты данной работы ограничены одной температурой и не рассматривают кинетические параметры протекающих превращений.

Марш, Ледесма и др. [60] в 2002 исследовали пиролиз пирокатехина в атмосфере азота в диапазоне температур 773-1273 К (время контакта 0.4 с) с целью получения кинетических параметров образования конденсированных полициклических ароматических углеводородов, являющихся твердым топливом.

Сато, Адшири и Араи [61] в 2003 установлен факт изомеризации изопропильного заместителя в *n*-пропил при пиролизе изопропилфенолов при 720-820 К в среде суперкритической воды.

В 2003 и 2008 годах Качатряном и др. [62, 63] получены данные по кинетике образования феноксильных ( $C_6H_5O\cdot$ ) и циклопентадиенильных ( $C_5H_5\cdot$ ) радикалов при газофазном пиролизе фенола 673-1273 К при пониженных давлениях.

Адоункпе и др. [64] в 2008 исследована термическая стабильность гидрохинона в газовой фазе в интервале температур 623-1123 К. Установлено наличие *n*-хинольного и циклопентадиенильного радикала, а также определено влияние температуры процесса на их концентрации.

Одни из последних работ, посвященных термической стабильности алкилфенолов, датируются 2010 и 2013 годом. Так, в статье [65] Репкиным Н. М., Нестеровой Т. Н., Нестеровым И. А., в диапазоне 683-733 К исследована термическая стабильность *4-трет*-бутилфенола (4-ТБФ) и ионола,

предложена кинетическая модель распада. Значения параметров уравнения Аррениуса для реакции распада 4-ТБФ составили  $k_0=10^{13.2\pm 1.1} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_a=230\pm 15$  кДж/моль, для реакции распада ионола -  $k_0=10^{7.1\pm 1.2} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_a=130\pm 15$  кДж/моль.

В продолжение исследования [65] Репкиным Н. М., Нестеровой Т. Н., Головиным Е. В. работе [66] представлен анализ составов реакционных масс термолиза 4-ТБФ и ионола. Сообщается, что распад 4-ТБФ протекает через образование 4-втор-бутилфенола (4-ВБФ), а другие продукты реакции представлены фенолом и 4-метилфенолом (4-МеФ).

В то же время, в аналогичных условиях эксперимента для ионола (диапазон температур несколько ниже - 603-663 К по причине более низкой стабильности) сообщается об изомеризации *трет*-бутильных заместителей как во *втор*-, так и в *n*-бутильные. Авторы отмечают, что это противоречие разрешить не удалось.

Таким образом, анализ состояния вопроса в этой области так же указывает на ограниченность и противоречивость сведений о термической стабильности АФ. При этом, АФ представляют большой интерес в области создания ингибиторов радикально-цепных реакций, что подразумевает, в том числе, высокотемпературное воздействие, поэтому информация об их термической стабильности представляет практическую значимость.

### 1.1.3. Производные дифенилоксида и бифенила

С развитием промышленности, увеличением скоростей и нагрузок на механизмы, ужесточением требований к материалам все больше внимания уделяется производным бифенила (БФ) и дифенилоксида (ДФО) как классу соединений, устойчивых к окислению и воздействию экстремальных температур и давлений.

В целом, согласно данным Бюлера, Афанасьева и Цейтлина [67], известно, что полимеры на основе БФ и ДФО, то есть полифенилены и полифениленоксиды, обладают высокими показателями термической и термоокислительной стабильности. Так, например, высокомолекулярный поли-*n*-фенилен является неплавким и нерастворимым продуктом. Его

термическое разложение в инертной среде начинается при 550°C, а на воздухе – при 450°C. Полифениленоксид термостабилен в процессе длительной эксплуатации при 210°C. Введение в молекулы таких полимеров различного рода заместителей сообщает им дополнительные свойства: например, присутствие C<sub>1</sub>- C<sub>4</sub> алкильного заместителя в ароматическом ядре повышает температуру стеклования полифениленоксида.

Однако информация о термической стабильности АБФ на сегодняшний день ограничена рядом статей, в той или иной мере касающихся данного вопроса.

Ряд патентов сообщают о том, что этил-, пропил- и бутилбифенилы являются эффективными пластификаторами для термостойких полиуретанов [68, 69], а производные бифенилциклогексана обладают высокой химической стабильностью и используются в производстве жидких кристаллов [70]. Существует информация об энергиях С-С-связи в структуре БФ [71].

Кук и др. в работе [72] исследовали прочности связей в БФ в условиях высокотемпературного гидрогенолиза БФ, 2,2'-, 3,3'- и 4,4'-ди-метилБФ, а также их гидрогенолиза в присутствии гексаметилэтана.

Поутсма [73], а также Бушанян [74] исследовали механизм образования конденсированных ароматических углеводородов, протекающего при термических превращениях БФ.

Подробно вопрос термической стабильности 4-*трет*-бутилбифенила (4-ТББФ) и 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила, как представителей алкилароматических соединений, содержащих объемные заместители, был исследован Репкиным Н. М., Нестеровой Т. Н., Нестеровым И. А. и др. в работах [75-77]. В результате сравнения констант скорости распада в диапазоне 703-763 К было показано, что моно-АБФ стабильнее ди-АБФ в 3-6 раз.

В работах сообщается, что в процессе термического распада ТББФ происходила изомеризация третичного алкильного заместителя в *n*-бутил.

Это добавляет противоречий к вопросам изомеризации разветвленных С<sub>4</sub>-алкильных заместителей в условиях высокотемпературного воздействия.

Массив информации об алкилДФО (АДФО) отличается большей полнотой, по сравнению с АБФ.

Значительное количество процессов, в которых используются ДФО и его алкилпроизводные, протекают при высоких температурах, что требует высокой термической стабильности подобных продуктов. В промышленности широко используется ДФО в смеси с БФ в качестве высокотемпературного теплоносителя, и интерес к этому аспекту его применения не ослабевает в настоящее время [78, 79].

Диамины на основе *трет*-бутилДФО (ТБДФО) могут служить сырьем для синтеза растворимых полиимидных пленок, обладающих высокой прочностью на разрыв [80]. Производные ДФО с длинными алкильными заместителями применяются в качестве основы для получения перспективных поверхностно-активных веществ [81].

В литературе встречается ряд работ, посвященных идентификации продуктов термического распада и установлению направлений термических перегруппировок ДФО и его производных, а также анализу возможных путей распада.

Первые работы такого плана относятся к 30-м годам прошлого века, когда ДФО уже нашел применение в качестве теплоносителя и рассматривался в качестве возможного рабочего тела для паросиловой установки. Поскольку по промышленным данным (станция Бремо) скорость разложения ДФО при температурах до 698 К была незначительной, Старокадомской [82] была изучена скорость термического распада ДФО в запаянных ампулах в диапазоне 713-763 К. После длительного нагрева (от 5 до 60 ч) и последующего охлаждения измерялось остаточное давление в ампуле, свидетельствующее о глубине процесса распада, измерялась плотность жидкости и выполнялась фракционная перегонка жидкой фазы. Согласно представленным данным, при 713 К термическое разложение ДФО

имело замедленный и затухающий характер, а при температурах 713, 748 и 763 К процесс разложения ускорялся с течением времени, и росла его глубина. Автором был сделан вывод о том, что при 713 К и ниже идут лишь первичные реакции распада, а при увеличении температуры начинают с высокими скоростями протекать вторичные превращения.

В 50-е годы развитие инструментальной базы позволило Ингольду и Лоссингу [83] изучить пиролиз ряда ароматических соединений, в том числе ДФО, в свободно-радикальном масс-спектрометре при температурах 1000 К и выше. Авторами работы изучен пиролиз бифенила (1573-1773 К), дифенилоксида (1243-1448 К), бензола (1623-1723 К), толуола (1423-1573 К), бензальдегида (1373 и 1673 К), анизола (1073 К) и бензилового эфира (1133-1563 К). Проанализированы конечные и промежуточные продукты, особое внимание уделено формированию и стабильности образующихся ароматических свободных радикалов.

Для ДФО Ингольдом и Лоссингом установлено, что выше 1373 К основными продуктами распада являются СО, водород, ацетилен, бензол, олефины и сажа, тогда как при температурах ниже 1373 К ацетилена образовывалось очень мало.

По мнению авторов, наиболее вероятная первичная реакция – это распад ДФО на фенильный и феноксильный радикалы, но присутствие в продуктах распада винилфенилового эфира показывало, что одно из колец могло раскрываться до разрыва связи  $C_{ar}-O$ . Рекомбинация двух фенильных радикалов вела к образованию бифенила, а бензол и фенол образовывались, соответственно, из фенильного и феноксильного радикалов путем присоединения водорода.

При 1243 К количество образовавшейся окиси углерода не соответствовало количеству разложившегося ДФО. Из этого следует, что большая часть кислорода должна находиться в других соединениях, таких как 1-гидроксипутадин и винилфениловый эфир. При температурах же выше 1243 К почти весь кислород переходил в окись углерода.

Логическим продолжением послужила работа Ван Шеппингена и др. [84], в которой была изучена кинетика термического распада газообразных ДФО и винилфенилового эфира при атмосферном давлении в среде водорода, а также в реакторе пиролиза при 0.067 – 0.67 Па в диапазоне температур 1050-1200 К. Авторами показано, что при термическом распаде ДФО единственно возможным является гомолитический разрыв связи арил-кислород, ведущий к образованию фенильного и феноксильного радикалов. Для данного превращения значения параметров уравнения Аррениуса составили  $k_0=10^{15.5} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_a=316.9 \text{ кДж/моль}$ .

Как показано Шеппингеном, набор продуктов, образующихся при термолизе в среде водорода и при пониженном давлении, значительно различался.

В среде водорода основными продуктами были бензол, фенол, окись углерода и циклопентадиен. В меньших количествах в продуктах распада содержались дибензофуран и *o*-гидроксифенил, а также метилинден и метилнафталин. Последние соединения (около 1% по отношению к бензолу) также наблюдаются при гидрогенолизе фенола и могут иметь отношение к химии циклопентадиенила.

При низком давлении фенильный радикал в основном превращался в бензол еще до попадания в анализатор в результате реакции переноса водорода. Феноксильный радикал превращался в фенол, но преимущественно разлагался до СО и циклопентадиенильного радикала, который преобразовывался в циклопентадиен.

В начале 60-х годов Блэйк, Хамманн, Эдвардс и др. [9] с целью определения перспективных гидравлических жидкостей и лубрикантов осуществили обширное исследование, в котором были установлены начальные температуры и минимальные энергии диссоциации более 100 органических соединений из 12 химических классов, часть из которых была успешно применена в авиационной промышленности.

В числе данных соединений был изучен ряд простых ароматических эфиров, среди которых были изучены бис-[*n*-(*n*-метокси)феноксифениловый] эфир ( $T_{\text{декомп}} = 573 \text{ K}$ ), бис-[*n*-фенил-фениловый] эфир ( $T_{\text{декомп}} = 731 \text{ K}$ ), *m*-бис-[*m*-феноксифеноксифенокси]бензол ( $T_{\text{декомп}} = 726 \text{ K}$ ), *n*-бис-(*n*-*трет*-бутил-феноксифенокси)бензол ( $T_{\text{декомп}} = 644 \text{ K}$ ) и др. Исследование термической стабильности проводилось в модифицированном изотенископе Смита и Мензеса. Авторами выявлены следующие закономерности:

1. Отмечено стабилизирующее влияние  $sp^2$ - $sp^2$ -гибридизации в связях  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_5$  на повышение термической стабильности ароматических соединений и их производных.
2. Алкилпроизводные ароматических эфиров с заместителем в *мета*-положении обладают сопоставимой стабильностью с *пара*-замещенными аналогами, а *орто*-изомеры наименее устойчивы.
3. Влияние строения алкильного заместителя на стабильность характеризуется (на примере *n*-бис-(*n*-алкилфеноксифенокси)бензола):
  - сопоставимы метил- ( $T_{\text{декомп}} = 656.0 \text{ K}$ ), этил- ( $T_{\text{декомп}} = 655.4 \text{ K}$ ), изопропил- ( $T_{\text{декомп}} = 654.8 \text{ K}$ ), *трет*-бутил- ( $T_{\text{декомп}} = 644.3 \text{ K}$ ), производные;
  - существенно уступают этой группе *n*-пропил- ( $T_{\text{декомп}} = 627.6 \text{ K}$ ), октил- ( $T_{\text{декомп}} = 610.4 \text{ K}$ ), пентадецил- ( $T_{\text{декомп}} = 616.5 \text{ K}$ ) производные.

К 60-70-м годам также относятся работы Джонса, МакЭлхилла и Смита, которые проводили аналогичные исследования [16, 85], устанавливая взаимосвязь между структурой молекулы и ее термической стабильностью. Авторами были определены начальные температуры распада в жидкой фазе следующих веществ: бифенила (810 K), нафталина (843 K), *n*-кватерфенила (755 K), 2-фенилнафталина (780 K); а также в газовой фазе – бензола (873 K), толуола (838-863 K), бифенила (783-813 K), нафталина (893-923 K).

Джэксон и Уолкер в 1971 г. [86] продолжили подобную серию исследований. Пиролизом в комбинации с хромато-масс-спектрометрией на капиллярной колонке были исследованы продукты термического распада

полимер-подобного соединения - бис-[*m*-(*m*-фенокси-фенокси)фенилового] эфира, содержащего в своей структуре несколько дифенилоксидных фрагментов. Изучалось влияние температуры на природу и распределение продуктов пиролиза. Было обнаружено, что изменение температуры пиролиза от 747 до 1258 К при его фиксированной длительности (10 с) приводит к кардинальным изменениям в составе основных продуктов распада.

Так, при температурах 747-755 К основными термически стабильными продуктами распада были дифенилоксид и дибензофуран. Повышение температуры до 874 К приводило к появлению в составе продуктов пиролиза более легких продуктов, таких как бензол, нафталин, бензофуран. Также образовывалось до 1% газообразных продуктов (CO<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).

При температурах 1055-1258 К состав продуктов распада изменялся. Заметно уменьшались количества дифенилоксида и дибензофурана, так как они начинали сами подвергаться распаду. В продуктах возрастало количество нафталина, образовывались такие соединения, как индан, инден, бензофуран, метилиндан и метилинден (с преобладанием бензофурана), появлялся толуол, и значительно возрастало количество бензола и газообразных продуктов (CO<sub>2</sub> и углеводороды C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>).

Отдельный интерес представляет работа Фэктора и др. [87], из которой следует, что *o*-метилдиарилловые эфиры с различными алкильными и арильными заместителями (табл. 1.2) при повышенных температурах перегруппировываются в *o*-бензилфенолы. При конверсии 55-95% выход *o*-бензилфенола составляет 15-70% при времени реакции 4-23 ч (рис. 1.6):

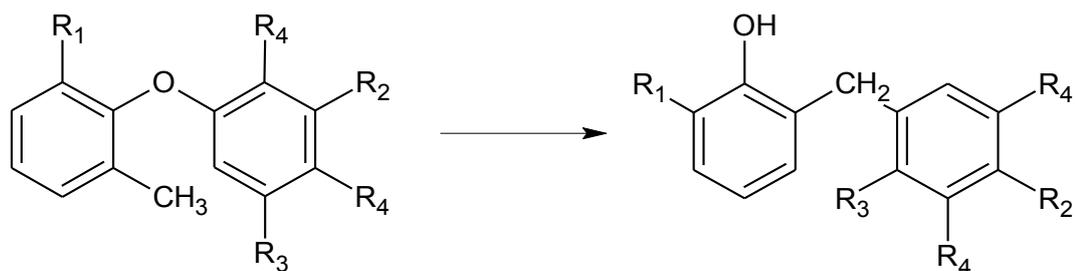


Рис. 1.6. Перегруппировка *o*-метилдиарилловых эфиров

Типы заместителей в *o*-метилдиарилловых эфирах

Исходный эфир	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	T, К	Время, ч.	Выход, % масс.	Конверсия, %
1	CH <sub>3</sub>	H	H	H	643	23	70	95
2	H	H	H	H	643	4	15	95
3	CH <sub>3</sub>	O-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	643	5	50	55
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	643	18	50*	85
5	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	593	15	50**	55
6	H	H	CH <sub>3</sub>	H	643	4	40	80

\* Следовые количества серы были использованы для того, чтобы инициировать реакцию.

\*\* 50% 2-дифенилметил-6-метилфенола и 10% 2,6-дибензилфенола

Так, при 643 К в вакууме за 23 часа 2,6-диметилфенилфениловый эфир начисто превращался в 2-бензил-6-метилфенол с небольшой примесью 4-метилксантена. Авторы высказывают предположение о том, что образование *o*-бензилфенолов является результатом внутримолекулярной свободно-радикальной реакции (Рис. 1.7):

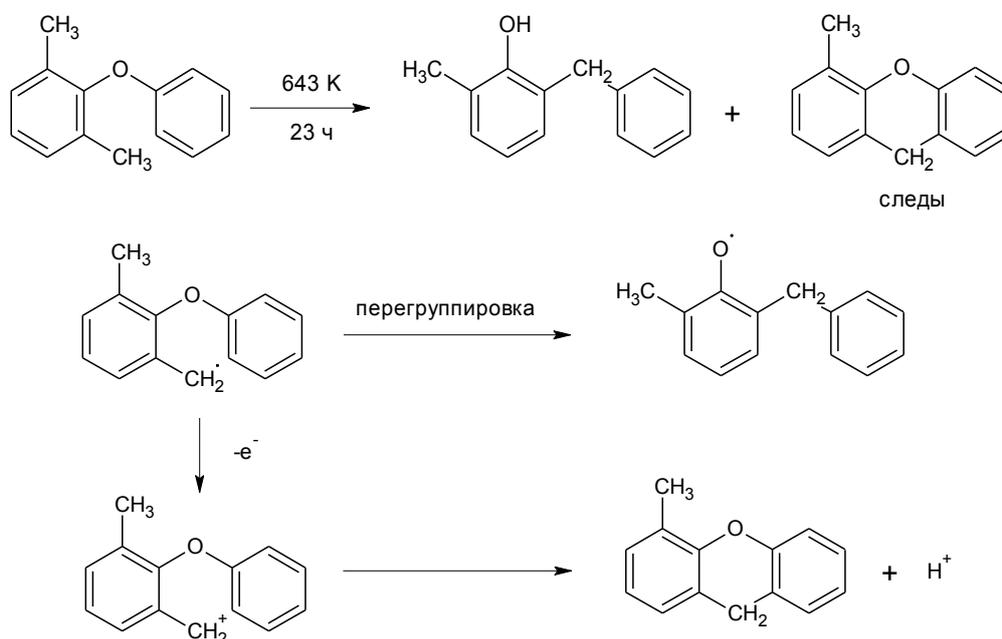


Рис. 1.7. Перегруппировка 2,6-диметилфенилфенилового эфира в 2-бензил-6-метилфенол в вакууме при 643 К

При этом, авторы считают, что первичный разрыв связи C<sub>ар</sub>-O является маловероятным, так как ни *мета*-, ни *пара*-производные ДФО данной

перегруппировке не подвергались. Предположительно, первоначально идет отрыв атома водорода от метильного заместителя из-за наличия в веществе микроскопических количеств примесей. Большинство исследованных в работе эфиров селективно превращались в *o*-бензилфенолы, и лишь в трех случаях (из 2-метилфенилфенилового эфира, 2,6-диметилфенилфенилового эфира и 2-метил-6-толилфенилфенилового эфира) были получены и выделены ксантен и 4-метилксантен. Движущей силой перегруппировки авторами признано стремление системы к образованию более стабильного радикала.

Учитывая все приведенные выше сведения, можно сделать вывод, что пути термического распада АДФО различны и зависят от многих факторов (температуры, среды, времени распада, наличия и структуры заместителей). С другой стороны, вопрос состава продуктов термолиза и преобладающих превращений АДФО не изучен, оценка кинетических параметров распада каких-либо АДФО также не производилась.

В случае АБФ, информация о термической стабильности ограничена узким кругом работ, а вопрос изомеризации *трет*-бутильного заместителя не является разрешенным к настоящему моменту.

## **1.2. Углеводороды адамантанового ряда**

Существует множество работ, посвященных уникальным свойствам адамантилпроизводных и разнообразным областям их применения.

На основе адамантановых производных каликсаренов созданы обширные группы новых ионофоров, селективных молекулярных рецепторов, промоторов и соединений, моделирующих основные функции биохимических процессов [88-91].

Разработана технология получения мономеров для конструирования перспективных полимерных сетей различных типов и назначения [92-94], в том числе звездчатой [95] и дендримерной структур [96, 97], при этом эффективно реализованы возможности жесткой тетраэдрической геометрии адамантана.

В области создания термо- и химически- стойких соединений адамантанового ряда также имеется большой объем информации.

Так, например, Багрием Е. И. и Маравиным Г. Б. [98] показано, что алкиловые эфиры 5,7-диметиладамантан-1,3-дикарбоновых кислот могут быть успешно использованы в качестве компонентов термостойких масел.

Соколенко и др. [99] установлено, что 4-(1-Ад)Ф, 2,4-ди-(1-Ад)Ф проявляют высокую ингибирующую активность на примере модельной реакции окисления кумола.

Матиасом [100] показано, что тетраэдрическая геометрия адамантанового фрагмента может быть использована для получения трехмерных структур при синтезе звездчатых полимеров из тетразамещенных алкенилфениладамантанов.

В работах [101, 102] показано, что эпоксидные смолы, на основе 1,3-бис-(4-гидроксифенил)-адамантиана характеризуются повышенной твердостью и термостойкостью, а также улучшенными диэлектрическими свойствами.

Существуют сведения о том, что сополимеры диалкиладамантиана и ди-*трет*-бутилбензолов обладают высокой температурой стеклования (182°C) устойчивы к экстремальным температурам и термоокислительной деструкции и находят применение в качестве защитных покрытий [103].

Также, активно исследуются производные адамантана в области создания перспективных высокотермостабильных ингибиторов.

Например, фенолы с *орто*-адамантильными заместителями показали хорошие результаты в качестве ингибиторов окислительной деструкции органических соединений и полимеров. Ожидается, что они будут обладать более высокой термической стабильностью по сравнению с широко используемыми для этих целей *орто-трет*-алкилфенолами [11].

Адамантилзамещенные фенолы предлагается использовать в качестве ингибиторов радикально-цепной полимеризации при переработке жидких

продуктов пиролиза [104, 105]. Моно- и диадамантил- крезолы, пирокатехин и гидрохинон рассматриваются в этом же направлении [106, 107].

Несмотря на такой широкий спектр применения различных адамантилпроизводных в экстремальных условиях, основное внимание уделяется термическим и термокаталитическим превращениям алкил-, циклоалкил-, карбоксил- и галогенадамантанов. Причем, как правило алкиладамантаны содержат метильные заместители и рассматриваются как компоненты реактивных топлив, например, JP-8 и JP-10.

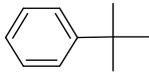
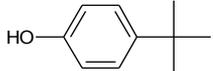
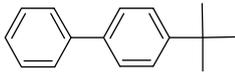
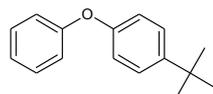
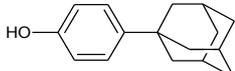
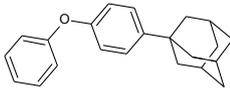
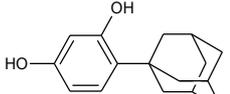
Например, одна из последних подобных работ выполнена Квином и др. в 2014 г. [108], и посвящена исследованию кинетики и механизма распада 1,3-диметиладамантана. В диапазоне 693-743К авторами определен состав реакционных смесей, получены активационные параметры для термического распада 1,3-ДМА и вторичных индивидуальных превращений, предложен механизм термолиза.

### **1.3. Выбор объектов исследования**

Проведенный нами анализ позволяет сделать вывод о том, что термическая стабильность *трет*-бутиларенов мало изучена, сведения представлены в основном для высокотемпературных областей 800 К и выше, интересных с точки зрения процессов пиролиза и исследования энергетического потенциала реактивных топлив. Информация о процессах, сопровождающих термический распад *трет*-бутиларенов, противоречива и требует уточнения. Сведения о термической стабильности и характере деструкции адамантиларенов при повышенных температурах в принципе отсутствуют. При этом приведенные данные показывают, что оба класса соединений обладают высоким потенциалом практического применения в высокотемпературных областях промышленности, науки и техники.

Объекты исследования, избранные нами для изучения термической стабильности, представлены в Таблице 1.3.

## Объекты исследования и их свойства

№	Структура	Название	Справочная информация			
			$T_{\text{кип}}$ , К	$T_c$ , К	$P_c$ , бар	Источник
1		ТББ	442	648	29	[109, 110]
2		4-ТБФ	513	733	32.9	[109, 110]
3		4-ТББФ	585	808	22.2	[109, 111]
4		4-ТБДФО	587	801	23.4	[109, 111]
5		4-(1-Ад)Ф	634	–	–	[109]
6		4-(1-Ад)ДФО	–	–	–	–
7		4-(1-Ад)Рц	–	–	–	–

Для изучения термической стабильности представленных в Таблице 1.3 соединений был избран диапазон температур 600-800 К. Указанный диапазон интересен как с позиций развития технологий синтеза [12-14], так и для практического применения [9].

Для исследования термической стабильности в указанном температурном диапазоне нами был избран метод исследования в закрытых системах, сочетающий в себе простоту аппаратного оформления и надежность получаемых данных.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Сведения об используемых препаратах

#### *трет*-Бутилбензол

ТББ производства «Реахим» имел квалификацию «ХЧ» и содержал не менее 99.9 % масс. основного вещества по данным ГЖХ.

#### 4-*трет*-Бутилфенол

4-ТБФ производства АО «ННК», 99.9% масс., марка А, дополнительно подвергнут ректификации под вакуумом на лабораторной ректификационной колонке эффективностью 30 теоретических тарелок.

#### 4-*трет*-Бутилбифенил

4-ТББФ предоставлен Нестеровой Т.Н. и Нестеровым И.А. Чистота препарата составила не менее 99.9% масс. по данным ГЖХ.

#### 4-*трет*-Бутилдифенилоксид

4-ТБДФО получен нами согласно методике синтеза и очистки препарата, которая описана в работах [111, 112]. Чистота препарата составляла 99.9% масс. по данным ГЖХ-анализа.

#### 4-(1-Адамантил)дифенилоксид

4-(1-Ад)ДФО синтезирован и выделен в соответствии с предложенной ниже методикой [113].

Процесс алкилирования осуществлялся в стеклянном реакторе с рубашкой, снабженном перемешивающим устройством и обратным холодильником, при температуре 353 К. Термостатирование обеспечивалось кипящим в рубашке реактора бензолом.

В расплав ДФО («Вектон», чистота >99 % масс. по ГЖХ) вносили 30% масс. сульфокатионита А-36, предварительно высушенного до постоянного веса при 105°C в воздушном термостате, и выдерживали 30 минут при постоянном перемешивании для набухания катализатора. После чего добавляли 1-бромадамантан (1-БАд) и продолжали перемешивание в течение еще 30 минут. Мольное соотношение ДФО/1-БАд 6/1.

Далее вакуумным фильтрованием отделяли катализатор от реакционной массы, промывали его на фильтре горячим ацетонитрилом, а полученный раствор объединяли с продуктами реакции. Растворитель отгоняли при атмосферном давлении, избыток ДФО – под вакуумом ( $P_{ост}=0.8$  кПа). Остаток многократно перекристаллизовывали из ацетонитрила, выпавшие белые игольчатые кристаллы отфильтровывали, и удаляли растворитель при 298 К. После удаления растворителя концентрация основного вещества составила 99.9% масс. по ГЖХ.

#### **4-(1-Адамантил)фенол**

4-(1-Ад)Ф получен нами аналогично методике, приведенной выше. Для синтеза использовали фенол (99.9% масс. по ГЖХ) и 1-бромадамантан (1-БАд). Мольное соотношение фенол/1-БАд находилось в диапазоне 4/1. Концентрация основного вещества составила 99.9% по ГЖХ.

#### **4-(1-Адамантил)резорцин**

4-(1-Ад)Рц был синтезирован по методике, предложенной Соколенко и др. [114].

Алкилирование резорцина производили 1-адамантанолом при мольном соотношении субстрат/алкилирующий агент равном 3/1. Процесс вели в запаянной стеклянной ампуле при 473 К в течение 6 часов, после реакционную массу отмывали водой от резорцина, и далее многократно перекристаллизовывали из этанола. Чистота составила 99.9% масс. по ГЖХ.

## **2.2. Методика эксперимента**

Термостатирование веществ осуществлялось на специальной установке (рис. 2.1) в ректорах закрытого типа – стеклянных капиллярах с параметрами длины  $l = 23-25$  мм; и диаметра  $d_n = 0.95-1.05$  мм.

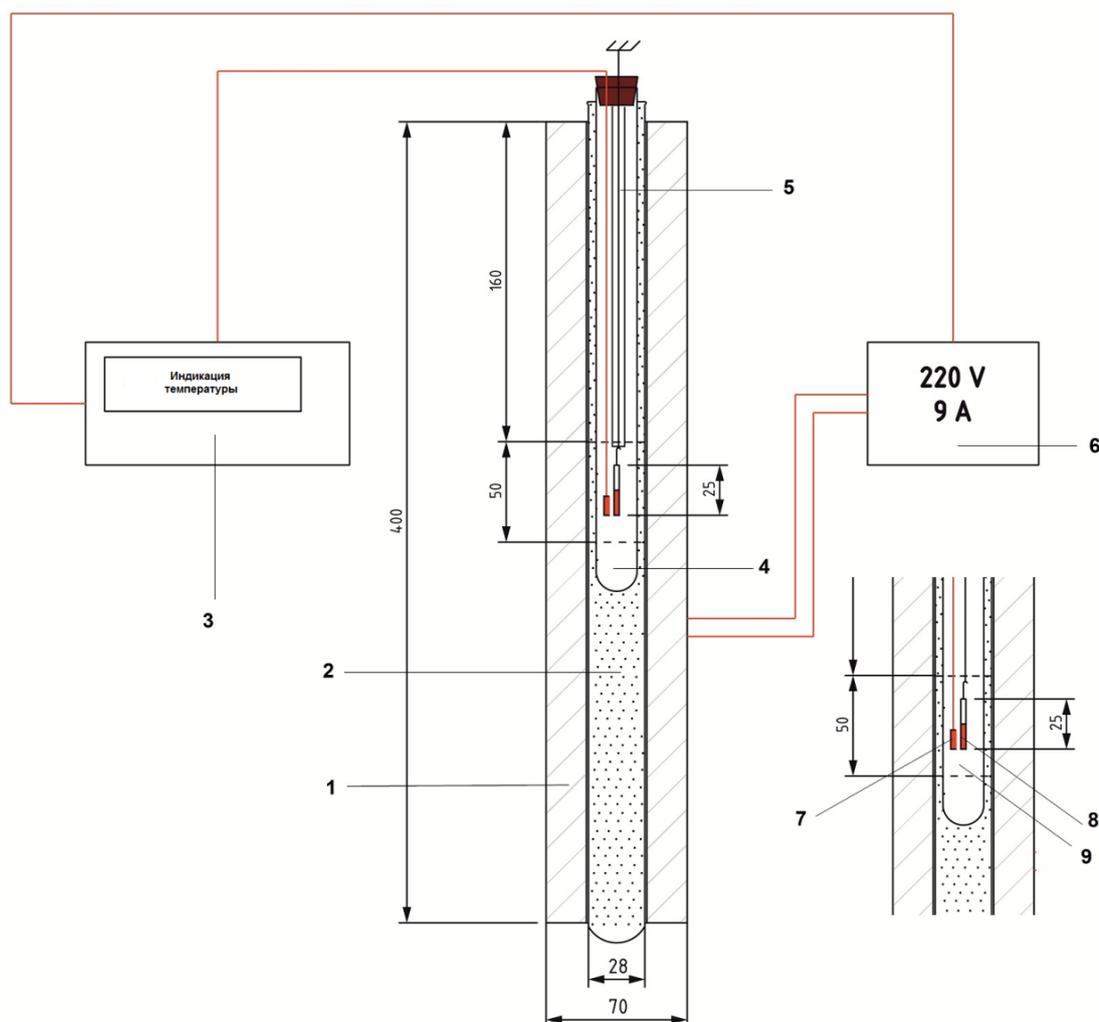


Рис. 2.1. Схема экспериментальной установки: (1) печь; (2) реактор, заполненный кварцевым песком; (3) измеритель-регулятор температуры одноканальный ТРМ-1; (4) пробирка из кварцевого стекла; (5) направляющая из кварцевого стекла; (6) ЛАТР; (7) термопара «платинородий-платина» тип S; (8) капилляр с исследуемым веществом; (9) изотермическая зона

Область изотермической зоны (9) показана для температуры 763 К. Точность поддержания температуры в изотермической зоне соответствовала  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Контроль заданной температуры осуществлялся при помощи измерителя-регулятора температур ТРМ-1 с термопарой типа «платинородий-платина» тип S, обеспечивающей достоверные измерения в диапазоне температур 473-1473 К. Точность измерения температур составляла  $\pm 0.1$  К.

Ниже представлен диапазон температур исследования для каждого соединения (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Температурный диапазон исследования

Соединение	Температурный диапазон исследования, К
ТББ	703 – 753
4-ТБФ	673 – 738
4-ТББФ	703 – 763
4-ТБДФО	703 – 763
4-(1-Ад)Ф	703 – 753
4-(1-Ад)ДФО	703 – 753
4-(1-Ад)Рц	593

Тестируемое вещество перед началом исследования термической стабильности подвергалось осушке от следов влаги. Для этого субстрат выдерживался в вакуумном эксикаторе над гидридом кальция 24 часа. Далее капилляр заполнялся веществом, продувался гелием (чистота 99.999%) и запаивался на водородной горелке. Степень заполнения составляла 25-27% объема, что соответствовало массе вещества  $\approx 1.0$  мг. Для обеспечения воспроизводимости эксперимента капилляры размечались по линии заполнения и линии запаивания. Взвешивания производились на аналитических весах Shimadzu AUW 120D с точностью определения  $10^{-4}$  г.

Время достижения изотермического режима после помещения капилляра в печь не превышало 30 с. Процесс завершался переносом капилляра в охлажденную пробирку. После чего капилляр надпиливали надфилем, погружали в пробирку с растворителем и надламывали стержнем из нержавеющей стали. В качестве растворителя использовали этанол, так как его образование в ходе термолиза исследуемых соединений было исключено.

Для 4-(1-Ад)Рц исследование термической деструкции производилось при индивидуальной температуре. Для ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО, 4-(1-Ад)Ф и 4-(1-Ад)ДФО массив экспериментальных данных формировался из

10-14 опытов в широком диапазоне температур (до 70 К с шагом в 5 К). Опыт при каждой температуре содержал 8-15 точек, соответствующих определенному времени контакта. Реже рассматривали более 15 точек для более детального изучения характера процесса. Таким образом, была обеспечена статистическая представительность эксперимента.

### 2.3. Методы анализа и идентификации

Основным методом анализа реакционных смесей являлась газо-жидкостная хроматография. Хроматографический анализ выполнен на приборе «Кристалл 2000М» с программно-аппаратным комплексом «Хроматек-Аналитик», оснащенном пламенно-ионизационным детектором, делителем потока газа-носителя и кварцевой капиллярной колонкой (60 м × 250 мкм × 0.25 мкм) с привитой неподвижной фазой SE-30. В качестве газа-носителя использовали гелий. Давление газа-носителя на входе в колонку – 3 атм, стабильность давления обеспечивалась двойным редуцированием. Температурный режим колонки подбирался для каждой системы индивидуально, температурные профили колонки приведены на соответствующих хроматограммах и обеспечивались с погрешностью ±0.1°C. Температура испарителя – 250°C, детектора – 280°C.

Количественный анализ производился методом внутреннего стандарта. Все стандарты имели разрешенные пики на хроматограмме, растворялись в этаноле, не вступали во взаимодействие с компонентами пробы, а также имели большее, по сравнению с субстратом и продуктами реакции, время выхода. Для определения массовой концентрации анализируемого реагента было использовано уравнение 2.1:

$$\frac{M_{\text{Субстрат}}}{M_{\text{Стандарт}}} = K_{Si} \cdot \frac{S_{\text{Субстрат}}}{S_{\text{Стандарт}}} + A \quad (2.1)$$

Калибровочные коэффициенты определены в диапазоне конверсий 0-30% масс. для каждого индивидуального вещества, коэффициент А приравнен к нулю. В Таблице 2.2 представлены стандарты и калибровочные коэффициенты для соединений, исследуемых в работе.

Стандарты и калибровочные коэффициенты

Соединение	Стандарт	Калибровочный коэффициент, $K_{Si}$
ТББ	<i>n</i> -C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> (99.2 % масс. по ГЖХ)	1.0929 ± 0.023
4-ТБФ	<i>n</i> -C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> (99.5 % масс. по ГЖХ)	1.1238 ± 0.048
4-ТББФ	<i>n</i> -C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> (98.0 % масс. по ГЖХ)	0.8586 ± 0.033
4-ТБДФО	<i>n</i> -C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> (98.0 % масс. по ГЖХ)	0.9625 ± 0.067
4-(1-Ад)Ф	<i>n</i> -C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> (99.9 % масс. по ГЖХ)	1.1455 ± 0.051
4-(1-Ад)ДФО	<i>n</i> -C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> (99.9 % масс. по ГЖХ)	1.1395 ± 0.064
4-(1-Ад)Рц	<i>n</i> -C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> (98.4 % масс. по ГЖХ)	1.1351 ± 0.075

Идентификация компонентов реакционных смесей термического разложения включала постановку направленного химического синтеза исследуемых соединений, сравнительный ГХ-анализ с использованием стандартных образцов соединений и масс-спектрометрический анализ.

ГХ-МС-анализ был выполнен на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенный капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) с неподвижной фазой HP-5MS (5% дифенилполисилоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 eV.

Идентификацию продуктов реакции проводили по масс-спектрам соединений с использованием правил и подходов, описанных Лебедевым [115], Пречем, Бюльманом и Аффольтером [116], а также данных библиотеки NIST2017 [117].

При установлении структуры веществ были учтены закономерности процесса термоллиза углеводородов, рассмотренные в разделе 1, и проведен анализ возможных направлений распада исследуемого соединения.

### 2.3.1. Идентификация продуктов термоллиза ТББ

Типовая хроматограмма продуктов термоллиза ТББ (рис. 2.2):

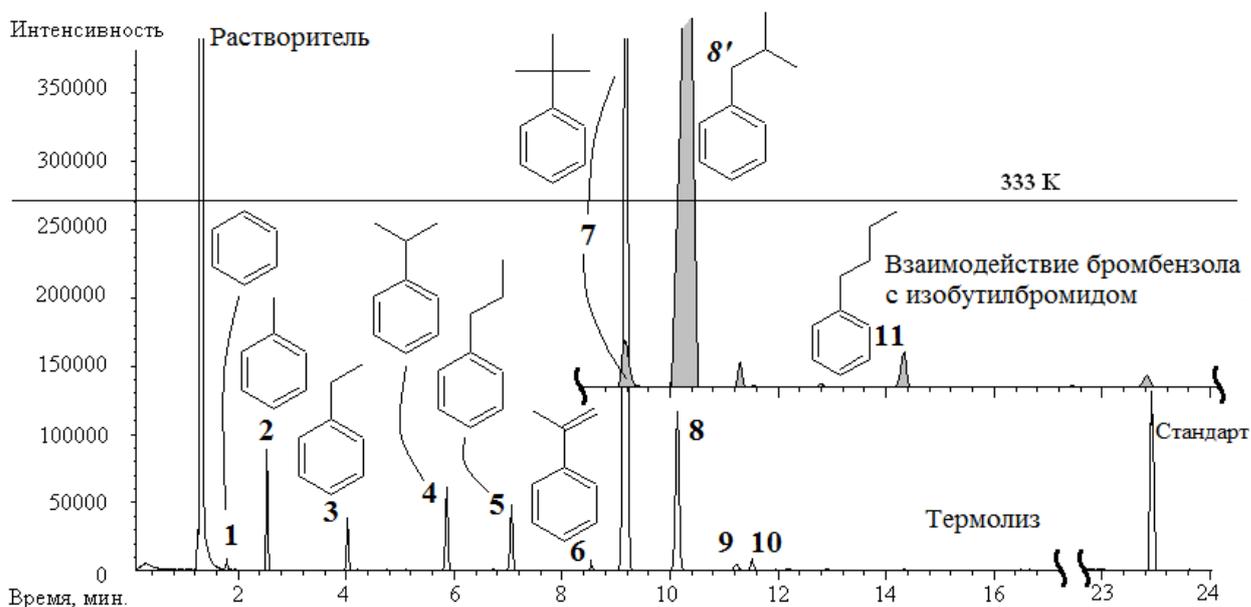


Рис. 2.2. Хроматограмма продуктов термоллиза ТББ при 733 К и времени контакта 12 мин.: (1) бензол, (2) метилбензол (МеБ), (3) этилбензол (ЭБ), (4) изопропилбензол (ИПБ), (5) *n*-пропилбензол (НПБ), (6)  $\alpha$ -метилстирол (АМС), (7) *трет*-бутилбензол (ТББ), (8, 8') изобутилбензол (ИББ), (9) X<sub>1</sub>, (10) X<sub>2</sub>; (11) *n*-бутилбензол (НББ)

Структура ИББ в данной смеси (компонент 8) установлена в результате направленного синтеза. ИББ синтезирован по реакции Вюрца-Фиттига в результате взаимодействия смеси бромбензола и изобутила бромистого на натриевой стружке в среде *n*-гексана при комнатной температуре. Время выхода (10.3 мин.) и спектр синтетически полученного ИББ (8') соответствовали компоненту 8 на Рисунке 2.2. Компонент 11 – НББ – имел существенно большее время выхода (14.2 мин.).

Структуры (1-6) помимо ГХ-МС-идентификации были подтверждены путем сравнения времени удерживания со стандартными коммерческими образцами. Характеристика масс-спектров всех соединений, обсуждаемых в данном разделе, приведена в Таблице 2.3.

Характеристика масс-спектров продуктов термоллиза ТББ и компонентов  
реакционной массы, полученной для идентификации ИББ

Соединение	Характеристика масс-спектра 70 eV (m/z, % отн.)
Бензол	78 (M <sup>+</sup> •, 100)
Толуол	91 (M <sup>+</sup> •, 100), 65 (8)
ЭБ	106 (M <sup>+</sup> •, 40), 91 (100), 77 (8)
ИПБ	120(M <sup>+</sup> •, 30), 105 (100), 91 (5), 79 (10), 77 (9)
НПБ	120 (M <sup>+</sup> •, 34), 91 (100), 78 (4), 65 (8)
АМС	118 (M <sup>+</sup> •, 100), 103 (50), 91 (40), 77 (42)
ТББ	134 (M <sup>+</sup> •, 28), 119 (100), 103 (5), 91 (58), 77 (8)
ИББ	134 (M <sup>+</sup> •, 46), 103 (2), 92 (58), 91 (100), 65 (8), 77 (2)
X <sub>1</sub>	132 (M <sup>+</sup> •, 72), 117 (100), 115 (44) 91 (34), 65 (8), 77 (3)
X <sub>2</sub>	118 (M <sup>+</sup> •, 75), 117 (100), 91 (25)
НББ	134 (M <sup>+</sup> •, 46), 105 (10), 92 (58), 91 (100), 77 (6), 65 (8)

Масс-спектр ИББ, приведен на Рисунке 2.3, X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> – на Рисунке 2.4.

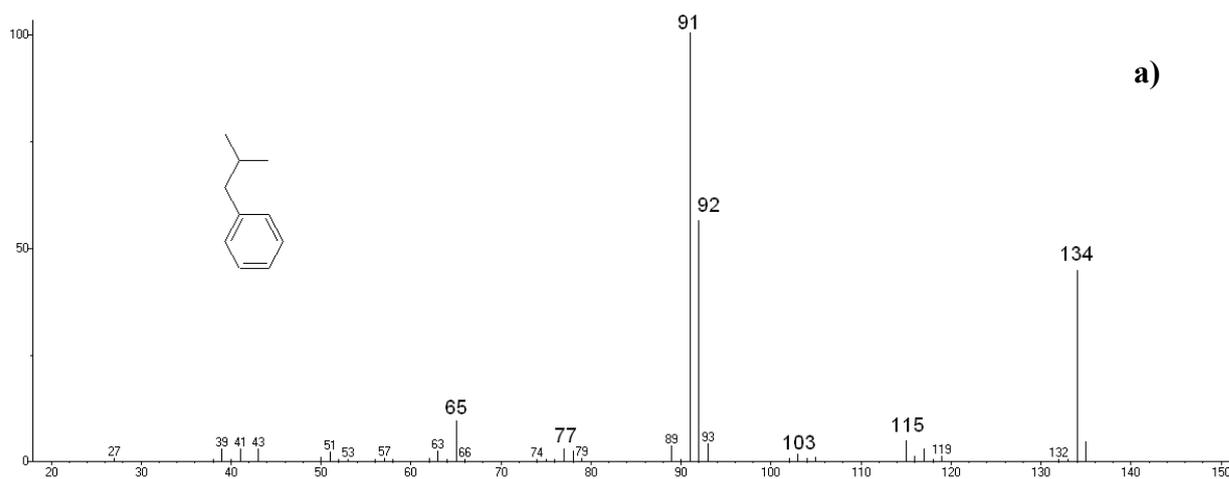


Рис. 2.3. Масс-спектры: а) ИББ

Масс-спектры компонентов X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> приведены на Рисунке 2.4.

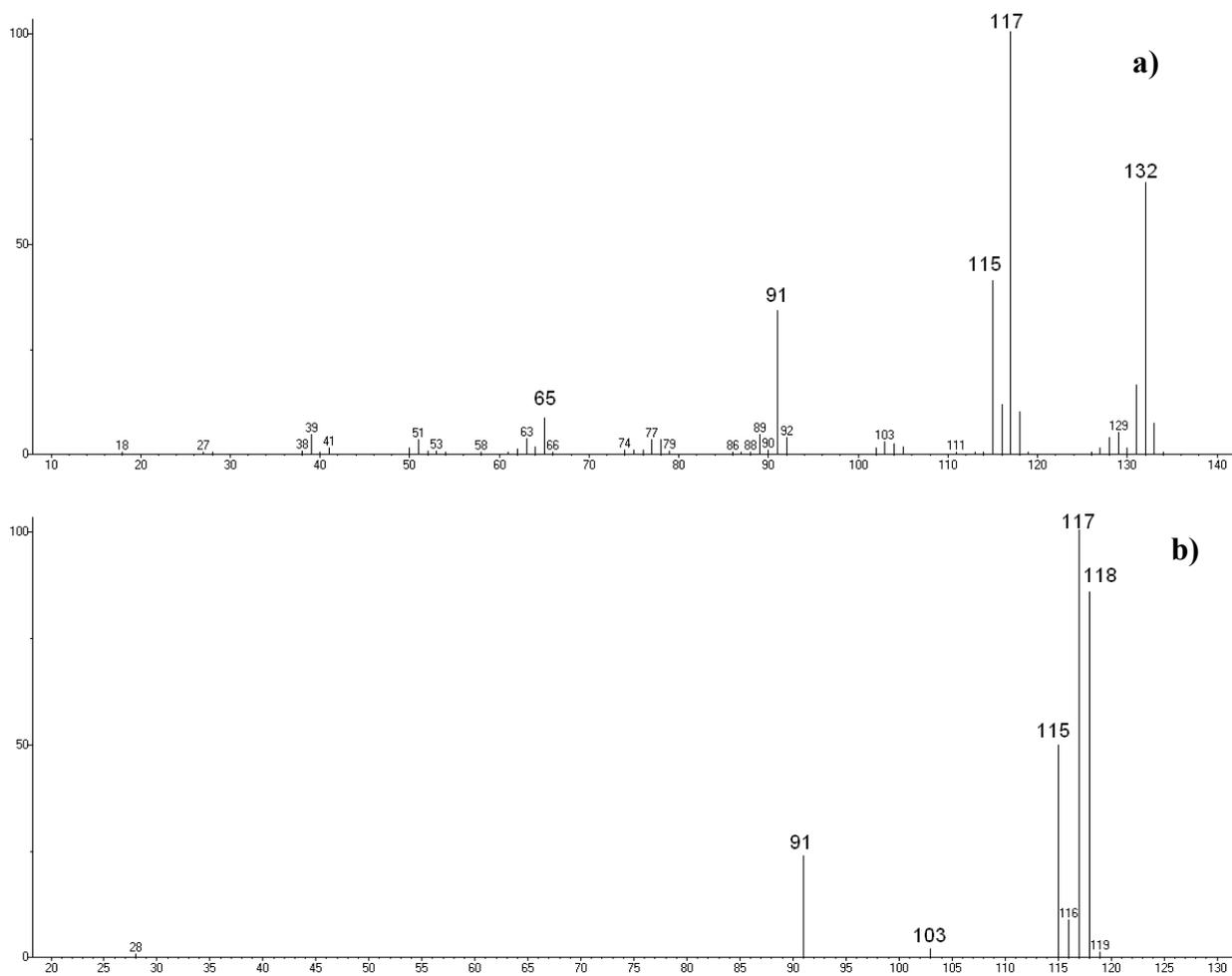


Рис. 2.4. Масс-спектры: а) X<sub>1</sub>, б) X<sub>2</sub>

Опираясь на данные спектра и последовательность выхода веществ X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> в составе реакционной массы, мы предположили, что структура X<sub>1</sub> соответствует 2-метилиндану (2-МеИн), а X<sub>2</sub> – 1-фенилпроп-1-ену (1-ФПен).

### 2.3.2. Идентификация продуктов термоллиза 4-ТБФ

Типовая хроматограмма продуктов термоллиза 4-ТБФ (рис. 2.5):

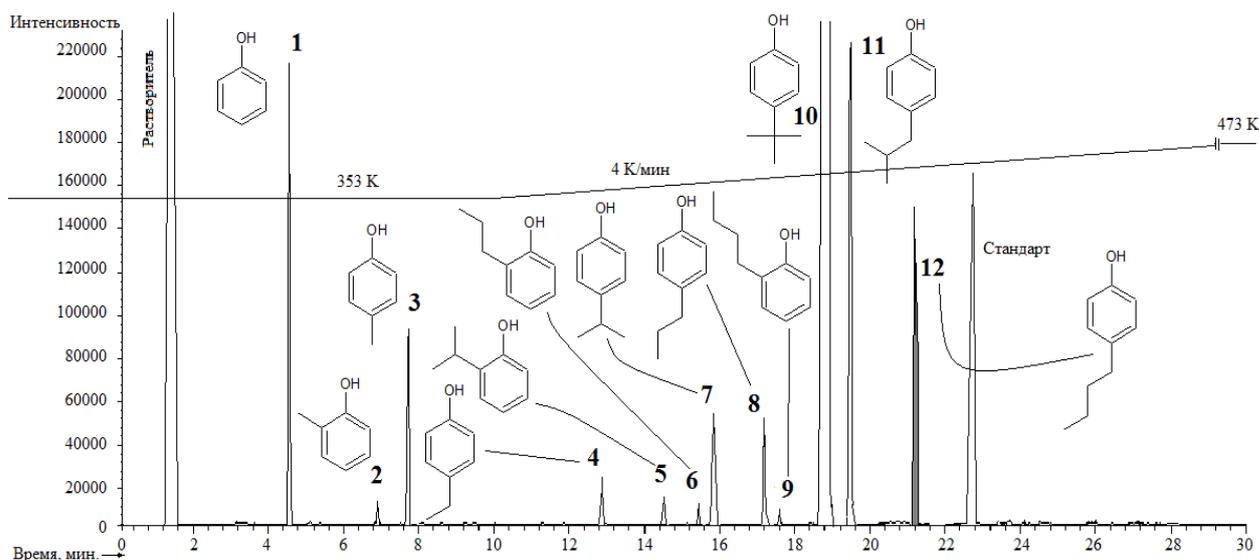


Рис. 2.5. Хроматограмма продуктов термоллиза 4-ТБФ при 718 К и времени контакта 20 мин.: (1) фенол, (2) 2-метилфенол (2-МеФ), (3) 4-метилфенол (4-МеФ), (4) 4-этилфенол (4-ЭФ), (5) 2-изопропилфенол (2-ИПФ), (6) 2-*n*-пропилфенол (2-НПФ), (7) 4-изопропилфенол (4-ИПФ), (8) 4-*n*-пропилфенол (4-НПФ), (9) 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

Идентификация продуктов реакции была проведена по масс-спектрам соединений, основные характеристики которых приведены ниже (табл. 2.4):

Таблица 2.4

Характеристика масс-спектров продуктов термоллиза 4-ТБФ

Соединение	Характеристика масс-спектра 70 eV (m/z, % отн.)
Фенол	94 (M <sup>+</sup> , 100), 66 (46), 39 (43)
2-МеФ	108 (M <sup>+</sup> , 100), 107 (90), 90 (25), 77 (59)
4-МеФ	108 (M <sup>+</sup> , 90), 107 (100), 90 (9), 77 (41)
4-ЭФ	122 (M <sup>+</sup> , 32), 107 (100), 91 (7), 77 (25)
2-ИПФ	136 (M <sup>+</sup> , 34), 121 (100), 103 (23), 91 (27), 77 (30)
2-НПФ	136 (M <sup>+</sup> , 26), 107 (100), 91 (7), 77 (30)
4-ИПФ	136 (M <sup>+</sup> , 27), 121 (100), 103 (14), 91 (25), 77 (27)
4-НПФ	136 (M <sup>+</sup> , 17), 107 (100), 91 (2), 77 (18)
4-ТБФ	150 (M <sup>+</sup> , 23), 135 (100), 107 (42), 91 (10), 77 (10)
4-ИБФ	150 (M <sup>+</sup> , 14), 107 (100), 91 (1), 77 (12)

4-НБФ в продуктах реакции отсутствовал во всем изученном диапазоне температур, но для установления структуры 4-ИБФ был искусственно добавлен в полученную реакционную массу термолиза. 4-ИБФ и 4-НБФ имеют аналогичный характер масс-спектра, как видно из Таблицы 2.4. Спектр 4-ИБФ приведен на Рисунке 2.6.

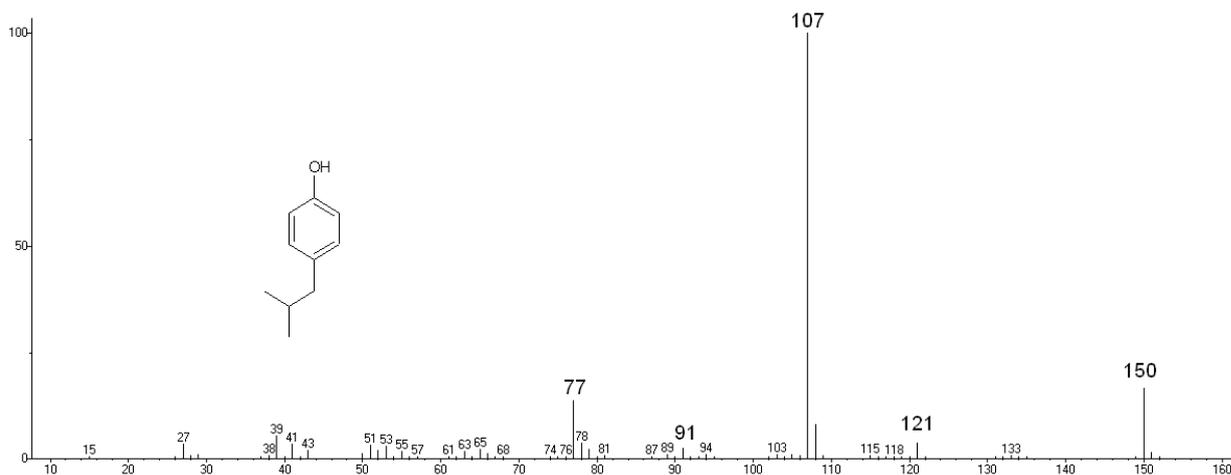


Рис. 2.6. Масс-спектр 4-ИБФ

В результате сравнения времен выхода и масс-спектров компонента **11** и 4-НБФ, было установлено, что компонент **11** представляет собой 4-ИБФ.

Другие компоненты реакционной массы, приведенные на хроматограмме (рис. 2.5), имели совпадение масс-спектра с библиотечными данными > 90%. Структуры 4-МеФ, 4-ЭФ, 4-ИПФ и 4-НПФ дополнительно определялись путем сравнения времени удерживания и спектров продуктов реакции со стандартными коммерческими образцами.

### 2.3.3. Идентификация продуктов термоллиза 4-ТББФ

Типовая хроматограмма продуктов термических превращений 4-ТББФ приведена на Рисунке 2.7.

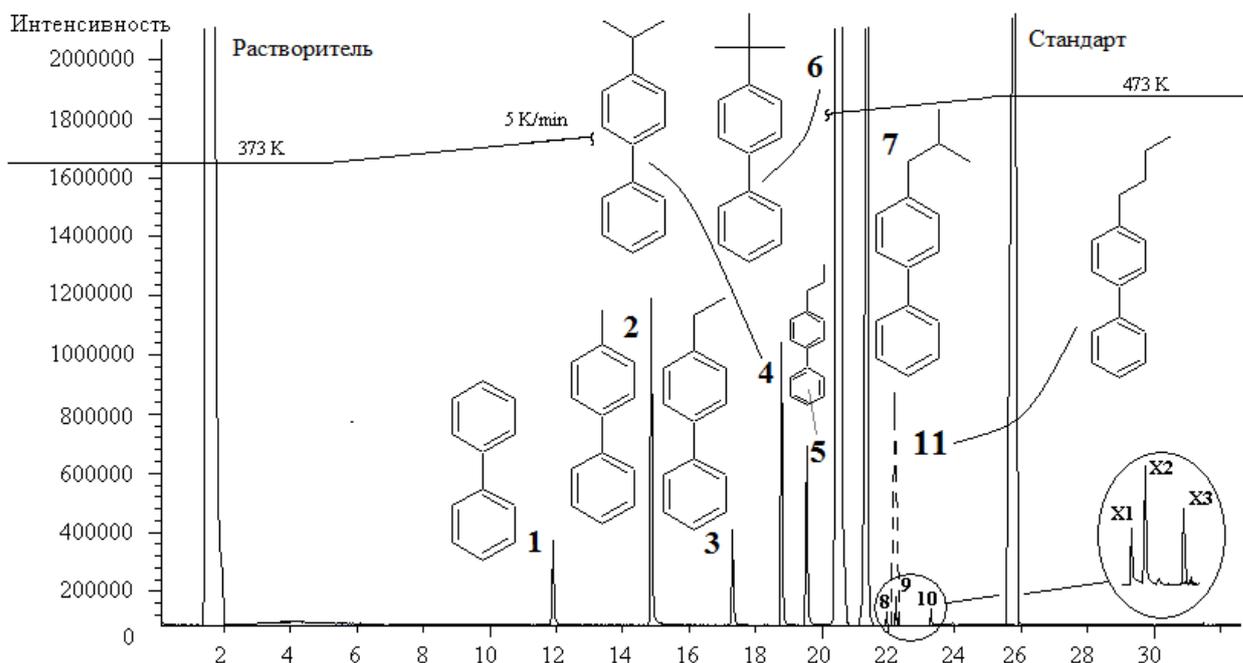


Рис. 2.7. Хроматограмма смеси продуктов термоллиза 4-ТББФ при 748 К и времени контакта 20 мин.: **(1)** бифенил (БФ), **(2)** 4-метилбифенил (4-МеБФ), **(3)** 4-этилбифенил (4-ЭБФ), **(4)** 4-изопропилбифенил (4-ИПБФ), **(5)** 4-*n*-пропилбифенил (4-НПБФ), **(6)** 4-*tert*-бутилбифенил (4-ТББФ), **(7)** 4-изобутилбифенил (4-ИББФ), **(8-10)** не идентифицированные компоненты X<sub>1-3</sub>, **(11)** 4-*n*-бутилбифенил (4-НББФ) - на схеме пунктиром.

Для установления структуры компонента **7** (предполагаемого 4-ИББФ), представляющего собой основной продукт термических превращений 4-ТББФ, нами был поставлен направленный синтез.

Жидкофазным алкилированием БФ *n*-бутилхлоридом (*n*-БХ) на AlCl<sub>3</sub> в кинетическом режиме при соотношении субстрат/алкилирующий агент = 1/0.1 моль/моль, температуре 293 К, и концентрации катализатора – 5% масс. был получен 4-НББФ (компонент **11** на хроматограмме), время удерживания которого было выше по сравнению с 4-ИББФ. Анализ масс-спектров компонента **11** показал соответствие его характеристик структуре 4-НББФ.

Характеристика масс-спектров всех обсуждаемых в данном разделе соединений приведена в Таблице №2.5.

Таблица 2.5

Характеристика масс-спектров продуктов термоллиза 4-ТББФ,  
а также 4-НББФ

Соединение	Характеристика масс-спектра 70 eV (m/z, % отн.)
БФ	154 (M <sup>+</sup> , 100), 76 (18)
4-МеБФ	168 (M <sup>+</sup> , 100), 152 (24), 115 (12), 91 (6)
4-ЭБФ	182 (M <sup>+</sup> , 46), 167 (100), 152 (18), 139 (4), 128 (4), 115 (6), 77 (6)
4-ИПБФ	196 (M <sup>+</sup> , 45), 181 (100), 165 (36), 152 (16), 128 (2), 115 (7), 77 (10)
4-НПБФ	196 (M <sup>+</sup> , 28), 167 (100), 152 (14), 139 (3), 128 (3), 115 (6), 76 (2)
4-ТББФ	210 (M <sup>+</sup> , 36), 195 (100), 178 (10), 167 (28), 152 (12), 115 (3), 83 (8)
4-ИББФ	210 (M <sup>+</sup> , 18), 167 (100), 152 (10), 139 (2), 128 (2), 115 (4), 77 (1)
4-ВББФ	210 (M <sup>+</sup> , 28), 181 (100), 165 (30), 152 (11), 115 (5), 77(6)
4-НББФ	210 (M <sup>+</sup> , 24), 167 (100), 152 (14), 139 (2), 128 (3), 115 (4), 77 (2)

Из данных Таблицы 2.5 видно, что спектры 4-НББФ и 4-ИББФ, во многом аналогичны, однако с помощью химического эксперимента эти два компонента удалось однозначно идентифицировать по большему времени удерживания 4-НББФ.

Масс-спектр компонента 7 (рис. 2.8) характеризует структуру 4-ИББФ.

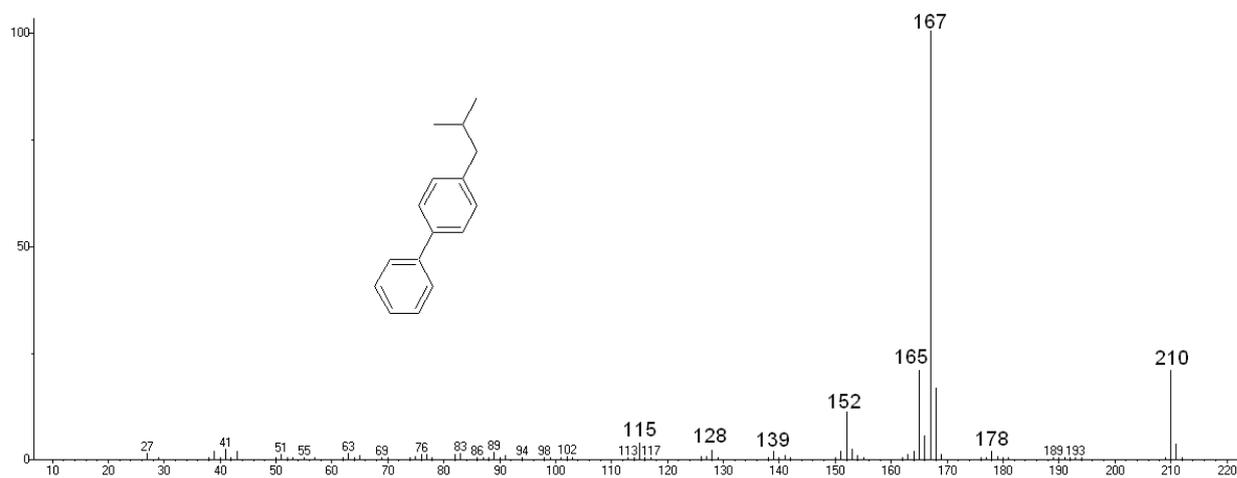


Рис. 2.8. Масс-спектр 4-ИББФ

Бифенил (БФ), 4-метилбифенил (4-МеБФ), 4-этилбифенил (4-ЭБФ), 4-изопропилбифенил (4-ИПБФ), 4-н-пропилбифенил (4-НПБФ) идентифицированы методом ГХ-МС.

### 2.3.4. Идентификация продуктов термолита 4-ТБДФО

Типовая хроматограмма продуктов термолита 4-ТБДФО (рис. 2.9):

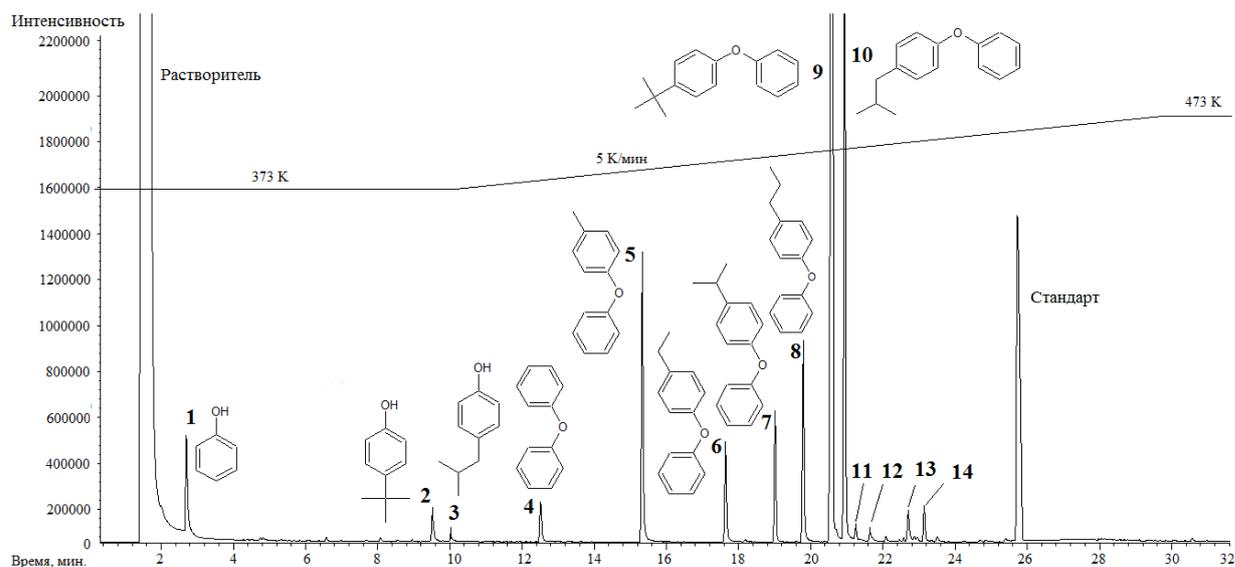


Рис. 2.9. Хроматограмма смеси продуктов термолита 4-ТБДФО при 728 К и 40 мин: (1) фенол, (2) 4-*трет*-бутилфенол (4-ТБФ), (3) 4-изобутилфенол (4-ИБФ), (4) дифенилоксид (ДФО), (5) 4-метилдифенилоксид (4-МедФО), (6) 4-этилдифенилоксид (4-ЭДФО), (7) 4-изопропилдифенилоксид (4-ИПДФО), (8) 4-*н*-пропилдифенилоксид (4-НПДФО), (9) 4-*трет*-бутилдифенилоксид (4-ТБДФО), (10) 4-изобутилдифенилоксид (4-ИБДФО), (11-14) – X<sub>1-4</sub>

Структура 4-ИБДФО (компонент 10) установлена в результате направленного синтеза. 4-ИБДФО синтезирован по реакции Вюрца-Фиттига в результате взаимодействия смеси 4-бромДФО и изобутила бромистого на натриевой стружке в среде *n*-гексана при комнатной температуре.

4-БромДФО был получен в результате бромирования дифенилоксида жидким бромом при комнатной температуре, соотношение ДФО/Br<sub>2</sub> составило 20/1 моль/моль. Время выхода и спектр синтетически полученного 4-ИБДФО соответствовали компоненту 10 (рис. 2.9).

На Рисунке 2.10 представлен масс-спектр компонента 10 (4-ИБДФО), полученного в процессе термолита 4-ТБДФО и синтезированного в результате алкилирования.

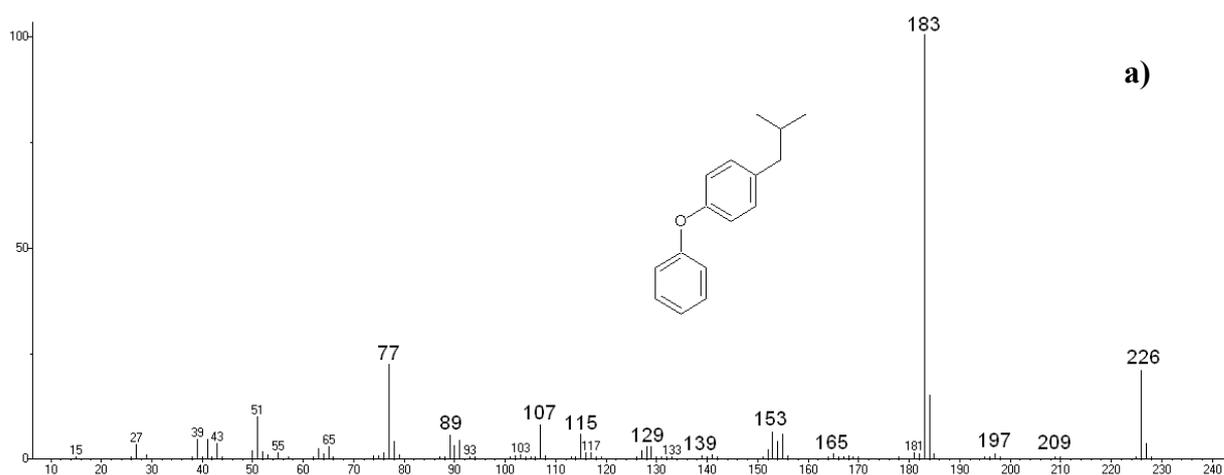


Рис. 2.10. Масс-спектр 4-ИБДФО

4-МеДФО, 4-ЭДФО, 4-ИПДФО, 4-НПДФО не имели позиционных изомеров, каждый компонент присутствовал индивидуально. О принадлежности к классу алкилзамещенных дифенилоксидов свидетельствовали величины  $m/z$  и интенсивности молекулярных ионов, а также ионов, соответствующих отщеплению максимального алкильного радикала.

Компонент **5** был определен как 4-МеДФО. Его спектр отличался высокой интенсивностью молекулярного иона  $m/z$  184 ( $M^+$ ) и иона  $m/z$  91, соответствующего отщеплению феноксильного радикала  $[M^+ - C_6H_5O]^+$ .

4-ТБФ идентифицирован по данным БД NIST 2017 [117], а также посредством сравнения времени выхода со стандартным образцом 4-ТБФ.

4-ИБФ ( $m/z$  150,  $m/z$  107) идентифицирован путем сравнения времен выхода и масс-спектров компонента **3** и 4-НБФ (98% по ГЖХ), который был добавлен к анализируемой смеси. Компонент **3** и 4-НБФ характеризовались схожими спектрами, но имели разное время выхода. Таким образом, было установлено, что компонент **3** соответствует структуре 4-ИБФ.

В реакционной массе, в условиях глубокой конверсии, также наблюдались следовые количества ( $>0.05\%$  мол.) ИПБ и ТББ, они идентифицированы по данным NIST 2017 (соответствие 99%). Концентрация не идентифицированных компонентов  $X_1$ - $X_4$  не превышала  $0.5\%$  мол. в самых жестких условиях эксперимента. При формировании кинетической

модели, в обработку ИПБ, ТББ и компоненты X<sub>1</sub>-X<sub>4</sub> включены не были. Характеристики масс-спектров рассмотренных выше компонентов приведены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6

Характеристика масс-спектров продуктов термоллиза 4-ТБДФО

Соединение	Характеристика масс-спектра 70 eV (m/z, % отн.)
Фенол	94 (M <sup>+</sup> , 100), 66 (46), 39 (43)
4-ТБФ	150 (M <sup>+</sup> , 23), 135 (100), 107 (42), 91 (10), 77 (10)
4-ИБФ	150 (M <sup>+</sup> , 14), 107 (100), 91 (1), 77 (12)
ДФО	170 (M <sup>+</sup> , 45), 141 (72), 115 (26), 94 (4), 77 (60), 51 (66), 39 (35)
4-МеДФО	184 (M <sup>+</sup> , 100), 169 (4), 141 (15), 91 (100), 77 (50), 65 (30), 51 (42), 39 (26)
4-ЭДФО	198 (M <sup>+</sup> , 58), 183 (100), 169 (5), 153 (10), 105 (16), 91 (15), 77 (57)
4-ИПДФО	212(M <sup>+</sup> , 37), 197 (100), 178 (4) 169 (2), 119 (6), 104 (14), 91 (36), 77 (38), 65 (20), 51 (24)
4-НПДФО	212(M <sup>+</sup> , 32), 183 (100), 165 (1) 153 (8), 107 (8), 91 (6), 77 (35), 65 (6), 51 (19)
4-ТБДФО	226 (M <sup>+</sup> , 31), 211 (100), 183 (6) 171 (1), 165 (2), 153 (2), 141 (1), 117 (10), 91 (8), 77 (12), 65 (3), 51 (4)
4-ИБДФО	226 (M <sup>+</sup> , 20), 183 (100), 165 (1), 153 (5), 141 (1), 115 (5), 107 (8), 91 (4), 77 (22), 65 (2), 51 (9)
X <sub>1</sub>	224 (M <sup>+</sup> , 100), 209 (22), 194 (4), 181 (7), 169 (3), 153(10), 147 (5), 131 (92), 116(72), 115 (58), 107 (14), 91 (48), 77 (84), 65 (13), 51 (52)
X <sub>2</sub>	210 (M <sup>+</sup> , 100), 195(3), 184(2), 181 (4), 165 (10), 152(6), 141 (4), 133 (8), 117(100), 115 (80), 103 (16), 91 (24), 77 (68), 65 (16), 51 (48)
X <sub>3</sub>	224 (M <sup>+</sup> , 100), 209 (7), 194 (4), 183 (5), 181 (6), 165 (5), 153(4), 147 (6), 131 (50), 116(68), 115 (64), 107 (5), 91 (50), 77 (72), 65 (20), 51 (44)
X <sub>4</sub>	224 (M <sup>+</sup> , 26), 209 (100), 194 (2), 181 (40), 169 (20), 152(6), 139 (14), 126 (1), 115 (5), 104 (2), 98 (3), 90 (18), 76 (6), 63 (5), 51 (2)

### 2.3.5. Идентификация продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Ф

Типовая хроматограмма продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Ф (рис. 2.11):

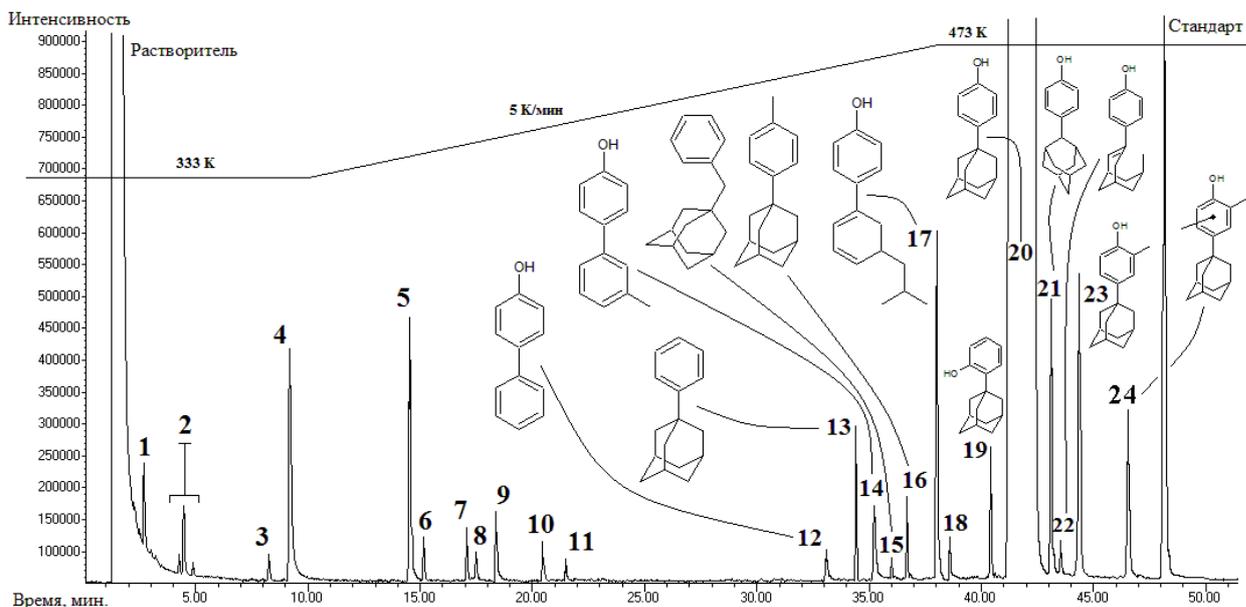


Рис. 2.11. Хроматограмма реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф (733 К, 17 мин): (1) толуол, (2) *o*-, *m*-, *p*-ксилолы, (3) триметилбензол (ТМБ), (4) фенол, (5) адамантан, (6) 4-МеФ, (7) изобутиленбензол (ИБенБ), (8) 1-метилиндан (1-МеИнд), (9) 4-этилфенол (4-ЭФ), (10) 4-изопропилфенол (4-ИПФ), (11) 4-*n*-пропилфенол (4-НПФ), (12) 4-гидроксибифенил (4-ГБФ), (13) (1-адамантил)бензол (1-(Ад)Б), (14) 4-гидрокси-3'-Ме-бифенил (4-Г-3'-МеБФ), (15) 1-бензил(адамантан) (1-БАд), (16) 4-(1-адамантил)толуол (4-(1-Ад)Т), (17) компонент А<sub>1</sub>; (18) не идентифицирован (X<sub>1</sub>), (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 А<sub>2</sub>; (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)

Идентификация компонентов реакционной массы производилась методом ГХ-МС с использованием данных библиотеки NIST2017 [117]. Для идентификации 1- и 2-адамантиларенов, а также продуктов их превращения, отсутствующих в БД, нами были использованы данные, правила и подходы, описанные в работах [10], [118-122].

Масс-спектры 2-(1-Ад)Ф (компонент 19) и исходного 4-(1-Ад)Ф (компонент 20) приведены на Рисунке 2.12.

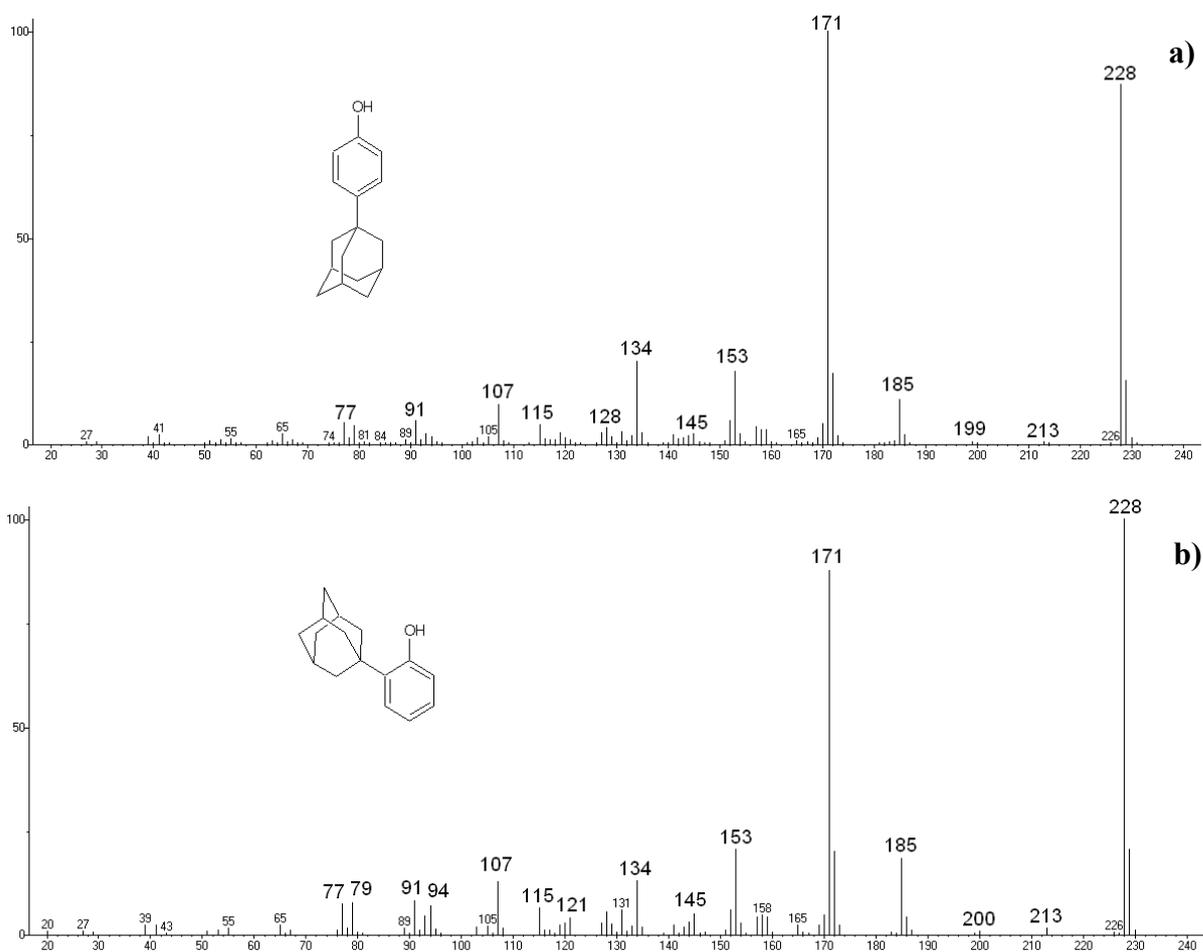


Рис. 2.12. Масс-спектры: а) 4-(1-Ад)Ф; б) 2-(1-Ад)Ф

Наиболее вероятно, что компонент  $A_1$  представляет собой продукт раскрытия адамантанового цикла в 4-(1-Ад)Ф, то есть бутил(циклогесадиен)-замещенный фенол. Предполагаемая структура  $A_1$  показана на соответствующем масс-спектре (рис. 2.13):

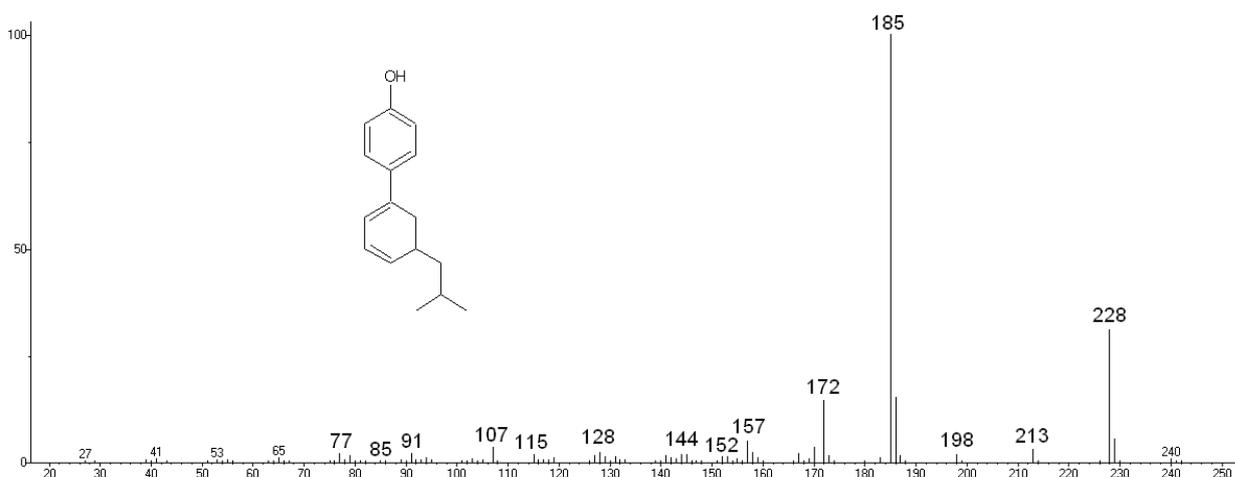


Рис. 2.13. Масс-спектр компонента  $A_1$

На принадлежность к структуре данного типа указывает сниженная интенсивность молекулярного иона  $m/z$  228, а также интенсивности  $m/z$  77, 91, 107, свидетельствующие о сохранении фенольного фрагмента.

Кроме того, данные работы [123], которые обобщают результаты многих исследований, определяют значительные аналогии между процессами термоллиза и масс-спектрометрического распада. Поэтому, учитывая высокую интенсивность распада  $[M^{+*}-C_4H_9]^+$  (1-Ад)Аренов под воздействием ЭИ, справедливо предположить, что структура **A<sub>1</sub>** (17) образована в результате термической деструкции двух связей C<sub>Ад</sub>-C<sub>Ад</sub> и содержит C<sub>4</sub>-алкильный заместитель.

Спектр 4-(2-Ад)Ф (компонента **21**) представлен на Рисунке 2.14:

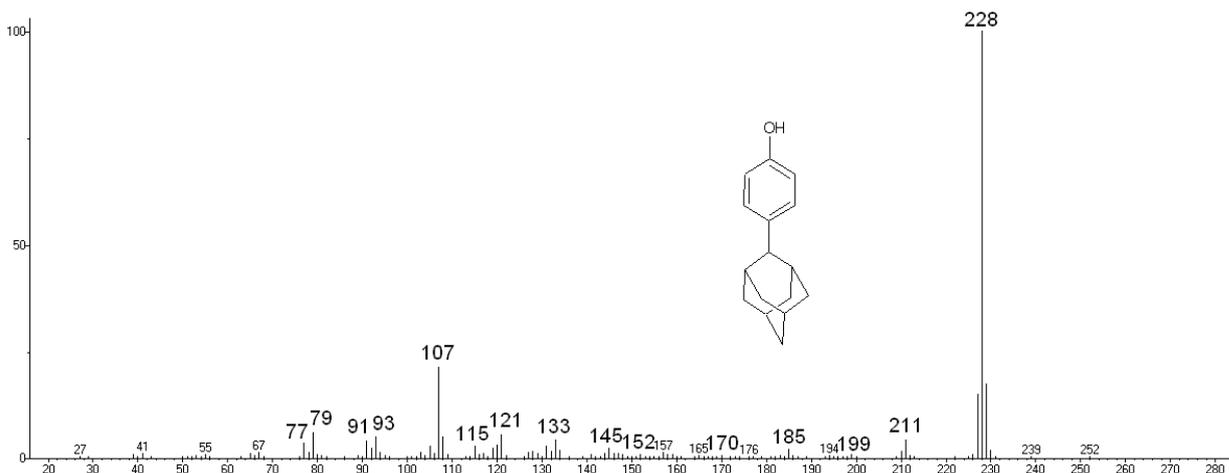


Рис. 2.14. Масс-спектр 4-(2-Ад)Ф

Согласно [10, 120], для 2-адамантиларенов (например, бензола, метилбензолов, фенолов) характерна высокая стабильность молекулярного иона и преобладающая среди осколочных ионов интенсивность фрагмента  $[M^{+*}-C_9H_{13}]^+$ , в случае 4-(2-Ад)Ф, соответственно,  $m/z$  228 и  $m/z$  107.

Спектр компонента **A<sub>2</sub>** представлен на Рисунке 2.15, предположительно структура может быть отнесена к метил(бициклононен)-замещенному фенолу:

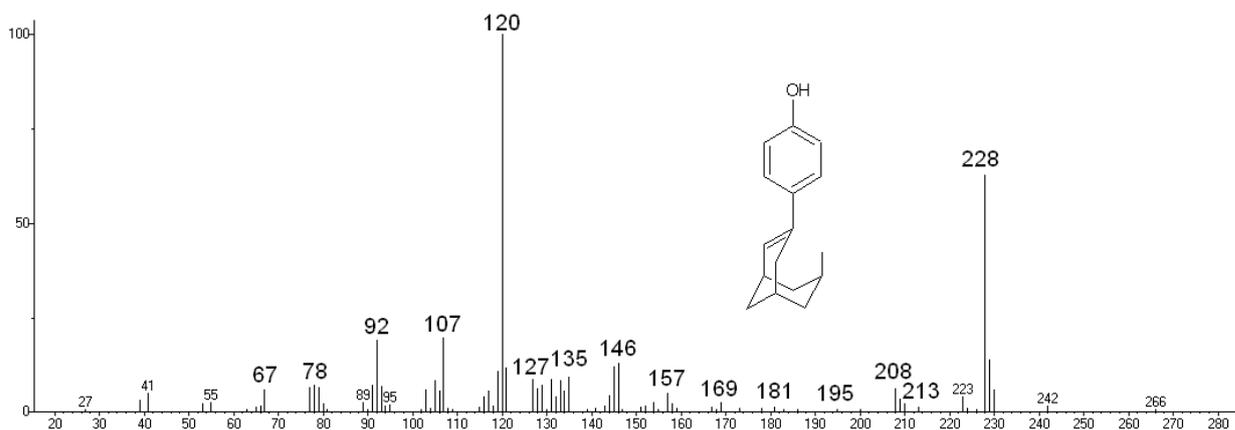


Рис. 2.15. Масс-спектр компонента **A<sub>2</sub>**

Соединения **A<sub>2</sub>** и **A<sub>1</sub>**, очевидно, образованы в результате разрыва связей C<sub>Ad</sub>-C<sub>Ad</sub> в адамантильном заместителе, так как отмечается существенное снижение стабильности молекулярного иона M<sup>+</sup>. При этом основная интенсивность *m/z* 120 принадлежит фрагменту, содержащему ароматическое ядро, более склонное к стабилизации заряда [119, 120].

Вероятный механизм образования компонентов **A<sub>1</sub>** и **A<sub>2</sub>** (рис. 2.16):

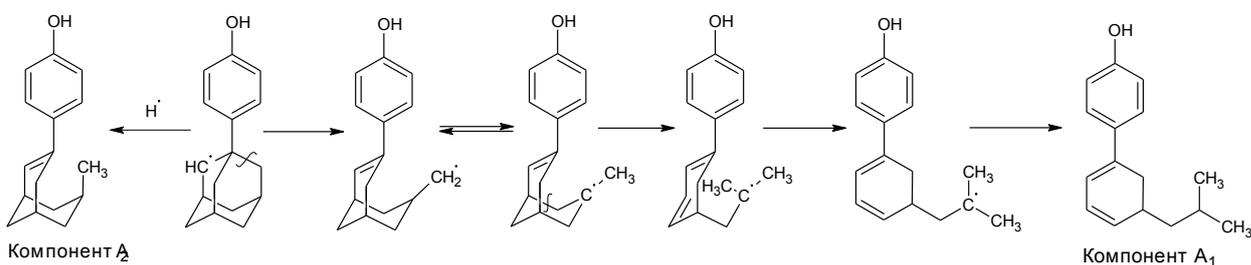


Рис. 2.16. Предположительный механизм термической деструкции

4-(1-Ад)Ф по связи C<sub>Ar</sub>-C<sub>Ad</sub>

Спектр компонента **23** - 4-(1-Ад)-2-МеФ - представлен на Рисунке 2.17:

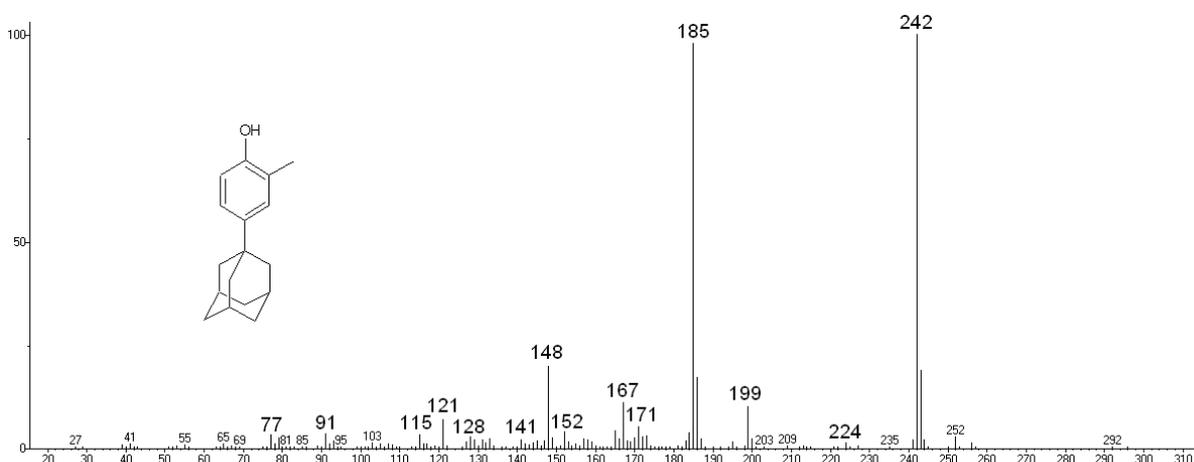


Рис. 2.17. Масс-спектр компонента **23**

Молекулярный ион  $M^+$  структуры **(23)** отличается от 4-(1-Ад)Ф на величину  $-CH_2-$ , при этом интенсивности  $M^+$  и  $[M^+-C_4H_9]^+$  – 95% и 100% отн., соответственно. Типичные распады, свойственные (1-Ад)фенолам сохраняются:  $[M^+-C_3H_7]^+ = m/z$  199;  $[M^+-C_4H_9]^+ = m/z$  185;  $[M^+-C_7H_{10}]^{++} = m/z$  148 с образованием катион-радикала  $[C_3H_5ArOH]^+$ ;  $[M^+-ArO]^+ = m/z$  135;  $[M^+-C_4H_9]^+-H_2O]^+ = m/z$  167.

Поэтому справедливо предположить, что ароматическое ядро связано с метильным заместителем. Кроме того, для данной структуры наблюдается образование ионов  $[M^+-H_2O]^+ = m/z$  224 и  $[M^+-H_2]^+-H_2O]^+ = m/z$  222, что является характерным признаком *орто*-ориентации алкильного заместителя в фенолах.

Учитывая данные масс-спектра и последовательный характер роста концентрации компонента **24** и 4-(1-Ад)-2-МеФ во всем диапазоне температур, структура **24** определена как продукт метилирования 4-(1-Ад)-2-МеФ, предположительно это 4-(1-Ад)-2,6-ди-МеФ (рис. 2.18).

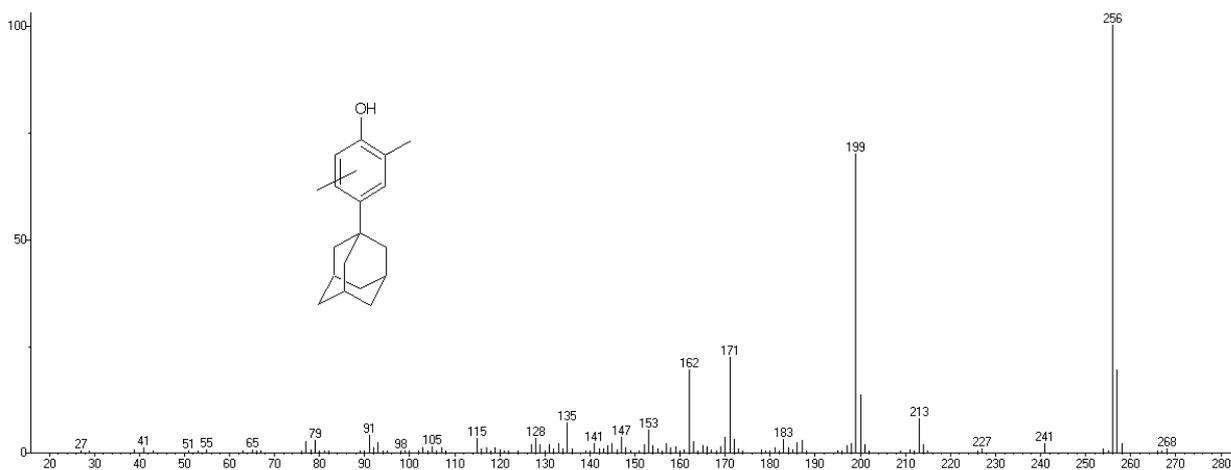


Рис. 2.18. Масс-спектр компонента **24**

Аналогично 4-(1-Ад)-2-МеФ спектр структуры **24** характеризуется высокой интенсивностью  $M^+$  и  $[M^+-C_4H_9]^+$  – 100% и 75% отн., соответственно. Типичные распады, свойственные (1-Ад)Фенолам сохраняются:  $[M^+-C_3H_7]^+ = m/z$  213;  $[M^+-C_4H_9]^+ = m/z$  199;  $[M^+-C_7H_{10}]^{++} = m/z$  162;  $[M^+-ArO]^+ = m/z$  135.

Компоненты **15** и **16** идентифицированы в соответствии с данными БД NIST как 4-(1-адамантил)толуол (4-(1-Ад)Т) и 1-(бензил)адамантан (1-БАд). Компонент **18** с  $[M]^{+\bullet} = m/z$  226 нами не идентифицирован.

1. 4-(1-Ад)Т характеризуется интенсивностями  $[M]^{+\bullet} = m/z$  226,  $[M^{+\bullet} - C_3H_7]^+ = m/z$  183,  $[M^{+\bullet} - C_4H_9]^+ = m/z$  169.
2. 1-БАд,  $[M]^{+\bullet} = m/z$  226,  $[M^{+\bullet} - C_7H_7]^+ = m/z$  135
3. Компонент X<sub>1</sub>,  $[M]^{+\bullet} = m/z$  226 нами не идентифицирован

Масс-спектры структур **15**, **16**, **18** представлены на Рисунке 2.19:

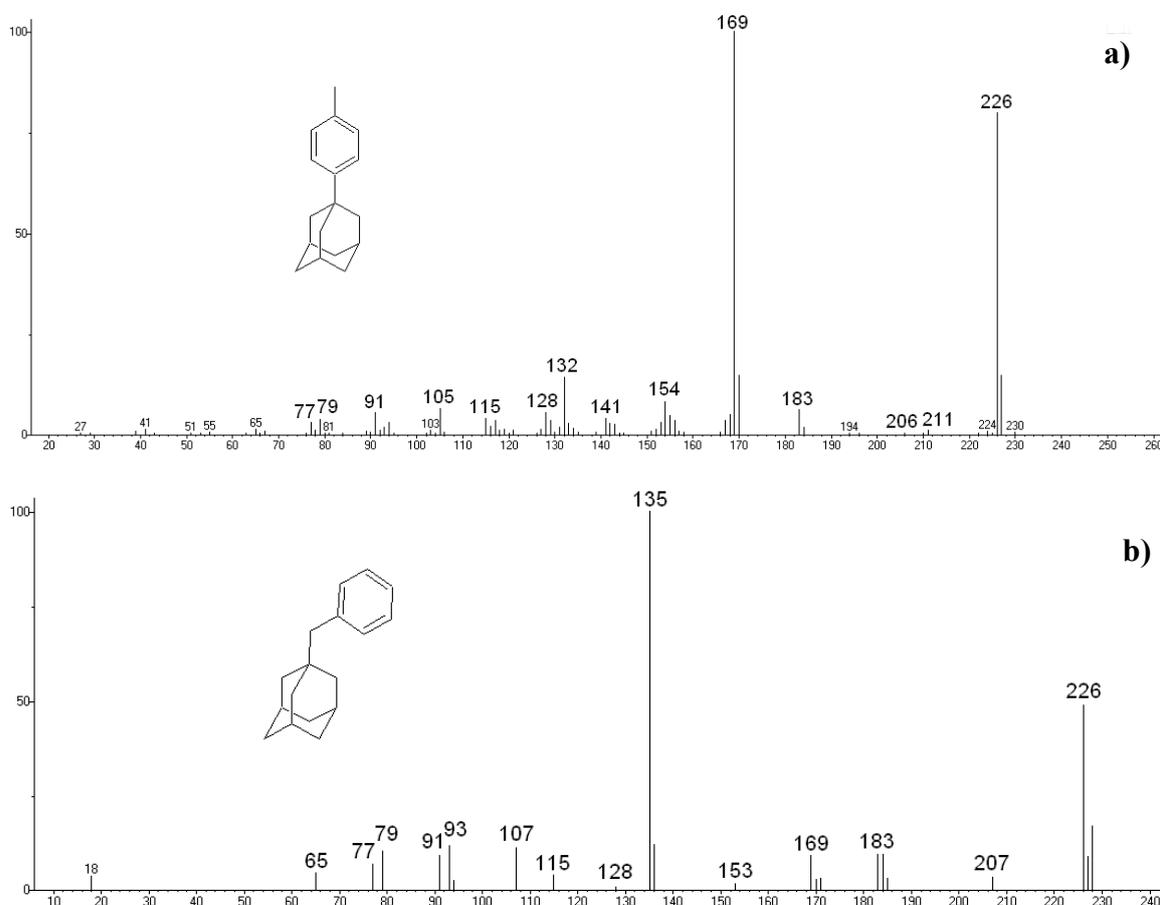


Рис. 2.19. Масс-спектры: а) 4-(1-Ад)Т, компонент **15**; б) 1-БАд, компонент **16**

Структуры фенола (**4**), 4-МеФ (**6**), 4-(ЭФ) (**9**), 4-ИПФ (**10**) и 4-НПФ (**11**) были подтверждены сравнением со стандартными образцами и по соответствию масс-спектров данным библиотеки NIST.

Компонент **12** идентифицирован как 4-гидроксибифенил (4-ГБФ), а компонент **14** - 4-гидрокси-3'-Ме-бифенил (4-Г-3'-МеБФ). Масс-спектры представлены ниже (рис. 2.20):

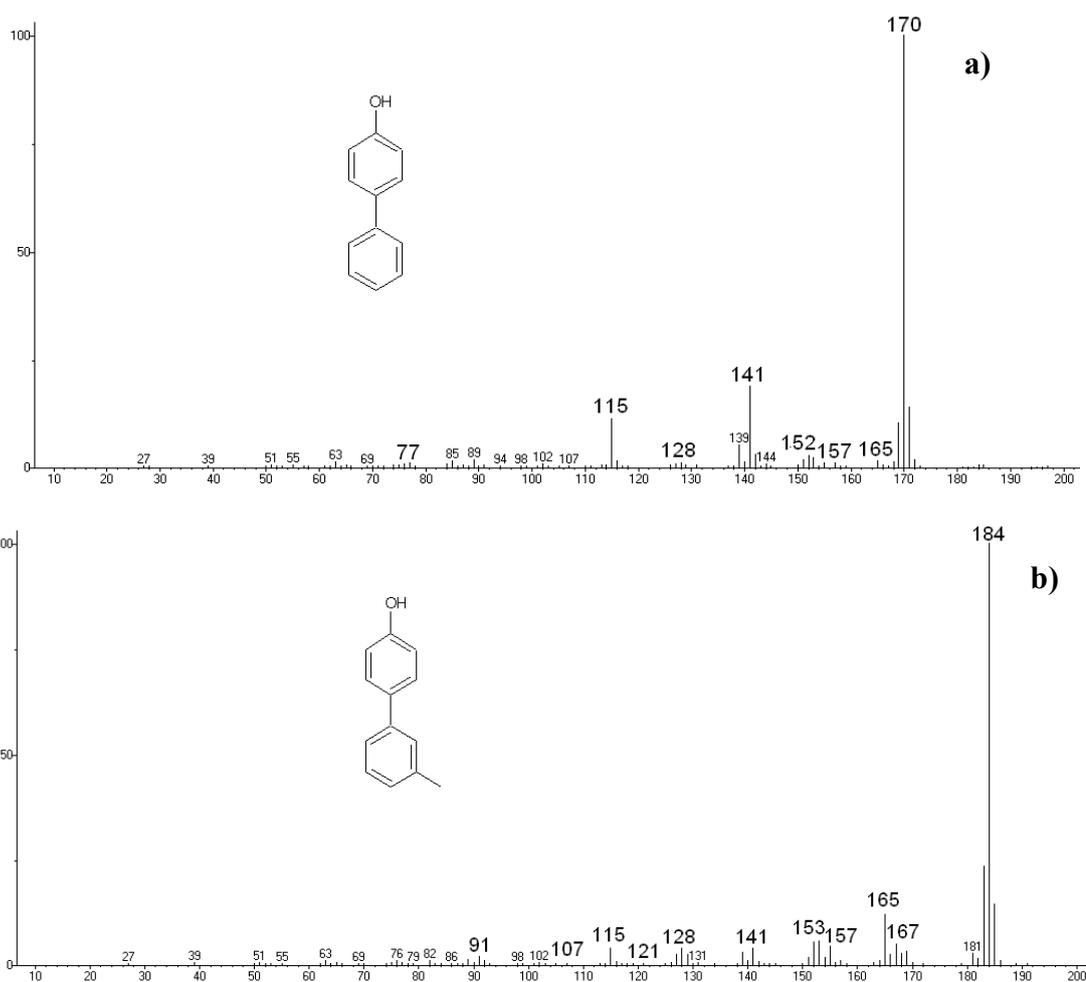


Рис. 2.20. Масс-спектры: а) 4-ГБФ; б) 4-Г-3'-МеБФ

Гипотеза о положении метильного заместителя в 4-Г-3'-МеБФ основана на возможности его образования из компонента **A<sub>1</sub>** (рис. 2.21):

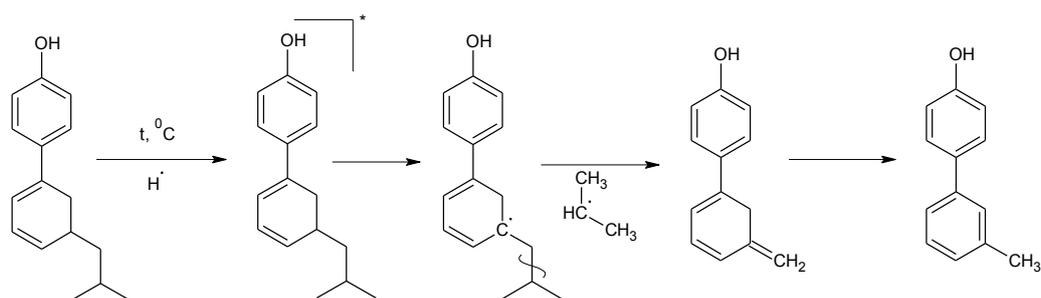


Рис. 2.21. Предположительный механизм образования 4-Г-3'-МеБФ из компонента **A<sub>1</sub>** при термоллизе

Структуры толуола (**1**), ксилолов (**2**), триметилбензола (**3**), (1-Ад)Б (**13**) и адамантана (**5**) были определены по соответствию библиотечным масс-спектрам.

Предположительно, компоненты (7) и (8) с молекулярным ионом  $M^+ = m/z$  132, являются изобутенилбензолом и 1-метилинданом (рис. 2.22):

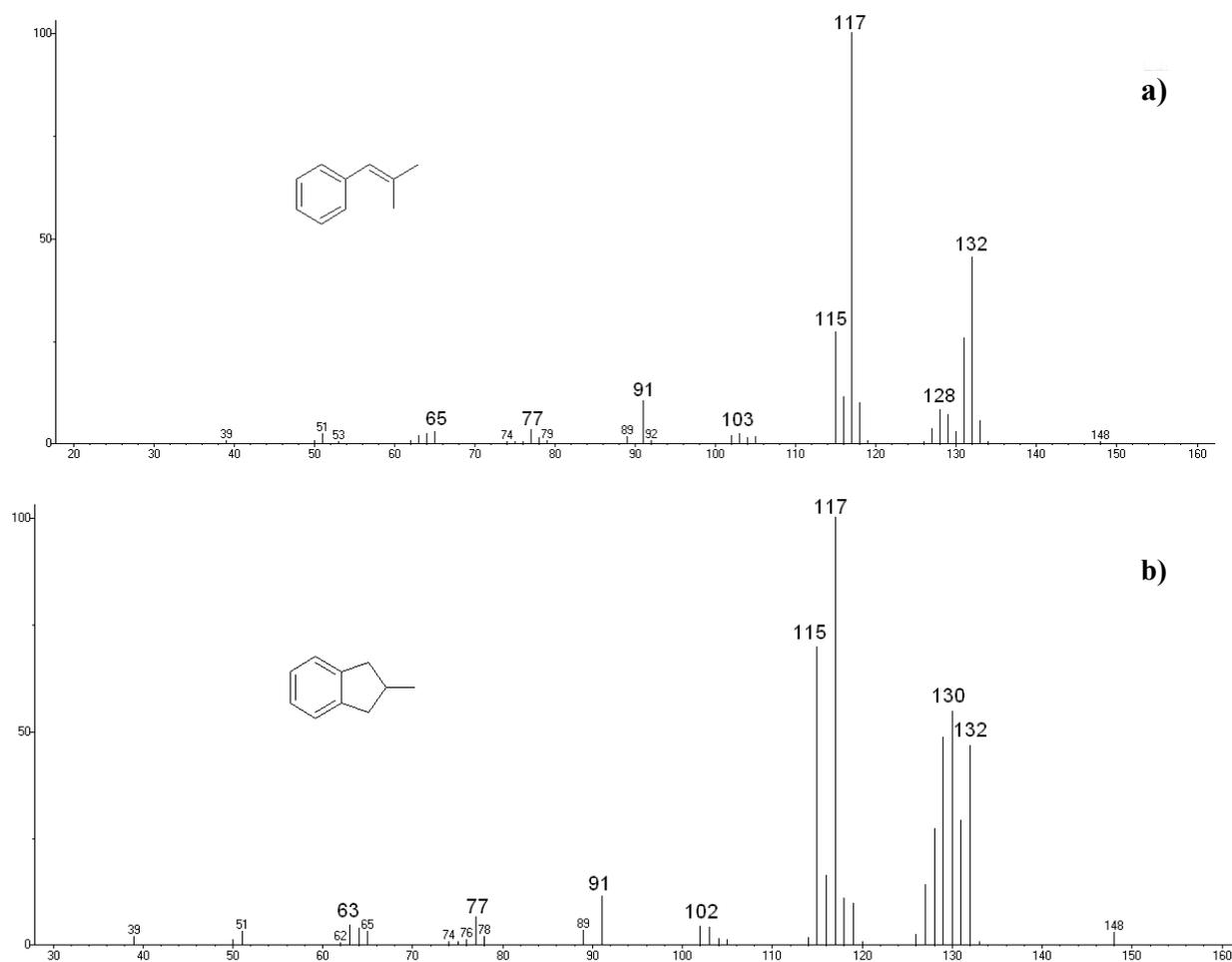


Рис. 2.22. Масс-спектры: а) ИБенБ, компонент 7; б) 1-МеИнд, компонент 8

### 2.3.6. Идентификация продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Рц

Типовая хроматограмма продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Рц представлена на Рисунке 2.23.

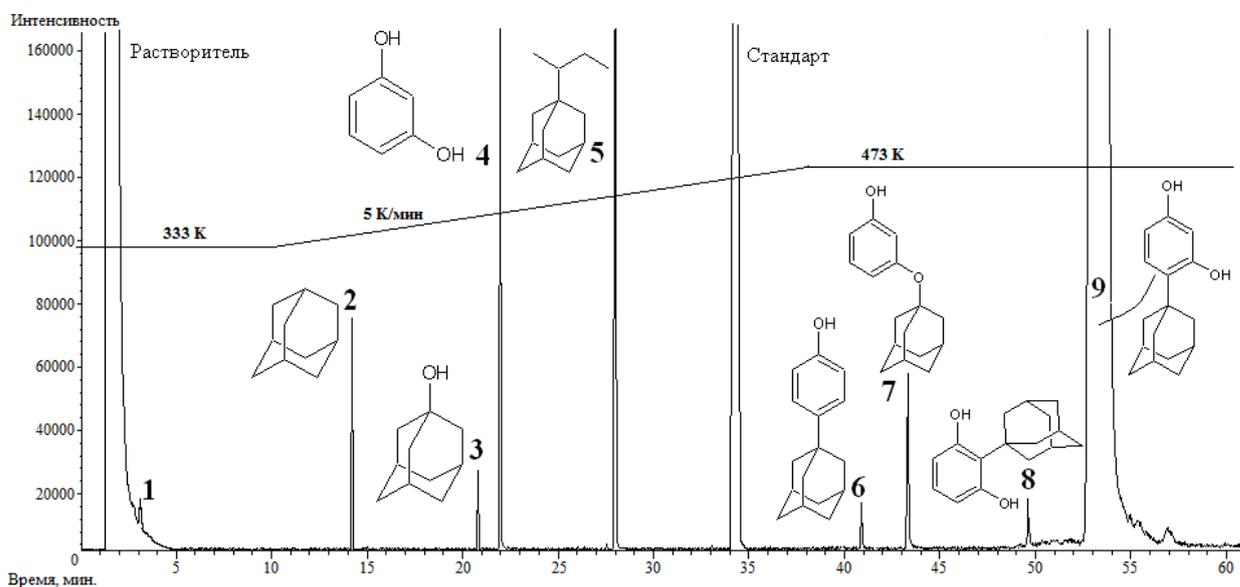


Рис. 2.23. Хроматограмма смеси продуктов термического распада 4-(1-Ад)Рц при 593 К и времени контакта 20 мин.:

- (1) Метилциклогексан (MeЦГ), (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

Идентификация всех компонентов реакционной массы была произведена при помощи ГХ-МС с использованием правил и подходов, приведенных в предыдущем разделе [10, 119-123]. Состав реакционных масс термоллиза 4-(1-Ад)Рц помимо исходного компонента включал адамантан, 1-адамантанол, резорцин (Рц), 1-(втор-бутил)адамантан (1-(ВБ)Ад), 4-(1-Ад)Ф, 2-(1-Ад)Рц и предполагаемый (3-(1-АдО)Ф). В следовых количествах присутствовал метилциклогексан (MeЦГ). Все адамантилсодержащие структуры были идентифицированы по их масс-спектрам, с использованием подхода, представленного нами для продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Ф.

Масс-спектры 4-(1-Ад)Рц, 2-(1-Ад)Рц и предполагаемого (3-(1-АдО)Ф) приведены на Рисунке 2.24. Данное предположение о строении компонента 7 основано на максимуме интенсивности  $m/z$  135 (рис. 2.24b),

соответствующей катиону 1-Ad<sup>+</sup>; низкой интенсивности молекулярного иона m/z 244, свидетельствующей о низкой стабильности определяемого соединения, а также полном отсутствии интенсивностей, определяющих распад адамантового заместителя; и кроме того времени выхода, существенно более коротком, по сравнению с 4-(1-Ад)Рц и 2-(1-Ад)Рц.

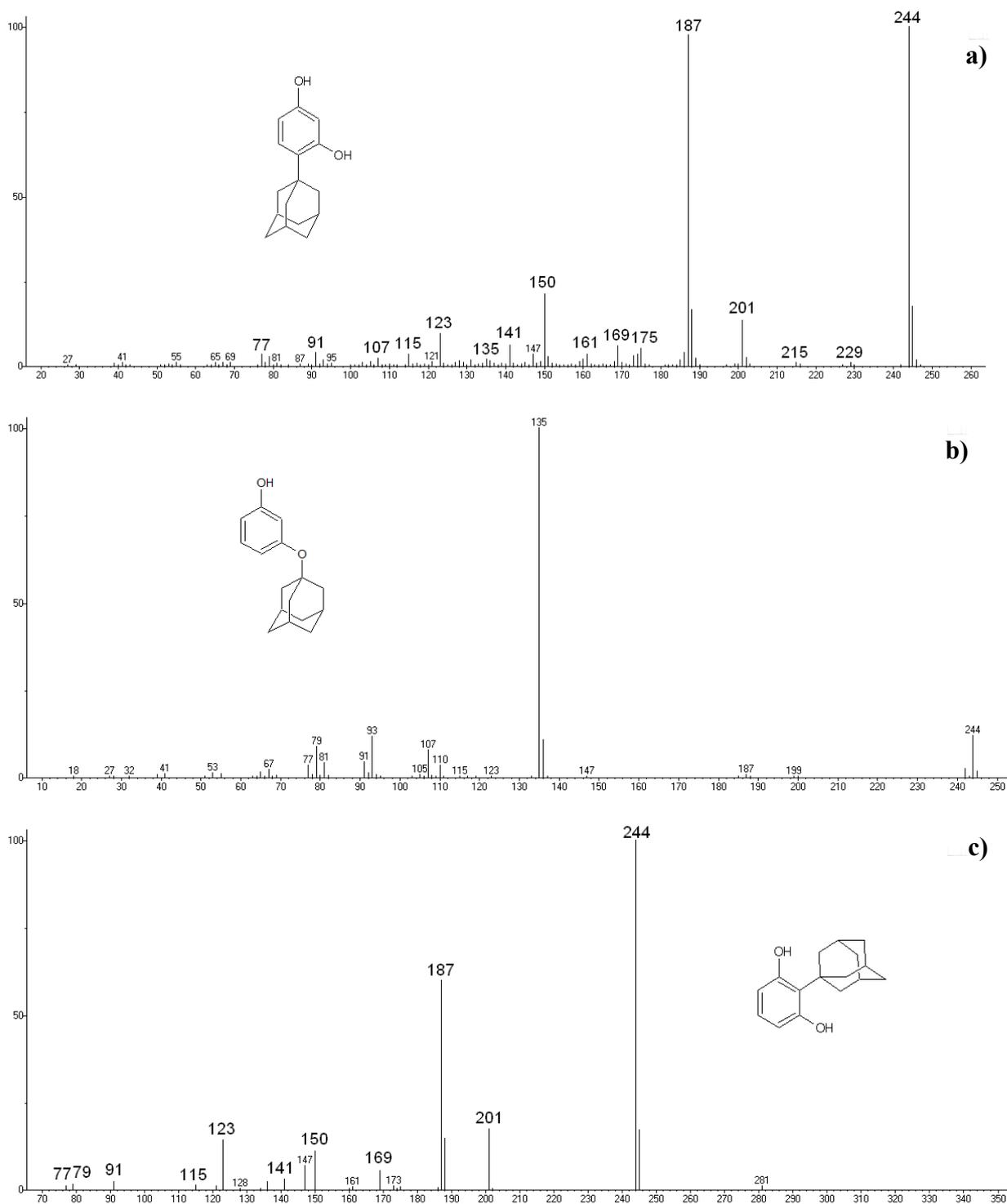


Рис. 2. 24. Масс-спектры: а) компонент 9 - 4-(1-Ад)Рц, б) компонент 7 - 4-(2-Ад)Рц, в) компонент 8 - 2-(1-Ад)Рц

### 2.3.7. Идентификация продуктов термоллиза 4-(1-Ад)ДФО

Типовая хроматограмма продуктов термоллиза 4-(1-Ад)ДФО (рис. 2.25):

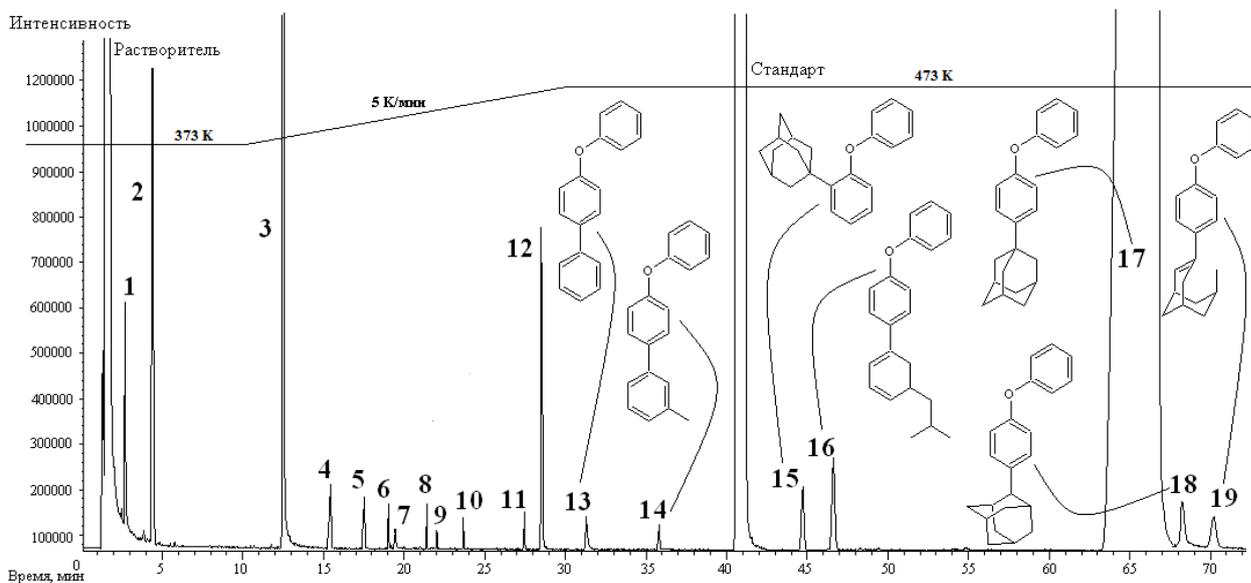


Рис. 2.25. Хроматограмма смеси продуктов термического распада 4-(1-Ад)ДФО при 733 К и времени контакта 20 мин.: (1) фенол, (2) адамантан, (3) ДФО, (4) 4-МеДФО, (5) 4-ЭДФО, (6) 4-ИПДФО, (7) 4-НПДФО, (8) (1-Ад)Б, (9) (2-Ад)Б, (10) (1-Ад)Т, (11) 2-(1-Ад)Ф, (12) 4-(1-Ад)Ф, (13) 4-фенилДФО (4-ФДФО), (14) 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  $Y_2$

Реакционная смесь была представлена следующими компонентами и группами компонентов: фенол, адамантан, ДФО, АдДФО, АдФО, арилДФО; а также другие производные дифенилоксида, образованные в результате деструкции адамантильного заместителя.

#### 4-(1-Ад)ДФО, 4-(2-Ад)ДФО, 2-(1-Ад)ДФО

Группа АдДФО представлена 4-(1-Ад)ДФО, 4-(2-Ад)ДФО, 2-(1-Ад)ДФО. Методика идентификации указанных компонентов приведена в работе [114]. Масс-спектры компонентов, приведены на Рисунке 2.26.

Согласно [10, 120], высокая стабильность молекулярного иона и преобладающая среди осколочных ионов интенсивность фрагмента  $[M^+ - C_9H_{13}]^+$ , соответственно,  $m/z$  304 и  $m/z$  183, позволяют идентифицировать компонент **18** как 4-(2-Ад)ДФО.

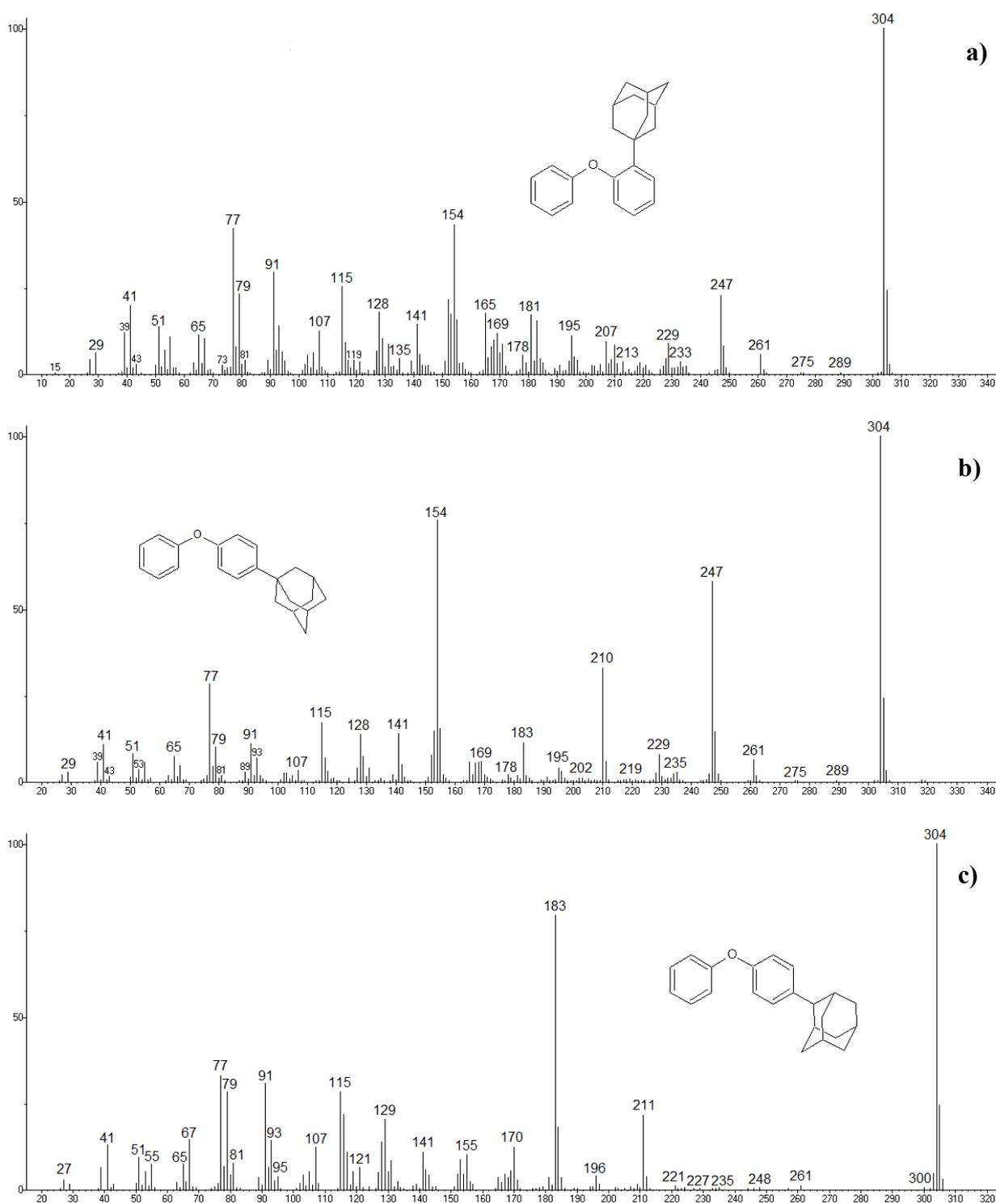


Рис. 2.26. Масс-спектры: а) 2-(1-Ад)ДФО; б) 4-(1-Ад)ДФО; в) 4-(2-Ад)ДФО

### Компонент 16 (Y<sub>1</sub>)

Масс-спектр компонента Y<sub>1</sub> приведен на Рисунке 2.27. Характер интенсивностей, которыми он описывается, позволяет сделать вывод о том, что структура Y<sub>1</sub>, аналогична A<sub>1</sub>, образующемуся при термолизе 4-(1-Ад)Ф.

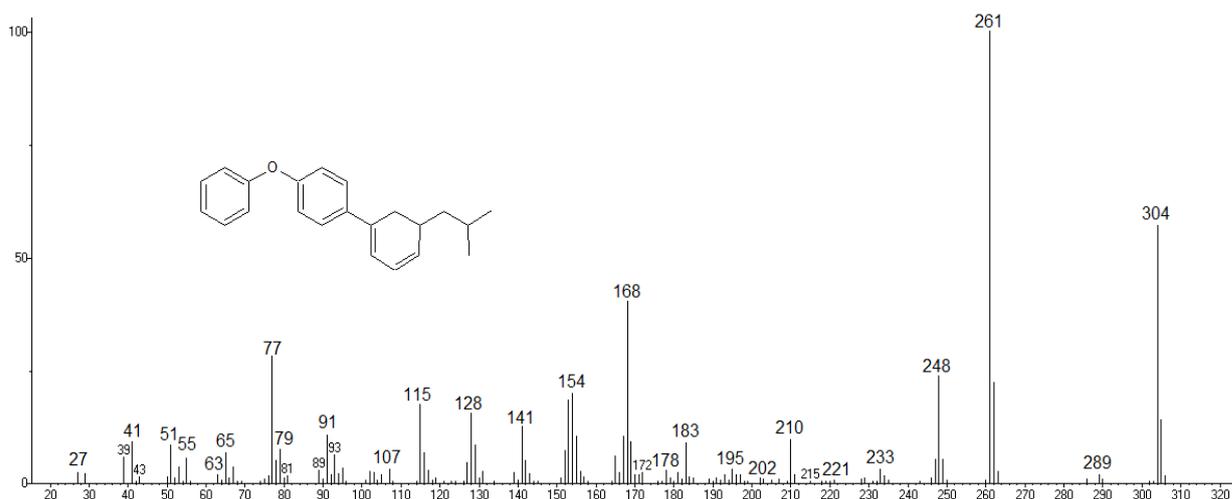


Рис. 2.27. Масс-спектр компонента  $Y_1$

Поэтому структура  $Y_1$ , была идентифицирована как бутил(циклогексадиен)-замещенный ДФО. Структура наиболее вероятного строения показана на спектре (рис. 2.27).

### Компонент $Y_2$

Масс-спектр компонента  $Y_2$  приведен на Рисунке 2.28. Характер интенсивностей в спектре позволяет сделать вывод о том, что структура  $Y_2$ , аналогична структуре  $A_2$ , образующейся при термоллизе 4-(1-Ад)Ф.

Поэтому структура  $Y_2$ , была идентифицирована как метил(бициклононен)-замещенный ДФО. Структура наиболее вероятного строения показана на спектре (рис. 2.28).

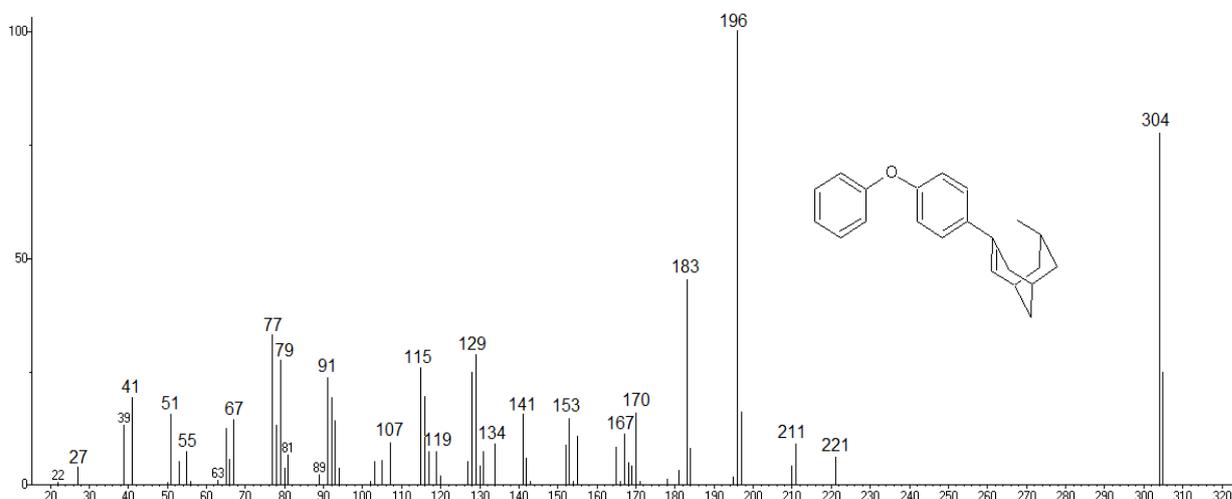


Рис. 2.28. Масс-спектр компонента  $Y_2$

## Адамантилфенолы и адамантилбензолы

Группа представлена 4-(1-Ад)Ф, 2-(1-Ад)Ф, (1-Ад)Б, (2-Ад)Б, (1-Ад)Г.

Методика идентификации данных компонентов описана в Разделе 2.3.5.

## ДФО и его алкил- и арил- производные

Производные АДФО представлены 4-МеДФО, 4-ЭДФО, 4-ИПДФО, 4-НПДФО. Методика идентификации данных компонентов приведена в Разделе 2.3.4, посвященном идентификации продуктов термоллиза 4-ТБДФО.

Арилпроизводные ДФО представлены 4-ФДФО и 4-(3-МеФ)ДФО.

Спектры компонентов приведены на Рисунке 2.29.

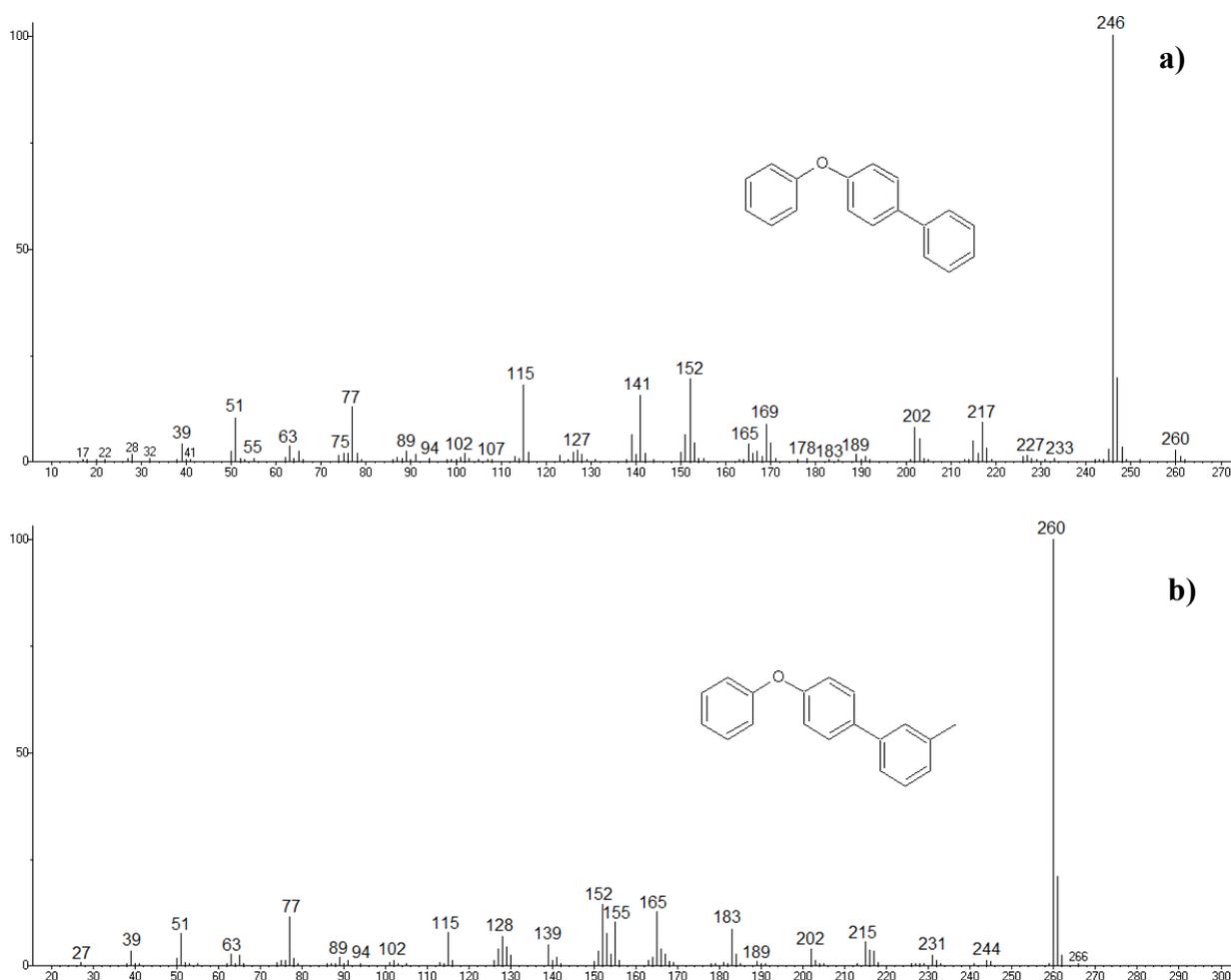


Рис. 2.29. Масс-спектры: а) 4-ФДФО; б) 4-(3-МеФ)ДФО

4-ФДФО идентифицирован в соответствии с данными БД NIST 2017. 4-(3-МеФ)ДФО идентифицирован согласно данным масс-спектра (рис. 2.29b), аналогично 4-Г-3'-МеБФ, образуемому при термоллизе 4-(1-Ад)Ф.

## 2.4. Методы обработки экспериментальных данных по исследованию кинетики термолиза

### 2.4.1. Исследование кинетики распада соединений в процессе термолиза по реакции «Соединение → продукты»

Кинетический анализ экспериментальных данных для реакции термолиза «Соединение → продукты» был выполнен интегральным методом по уравнению (1) «первого» порядка [124]:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot \tau, \quad (1)$$

Значения констант скорости ( $k$ ) термолиза вещества при каждой индивидуальной температуре в диапазоне исследования определяли по уравнению (2):

$$k = \frac{\sum_{i=1}^n \tau_i \cdot \ln \frac{C_0}{C_i}}{\sum_{i=1}^n \tau_i^2}, \quad (2)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация исследуемого вещества,  $C_i$  – концентрация исследуемого вещества при времени контакта  $\tau_i$ ,  $n$  – число опытов при каждой индивидуальной температуре исследования.

В результате расчета для всех систем было установлено, что функция  $\ln(C_0/C)$  исходит из начала координат и имеет линейную зависимость от времени  $\tau$ , что подтверждает адекватность выбора расчетной кинетической модели «первого» порядка [125].

Параметры уравнения Аррениуса находили по формулам (3) и (4):

$$-\frac{E}{R} = \frac{\sum_{j=1}^m [(\ln k_j - \ln k_{cp}) \cdot (T_j^{-1} - T_{cp}^{-1})]}{\sum_{j=1}^m (T_j^{-1} - T_{cp}^{-1})^2}, \quad (3)$$

$$\ln k_0 = \ln k_{cp} - \left(-\frac{E}{R}\right) \cdot T_{cp}^{-1}, \quad (4)$$

где  $\ln k_i$  – натуральный логарифм константы скорости термолиза соединения при температуре  $T_i$ ;  $\ln k_{cp}$  – среднее значение натурального логарифма

константы скорости при среднем значении температуры эксперимента  $T_{cp}$ ,  $m$  – число температур в эксперименте.

Погрешности расчета кинетических параметров термических превращений определены методами математической статистики [126, 127].

Для расчета среднеквадратичного отклонения констант скоростей пользовались выражением (5):

$$S_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[ \ln\left(\frac{C_0}{C_i}\right)_{\text{эксп}} - \ln\left(\frac{C_0}{C_i}\right)_{\text{расч}} \right]^2}{f_1 \cdot \sum_{i=1}^n \tau_i^2}}, \quad (5)$$

где  $f_1 = n-1$  – число степеней свободы при определении констант скоростей.

Расчет среднеквадратичных отклонений параметров уравнения Аррениуса проводили по уравнениям (6, 7):

$$S_{-E/R} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (\ln k_{\text{эксп}} - \ln k_{\text{расч}})^2}{f_2 \cdot \sum_{j=1}^m (T_j^{-1} - T_{cp}^{-1})^2}}, \quad (6)$$

$$S_{\ln k_0} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (\ln k_{\text{эксп}} - \ln k_{\text{расч}})^2}{f_2} \cdot \left[ \frac{1}{m} + \frac{(T_{cp}^{-1})^2}{\sum_{j=1}^m (T_j^{-1} - T_{cp}^{-1})^2} \right]}, \quad (7)$$

где  $f_2 = m-2$  – число степеней свободы для определения параметров уравнения Аррениуса.

Принципы расчета констант скорости индивидуальных превращений, формирующих кинетическую модель распада исследуемых соединений, описаны в следующем разделе.

## 2.4.2. Методика построения кинетической модели термолита исследуемых соединений

Разработка кинетической модели термолита проводилась нами для ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ и 4-ТБДФО. В основе моделей использованы экспериментальные данные о составах реакционных смесей (рис. 2.2, 2.5, 2.7, 2.9) и характере изменения концентраций продуктов и реагентов во времени в интервале температур исследования.

Для каждой системы был сформирован обширный набор теоретически возможных превращений, который в процессе оптимизации был сведен до минимальной системы наиболее значимых реакций.

Очевидно, что, при реализации радикально-цепного механизма, превращения, составляющие исходный теоретический набор, и превращения, включенные в итоговую модель, протекают в несколько стадий. Известно также, что в радикально-цепных процессах присутствие свободных радикалов не препятствует протеканию мономолекулярных реакций [128]. Нами было принято допущение, что все реакции, избранные для кинетического анализа, мономолекулярные. Соответственно, константы скорости реакций, формирующих кинетическую модель, представляют собой совокупность констант скорости промежуточных стадий.

Итак, учитывая ограничения принятые нами выше, мы сформировали алгоритм построения кинетической модели термолита ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ и 4-ТБДФО, который включал в себя следующие шаги:

1. Для всех продуктов реакции найдены фактические скорости изменения концентрации ( $r_{i, \text{эксп}}$ ) в каждый момент времени, т. е. вычислено значение дифференциала от функции  $C_{i, \text{эксп}} = f(\tau)$  для каждого заданного экспериментального времени. Функция  $C_{i, \text{эксп}} = f(\tau)$  была найдена путем обработки экспериментальных концентраций полиномиальной линией тренда в программном пакете MS Excel.
2. Вычислены расчетные скорости ( $r_{i, \text{расч}}$ ) накопления продуктов с учетом набора теоретически наиболее вероятных реакций, уравнение (8):

$$r_{i,расч} = \sum(k_j \cdot C_j), \quad (8)$$

3. При расчете предварительно задавались значениями констант скорости  $k_j$ , которые использовались в выражении (8). Путем совместной обработки полученных в пункте 1 и 2 зависимостей с критерием оптимизации (9) исключены незначимые реакции и вычислены константы скорости  $k_j$  для основных превращений, представляющих в совокупности итоговую кинетическую модель.

$$\sum_n (r_{i,эксп} - r_{i,расч})^2, \quad (9)$$

где  $n$  – количество измерений.

4. С использованием основных уравнений реакции, составляющих кинетическую модель, и констант скорости, определенных на третьем шаге, методом Рунге-Кутты получены расчетные значения концентраций продуктов термолiza исходных веществ. Вычисления произведены с использованием рекомендаций, изложенных в пособии Е.С. Воробьева и Ф.И. Воробьевой [129].
5. Произведено графическое сопоставление экспериментальных данных с расчетными значениями концентраций исходного вещества и продуктов термолiza.
6. Шаги 1-5 выполнены для всех температур исследования.
7. Во всем диапазоне температур исследования адекватность предложенной модели была протестирована методами математической статистики с применением критерия Пирсона и критерия Фишера.
8. На основе полученных данных о расчетных константах скоростей превращений, включенных в кинетическую модель, произведены вычисления параметров уравнения Аррениуса.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### 3.1. Исследование термической стабильности *трет*-бутилариенов

##### 3.1.1. Исследование термической стабильности ТББ

Решение задачи по формированию кинетической модели термолита ТББ представлено на примере температуры 733 К, выбранной из середины исследуемого диапазона. ТББ рассматривался нами как модельное соединение. На его примере были определены закономерности процесса, которые послужили основой для исследования термической стабильности других *трет*-бутилариенов, обсуждаемых в данной работе.

Конверсия ТББ и других *трет*-бутилариенов в эксперименте была зафиксирована в пределах 30%.

Изменение концентрации компонентов реакционной массы термолита ТББ при 733 К показано в Таблице 3.1.

Таблица 3.1

Изменение концентраций компонентов реакционной массы  
термолита ТББ при 733 К

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.19	0.11	0.00	0.24	0.00	0.22	96.53	2.45	0.09	0.17
5.0	0.32	0.22	0.03	0.60	0.12	0.29	92.06	5.65	0.12	0.58
7.0	0.49	0.69	0.14	1.28	0.18	0.46	88.38	7.13	0.23	1.03
10.0	0.59	0.77	0.15	1.99	0.29	0.55	85.47	8.56	0.36	1.26
12.0	0.62	0.98	0.26	2.27	0.37	0.60	84.09	8.79	0.37	1.65
15.0	0.65	1.68	0.43	2.95	0.73	0.65	80.58	10.08	0.49	1.76
17.0	0.74	1.94	0.47	3.58	1.03	0.73	78.98	10.25	0.56	1.73
20.0	0.78	2.89	0.74	4.11	1.52	0.74	76.07	10.62	0.67	1.85
22.0	0.87	3.76	1.22	4.47	2.13	0.84	72.81	11.10	0.81	1.98

Анализ экспериментальных данных показал, что при термолите ТББ наиболее активно протекает изомеризация *трет*-бутильного заместителя с образованием ИББ. Деструкция ТББ проявлялась в существенно меньшей степени.

Бензол, образование которого может происходить вследствие dealкилирования, за 22 мин. достигал концентрации всего в 0.88% мол. В то же время, в пределах конверсий ТББ 0-10% селективность по ИББ составила 70-80%, при этом в реакционной массе не было обнаружено следов ВББ и НББ во всем диапазоне температур и конверсий.

Сведения, полученные нами в результате анализа состояния вопроса в Разделе 1.1, как уже отмечалось, достаточно противоречивы и описывают изомеризацию *трет*-бутильного заместителя, связанного с ароматическим ядром, в *n*-бутил, *втор*-бутил, изобутил.

Существующий опыт [130] и результаты наших исследований [131-132] в области каталитической изомеризации третичных алкилароматических углеводородов свидетельствуют о возможности их превращении во *втор*-алкилзамещенные арены. Структуры нормального и изо-строения в этих условиях не образуются. При этом *трет*-бутиларены проявляют высокую термокatalитическую стабильность и слабо подвергаются изомеризации. Кроме того, повышение температуры каталитической изомеризации способствует деструкции более крупных третичных алкиларенов (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>) и приводит к накоплению исключительно *трет*-бутиларенов.

В вопросе термических превращений третичных алкильных групп общая аргументированная позиция отсутствует.

С целью установления возможности образования того или иного структурного изомера в условиях эксперимента нами был произведен термодинамический анализ процесса изомеризации в системе «ТББ+ВББ+ИББ+НББ».

Термодинамический анализ был выполнен нами для газофазной изомеризации смеси бутилбензолов (ТББ+ВББ+ИББ+НББ) в зависимости от температуры (рис. 3.1). Для расчета использованы энтальпии образования веществ, приведенные в работе [133], энтропии рассчитаны методом Бенсона с использованием данных [134].

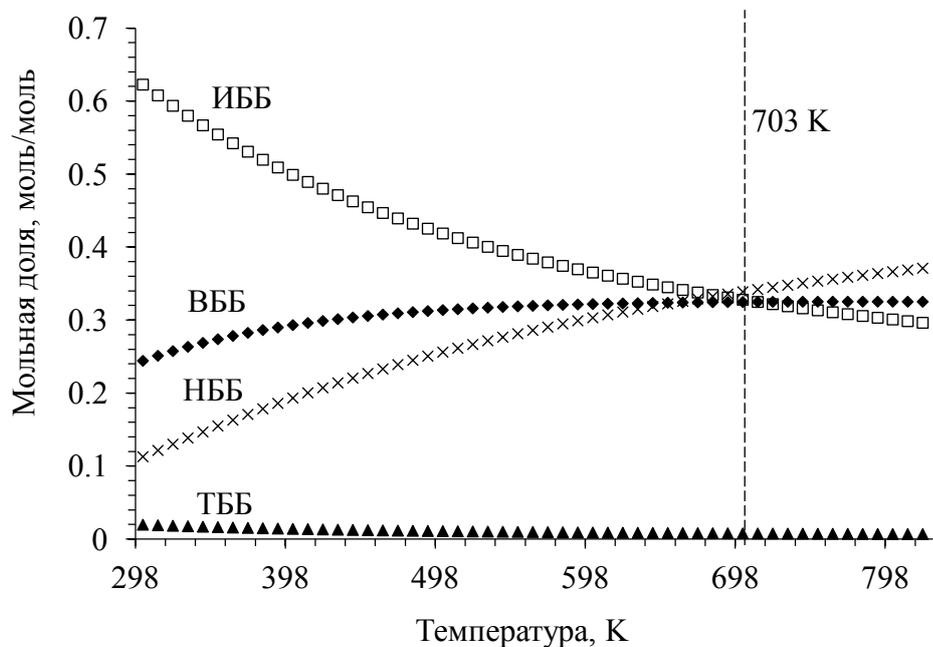


Рис. 3.1. Зависимость равновесного состава смеси бутилбензолов от температуры: (▲) – ТББ, (×) – НББ, (◆) – ВББ, (□) – ИББ

Результат расчета указывает на то, что при температуре исследования изомеризация ТББ может происходить как с образованием ИББ, так и ВББ и НББ. Однако экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии двух последних изомеров в реакционной массе термолиза. Очевидно, что причина заключается в механизме превращения *трет*-бутильного заместителя, при котором реализуется только одно направление изомеризации.

Соответственно, указанный процесс может происходить через образование промежуточного цикла между атомами углерода алкильного заместителя  $C_{\text{четв.}}-C_{\text{перв.}}$  и ароматического ядра  $C_{\text{Ar}}$  (рис. 3.2.):

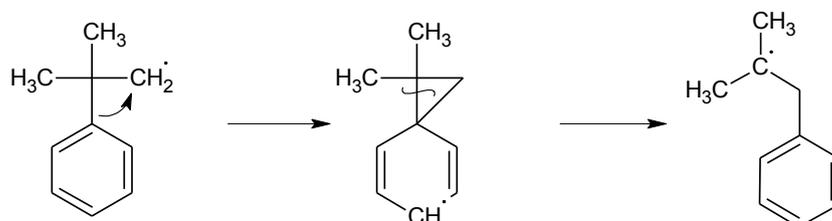


Рис. 3.2. Предполагаемый механизм изомеризации ТББ

Такой механизм способен дать адекватное объяснение тому, что в продуктах термолиза ТББ отсутствует *н*-бутилбензол и *втор*-бутилбензол.

## Формирование кинетической модели

Согласно принципам, изложенным в разделе 2.4.2, из 20 возможных реакций, первоначально выбранных нами, были определены наиболее значимые:

- 1) Изомеризация ТББ в ИББ
- 2) Деалкилирование ТББ с образованием бензола
- 3) Образование ИПБ из ИББ вследствие отщепления метиленового фрагмента и перегруппировки (рис. 3.3):

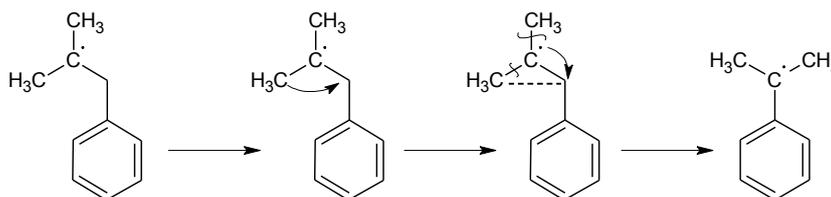


Рис. 3.3. Предположительный механизм образования ИПБ из ИББ

- 4) Разрыв  $\beta$ -C-C-связи в ИББ с образованием МеБ

Это направление термической деструкции ИББ является наиболее вероятным, так как реализуется  $\beta$ -распад в алкильном заместителе. Подобный характер термической деструкции алкилароматических соединений показан на примере децилбензола в работе [44] и додецилбензола в работе [45]

- 5) Изомеризация ИПБ в НПБ по механизму, аналогичному изомеризации ТББ в ИББ:

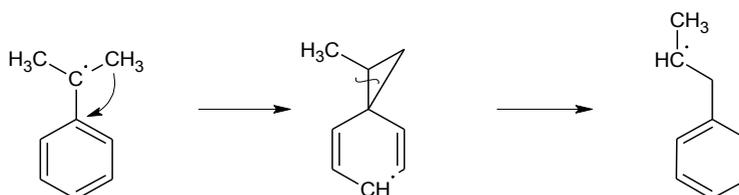


Рис. 3.4. Предположительный механизм изомеризации ИПБ в НПБ

- 6) Деструкция ИПБ и НПБ с образованием ЭБ
- 7) Образование 2-метилендана (2-МеИн) из ИББ
- 8) Образование АМС и 1-фенилпроп-1-ена (1-ФПен) вследствие деструкции ТББ

Таким образом, нами была сформирована общая схема превращений при термоллизе ТББ (рис. 3.5):

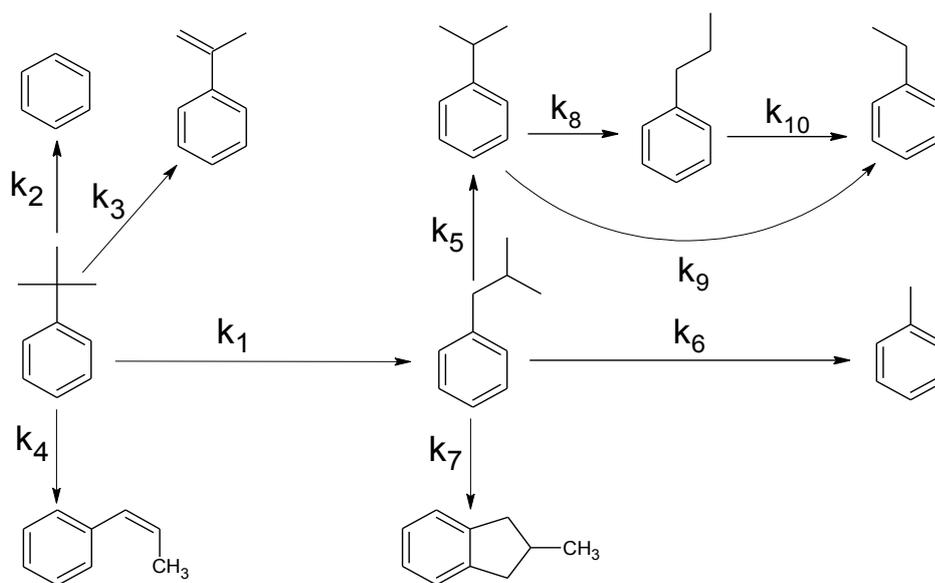


Рис. 3.5. Схема превращений при термоллизе ТББ в диапазоне 703-753 К

Кинетическая модель процесса была представлена следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[\text{ТББ}]}{dt} = -k_1[\text{ТББ}] - k_2[\text{ТББ}] - k_3[\text{ТББ}] - k_4[\text{ТББ}]$$

$$\frac{d[\text{ИББ}]}{dt} = k_1[\text{ТББ}] - k_5[\text{ИББ}] - k_6[\text{ИББ}] - k_7[\text{ИББ}]$$

$$\frac{d[\text{ИПБ}]}{dt} = k_5[\text{ИББ}] - k_8[\text{ИПБ}] - k_9[\text{ИПБ}]$$

$$\frac{d[\text{НПБ}]}{dt} = k_8[\text{ИПБ}] - k_{10}[\text{НПБ}]$$

$$\frac{d[\text{ЭБ}]}{dt} = k_9[\text{ИПБ}] + k_{10}[\text{НПБ}]$$

$$\frac{d[\text{МеБ}]}{dt} = k_6[\text{ИББ}]$$

$$\frac{d[\text{АМС}]}{dt} = k_3[\text{ТББ}]$$

$$\frac{d[1-\text{ФПен}]}{dt} = k_4[\text{ТББ}]$$

$$\frac{d[2-\text{МеИнд}]}{dt} = k_7[\text{ИББ}]$$

Совместным решением представленной системы уравнений с критерием оптимизации (9) определены значения констант скорости реакций, протекающих при термоллизе ТББ (табл. 3.2):

Значения констант скорости для термических превращений,  
сопровождающих деструкцию ТББ, в диапазоне 703-753 К, ( $k_i \times 10^5$ )

Реакция	ТББ	ТББ	ТББ	ТББ	ИББ	ИББ	ИББ	ИПБ	ИПБ	НПБ
	ИББ	Бензол	АМС	1-Фпен	ИПБ	МеБ	2-МеИп	НПБ	ЭБ	ЭБ
$k_i, c^{-1}$ Т, К	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$
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

Усредненные в диапазоне 703-753 К соотношения констант  $k_1/k_2=20.3$  и  $k_1/(k_2+k_3+k_4)=5.7$  свидетельствуют о том, что изомеризация *трет*-бутильного заместителя преобладает над деалкилированием по связи  $C_{Ar}-C_{четв}$  и, в целом, над деструктивными превращениями ТББ. Тем не менее, с ростом температуры от 703 до 753 К, соотношение  $k_1/k_2$  снижается от 31.0 до 13.9, а соотношение  $k_1/(k_2+k_3+k_4)$  – от 7.4 до 4.2, что отражает рост влияния деструктивных процессов. Также, усредненное в диапазоне 703-753 К соотношение констант  $k_8/k_9=2.6$  показывает, что изомеризация ИПБ преобладает над его деструкцией. Напротив, ИББ активно подвергается деструкции с образованием МеБ и ИПБ, а также циклизации в 2-МеИ.

Адекватность модели экспериментальным данным иллюстрируется на Рисунке 3.6. В диапазоне температур исследования 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%. Достоверность воспроизведения определялась путем построения корреляционного графика в координатах « $C_{i, \text{Расчет}} - C_{i, \text{Эксперимент}}$ ».

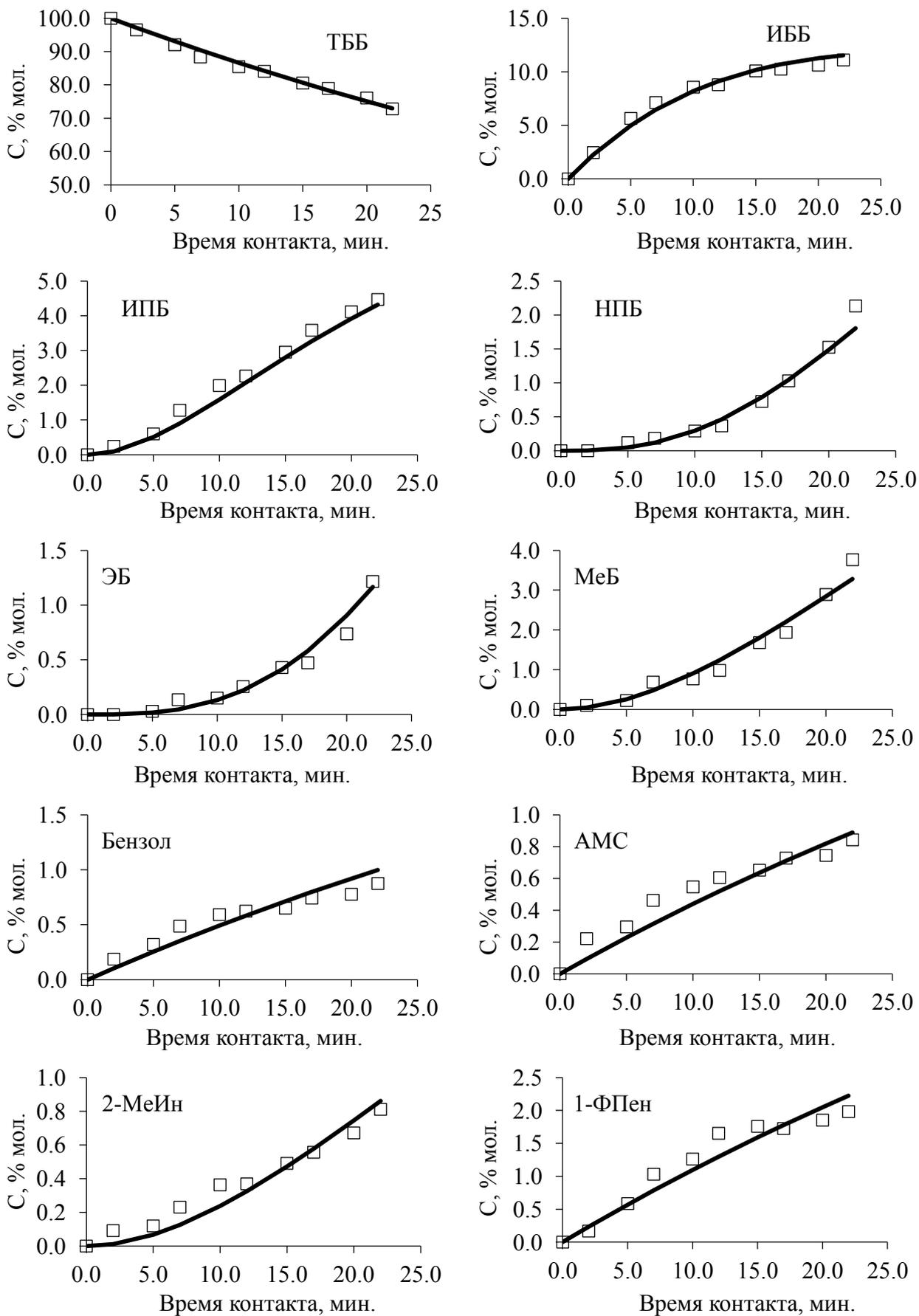


Рис. 3.6. Сопоставление экспериментальных (□) и расчетных (—) концентраций продуктов термических превращений ТББ при 733 К

На основе информации о константах скорости реакций, включенных в кинетическую модель процесса, в диапазоне температур 703-753 К были вычислены параметры уравнения Аррениуса, приведенные в Таблице 3.3.

Таблица 3.3

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

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

#### Параметры уравнения Аррениуса реакции «ТББ → продукты»

Кинетический анализ экспериментальных данных в диапазоне 703-753 К был выполнен для реакции распада «ТББ → продукты» по уравнениям (1-4), приведенным в разделе 2.4.1. Значения констант скорости для реакции распада «ТББ → продукты» приведены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4

Константы скорости термического распада «ТББ → продукты», ( $k_i \times 10^5$ )

$T$ , К	$1000/T$	$\ln k_1$	$k_i$ , с <sup>-1</sup>	$n$	$R$
703	1.4225	-10.332	$3.26 \pm 0.18$	13	0.99
708	1.4124	-9.848	$5.29 \pm 0.54$	9	0.97
713	1.4025	-9.515	$7.37 \pm 0.38$	9	0.99
718	1.3928	-9.186	$10.3 \pm 0.61$	9	0.99
723	1.3831	-8.931	$13.2 \pm 1.33$	9	0.98
728	1.3736	-8.660	$17.3 \pm 1.45$	9	0.98
733	1.3643	-8.389	$22.7 \pm 1.02$	10	0.99
738	1.3550	-8.328	$24.2 \pm 1.00$	9	0.99
743	1.3459	-7.921	$36.3 \pm 3.63$	9	0.97
748	1.3369	-7.612	$49.5 \pm 3.07$	9	0.98
753	1.3280	-7.510	$54.8 \pm 3.79$	9	0.99

Погрешность определения значений констант скорости не превышала 10%. График зависимости « $\ln k_i - 1000/T$ » показан на Рисунке 3.7:

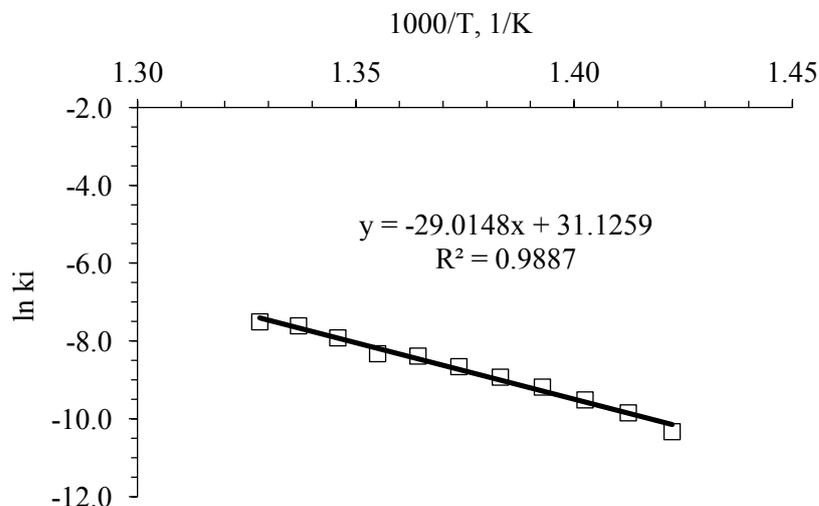


Рис. 3.7. Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры

Параметры уравнения Аррениуса распада «ТББ → продукты» вычислены по экспериментальным значениям констант скорости. В диапазоне 703-753 К предэкспоненциальный множитель  $k_0 = 10^{13.5 \pm 0.6} \text{ с}^{-1}$ , энергия активации  $E_a$  составляет  $241.2 \pm 8.6$  кДж/моль.

Полученный результат, в целом, адекватно соотносится с данными Ю и Эзера [50] для термоллиза НББ в диапазоне 673-748 К. По данным авторов энергия активации распада НББ составляет 238.5 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель -  $10^{14.0} \text{ с}^{-1}$ .

Для проверки соотношения термической стабильности в группе  $C_4$ -АБ нами был поставлен дополнительный эксперимент при температуре 723 К по термоллизу ВББ и НББ (оба реактива производства «Реахим», 99.9% масс ГЖХ) в условиях, идентичных исследованию термической стабильности ТББ. Составы реакционных масс разложения приведены в Приложении 1.

При степени конверсии 26.78% мол. НББ продукты были представлены в основном МеБ (14.96%), ЭБ (4.25%), стиролом (3.18%), ВББ (1.51%). В незначительных количествах присутствовали НПБ (0.87%), ИПБ (0.18%),

метилстиролы (0.57%), АМС (0.15%) и ИББ (0.37%). Бензол обнаружен в следовых количествах.

При степени превращения 27.56% мол. ВББ продукты были представлены АМС (7.61%), ЭБ (6.67%), ИПБ (5.12%), НПБ (1.41%), МеБ (1.20%), метилинданом (2.63%), НББ (1.18%). В незначительных количествах присутствовали стирол (0.36%), метилстирол (0.25%). Бензол обнаружен в следовых количествах.

График в координатах « $\ln(C_0/C)$  -  $\tau$ » для распада ТББ, НББ и ВББ представлен на Рисунке 3.8.

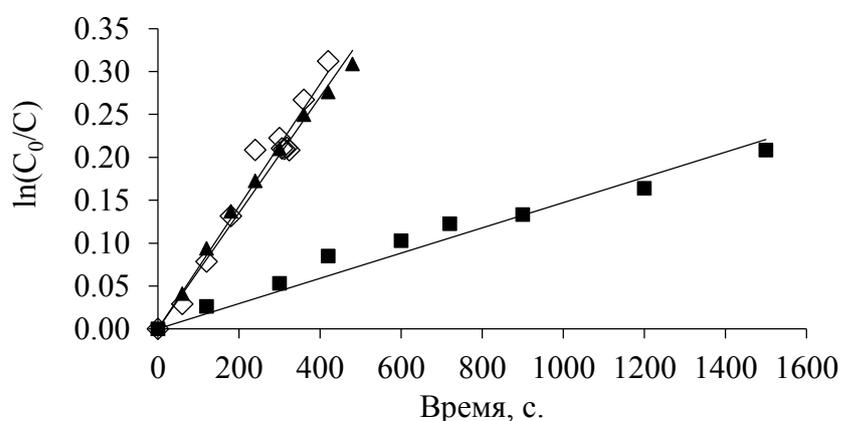


Рис. 3.8. Линейное представление изменение концентрации ТББ, ВББ и НББ при термическом распаде при 723 К: (■) ТББ, (◇) НББ, (▲) ВББ.

В результате анализа констант скорости термического распада при 723 К было установлено, что ТББ  $k_{\text{ТББ } 723\text{К}} = (13.2 \pm 1.3) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  в условиях нашего эксперимента оказывается приблизительно в 5-6 раз стабильнее по сравнению с ВББ и НББ, константы скорости распада которых  $k_{\text{ВББ } 723\text{К}} = (64.5 \pm 2.0) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и  $k_{\text{НББ } 723\text{К}} = (72.7 \pm 4.0) \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , соответственно.

### 3.1.2. Исследование термической стабильности 4-ТБФ

#### Формирование кинетической модели термолиза 4-ТБФ

Решение задачи по установлению кинетической модели термического распада 4-ТБФ проиллюстрировано нами при температуре 718 К. Аналогичный подход был распространен на весь температурный интервал исследования 673–738 К. Состав реакционной массы термолиза 4-ТБФ представлен в Таблице 3.5:

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ при 718 К

Время, мин.	Молярные концентрации компонентов, % мол.						
	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
2.0	0.62	0.05	0.00	0.00	0.06	95.88	3.39
3.0	0.86	0.07	0.00	0.00	0.09	93.68	5.30
4.0	0.95	0.08	0.00	0.00	0.07	93.10	5.80
5.0	1.12	0.28	0.00	0.00	0.13	92.13	6.34
7.0	1.83	0.56	0.00	0.06	0.22	89.72	7.61
8.0	2.16	0.38	0.00	0.04	0.21	86.98	10.23
10.0	2.57	0.92	0.00	0.15	0.36	83.45	12.55
12.0	3.34	1.34	0.03	0.25	0.49	80.71	13.84
15.0	4.49	1.76	0.10	0.37	0.66	76.37	16.25
17.0	4.98	2.51	0.14	0.58	0.65	72.58	18.56
20.0	5.67	2.94	0.18	0.81	0.88	71.72	17.80

Аналогично термоллизу ТББ, термическое воздействие приводило прежде всего к структурной изомеризации алкильного заместителя с образованием 4-ИБФ (рис. 3.9). При времени контакта 20 мин. и степени превращения 4-ТБФ 28.28% содержание 4-ИБФ в реакционной массе достигало 17.80% мол. При этом концентрация фенола, образующегося вследствие деалкилирования 4-ТБФ, составила 5.67% мол.

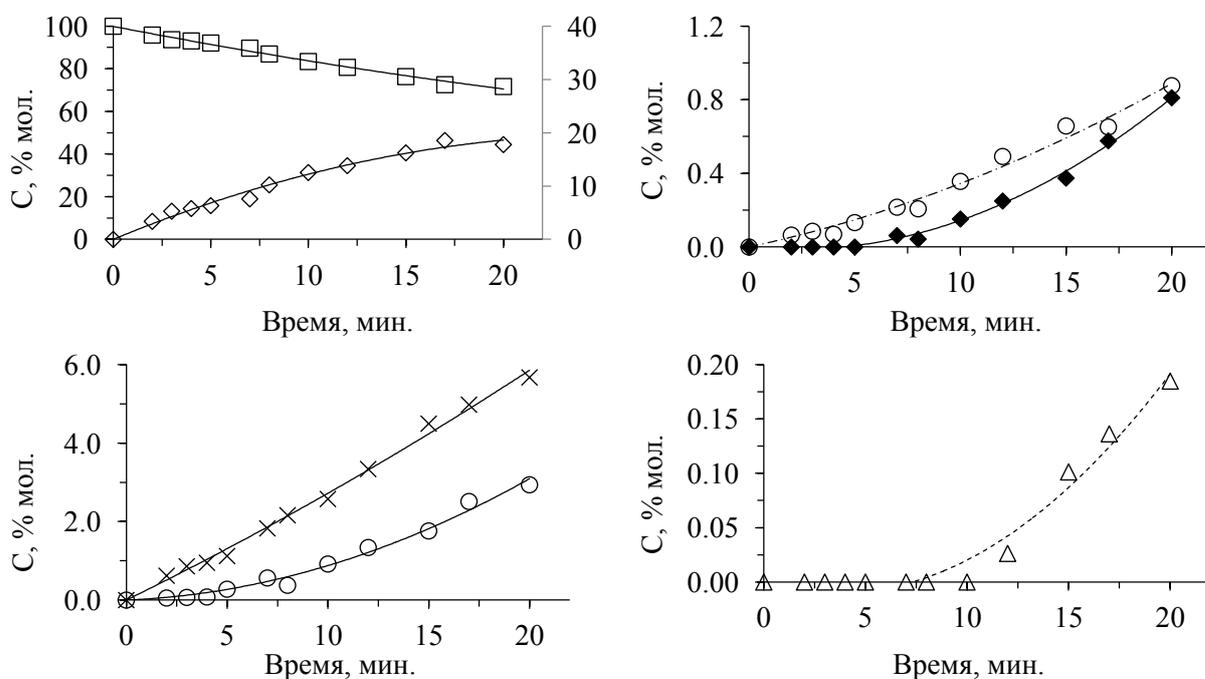


Рис. 3.9. Изменение концентрации продуктов превращения 4-ТБФ при 718 К:

(■, —) 4-ТБФ, (◇, —) 4-ИБФ; (○, - -) 4-ИПФ, (◆, —) 4-НПФ; (△, - -) 4-ЭФ;  
(○, —) 4-МеФ, (×, —) Фенол

Анализ кинетических кривых позволяет утверждать, что при термоллизе 4-ТБФ изомеризация в 4-ИБФ значительно преобладает над dealкилированием 4-ТБФ с образованием фенола: концентрация 4-ИБФ преобладает над концентрацией фенола в продуктах в среднем в 3-5 раз.

Основным источником образования прочих компонентов за счет прямых и последовательных реакций является 4-ИБФ. При этом продукты превращений 4-ИБФ имеют значительно более низкие концентрации по сравнению с 4-ИБФ и фенолом: 4-ИПФ, 4-НПФ и 4-ЭФ в сумме достигали 1.87%, а 4-МеФ – 2.94% мол. при времени контакта 20 минут (рис. 3.8).

По мере увеличения глубины процесса (15-20 мин.) наблюдалось также образование 2-ИБФ, 2-ИПФ, 2-НПФ и 2-МеФ. При этом концентрация 2-ИБФ была ниже 4-ИБФ в  $(2.05-13.6) \times 10^3$  раз. Остальные группы позиционных изомеров были представлены в следующих соотношениях: 4-ИПФ/2-ИПФ =  $(10 \div 25)/1$ , 4-НПФ/2-НПФ =  $(15 \div 35)/1$ , 4-МеФ/2-МеФ =  $(20 \div 80)/1$ . *орто*-Изомеры ТБФ и ЭФ не были обнаружены. Также, не было обнаружено *мета*-крезола, который мог бы свидетельствовать о присутствии в реакционной массе 3-ТБФ, поэтому было принято предположение о его отсутствии. Хроматографически установить наличие в исследуемой реакционной массе 3-ТБФ не возможно.

Учитывая значительное преобладание *пара*-изомеров и возможность образования *орто*-изомеров вследствие «*пара*- → *орто*-» изомеризации, при разработке кинетической модели мы пользовались обозначениями 4-ИБФ, 4-ИПФ, 4-НПФ, 4-МеФ для суммы 4- и 2-изомеров.

### **Формирование кинетической модели термоллиза 4-ТБФ**

Согласно принципам, изложенным в разделе 2.4.2, при разработке кинетической модели из 24 реакций нами был установлен ряд наиболее значимых превращений, определяющих ход процесса термоллиза 4-ТБФ в диапазоне температур исследования:

- 1) Изомеризация 4-ТБФ в 4-ИБФ;
- 2) Dealкилирование 4-ТБФ с образованием фенола;

- 3) Образование 4-ИПФ из 4-ИБФ вследствие отщепления метиленового фрагмента и перегруппировки;
- 4) Разрыв  $\beta$ -С-С-связи в 4-ИБФ с образованием 4-МеФ (аналогично распаду ИББ);
- 5) Изомеризация 4-ИПФ в 4-НПФ;
- 6) Деструкция 4-НПФ с образованием 4-ЭФ;
- 7) Деструкция 4-ИПФ с образованием 4-ЭФ;

Таким образом, нами была сформирована общая схема превращений в системе при термоллизе 4-ТБФ, представленная на Рисунке 3.10:

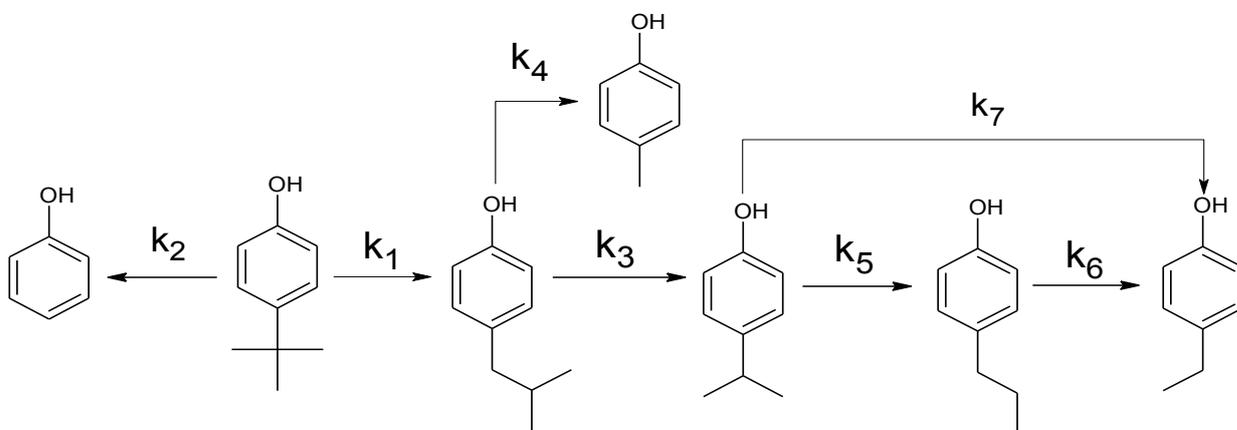


Рис. 3.10. Схема превращений при термоллизе 4-ТБФ в диапазоне 673-738 К

Кинетическая модель процесса была представлена следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d[4-ТБФ]}{dt} &= -k_1[4-ТБФ] - k_2[4-ТБФ] \\ \frac{d[4-ИБФ]}{dt} &= k_1[4-ТБФ] - k_3[4-ИБФ] - k_4[4-ИБФ] \\ \frac{d[4-ИПФ]}{dt} &= k_3[4-ИБФ] - k_5[4-ИПФ] - k_7[4-ИПФ] \\ \frac{d[4-НПФ]}{dt} &= k_5[4-ИПФ] - k_6[4-НПФ] \\ \frac{d[4-ЭФ]}{dt} &= k_6[4-НПФ] + k_7[4-ИПФ] \\ \frac{d[4-МеФ]}{dt} &= k_4[4-ИБФ] \end{aligned}$$

Совместным решением представленной системы уравнений с критерием оптимизации (9) определены значения констант скорости реакций, протекающих при термоллизе 4-ТБФ, приведенные в Таблице 3.6.

Таблица 3.6

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

Реакция	4-ТБФ	4-ТБФ	4-ИБФ	4-ИБФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ИПФ
	4-ИБФ	Фенол	4-ИПФ	4-МеФ	4-НПФ	4-ЭФ	4-ЭФ
$k_i, c^{-1}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$
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 на Рисунке 3.11. В диапазоне температур исследования величина критерия Пирсона для сопоставления экспериментальных и расчетных концентраций составила 0.99, критерий Фишера при уровне значимости 0.05 многократно превышал табличную величину. Отклонение расчетных концентраций продуктов и реагентов, воспроизведенных моделью, от экспериментальных значений не превышало 10%.

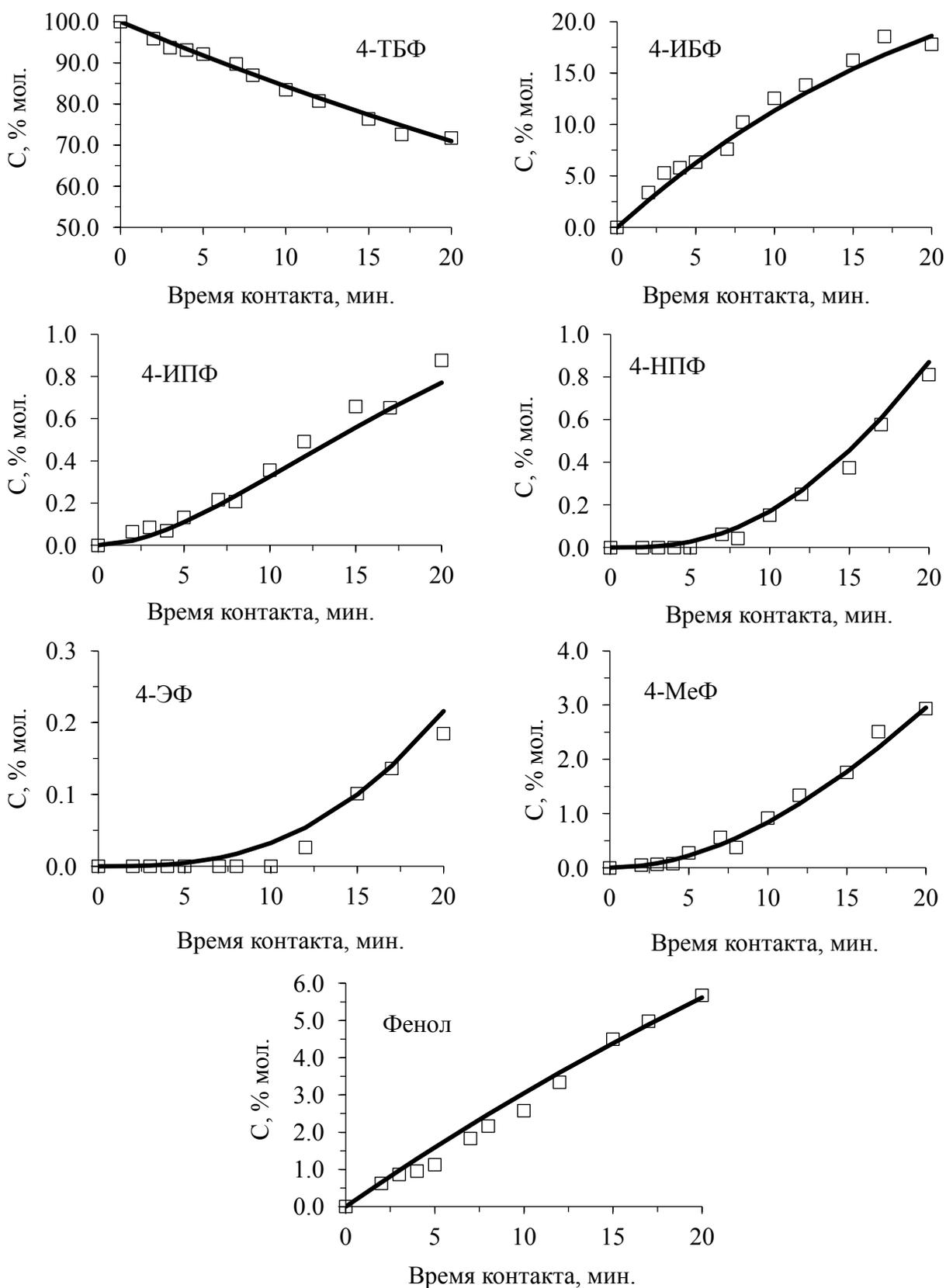


Рис. 3.11. Сопоставление экспериментальных ( $\square$ ) и расчетных ( $\text{—}$ ) концентраций продуктов термических превращений 4-ТБФ при 718 К

Значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ , представленных в Таблице 3.6, свидетельствуют о том, что при термическом воздействии на 4-ТБФ изомеризация «4-ТБФ → 4-ИБФ» протекает в 4 раза быстрее деструктивных превращений. Усредненное в диапазоне 673-738 К соотношение констант скорости изомеризации и деалкилирования 4-ТБФ  $k_1/k_2$  составляет 5.4. С повышением температуры соотношение  $k_1/k_2$  снижается от 7.7 до 4.1, что свидетельствует о росте влияния деструктивных процессов.

4-ИБФ подвергается деструкции с образованием 4-ИПФ и 4-МеФ. При этом образование 4-МеФ протекает в 1.5 раза быстрее по сравнению с 4-ИПФ ( $k_3 = 14.5 \times 10^{-5}$ ,  $k_4 = 23.07 \times 10^{-5}$  при 718 К).

Усредненное соотношение  $k_5/k_7 = 6.3$  свидетельствует о преобладании изомеризации 4-ИПФ над его деструкцией.

На основе информации о константах скорости реакций, включенных в кинетическую модель процесса, в диапазоне температур 673-738 К были вычислены параметры уравнения Аррениуса (табл. 3.7).

Таблица 3.7

Значения параметров уравнения Аррениуса для термических превращений, сопровождающих деструкцию 4-ТБФ, в диапазоне температур 673-738 К

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

### Параметры уравнения Аррениуса реакции «4-ТБФ → продукты»

Кинетический анализ экспериментальных данных в диапазоне 673-738 К был выполнен для реакции распада «4-ТБФ → продукты» по уравнениям (1-4), приведенным в разделе 2.4.1.

Значения констант скорости для реакции распада «4-ТБФ → продукты» приведены в Таблице 3.8.

Константы скорости реакции «4-ТБФ → продукты» ( $k_i \times 10^5$ ), 673-738 К

$T, \text{K}$	$1000/T$	$\ln k_i$	$k_i, \text{c}^{-1}$	$n$	$R$
673	1.4859	-10.774	$2.09 \pm 0.15$	13	0.97
678	1.4749	-10.227	$3.62 \pm 0.22$	15	0.97
683	1.4641	-10.230	$3.61 \pm 0.30$	11	0.96
688	1.4535	-9.756	$5.79 \pm 0.31$	10	0.99
693	1.4430	-9.433	$8.01 \pm 0.51$	10	0.98
698	1.4327	-9.284	$9.29 \pm 0.30$	13	0.99
703	1.4225	-8.964	$12.8 \pm 0.40$	10	0.99
708	1.4124	-8.624	$18.0 \pm 1.39$	9	0.98
713	1.4025	-8.490	$20.6 \pm 0.77$	10	0.99
718	1.3928	-8.143	$29.1 \pm 1.24$	12	0.99
723	1.3831	-8.083	$30.9 \pm 2.07$	10	0.98
728	1.3736	-7.845	$39.2 \pm 2.73$	10	0.98
733	1.3643	-7.303	$67.4 \pm 6.97$	8	0.96
738	1.3550	-6.955	$95.4 \pm 9.13$	8	0.97

Погрешность определения значений констант скорости не превышала 10%. График зависимости « $\ln k_i - 1000/T$ » показан на Рисунке 3.12:

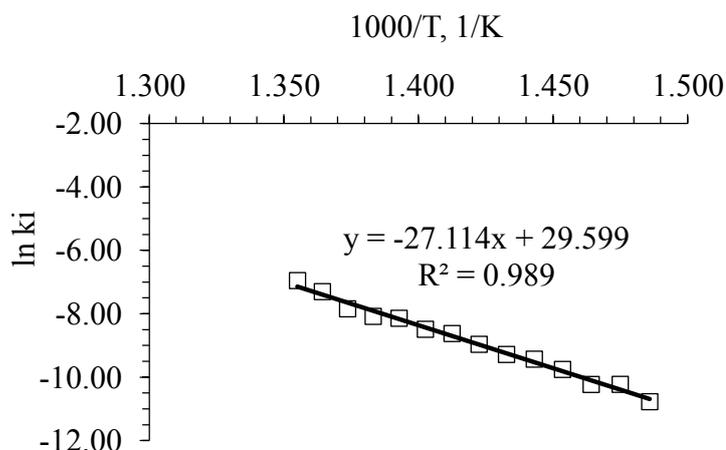


Рис. 3.12. Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры

Параметры уравнения Аррениуса для реакции «4-ТБФ → продукты» вычислены по экспериментальным значениям констант скорости. В диапазоне 673-738 К предэкспоненциальный множитель  $k_0 = 10^{12.9 \pm 0.5} \text{c}^{-1}$ , энергия активации  $E_a = 225.4 \pm 6.9 \text{кДж/моль}$ , что, в пределах погрешности согласуется с данными, полученными в работе [65], где для распада 4-ТБФ

энергия активации была определена как  $E_a = 230 \pm 15$  кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель  $k_0 = 10^{13.2 \pm 1.1} \text{ с}^{-1}$ .

Интересно, что изомеризация «4-ТБФ  $\rightarrow$  4-ИБФ» протекает значительно активнее аналогичного превращения «ТББ  $\rightarrow$  ИББ». Это можно проследить в диапазоне температур 703-738 К, где получены экспериментальные данные для обеих систем: константа скорости изомеризации 4-ТБФ в среднем в 2-4 раза выше константы скорости изомеризации ТББ (табл. 3.2 и 3.6). Это можно объяснить более низкой энергией связи Н-О – 371 кДж/моль [135], по сравнению с  $S_{\text{перв-Н}}$  (413 кДж/моль, оценка произведена по ТББ) и  $S_{\text{Ar-Н}}$  (472 кДж/моль, по бензолу) [136]. Соответственно, структура 4-ТБФ подразумевает большую скорость образования радикалов.

### 3.1.3. Исследование термической стабильности 4-ТББФ

Аналогично 4-ТБФ, подход к формированию кинетической модели термолиза 4-ТББФ проиллюстрирован нами при температуре 743 К (интервал 703-763 К). Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ представлен в Таблице 3.9:

Таблица 3.9

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ при 743 К

Время, мин.	Молярные концентрации компонентов, % мол.						
	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
2.0	0.11	0.05	0.00	0.16	0.00	98.42	1.26
5.0	0.18	0.12	0.00	0.32	0.00	96.36	3.03
7.0	0.21	0.29	0.00	0.49	0.00	95.06	3.95
8.0	0.22	0.38	0.00	0.79	0.00	94.48	4.13
10.0	0.30	0.40	0.00	0.91	0.00	93.77	4.62
12.0	0.45	0.51	0.00	1.07	0.00	92.94	5.03
14.0	0.46	0.82	0.07	1.20	0.09	92.02	5.34
15.0	0.49	0.79	0.10	1.25	0.12	91.32	5.94
17.0	0.57	0.91	0.14	1.64	0.17	90.41	6.17
19.0	0.67	1.10	0.12	1.57	0.23	89.75	6.56
20.0	0.89	1.39	0.20	1.77	0.30	88.21	7.25
22.0	0.91	1.68	0.27	2.01	0.48	87.06	7.59

Время, мин.	Молярные концентрации компонентов, % мол.						
	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
24.0	0.94	2.14	0.32	2.41	0.64	85.60	7.94
25.0	1.00	2.38	0.33	2.51	0.76	84.51	8.50
27.0	1.02	2.57	0.35	2.66	0.85	83.71	8.84
30.0	1.11	3.19	0.52	3.05	1.27	81.96	8.89
32.0	1.18	3.22	0.72	3.07	1.32	81.13	9.36
35.0	1.23	3.75	0.86	3.26	1.63	79.50	9.78
40.0	1.40	4.97	1.25	3.78	2.28	76.29	10.02

Аналогично ТББ и 4-ТБФ термоллиз 4-ТББФ приводит к активному образованию и накоплению в системе продукта изомеризации – 4-ИББФ (табл. 3.9). За 40 минут конверсия 4-ТББФ составила 23.71%, а концентрация 4-ИББФ в реакционной массе достигла 10.02% мол. Также, данные Таблицы 3.9 свидетельствуют о том, что деалкилирование 4-ТББФ протекает в среднем в 8-10 раз медленнее его изомеризации.

На Рисунке 3.13 показан характер концентрационных кривых всех компонентов реакционной смеси при 748 К.

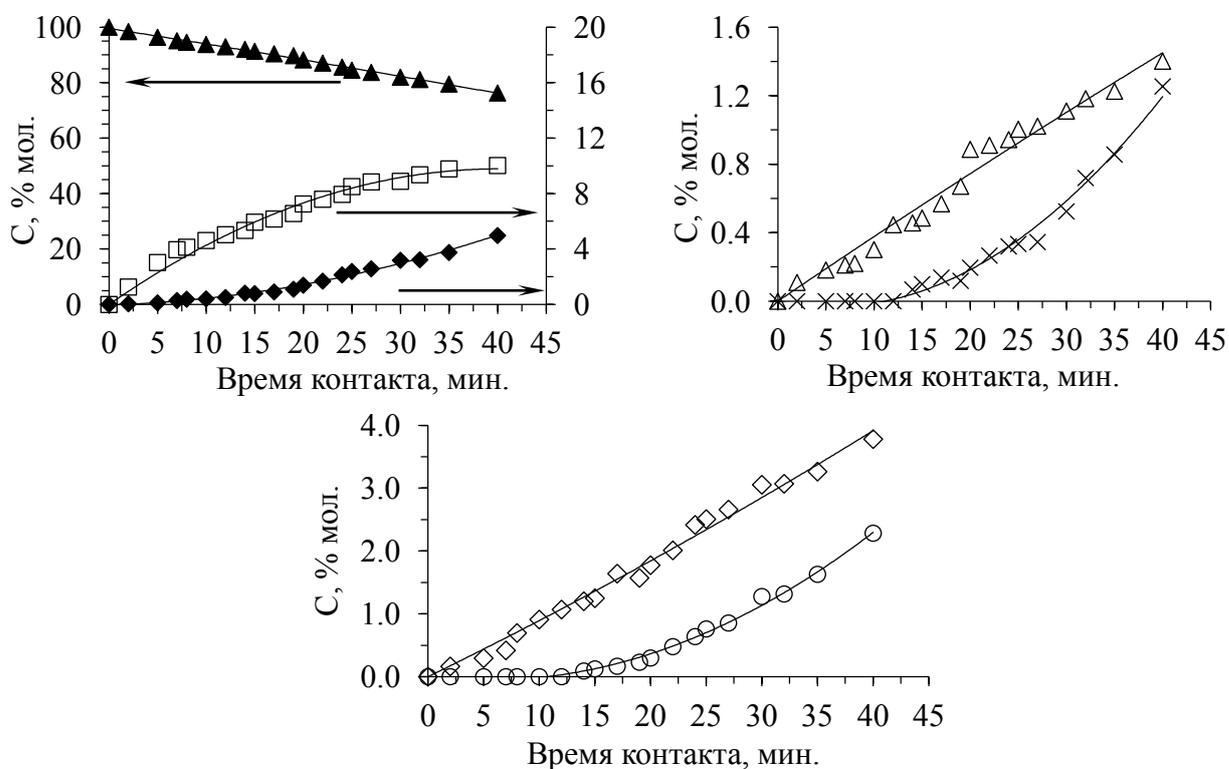


Рис. 3.13. Изменение концентрации компонентов реакционной массы термических превращений 4-ТББФ при 748 К: (▲) 4-ТББФ, (◆) 4-МеБФ, (□) 4-ИББФ; (×) 4-ЭБФ, (△) БФ; (◇) 4-ИПБФ, (○) 4-НПБФ

Характер изменения концентраций 4-ИПБФ и 4-НПБФ (рис. 3.13), аналогично рассмотренным системам ТББ и 4-ТБФ, предполагает изомеризацию алкильного заместителя по реакции «4-ИПБФ → 4-НПБФ».

Увеличение времени контакта и глубины процесса сопровождается снижением скорости накопления 4-ИББФ в системе и постепенным выравниванием его концентрации на уровне 10% мол. Это свидетельствует об активном влиянии деструктивных процессов на концентрацию 4-ИББФ, который является основным источником 4-ИПБФ и 4-МеБФ.

При формировании кинетической модели из первичного набора 18 превращений был избран ряд наиболее значимых:

- 1) Изомеризация 4-ТББФ в 4-ИББФ
- 2) Деалкилирование 4-ТББФ с образованием бифенила
- 3) Образование 4-ИПБФ из 4-ИББФ вследствие отщепления метиленового фрагмента и перегруппировки
- 4) Образование 4-МеБФ из 4-ИББФ вследствие разрыва  $\beta$ -С-С-связи
- 5) Изомеризация 4-ИПБФ с образованием 4-НПБФ
- 6) Деструкция 4-ИПБФ и 4-НПБФ с образованием 4-ЭБФ

Схема превращений при термоллизе 4-ТББФ показана на Рисунке 3.14:

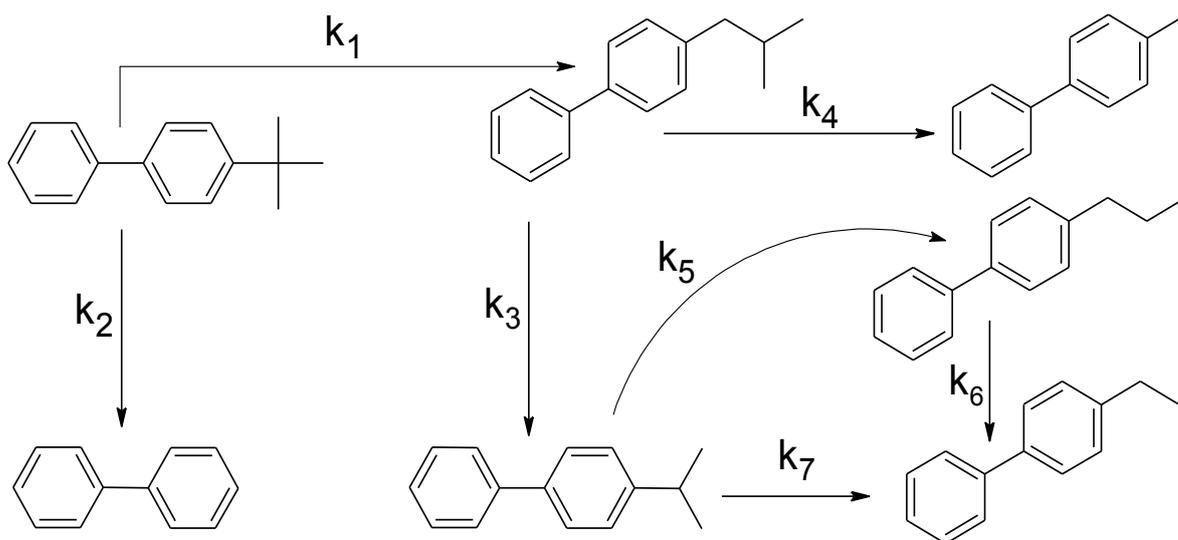


Рис. 3.14. Схема превращений при термоллизе 4-ТББФ в диапазоне 703-763 К

Кинетическая модель процесса представлена следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[4 - \text{ТББФ}]}{dt} = -k_1[4 - \text{ТББФ}] - k_2[4 - \text{ТББФ}]$$

$$\frac{d[4 - \text{ИББФ}]}{dt} = k_1[4 - \text{ТББФ}] - k_3[4 - \text{ИББФ}] - k_4[4 - \text{ИББФ}]$$

$$\frac{d[4 - \text{ИПБФ}]}{dt} = k_3[4 - \text{ИББФ}] - k_5[4 - \text{ИПБФ}] - k_7[4 - \text{ИПБФ}]$$

$$\frac{d[4 - \text{НПБФ}]}{dt} = k_5[4 - \text{ИПБФ}] - k_6[4 - \text{НПБФ}]$$

$$\frac{d[4 - \text{ЭБФ}]}{dt} = k_6[4 - \text{НПБФ}] + k_7[4 - \text{ИПБФ}]$$

$$\frac{d[4 - \text{МеБФ}]}{dt} = k_4[4 - \text{ИББФ}]$$

$$\frac{d[\text{БФ}]}{dt} = k_2[4 - \text{ТББФ}]$$

Совместным решением представленной системы уравнений с критерием оптимизации (9) определены значения констант скорости реакций, протекающих при термоллизе 4-ТББФ (табл. 3.10).

Таблица 3.10

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

Реакция	4-ТББФ	4-ТББФ	4-ИББФ	4-ИББФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ИПБФ
	4-ИББФ	БФ	4-ИПБФ	4-МеБФ	4-НПБФ	4-ЭБФ	4-ЭБФ
$k_i, \text{с}^{-1}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$
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 иллюстрируется на Рисунке 3.15. В диапазоне температур 703-763 К величина критерия Пирсона для сопоставления экспериментальных и расчетных концентраций составила 0.99, критерий Фишера при уровне значимости 0.05 многократно превышал

табличную величину. Отклонение расчетных концентраций от экспериментальных значений не превышало 10%.

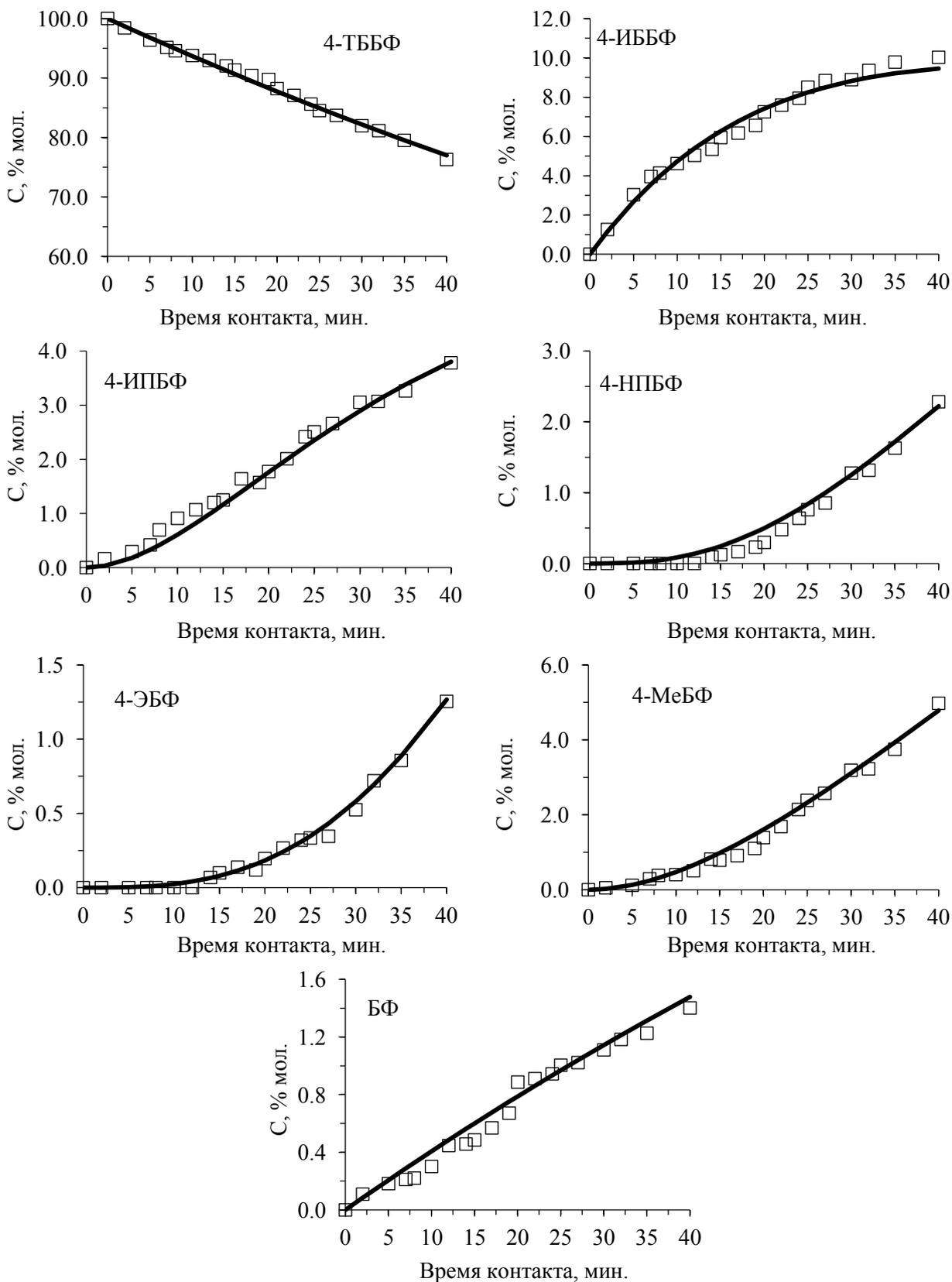


Рис. 3.15. Сопоставление экспериментальных (□) и расчетных (—) концентраций продуктов термических превращений 4-ТББФ при 748 К

Согласно предложенной модели, на примере температуры 748 К видно, что изомеризация «4-ТББФ → 4-ИББФ» ( $k_1 = 10.20 \times 10^{-5}$ ) протекает почти в 15 раз активнее dealкилирования («4-ТББФ → БФ»,  $k_2 = 0.70 \times 10^{-5}$ ). В диапазоне 703-763 К усредненное соотношение констант скорости  $k_1/k_2$  составляет 15.8, с подъемом температуры эта величина снижается от 18 до 12.9, что свидетельствует о росте влияния деструктивных процессов.

4-ИББФ, в свою очередь, является основным источником продуктов деструкции: 4-ИПБФ и 4-МеБФ. 4-ИПБФ подвергается изомеризации по реакции «4-ИПБФ → 4-НПБФ». Усредненное соотношение  $k_5/k_7=6.3$  свидетельствует о преобладании изомеризации 4-ИПБФ над его деструкцией.

В целом, для термолиза 4-ТББФ, как и для структур, изученных в предыдущих разделах, характерно преобладание реакций изомеризации.

Для всех реакций, включенных в кинетическую модель процесса, в диапазоне температур 703-763 К были вычислены параметры уравнения Аррениуса. Данные приведены в Таблице 3.11:

Таблица 3.11

Значения параметров уравнения Аррениуса для превращений, сопровождающих термолиз 4-ТББФ в диапазоне 703-763 К

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

### Параметры уравнения Аррениуса реакции «4-ТББФ → продукты»

Кинетический анализ экспериментальных данных в диапазоне 703-763 К был выполнен для реакции распада «4-ТББФ → продукты» аналогично представленному для ТББ и 4-ТБФ. Значения констант реакции распада «4-ТББФ → продукты» приведены в Таблице 3.12.

Константы скорости реакции «4-ТББФ → продукты» ( $k_i \times 10^5$ ), 703-763 К

$T, K$	$1000/T$	$\ln k_i$	$k_i, c^{-1}$	$n$	$R$
703	1.4225	-11.779	$0.77 \pm 0.02$	17	0.99
708	1.4124	-11.538	$0.98 \pm 0.06$	14	0.98
713	1.4025	-11.088	$1.53 \pm 0.11$	12	0.98
718	1.3928	-10.784	$2.07 \pm 0.10$	17	0.98
723	1.3831	-10.249	$3.54 \pm 0.25$	9	0.99
728	1.3736	-9.926	$4.89 \pm 0.31$	13	0.98
733	1.3643	-9.680	$6.25 \pm 0.23$	11	0.99
738	1.3550	-9.547	$7.14 \pm 0.23$	11	0.99
743	1.3459	-9.206	$10.1 \pm 0.41$	12	0.99
748	1.3369	-9.114	$11.0 \pm 0.23$	20	0.99
753	1.3280	-8.742	$16.0 \pm 0.92$	12	0.99
758	1.3193	-8.438	$21.7 \pm 0.66$	10	0.99
763	1.3106	-8.164	$28.5 \pm 1.08$	9	0.99

Погрешность определения значений констант скорости не превышала 10%. График зависимости « $\ln k_i - 1000/T$ » показан на Рисунке 3.16:

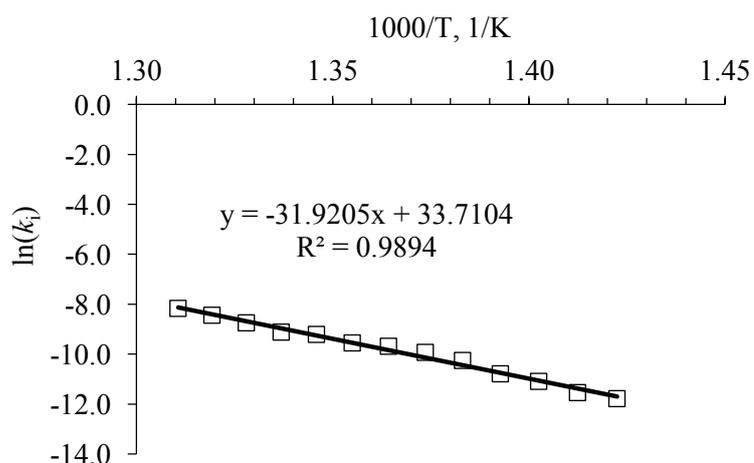


Рис. 3. 16. Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры

По экспериментальным значениям констант скорости вычислены параметры уравнения Аррениуса: в диапазоне 703-763 К предэкспоненциальный множитель для распада «4-ТББФ → продукты»  $k_0 = 10^{14.6 \pm 0.6} c^{-1}$ , энергия активации  $E_a = 265.4 \pm 8.3$  кДж/моль.

### 3.1.4. Исследование термической стабильности 4-ТБДФО

Для обсуждения характера термолиза 4-ТБДФО нами избрана температура 728 К. Изменение состава компонентов реакционной смеси в зависимости от времени представлено в Таблице 3.13.

Таблица 3.13

Изменение состава реакционной массы термолиза 4-ТБДФО при 728 К

Время, мин	Молярные концентрации компонентов, % мол.									
	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-ТБДФО	4-ИБДФО
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
2.0	0.04	0.03	0.00	0.05	0.04	0.00	0.03	0.00	99.16	0.65
5.0	0.09	0.06	0.01	0.10	0.10	0.00	0.09	0.01	97.93	1.61
7.0	0.19	0.13	0.02	0.18	0.30	0.03	0.28	0.05	95.44	3.38
10.0	0.10	0.10	0.01	0.16	0.27	0.02	0.25	0.04	95.60	3.45
15.0	0.30	0.19	0.02	0.24	0.43	0.07	0.49	0.10	92.34	5.82
20.0	0.53	0.25	0.03	0.28	0.77	0.09	0.63	0.24	91.12	6.06
25.0	0.75	0.31	0.03	0.35	1.13	0.16	0.93	0.50	87.87	7.97
30.0	1.11	0.37	0.05	0.42	1.74	0.36	1.08	0.75	85.48	8.64
32.5	1.30	0.41	0.07	0.45	1.88	0.46	1.26	0.97	84.28	8.92
35.0	1.39	0.45	0.07	0.51	2.16	0.53	1.31	1.09	83.35	9.14
40.0	1.60	0.54	0.11	0.58	2.94	0.76	1.41	1.44	81.00	9.62
45.0	1.89	0.56	0.11	0.63	3.47	1.04	1.68	1.73	78.84	10.05
50.0	2.52	0.66	0.12	0.76	4.25	1.51	1.74	2.27	75.52	10.65

Анализ экспериментальных данных показывает, что, аналогично ТББ, 4-ТБФ и 4-ТББФ, при термическом воздействии на 4-ТБДФО наблюдается активная изомеризация *трет*-бутильного заместителя, и образуется изобутиларен, в данном случае, 4-ИБДФО (рис. 3.17 а). Например, за 10 мин. концентрация 4-ИБДФО достигает 3.45% мол. при степени превращения 4-ТБДФО 4.40%, то есть селективность образования 4-ИБДФО в указанных условиях составляет 78%. Деструкция 4-ТБДФО приводит к образованию 4-ТБФ, фенола и ДФО (рис. 3.17 d, e) в результате разрыва связей  $C_{Ar}-C_{четв.}$  и  $C_{Ar}-O$ , но проявляется в существенно меньшей степени.

Распад по  $\beta$ -С-С-связи практически не затрагивает *трет*-бутильный заместитель, так как характер концентрации 4-МеДФО и 4-ИПДФО (рис. 3.17 b, c) предполагает источником образования 4-ИБДФО.

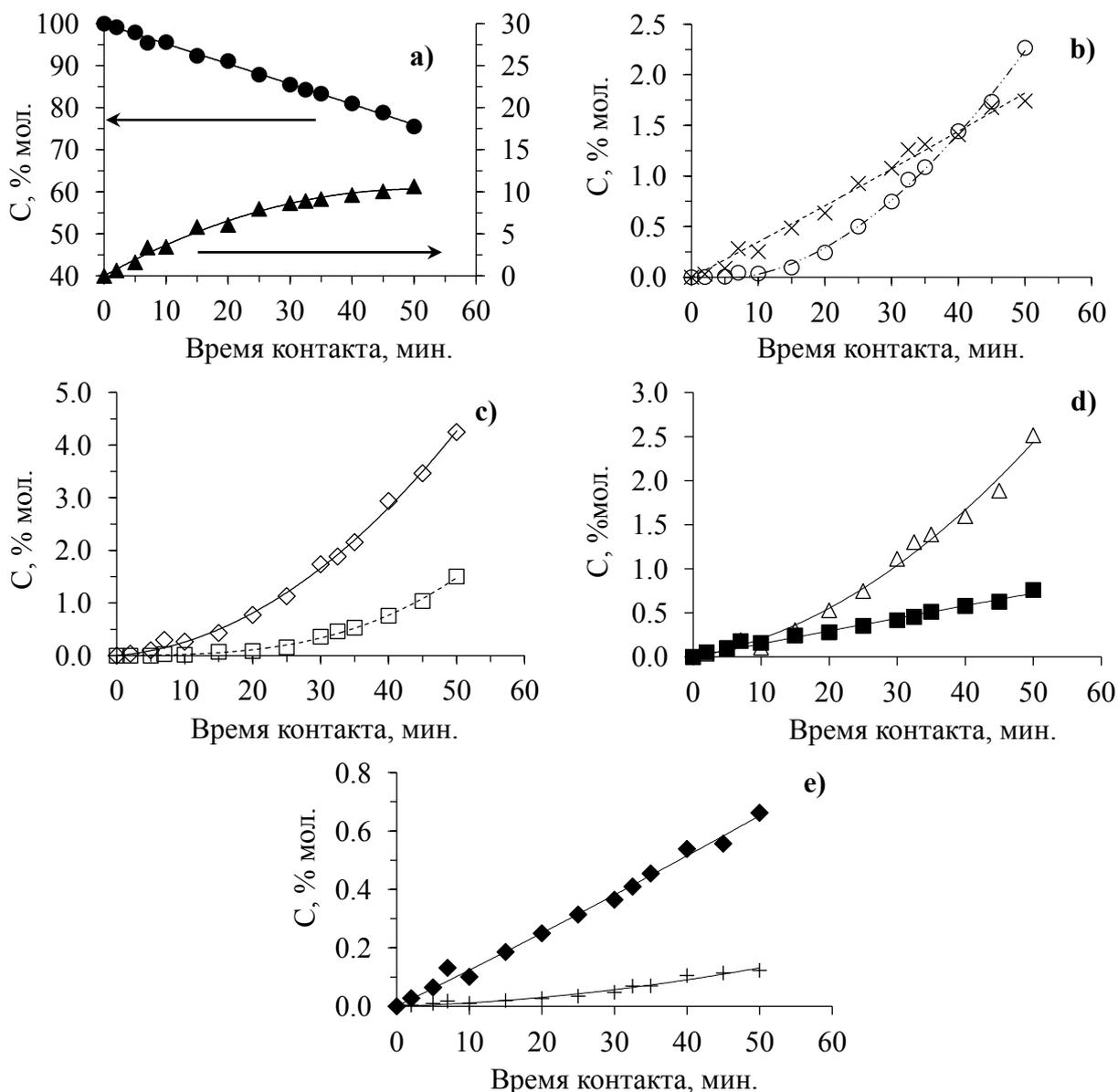


Рис. 3.17. Изменение концентрации компонентов реакционной массы термоллиза 4-ТБДФО при 728К: (●, —) 4-ТБДФО, (▲, —) 4-ИБДФО; (×, --) 4-ИПДФО, (○, ·····) 4-НПДФО; (□, ···) 4-ЭДФО, (◇, —) 4-МеДФО; (△, —) фенол, (■, —) ДФО; (◆, —) 4-ТБФ, (×, —) 4-ИБФ

### Формирование кинетической модели термоллиза 4-ТБДФО

Полученные экспериментальные данные послужили основой для формирования кинетической модели термоллиза 4-ТБДФО в диапазоне 703 – 763 К. При разработке модели из 30 теоретически возможных реакций в исследуемой системе был выделен ряд превращений, обладающих наибольшей значимостью:

- 1) Изомеризация 4-ТБДФО в 4-ИБДФО;

- 2) Образование 4-МеДФО в результате деструкции 4-ИБДФО при разрыве  $\beta$ -С-С-связи в изобутильном заместителе;
- 3) Образование 4-ИПДФО из 4-ИБДФО вследствие отщепления метиленового фрагмента и перегруппировки;
- 4) Изомеризация 4-ИПДФО в 4-НПДФО;
- 5) Образование 4-ЭДФО в результате деструкции 4-НПДФО и 4-ИПДФО;
- 6) Образование 4-ТБФ из 4-ТБДФО при деструкции по связи  $C_{ar}$ -O;
- 7) Образование фенола из 4-ТБДФО и 4-ИБДФО при разрыве по связи  $C_{ar}$ -O (характер изменения концентрации фенола указывает на необходимость дополнительного источника помимо 4-ТБДФО);
- 8) Образование 4-ИБФ в результате изомеризации 4-ТБФ.

Ниже представлена общая схема превращений, протекающих при термолизе 4-ТБДФО (рис. 3.18):

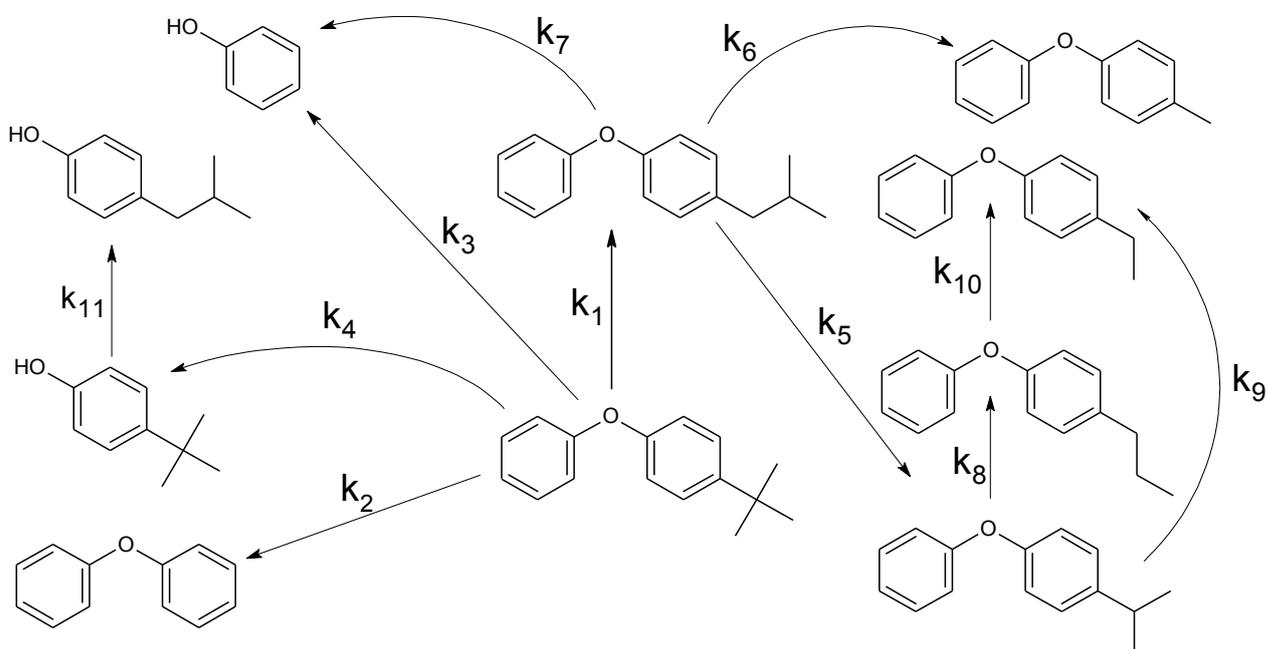


Рис. 3.18. Схема превращений, протекающих при термолизе 4-ТБДФО в диапазоне температур 703-763 К

Кинетическая модель процесса представлена следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}]}{dt} = -k_1[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}] - k_2[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}] - k_3[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}] - k_4[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}]$$

$$\frac{d[4 - \text{ИБД}\Phi\text{O}]}{dt} = k_1[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}] - k_5[4 - \text{ИБД}\Phi\text{O}] - k_6[4 - \text{ИБД}\Phi\text{O}] - k_7[4 - \text{ИБД}\Phi\text{O}]$$

$$\frac{d[4 - \text{ИПД}\Phi\text{O}]}{dt} = k_5[4 - \text{ИБД}\Phi\text{O}] - k_8[4 - \text{ИПД}\Phi\text{O}] - k_9[4 - \text{ИПД}\Phi\text{O}]$$

$$\frac{d[4 - \text{НПД}\Phi\text{O}]}{dt} = k_8[4 - \text{ИПД}\Phi\text{O}] - k_{10}[4 - \text{НПД}\Phi\text{O}]$$

$$\frac{d[4 - \text{ЭД}\Phi\text{O}]}{dt} = k_9[4 - \text{ИПД}\Phi\text{O}] + k_{10}[4 - \text{НПД}\Phi\text{O}]$$

$$\frac{d[4 - \text{MeД}\Phi\text{O}]}{dt} = k_6[4 - \text{ИБД}\Phi\text{O}]$$

$$\frac{d[\text{Д}\Phi\text{O}]}{dt} = k_2[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}]$$

$$\frac{d[4 - \text{ТБ}\Phi]}{dt} = k_4[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}]$$

$$\frac{d[4 - \text{ИБ}\Phi]}{dt} = k_1[4 - \text{ТБ}\Phi]$$

$$\frac{d[\text{Фенол}]}{dt} = k_3[4 - \text{ТБД}\Phi\text{O}] + k_7[4 - \text{ИБД}\Phi\text{O}]$$

Совместным решением приведенной системы уравнений с критерием оптимизации (9) определены значения констант скорости, описывающих всю совокупность превращений, протекающих при термолизе 4-ТБДФО. Константы скорости приведены в Таблице 3.14.

Таблица 3.14

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

$T, \text{K} \backslash k_i \cdot \text{c}^{-1}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$	$k_{11}$
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
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

Из Таблицы 3.14 видно, что константа скорости  $k_1$  изомеризации «4-ТБДФО  $\rightarrow$  4-ИБДФО» на порядок выше констант скорости деструктивных процессов ( $k_2 - k_4$ ), затрагивающих *трет*-бутильный заместитель и связи C<sub>ар</sub>-O и C<sub>ар</sub>-C<sub>четв.</sub>. Соотношение констант скорости изомеризации и dealкилирования 4-ТБДФО  $k_1/k_2$  в среднем в исследуемом диапазоне составляет 24.2; с ростом температуры величина соотношения снижается от 30.9 до 19.2. Усредненное соотношение  $k_1/(k_2+k_3+k_4)$  в исследуемом диапазоне составляет 10.0, с ростом температуры его величина снижается от 12.7 до 7.8. Эти факторы свидетельствуют о росте влияния деструктивных процессов на распад 4-ТБДФО с увеличением температуры.

Также, необходимо отметить, что константа скорости превращения «4-ТБДФО  $\rightarrow$  4-ИПДФО» во всех вариантах расчета стремилась к нулю. Согласно полученной нами модели источником 4-ИПДФО, а также 4-МеДФО является 4-ИБДФО, претерпевающий активный распад алкильного заместителя (при 728 К,  $k_5 = 2.52 \times 10^{-4}$  и  $k_6 = 1.98 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ).

Изомеризация 4-ИПДФО, согласно полученной модели, также преобладает над деструкцией, о чем свидетельствует усредненное в исследуемом диапазоне температур соотношение констант скорости  $k_8/k_9=4.0$ .

Адекватность предложенной нами модели экспериментальным данным иллюстрируется на Рисунке 3.19. В диапазоне температур 703-763 К величина критерия Пирсона для сопоставления экспериментальных и расчетных концентраций составила 0.99, критерий Фишера при уровне значимости 0.05 многократно превышал табличную величину. Отклонение расчетных концентраций продуктов и реагентов, воспроизведенных моделью, от экспериментальных значений не превышало 10%.

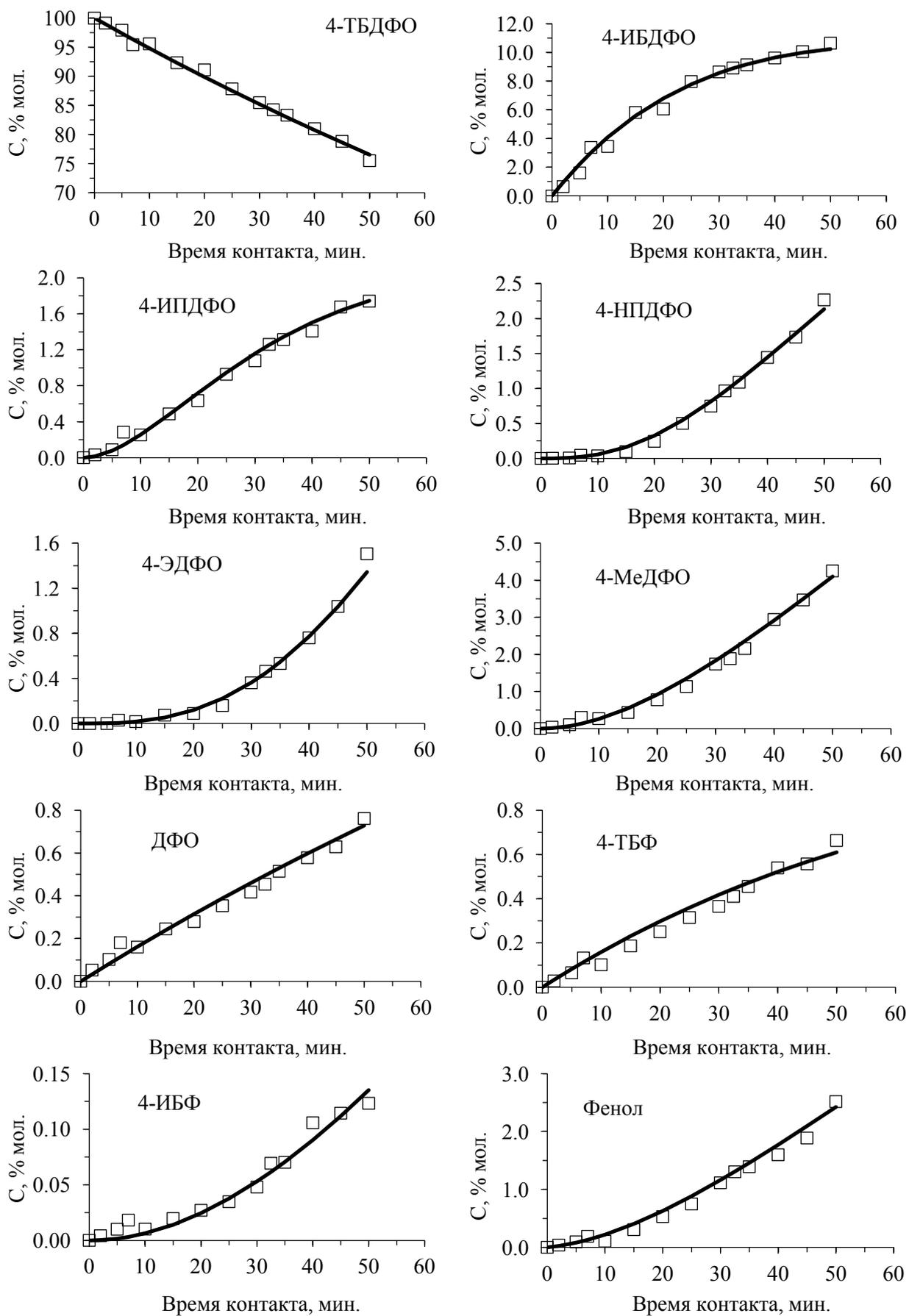


Рис. 3.19. Сопоставление экспериментальных (□) и расчетных (—) концентраций продуктов термических превращений 4-ТБДФО при 728 К

Для всех реакций, включенных в кинетическую модель процесса, в диапазоне 703-763 К были вычислены константы скорости и параметры уравнения Аррениуса. Данные приведены в Таблице 3.15.

Таблица 3.15

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

Реакция		$k_i$	$\lg k_0$	$E_a$ , кДж/моль
4-ТБДФО	4-ИБДФО	$k_1$	$13.8 \pm 0.5$	$248.9 \pm 7.5$
4-ТБДФО	ДФО	$k_2$	$15.1 \pm 0.7$	$286.6 \pm 9.5$
4-ТБДФО	Фенол	$k_3$	$15.1 \pm 0.6$	$289.4 \pm 8.1$
4-ТБДФО	4-ТБФ	$k_4$	$14.3 \pm 0.5$	$276.6 \pm 7.3$
4-ИБДФО	4-ИПДФО	$k_5$	$15.7 \pm 0.6$	$266.8 \pm 9.1$
4-ИБДФО	4-МеДФО	$k_6$	$14.9 \pm 0.6$	$257.7 \pm 7.7$
4-ИБДФО	Фенол	$k_7$	$15.3 \pm 0.4$	$268.0 \pm 5.7$
4-ИПДФО	4-НПДФО	$k_8$	$12.6 \pm 0.3$	$218.0 \pm 4.7$
4-ИПДФО	4-ЭДФО	$k_9$	$15.3 \pm 0.4$	$264.0 \pm 5.5$
4-НПДФО	4-ЭДФО	$k_{10}$	$14.3 \pm 0.6$	$247.7 \pm 9.1$
4-ТБФ	4-ИБФ	$k_{11}$	$12.5 \pm 0.5$	$228.3 \pm 6.6$

Таким образом, установлено, что в диапазоне температур 703-763 К преобладающим превращением при термолизе 4-ТБДФО является изомеризация в 4-ИБДФО. При этом деструкция 4-ТБДФО протекает в незначительной степени и выражается в разрыве связи  $C_{ar}-C_{четв.}$  с образованием ДФО, а также  $C_{ar}-O$ , как это отмечалось для ДФО в работах [84, 86], – с образованием 4-ТБФ и фенола.

Также, согласно полученной нами модели, 4-ИБДФО является основным источником продуктов распада – 4-МеДФО и 4-ИПДФО. 4-ИПДФО подвергается изомеризации в 4-НПДФО, а 4-ЭДФО является продуктом деструкции этих двух компонентов.

### Параметры уравнения Аррениуса реакции «4-ТБДФО → продукты»

Кинетический анализ экспериментальных данных в диапазоне 703-763 К был выполнен для реакции распада «4-ТБДФО → продукты» аналогично ТББ, 4-ТБФ и 4-ТББФ. Значения констант для реакции распада «4-ТБДФО → продукты» приведены в Таблице 3.16:

Константы скорости реакции «4-ТБДФО → продукты» ( $k_i \times 10^5$ ), 703-763 К

$T, \text{K}$	$1000/T$	$\ln k_i$	$k_i, \text{c}^{-1}$	$n$	$R$
703	1.4225	-10.67	$2.33 \pm 0.07$	15	0.99
708	1.4124	-10.24	$3.56 \pm 0.24$	15	0.97
713	1.4025	-10.00	$4.55 \pm 0.20$	12	0.99
718	1.3928	-9.80	$5.53 \pm 0.37$	12	0.99
723	1.3831	-9.63	$6.59 \pm 0.45$	13	0.97
728	1.3736	-9.31	$9.03 \pm 0.25$	14	0.99
733	1.3643	-8.76	$15.7 \pm 0.99$	11	0.98
738	1.3550	-8.53	$19.7 \pm 0.69$	11	0.99
743	1.3459	-8.45	$21.5 \pm 1.34$	10	0.98
748	1.3369	-7.95	$35.2 \pm 2.06$	12	0.99
753	1.3280	-7.86	$38.8 \pm 2.15$	12	0.98
758	1.3193	-7.45	$58.0 \pm 2.55$	11	0.99
763	1.3106	-7.21	$73.8 \pm 2.61$	12	0.99

Погрешность определения значений констант скорости не превышала 10%. График зависимости « $\ln k_i - 1000/T$ » показан на Рисунке 3.20:

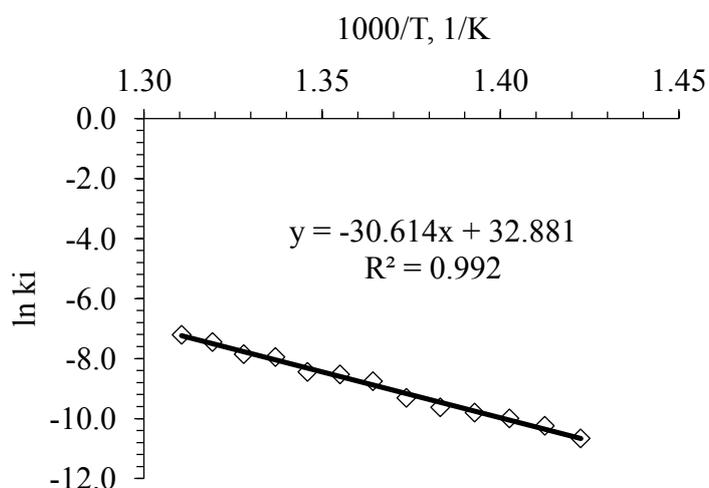


Рис. 3.20. Зависимость натурального логарифма константы скорости для реакции распада «4-ТБДФО → продукты» от обратной температуры.

По экспериментальным значениям констант скорости вычислены параметры уравнения Аррениуса: предэкспоненциальный множитель для реакции распада «4-ТБДФО → продукты»  $k_0 = 10^{14.3 \pm 0.5} \text{c}^{-1}$ , энергия активации  $E_a = 254.5 \pm 7.0 \text{ кДж/моль}$ .

### 3.1.5. Сравнительный анализ термической стабильности ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО

Качественный анализ составов реакционных масс термолиза ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО указывает на существенные аналогии в структуре продуктов распада всех четырех *трет*-бутиларенов, которые включают dealкилированный арен (соответственно, бензол, фенол, БФ, либо ДФО) и метил-, этил-, изопропил-, *n*-пропил-, изобутил- арены.

Кинетический анализ термического распада ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ, 4-ТБДФО в исследуемом диапазоне температур показал, что изомеризация монозамещенных *трет*-бутиларенов в соответствующий изобутиларен преобладает над диссоциацией связи  $C_{Ar}-C_{четв}$  и является ведущим превращением. Особенно, это было характерно для термолиза 4-ТБФ.

Важной особенностью процесса является то, что ни в одной из реакционных масс не было обнаружено *втор*-бутил- и *n*-бутиларенов.

Механизм изомеризации может быть описан по радикальному типу через трехчленный переходный цикл на примере ТББ (рис. 3.21). При этом, учитывая значительные размеры молекулы бифенила и ДФО, очевидно, что процесс протекает через образование цикла алкильным заместителем, а не через миграцию фенила, как это отмечает ряд источников, приведенных в Разделе 1.1, и как это показано для каталитических процессов [131].

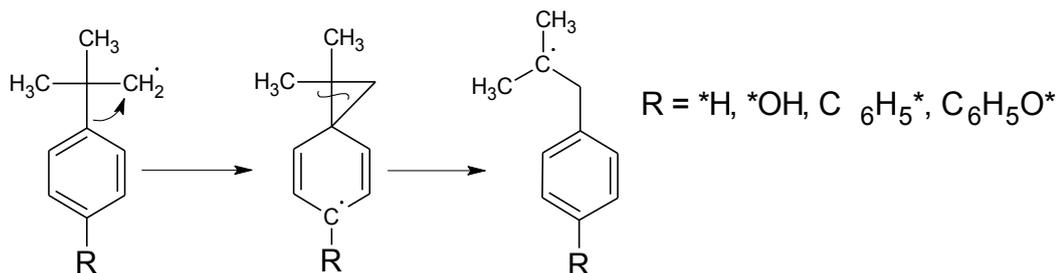


Рис. 3.21. Механизм термической изомеризации *трет*-бутиларенов

Кроме того, полученные кинетические модели термолиза ТББ, 4-ТБФ, 4-ТББФ и 4-ТБДФО обладают существенными сходствами, которые могут быть представлены следующей общей схемой превращений (рис. 3.22):

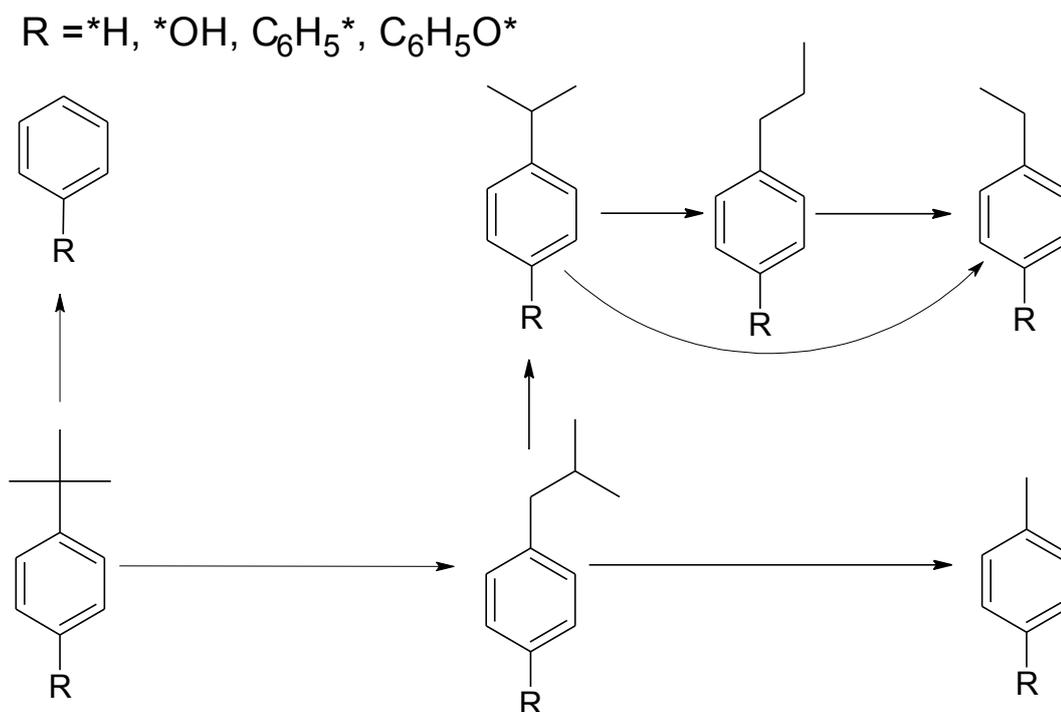


Рис. 3.22. Схема общих направлений термических превращений *tert*-бутиларенов в диапазоне температур исследования

Относительно высокая селективность изомеризации *tert*-бутиларенов в условиях исключительно термического воздействия, установленная нами, в совокупности с информацией, полученной Слогом и Рейли [43, 44], а также Пайнсом [45] для изомеризации ТББ в ИББ в присутствии промоутеров, инициаторов и на некислотных катализаторах, позволяет рассматривать радикальную изомеризацию *tert*-бутиларенов как основу для метода 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 реакционных масс и констант скорости из моделей термического распада *tert*-бутиларенов в общем температурном диапазоне 703-738 К, показал, что влияние изомеризации и деалкилирования возрастает в ряду 4-ТББФ < 4-ТБДФО < ТББ << 4-ТБФ (табл. 3.17):

Сравнение констант скорости изомеризации ( $k_1$ ) и dealкилирования ( $k_2$ ) *трет*-бутиларенов в общем диапазоне температур 703-708 К

Т, К	Изомеризация <i>трет</i> -бутиларена			Dealкилирование <i>трет</i> -бутиларена		
	$k_1(4\text{-ТБДФО})/$ $k_1(4\text{-ТББФ})$	$k_1(\text{ТББ})/$ $k_1(4\text{-ТББФ})$	$k_1(4\text{-ТБФ})/$ $k_1(4\text{-ТББФ})$	$k_2(4\text{-ТБДФО})/$ $k_2(4\text{-ТББФ})$	$k_2(\text{ТББ})/$ $k_2(4\text{-ТББФ})$	$k_2(4\text{-ТБФ})/$ $k_2(4\text{-ТББФ})$
703	3.0	4.3	15.3	1.8	2.5	52.0
708	3.4	5.4	17.1	1.6	3.0	47.9
713	2.4	4.1	10.9	1.7	4.6	44.7
718	2.6	4.5	11.4	1.6	4.1	42.5
723	1.7	3.9	8.1	1.2	3.8	34.1
728	1.8	3.6	7.4	1.2	2.9	32.5
733	2.5	3.7	10.5	1.7	2.7	38.0
738	2.7	3.2	11.9	1.8	2.7	45.3
Среднее	2.5	4.1	11.6	1.6	3.3	42.1

Соответственно, в диапазоне 703-738 К константы скорости изомеризации *трет*-бутиларенов относятся как:

$$k_{1(4\text{-ТББФ})} : k_{1(4\text{-ТБДФО})} : k_{1(\text{ТББ})} : k_{1(4\text{-ТБФ})} = 1 : 2.5 : 4.1 : 11.6,$$

а константы скорости dealкилирования как:

$$k_{2(4\text{-ТББФ})} : k_{2(4\text{-ТБДФО})} : k_{2(\text{ТББ})} : k_{2(4\text{-ТБФ})} = 1 : 1.6 : 3.3 : 42.1.$$

В результате анализа констант скорости деструкции «*трет*-бутиларен → продукты», представленных в Таблицах 3.4, 3.8, 3.12, 3.16 и графически сопоставленных на Рисунке 3.23, установлено, что термическая стабильность возрастает в ряду «4-ТБФ → ТББ → 4-ТБДФО → 4-ТББФ».

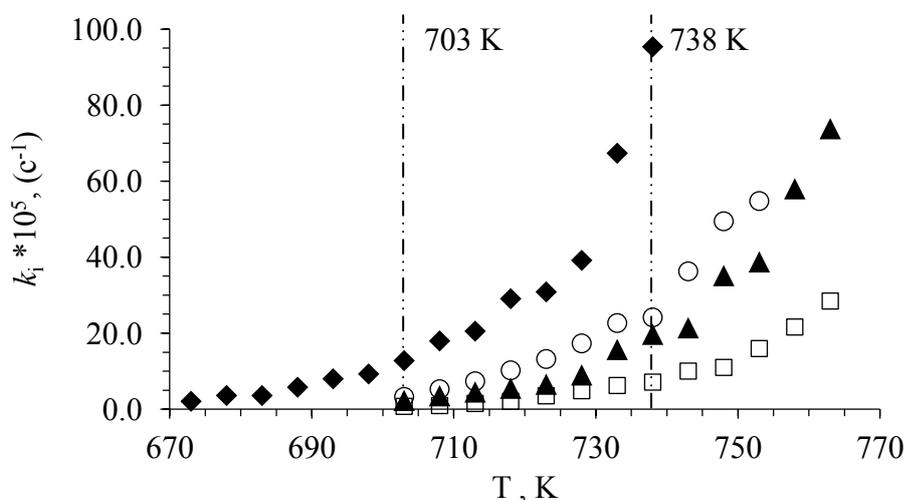


Рис. 3.23. Константы скорости реакции «*трет*-бутиларен → продукты»:

(♦) 4-ТБФ, (○) ТББ, (▲) 4-ТБДФО, (□) 4-ТББФ

Для количественной оценки стабильности исследуемых соединений мы сопоставили константы скорости термической деструкции «*трет*-бутиларен → продукты» в общем для всех четырех систем диапазоне температур. Соответственно, в интервале 703-738 К соотношения таковы:

$$k_{4\text{-ТББФ}} : k_{4\text{-ТБДФО}} : k_{\text{ТББ}} : k_{4\text{-ТБФ}} = 1.0 : 2.7 : 4.2 : 12.9$$

Таким образом, наибольшей термической стабильностью обладает 4-ТББФ.

Параметры уравнения Аррениуса реакции распада «*трет*-бутиларен → продукты» сопоставлены в Таблице 3.18:

Таблица 3.18

Параметры уравнения Аррениуса реакции «*трет*-бутиларен → продукты»

Соединение	Диапазон $T$ , К	$\lg k_0$ , $\text{c}^{-1}$	$E_a$ , кДж/моль
ТББ	703-753	13.5±0.6	241.2±8.6
4-ТБФ	673-738	12.9±0.5	225.4±6.9
4-ТББФ	703-763	14.6±0.6	265.4±8.3
4-ТБДФО	703-763	14.3±0.5	254.5±7.0

Из данных, приведенных в Таблице 3.18 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 сравнению с ТББ практически на порядок, однако это компенсируется преимуществом в энергии активации в 24 и 13 кДж/моль, соответственно. Таким образом, приведенные в Таблице 3.18 сведения также подтверждают рост термической стабильности в ряду «4-ТБФ → ТББ → 4-ТБДФО → 4-ТББФ».

Информация о константах скорости (рис. 3.22) и параметрах уравнения Аррениуса (табл. 3.18) термической деструкции «*трет*-бутиларен → продукты», а также данные анализа модельных констант скорости изомеризации и деалкилирования *трет*-бутиларенов (табл. 3.17) свидетельствуют о существенно более низкой стабильности 4-ТБФ в

исследуемом ряду. Сравнение структур ТББ и 4-ТБФ свидетельствует о том, что введение гидроксильной группы в ядро снижает термическую стабильность *трет*-бутиларена. Это объясняется более низкой энергией связи Н-О – 371 кДж/моль [135], по сравнению с  $C_{\text{перв}}\text{-H}$  (413 кДж/моль, оценка произведена по ТББ) и  $C_{\text{Ar}}\text{-H}$  (472 кДж/моль, по бензолу) [136]. Соответственно, структура 4-ТБФ подразумевает большую скорость образования радикалов, что, способствует более активному протеканию термических превращений 4-ТБФ.

Также, 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. Это связано, во-первых, с увеличением молекулярной массы соединения за счет модификации его структуры функциональной группой, обладающей высокой индивидуальной стабильностью. Во-вторых, как отмечает Блейк и др. [9], с  $sp^2\text{-}sp^2$  гибридизацией в структурах  $C_6H_5\text{-}C_6H_5$  и  $C_6H_5\text{-O-}C_6H_5$ . При этом, как показывают результаты нашего исследования, фенил стабилизирует *трет*-бутиларен эффективнее по сравнению с феноксилом, так как в молекуле 4-ТБДФО по сравнению с 4-ТББФ присутствуют дополнительные направления для деструкции по связи  $C_6H_5\text{-O}$ . Подтверждением этому служит 4-ТБФ, образующийся в результате распада 4-ТБДФО, в то время как в продуктах деструкции 4-ТББФ содержится только БФ и его алкилпроизводные.

Кроме того, дополнительным экспериментом на примере ТББ, ВББ и НББ при 723 К показано, что в условиях исследования, ТББ проявляет в 5-6 раз большую стабильность.

## 3.2. Исследование термической стабильности адамантиларенов

### 3.2.1. Исследование термической стабильности 4-(1-Ад)Ф

Для обсуждения особенностей термической деструкции 4-(1-Ад)Ф в диапазоне температур 703 – 753 К была избрана температура из середины исследуемого диапазона – 733 К. Время контакта при указанной температуре составило 27 мин., конверсия исходного реагента - 24.94% мол. Изменение концентрации основных продуктов реакции представлено на Рисунке 3.24.

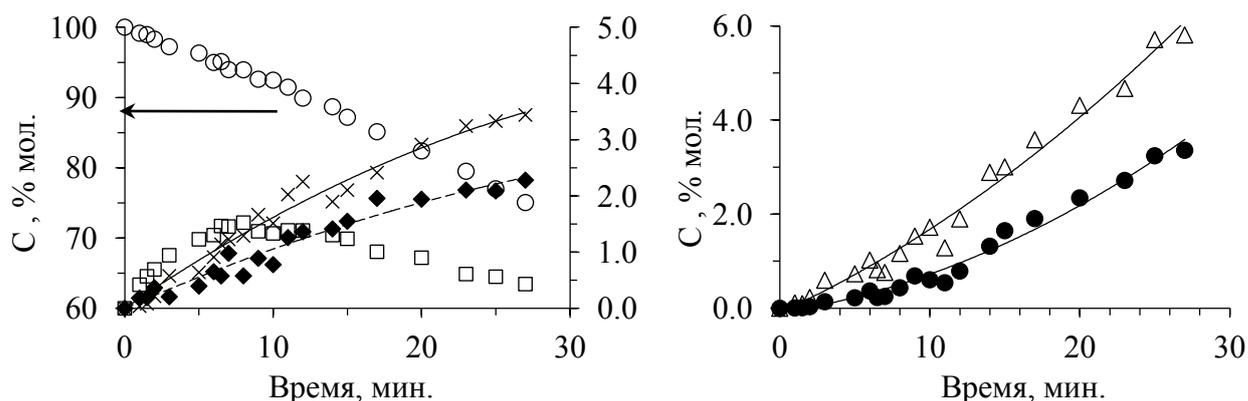


Рис. 3.24. Изменение концентрации продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 733 К:

(○) 4-(1-Ад)Ф, (□) 2-(1-Ад)Ф, (◆, - -) 4-(2-Ад)Ф, (×, —) компонент (A<sub>1</sub>)<sup>1</sup>  
(△, —) фенол, (●, —) адамантан

При степени превращения 4-(1-Ад)Ф – 24.94%, концентрация 4-(2-Ад)Ф достигала 2.28%, компонента A<sub>1</sub> – 3.44%, фенола – 5.81%, адамантана – 3.36%, концентрация 2-(1-Ад)Ф составила 0.43%, что в сумме составляет 15.32% мол. Необходимо отметить, однако, что, максимум концентрации 2-(1-Ад)Ф - 1.53% мол. - достигается на начальном этапе процесса, при конверсии 4-(1-Ад)Ф 6.5%. Данные о составе реакционной массы представлены в Таблице 3.19.

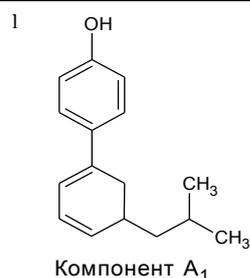


Таблица 3.19

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

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	ИБенБ	1-МеИн	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.113	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.5	0.000	0.000	0.000	0.097	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
2.0	0.000	0.000	0.000	0.230	0.035	0.010	0.000	0.021	0.000	0.006	0.000	0.000	0.007	0.000
3.0	0.000	0.000	0.000	0.596	0.139	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.046	0.000
5.0	0.062	0.035	0.000	0.732	0.222	0.000	0.000	0.000	0.023	0.020	0.000	0.012	0.054	0.014
6.0	0.058	0.049	0.000	1.024	0.368	0.009	0.003	0.029	0.054	0.033	0.005	0.008	0.126	0.031
6.5	0.053	0.024	0.007	0.819	0.228	0.003	0.012	0.009	0.044	0.031	0.008	0.018	0.072	0.025
7.0	0.109	0.095	0.019	0.761	0.250	0.027	0.005	0.060	0.113	0.045	0.008	0.034	0.153	0.065
8.0	0.152	0.125	0.039	1.165	0.435	0.029	0.000	0.037	0.050	0.028	0.006	0.014	0.122	0.019
9.0	0.104	0.033	0.017	1.533	0.688	0.021	0.003	0.042	0.083	0.037	0.012	0.038	0.189	0.093
10.0	0.196	0.171	0.075	1.721	0.605	0.024	0.000	0.059	0.050	0.053	0.020	0.016	0.184	0.111
11.0	0.128	0.097	0.028	1.284	0.542	0.066	0.008	0.092	0.164	0.064	0.020	0.046	0.217	0.150
12.0	0.167	0.230	0.089	1.898	0.790	0.039	0.011	0.075	0.192	0.078	0.014	0.057	0.222	0.193
14.0	0.217	0.297	0.150	2.887	1.318	0.091	0.035	0.145	0.101	0.085	0.020	0.062	0.259	0.151
15.0	0.240	0.406	0.157	3.005	1.648	0.109	0.024	0.253	0.210	0.089	0.024	0.052	0.314	0.321
17.0	0.340	0.442	0.090	3.581	1.905	0.109	0.039	0.332	0.254	0.120	0.051	0.090	0.348	0.417
20.0	0.431	0.616	0.219	4.313	2.345	0.141	0.072	0.426	0.392	0.194	0.063	0.090	0.423	0.617
23.0	0.748	0.891	0.317	4.672	2.717	0.220	0.124	0.557	0.612	0.279	0.105	0.150	0.575	0.770
25.0	0.833	1.088	0.415	5.709	3.241	0.221	0.143	0.680	0.652	0.324	0.128	0.159	0.548	0.723
27.0	0.892	1.136	0.444	5.808	3.357	0.322	0.148	0.797	0.912	0.377	0.202	0.214	0.647	0.846

Продолжение таблицы 3.19

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

Время, мин.	1-БАд	4-(1-Ад)Г	Комп. А <sub>1</sub>	Комп. Х <sub>1</sub>	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. А <sub>2</sub> ,	4-(1-Ад)- 2-МеФ	4-(1-Ад)-2, 6-ди-МеФ	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000
1.0	0.000	0.000	0.040	0.000	0.420	99.147	0.184	0.043	0.023	0.026	100.000
1.5	0.000	0.000	0.084	0.000	0.570	98.951	0.190	0.065	0.014	0.014	100.000
2.0	0.010	0.000	0.216	0.000	0.692	98.297	0.366	0.072	0.026	0.012	100.000
3.0	0.012	0.003	0.577	0.016	0.944	97.226	0.206	0.132	0.029	0.061	100.000
5.0	0.009	0.004	0.640	0.031	1.228	96.324	0.396	0.121	0.040	0.035	100.000
6.0	0.017	0.010	0.910	0.054	1.303	94.985	0.651	0.139	0.085	0.050	100.000
6.5	0.016	0.007	1.138	0.068	1.464	95.107	0.576	0.154	0.081	0.038	100.000
7.0	0.010	0.026	1.227	0.085	1.455	93.960	0.979	0.133	0.245	0.136	100.000
8.0	0.012	0.013	1.290	0.084	1.525	93.946	0.578	0.138	0.079	0.114	100.000
9.0	0.025	0.015	1.665	0.112	1.370	92.600	0.890	0.156	0.173	0.104	100.000
10.0	0.023	0.020	1.513	0.106	1.333	92.466	0.777	0.098	0.157	0.225	100.000
11.0	0.023	0.046	2.025	0.155	1.387	91.468	1.258	0.127	0.377	0.229	100.000
12.0	0.017	0.052	2.254	0.172	1.385	89.912	1.362	0.111	0.415	0.266	100.000
14.0	0.027	0.028	1.897	0.156	1.303	88.683	1.413	0.095	0.363	0.220	100.000
15.0	0.023	0.068	2.104	0.172	1.237	87.189	1.548	0.096	0.422	0.290	100.000
17.0	0.032	0.104	2.414	0.160	1.007	85.128	1.956	0.088	0.616	0.379	100.000
20.0	0.030	0.118	2.912	0.200	0.900	82.398	1.942	0.086	0.648	0.424	100.000
23.0	0.032	0.192	3.243	0.236	0.610	79.508	2.104	0.075	0.771	0.493	100.000
25.0	0.034	0.217	3.331	0.254	0.563	77.011	2.088	0.075	0.947	0.618	100.000
27.0	0.041	0.216	3.440	0.274	0.431	75.055	2.280	0.078	1.329	0.756	100.000

Данные Таблицы 3.19 указывают на то, что при термоллизе 4-(1-Ад)Ф активно протекает разрыв связей внутри адамантильного заместителя и деструкция  $C_{Ar}-C_{Ad}$ -связи. В первом случае, продуктом превращения является компонент  $A_1$ , во втором – фенол и адамантан.

Концентрационные кривые 2-(1-Ад)Ф и 4-(2-Ад)Ф (рис. 3.24) указывают на их принадлежность к продуктам изомеризации 4-(1-Ад)Ф согласно характеру типичных кривых, описывающих изменение концентраций реагентов во времени в сложных реакциях по данным Вэйласа [137]. Механизм изомеризации «4-(1-Ад)Ф → 4-(2-Ад)Ф» может быть аналогичен изомеризации *tert*-бутиларенов в изобутиларены (рис. 3.25):

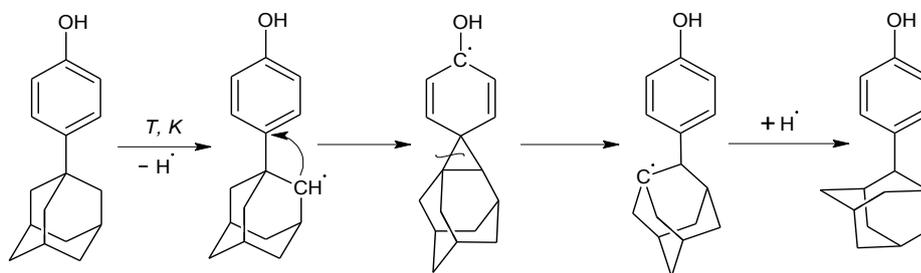


Рис. 3.25. Предполагаемый механизм изомеризации 4-(1-Ад)Ф

#### Деструкция 4-(1-Ад)Ф по связи $C_{Ar}-C_{1-Ad}$ .

Во всем диапазоне температур исследования нами было отмечено значительное преобладание концентрации фенола над концентрацией адамантана. С увеличением глубины превращения отмечалось накопление адамантана относительно фенола (рис. 3.26):

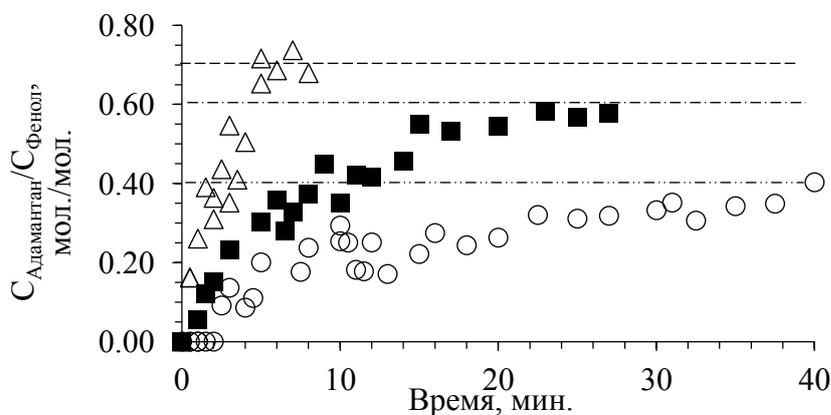


Рис. 3.26. Изменение отношения концентрации адамантана и фенола:

(○) – 703 К,  $\tau = 0-40$  мин.,  $\chi_{\max}(4-(1-Ад)Ф) = 7.95\%$ ; (■) – 733 К,  $\tau = 0-27$  мин.,  $\chi_{\max}(4-(1-Ад)Ф) = 24.95\%$ ; (△) – 753 К,  $\tau = 0-8$  мин.,  $\chi_{\max}(4-(1-Ад)Ф) = 26.38\%$ .

При 733 и 753 К и степени превращения  $4-(1-Ad)F > 20\%$  отношение Адамантан/Фенол стабилизируется на уровне 0.6-0.7 моль/моль. Учитывая, что ни в одном опыте не было обнаружено ди- и три-адамантилфенолов, это указывает на деструкцию свободного адамантильного радикала, образовавшегося за счет разрыва связи  $C_{Ar}-C_{1-Ad}$ .

Наиболее вероятными продуктами деструкции адамантильного радикала в исследуемом нами процессе являются толуол, ксилолы, ТМБ, ИБенБ, 1-МеИн, а также легкие продукты термоллиза. Например, наличие компонентов  $4-(1-Ad)-2-MeF$  и  $4-(1-Ad)-2,6-ди-MeF$  указывает на присутствие метильных радикалов в реакционной массе. Очевидно, с увеличением глубины процесса концентрация молекулярного и атомарного водорода становится достаточной для стабилизации адамантильного радикала и превращения его в адамантан.

#### **Термолиз $4-(1-Ad)F$ в атмосфере водорода**

Для проверки приведенной выше гипотезы мы сопоставили характер термоллиза  $4-(1-Ad)F$  при 703 К в инертной атмосфере и в присутствии водорода. Размер капилляров и степень их заполнения веществом при этом не изменялись, но вместо гелия, капилляр заполнялся водородом. Время контакта варьировалось в диапазоне 0-30 мин. Результаты представлены в Таблице 3.20, полные составы соответствующих реакционных масс приведены в Приложении П4.

Таблица 3.20

Изменение концентрации компонентов реакционной массы термолита  
4-(1-Ад)Ф при 703 К в среде водорода и в инертной атмосфере

Вре мя, мин.	Фенол		Адамантан		Комп. А <sub>1</sub>		2-(1-Ад)Ф		4-(1-Ад)Ф		4-(2-Ад)Ф	
	Ин.	H <sub>2</sub>	Ин.	H <sub>2</sub>	Ин.	H <sub>2</sub>	Ин.	H <sub>2</sub>	Ин.	H <sub>2</sub>	Ин.	H <sub>2</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	100.00	0.00	0.00
0.5	0.03	0.08	0.00	0.01	0.02	0.00	0.17	0.29	99.73	99.58	0.02	0.01
1.0	0.05	0.13	0.00	0.03	0.01	0.11	0.39	0.55	99.45	99.03	0.03	0.04
1.5	0.07	0.12	0.00	0.04	0.01	0.32	0.41	0.35	99.46	98.83	0.03	0.09
2.0	0.09	0.21	0.00	0.05	0.03	0.24	0.53	0.90	99.26	98.31	0.04	0.09
3.0	0.13	0.17	0.02	0.06	0.05	0.54	0.42	0.94	99.29	97.74	0.03	0.25
4.0	0.10	0.24	0.01	0.07	0.08	0.81	0.72	1.07	98.91	97.20	0.07	0.28
5.0	0.18	0.30	0.04	0.12	0.09	0.89	0.85	1.21	98.59	96.77	0.13	0.30
10.0	0.26	0.47	0.08	0.25	0.21	1.41	1.07	1.32	97.81	95.44	0.34	0.45
12.0	0.54	0.50	0.14	0.35	0.48	1.27	1.30	1.55	96.96	95.16	0.32	0.54
15.0	0.50	0.56	0.11	0.40	0.39	2.00	1.41	1.44	97.03	93.55	0.25	0.81
20.0	0.53	0.85	0.14	0.56	0.61	2.12	1.49	1.55	96.46	92.62	0.38	0.94
25.0	0.77	0.87	0.24	0.62	0.78	2.67	1.59	1.60	95.41	91.24	0.68	1.16
30.0	1.13	1.09	0.38	0.79	1.29	2.66	1.54	1.62	94.13	89.67	0.70	1.51

Из данных, показанных в Таблице 3.20 видно, что введение водорода в систему приводит к ускорению деструкции 4-(1-Ад)Ф. При времени контакта 30 мин. в атмосфере водорода глубина превращения 4-(1-Ад)Ф достигала 10.33%; за то же время в инертной атмосфере – 5.87%.

Константа скорости реакции распада «4-(1-Ад)Ф → продукты» при переходе от инертной атмосферы к атмосфере водорода возрастала в 1.8 раза (рис. 3.27): в инертной атмосфере –  $k_{703} = 3.21 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , в атмосфере водорода –  $k_{703(\text{H}_2)} = 5.71 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

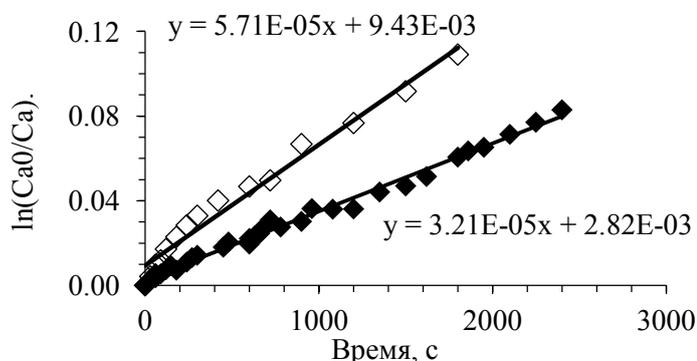


Рис. 3.27. Зависимость натурального логарифма  $C_{a0}/C_a$  для 4-(1-Ад)Ф от времени, в среде водорода и в инертной атмосфере, при 703 К:

(♦) – инертная атмосфера, (◇) – атмосфера водорода

В присутствии водорода характер изменения концентрации фенола сохранялся, однако содержание адамантана в каждый момент времени значительно возрастало. По истечении 10 мин. времени контакта отношение концентраций Адамантан/Фенол стабилизировалось на уровне 0.7 моль/моль. В инертной атмосфере за 40 мин. максимум этой величины составлял 0.4 моль/моль (рис. 3.28):

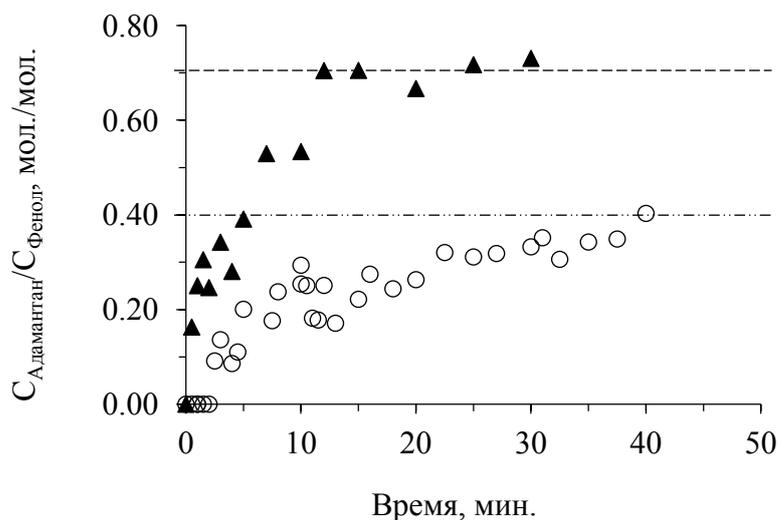


Рис. 3.28. Зависимость изменения отношения концентраций Адамантана и Фенола от времени: ( $\circ$ ) – инертная атмосфера,  $\chi_{\text{max}}(4-(1-\text{Ад})\text{Ф})$  – 7.95%, ( $\blacktriangle$ ) – атмосфера  $\text{H}_2$ ,  $\chi_{\text{max}}(4-(1-\text{Ад})\text{Ф})$  – 10.33%

#### Деструкция 4-(1-Ад)Ф по связи $C_{\text{Ад}}-C_{\text{Ад}}$

В равной степени с разрывом связи  $C_{\text{Ar}}-C_{1-\text{Ад}}$  протекает деструкция связей  $C_{\text{Ад}}-C_{\text{Ад}}$  в адамантильном заместителе. Характер изменения концентрации продуктов этого типа превращений показан на Рисунке 3.29.

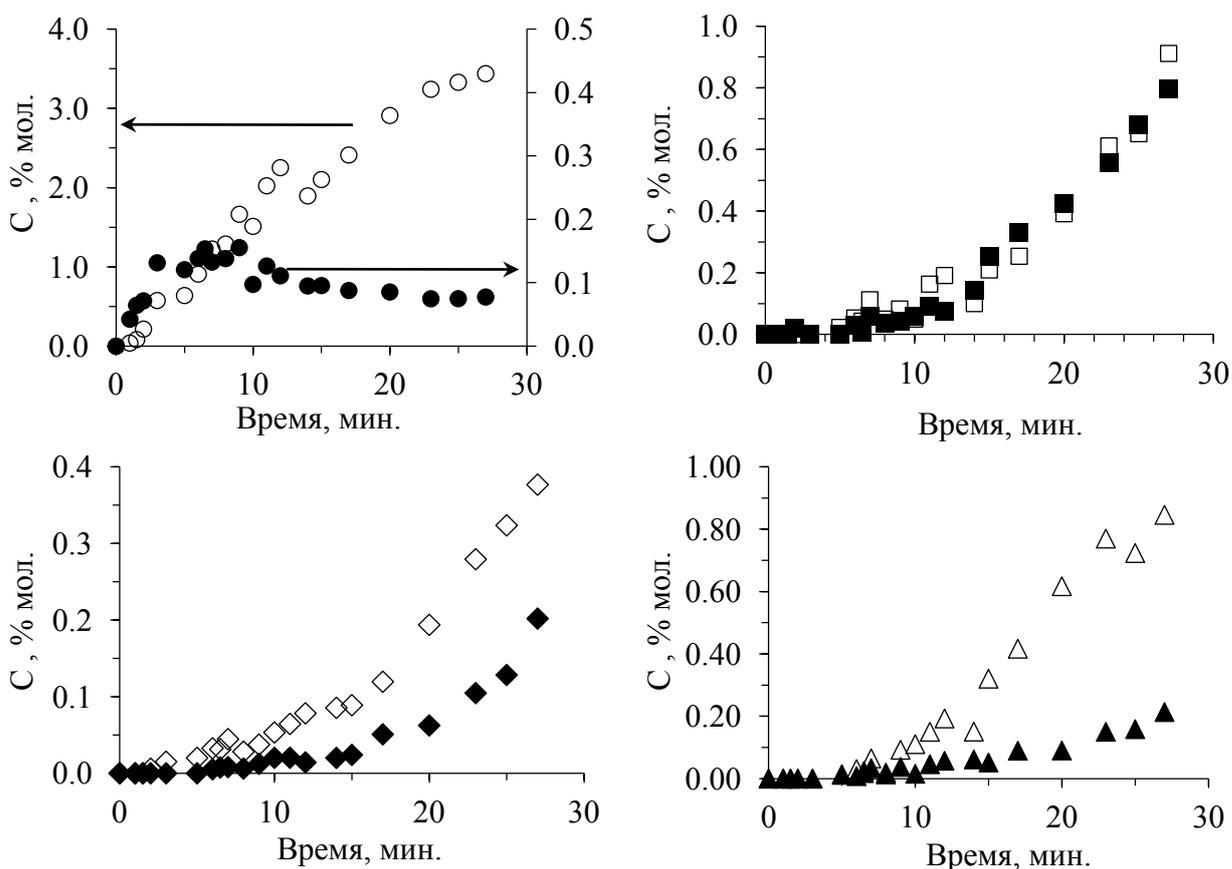


Рис. 3.29. Изменение концентрации продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Ф при 733

К: (○) – компонент  $A_1$ , (●) – компонент  $A_2$ ; (□) – 4-ЭФ, (■) – 4-МеФ;

(◇) – 4-ИПФ, (◆) 4-НПФ; (△) – 4-Г-3'-МеБФ, (▲) – 4-ГБФ

К этой группе относятся компонент  $A_1$  и компонент  $A_2$ , молекулярная масса которых в процессе деструкции 4-(1-Ад)Ф сохраняется, но происходит разрыв одной или нескольких связей  $C_{Ad}-C_{Ad}$ , соответственно. Основной продукт, образующийся в результате реакций данного типа – компонент  $A_1$ . При 733 К его концентрация достигает 3.44% за 27 минут. Концентрация компонента  $A_2$  в тех же условиях не превышает 0.20%. Предположительный механизм образования компонентов  $A_1$  и  $A_2$  представлен на Рисунке 3.30.

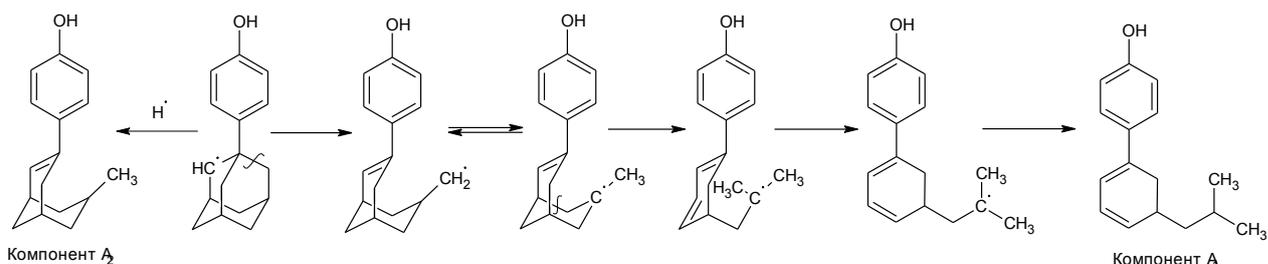


Рис. 3.30. Предположительный механизм термической деструкции 4-(1-Ад)Ф

ПО СВЯЗИ  $C_{Ad}-C_{Ad}$

Также к этой группе относятся 4-ЭФ, 4-МеФ, 4-ИПФ, 4-Г-3'-МеБФ, 4-ГБФ. Характер изменения концентраций позволяет сделать вывод о том, что образование этих продуктов происходит в результате деструкции адамантильного заместителя с выбросом более легких фрагментов молекул.

Характер концентрационной кривой 4-НПФ указывает на то, что компонент образуется в результате изомеризации «4-ИПФ → 4-НПФ» в соответствии с закономерностями, установленными для термолиза 4-ТБФ.

### Реакции изомеризации, замещения и присоединения

Концентрационные кривые 2-(1-Ад)Ф и 4-(2-Ад)Ф показаны на Рисунке 3.31.

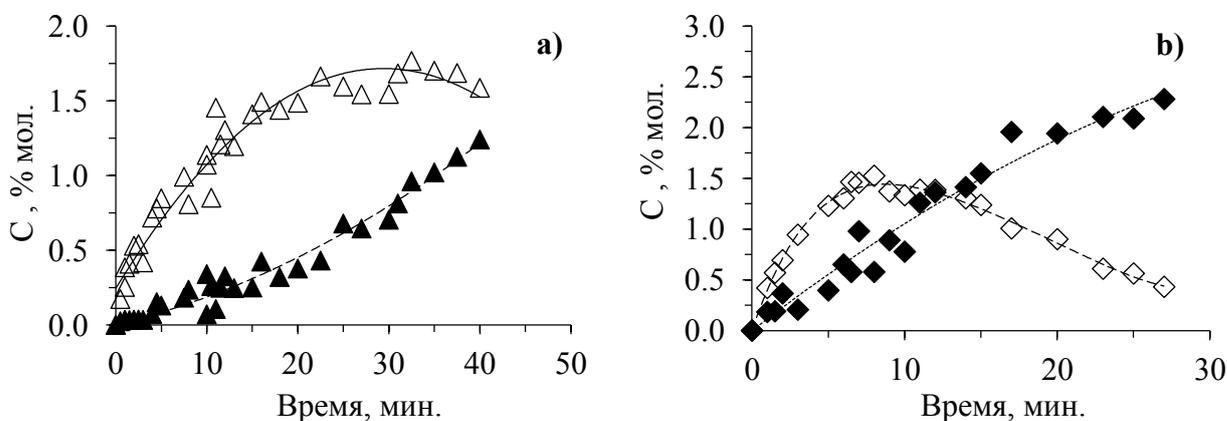


Рис. 3.31. Изменение концентрации продуктов термолиза 4-(1-Ад)Ф:

a) 703 К, ( $\triangle$ ) – 2-(1-Ад)Ф, ( $\blacktriangle$ ) – 4-(2-Ад)Ф

b) 733 К, ( $\diamond$ ) – 2-(1-Ад)Ф, ( $\blacklozenge$ ) – 4-(2-Ад)Ф

Анализ изменения концентраций в инертной атмосфере, в присутствии водорода (табл. 3.20) и при различных температурах (рис. 3.31) указывает на то, что присутствие водорода не влияет на скорость образования и деструкции 2-(1-Ад)Ф. В целом концентрационная кривая 2-(1-Ад)Ф имеет характерный вид для продукта изомеризации исходного соединения, то есть 4-(1-Ад)Ф.

Также, необходимо отметить, что во всем диапазоне температур исследования реакционная масса не содержала *орто*-замещенных алкилфенолов и алкилбифенилов. То есть, основным направлением деструкции 2-(1-Ад)Ф является распад по связи  $C_{Ar}-C_{Ad}$ . При этом, данные,

представленные на Рисунке 3.31(b), свидетельствуют о том, что 2-(1-Ад)Ф обладает меньшей термической стабильностью по сравнению с 4-(2-Ад)Ф.

К продуктам замещения нами были отнесены 2-Ме-4-(1-Ад)Ф, 2,6-ди-Ме-4-(1-Ад)Ф и 1-БАд (рис. 3.32):

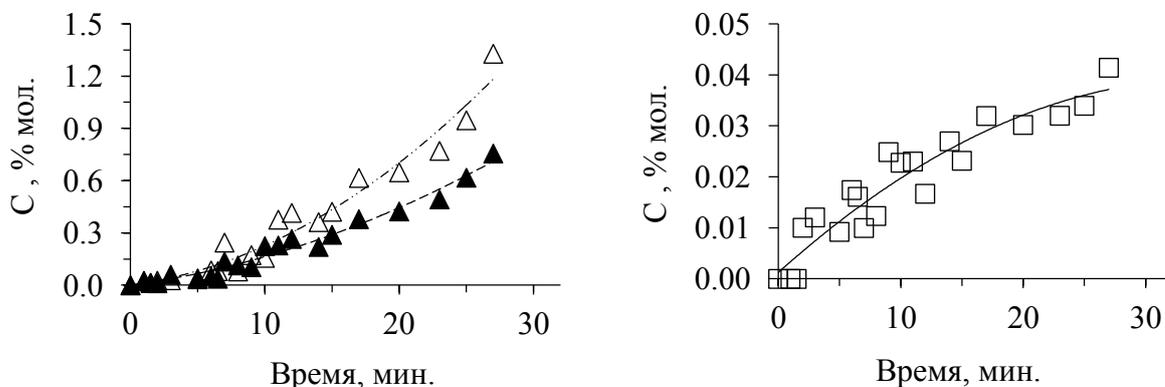


Рис. 3.32. Изменение концентрации продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 733 К:

( $\Delta$ ) – 2-Ме-4-(1-Ад)Ф, ( $\blacktriangle$ ) – 2,6-диМе-4-(1-Ад)Ф, ( $\square$ ) – 1-БАд

Из данных на Рисунке 3.30 можно предположить, что 2,6-диМе-4-(1-Ад)Ф является продуктом метилирования 2-Ме-4-(1-Ад)Ф, так как рост концентрации 2,6-диМе-4-(1-Ад)Ф происходит вслед за 2-Ме-4-(1-Ад)Ф, а их концентрационные кривые имеют идентичный характер.

#### Другие направления термической деструкции 4-(1-Ад)Ф

Такие продукты как толуол, ксилолы, триметилбензол (ТМБ), изобутенилбензол (ИБенБ) и 1-метилян (1-МеИн) (рис. 3.33), вероятно, относятся к продуктам распада адамантана, адамантильного радикала, либо адамантильного заместителя в 4-(1-Ад)Ф.

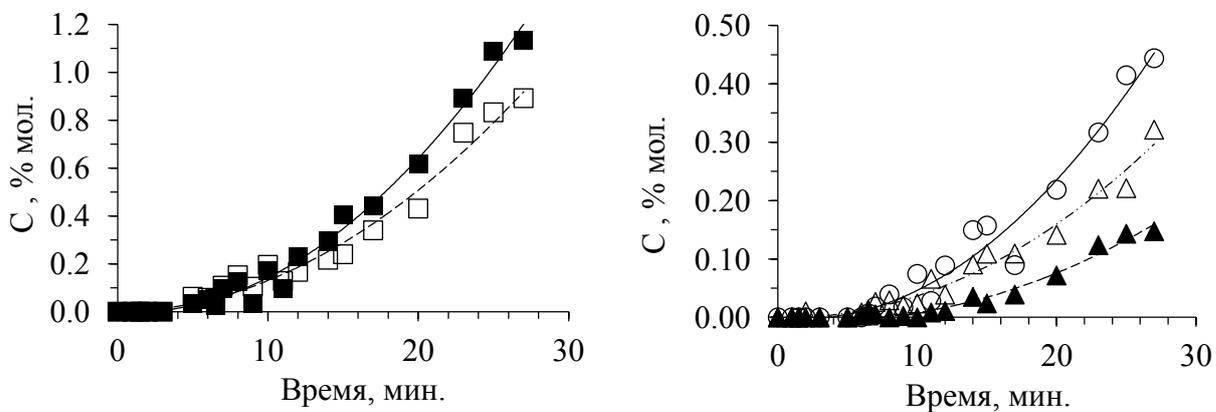


Рис. 3.33. Изменение концентрации продуктов термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 733 К:

( $\square$ ) – толуол; ( $\blacksquare$ ) – ксилолы; ( $\circ$ ) – ТМБ; ( $\Delta$ ) – ИБенБ; ( $\blacktriangle$ ) – 1-МеИн

Ксилолы и ТМБ также могут образовываться путем последовательного метилирования «Толуол → Ксилолы → ТМБ». ИБенБ и 1-МеИн образуются в развитом процессе, поэтому наиболее вероятно их появление вследствие деструкции адамантана, концентрация которого возрастает с увеличением глубины превращения 4-(1-Ад)Ф.

### Параметры уравнения Аррениуса реакции «4-(1-Ад)Ф→продукты»

Кинетический анализ экспериментальных данных в диапазоне 703-753 К был выполнен для реакции распада «4-(1-Ад)Ф → продукты» по уравнениям (1-4), приведенным в разделе 2.4.1. Значения констант скорости термического распада «4-(1-Ад)Ф → продукты» приведены в Таблице 3.21.

Таблица 3.21

Константы скорости реакции «4-(1-Ад)Ф → продукты» ( $k_i \times 10^5$ ), 703-753 К

T, К	1000/T	ln( $k_i$ )	$k_i, c^{-1}$	n	R
703	1.422	-10.346	3.21 ±0.07	33	0.99
708	1.412	-10.098	4.12 ±0.28	24	0.94
713	1.403	-9.584	6.88 ±0.33	22	0.97
718	1.393	-9.307	9.08 ±0.54	20	0.96
723	1.383	-9.122	10.93 ±0.52	21	0.98
728	1.374	-8.891	13.76 ±0.49	18	0.99
733	1.364	-8.659	17.35 ±0.54	21	0.99
738	1.355	-8.515	20.05 ±0.82	18	0.98
743	1.346	-8.270	25.61 ±1.47	18	0.96
748	1.337	-7.620	49.07 ±2.27	15	0.98
753	1.328	-7.406	60.77 ±15.6	17	0.93

Погрешность определения значений констант скорости не превышала 10%. График «ln  $k_i$  от 1000/T» имеет линейный характер (рис. 3.34).

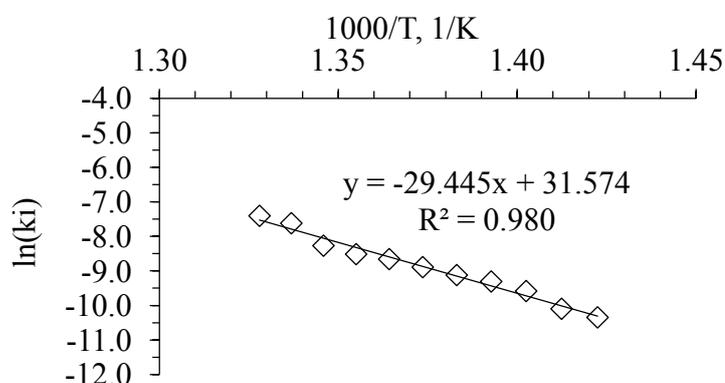


Рис. 3.34. Зависимость натурального логарифма константы скорости для реакции распада «4-(1-Ад)Ф → продукты» от обратной температуры.

По экспериментальным значениям констант скорости распада «4-(1-Ад)Ф → продукты» вычислены параметры уравнения Аррениуса: предэкспоненциальный множитель  $k_0=10^{13.7\pm 0.8} \text{ с}^{-1}$ , энергия активации  $E_a=244.8\pm 11.7 \text{ кДж/моль}$ .

Полученные значения  $k_0$  и  $E_a$  для термолиза 4-(1-Ад)Ф в диапазоне температур 703-753 К свидетельствуют о его более высокой термической стабильности по сравнению с 4-ТБФ, для которого  $k_0 = 10^{12.9\pm 0.5} \text{ с}^{-1}$ , энергия активации  $E_a = 225.4\pm 6.9 \text{ кДж/моль}$  в диапазоне температур 673-738 К. Предэкспоненциальные множители для реакции распада 4-ТБФ и 4-(1-Ад)Ф близки в пределах погрешности, однако преимущество энергии активации распада 4-(1-Ад)Ф в 19 кДж/моль обуславливает более высокую термическую стабильность адамантиларена.

### **3.2.2. Исследование термической стабильности 4-(1-Ад)ДФО**

Для обсуждения особенностей термической деструкции 4-(1-Ад)ДФО в диапазоне температур 703 – 753 К была избрана температура из середины диапазона – 733 К.

Время контакта при указанной температуре составило 20 мин., предельная степень превращения исходного реагента составила 23.09% мол. При этом концентрация 4-(1-Ад)Ф достигала 2.65%, 4-(2-Ад)ДФО – 2.20%, компонента  $Y_1$  – 1.74%, фенола – 4.69%, адамантана – 2.87%, ДФО – 6.49%, что в сумме составляет 20.66%. Характер изменения концентрации 4-(1-Ад)ДФО и основных продуктов его превращения показан на Рисунке 3.35.

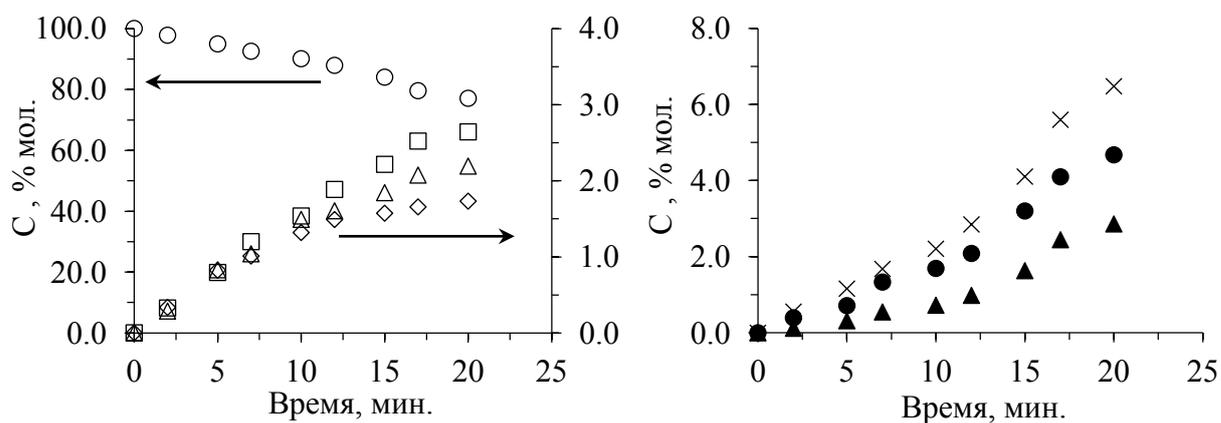


Рис. 3.35. Изменение концентрации компонентов в процессе термического распада 4-(1-Ад)ДФО при 733 К: (○) 4-(1-Ад)ДФО, (□) 4-(1-Ад)Ф, (△) 4-(2-Ад)ДФО, (◇) компонент Y<sub>1</sub>, (×) ДФО, (●) фенол, (▲) адамантан

Изменение концентраций всех компонентов реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)ДФО при 733 К представлено в Таблице 3.22.

Таблица 3.22

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

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
2.0	0.395	0.118	0.556	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000	0.326	0.000	0.000	0.028	0.334	97.789	0.286	0.148	100.00
5.0	0.714	0.317	1.160	0.060	0.034	0.030	0.000	0.025	0.005	0.009	0.003	0.793	0.025	0.012	0.019	0.821	94.928	0.828	0.217	100.00
7.0	1.333	0.549	1.679	0.122	0.079	0.035	0.015	0.081	0.002	0.012	0.022	1.198	0.013	0.013	0.022	1.009	92.520	1.039	0.257	100.00
10.0	1.693	0.725	2.208	0.168	0.091	0.069	0.017	0.165	0.015	0.045	0.024	1.535	0.065	0.043	0.015	1.318	90.071	1.491	0.242	100.00
12.0	2.086	0.984	2.848	0.264	0.153	0.119	0.018	0.172	0.032	0.047	0.039	1.884	0.066	0.046	0.013	1.488	87.873	1.604	0.264	100.00
15.0	3.203	1.634	4.107	0.330	0.204	0.154	0.025	0.188	0.019	0.050	0.034	2.214	0.091	0.057	0.014	1.572	84.005	1.842	0.257	100.00
17.0	4.103	2.449	5.606	0.404	0.297	0.207	0.057	0.288	0.033	0.087	0.055	2.523	0.150	0.114	0.004	1.656	79.626	2.075	0.266	100.00
20.0	4.691	2.870	6.499	0.509	0.384	0.272	0.087	0.312	0.032	0.096	0.059	2.648	0.240	0.199	0.006	1.735	76.923	2.197	0.241	100.00

Из данных Таблицы 3.22 видно, что в строении продуктов термоллиза 4-(1-Ад)ДФО и 4-(1-Ад)Ф присутствуют существенные аналогии. Приведенный набор компонентов и характер изменения их концентраций указывают на то, что при термоллизе 4-(1-Ад)ДФО основными процессами являются разрыв связей  $C_{Ar}-C_{Ad}$  и  $C_{Ar}-C_{O}$ , образование 4-(2-Ад)ДФО, а также деструкция адамантового заместителя вследствие разрыва  $C_{Ad}-C_{Ad}$ -связей.

Значительно более низкая концентрация адамантана по отношению к ДФО наблюдается вследствие деструкции адамантового радикала, как это было установлено при термоллизе 4-(1-Ад)Ф.

Процессы протекающие при термоллизе 4-(1-Ад)ДФО можно представить следующими группами.

#### Разрыв связи $C_{Ar}-C_{Ad}$

Разрыв связи  $C_{Ar}-C_{Ad}$  в 4-(1-Ад)ДФО приводит к образованию Адамантана и ДФО, аналогично образованию Адамантана и Фенола при термоллизе 4-(1-Ад)Ф. Образующийся в этом процессе адамантовый радикал, очевидно, также легко подвергается деструкции, как и при термоллизе 4-(1-Ад)Ф, так как концентрация ДФО в реакционной массе всегда преобладает. Соотношение концентраций Адамантан/ДФО при температурах  $>733K$  устанавливается на уровне 0.40-0.50 моль/моль (рис. 3.36):

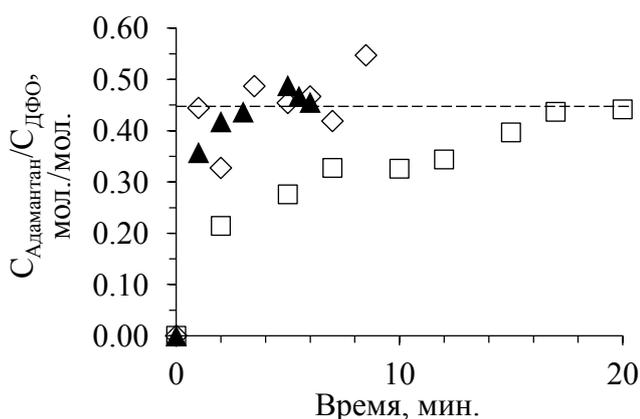


Рис. 3.36. Изменение отношения концентраций Адамантан/ДФО:

- (□) – 733 К, 0-20 мин.,  $\chi_{\max}(4-(1-Ад)ДФО) – 23.09\%$
- (◇) – 743 К, 0-8.5 мин.,  $\chi_{\max}(4-(1-Ад)ДФО) – 20.46\%$
- (▲) – 753 К, 0-6 мин.,  $\chi_{\max}(4-(1-Ад)ДФО) – 23.29\%$

Данные, приведенные на Рисунке 3.36 свидетельствуют о том, что распад по связи  $C_{Ar}-C_{Ad}$  при термоллизе 4-(1-Ад)ДФО и 4-(1-Ад)Ф имеет общий характер.

### Разрыв связей $C_{Ad}-C_{Ad}$

К первой группе компонентов, образующихся в результате разрыва связей  $C_{Ad}-C_{Ad}$  без изменения количества моль продуктов, относятся структуры  $Y_1$  и  $Y_2$  (рис. 3.37):

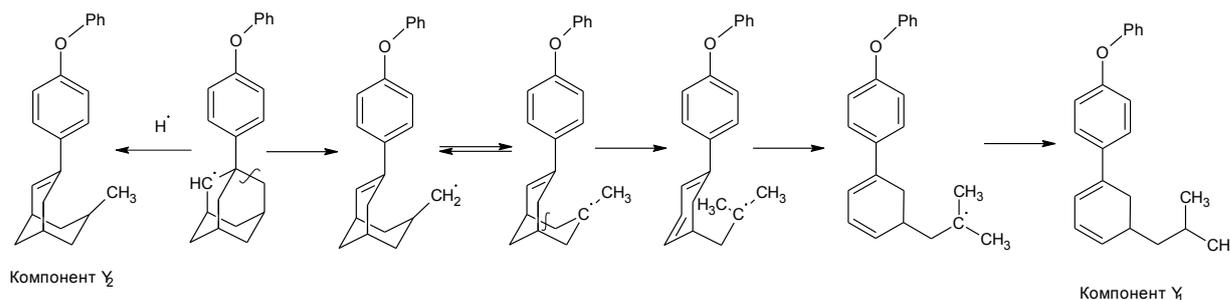


Рис.3.37. Предположительный механизм термической деструкции 4-(1-Ад)ДФО по связи  $C_{Ar}-C_{Ad}$

Из представленных схем видно, что процесс протекает аналогично деструкции 4-(1-Ад)Ф с образованием компонентов  $A_1$  и  $A_2$ . При этом, компонент  $Y_1$  образуется также интенсивно, как  $A_1$  при деструкции 4-(1-Ад)Ф.  $Y_2$ , как и  $A_2$ , образуется в незначительных количествах.

Ко второй группе компонентов, образующихся в результате деструкции связей  $C_{Ad}-C_{Ad}$  с выбросом водорода, легких алкильных, либо ароматических фрагментов, относятся алкил- и арилДФО.

Соответственно, это 4-МеДФО, 4-ЭДФО, 4-ИПДФО, 4-ФДФО, 4-(3-МеФ)ДФ, а также 4-НПДФО, который является продуктом изомеризации 4-ИПДФО. Характер изменения концентраций компонентов данной группы проиллюстрирован на Рисунке 3.38.

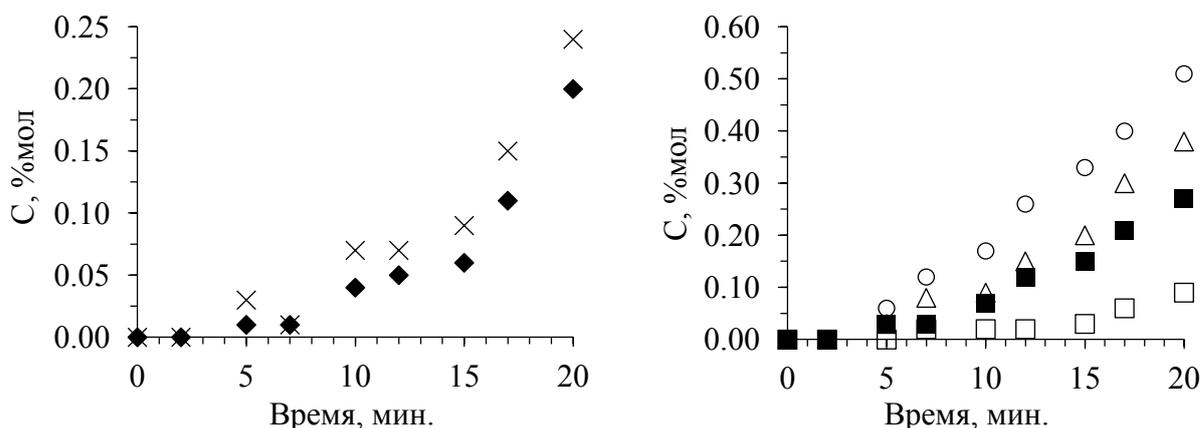


Рис. 3.38. Изменение концентрации алкил- и арилДФО при термоллизе 4-(1-Ад)ДФО, 733 К: (×) – 4-ФДФО; (◆) – 4-(3-МеФ)ДФО; (○) – 4-МеДФО; (△) – 4-ЭДФО; (■) – 4-ИПДФО; (□) – 4-НПДФО

### Образование 4-(2-Ад)ДФО

Основываясь на данных, приведенных для образования 4-(2-Ад)Ф при термоллизе 4-(1-Ад)Ф, мы предположили, что образование 4-(2-Ад)ДФО происходит вследствие изомеризации 4-(1-Ад)ДФО. С увеличением температуры процесса, а также при увеличении глубины превращения во всех экспериментах мы наблюдали стабильный рост соотношения концентраций 4-(2-Ад)-/4-(1-Ад)ДФО (рис. 3.39).

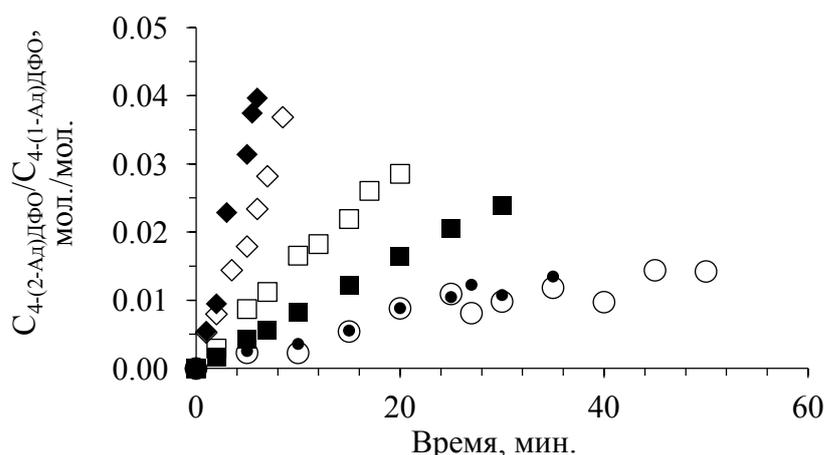


Рис. 3.39. Изменение отношения 4-(2-Ад)ДФО/4-(1-Ад)ДФО: (○) – 703 К, 0-45 мин.,  $\chi_{\max}$ (4-(1-Ад)ДФО) – 11.70%; (●) – 713 К, 0-30 мин.,  $\chi_{\max}$ (4-(1-Ад)ДФО) – 8.90%; (■) – 723 К, 0-30 мин.,  $\chi_{\max}$ (4-(1-Ад)ДФО) – 21.58%; (□) – 733 К, 0-20 мин.,  $\chi_{\max}$ (4-(1-Ад)ДФО) – 23.09%; (◇) – 743 К, 0-8.5 мин.,  $\chi_{\max}$ (4-(1-Ад)ДФО) – 20.46%; (◆) – 753 К, 0-6 мин.,  $\chi_{\max}$ (4-(1-Ад)ДФО) – 23.29%

## Образование адамантилбензолов и адамантилтолуолов

Эти компоненты в процессе термоллиза 4-(1-Ад)ДФО образуются в незначительных количествах и могут являться продуктами распада 4-(1-Ад)ДФО по связи C<sub>Ar</sub>-O.

### Образование 2-(1-Ад)ДФО

Образование 2-(1-Ад)ДФО происходило в следовых количествах, и для всех исследуемых температур его концентрация не превышает 0.04% мол. Очевидно, что в отличие от превращения 4-(1-Ад)Ф → 2-(1-Ад)Ф, перемещение адамантильного заместителя в *орто*-положение ДФО затруднено геометрически. Тем не менее, характер изменения концентрации аналогичен 2-(1-Ад)Ф. По этой причине мы предположили, что превращение 4-(1-Ад)ДФО → 2-(1-Ад)ДФО также происходит вследствие позиционной изомеризации адамантильного заместителя в ароматическом ядре.

### Параметры уравнения Аррениуса для реакции термического распада «4-(1-Ад)ДФО → продукты»

Кинетический анализ экспериментальных данных в диапазоне 703-753 К был выполнен для реакции распада «4-(1-Ад)ДФО → продукты» по уравнениям (1-4), приведенным в разделе 2.4.1. Значения констант скорости распада «4-(1-Ад)Ф → продукты» приведены в Таблице 3.23.

Таблица 3.23

Константы скорости реакции «4-(1-Ад)ДФО → продукты» ( $k_i \times 10^5$ ), 703-753 К

T, K	1000/T	ln( $k_i$ )	$k_i, c^{-1}$	n	R
703	1.422	-10.107	4.08 ± 0.43	12	0.91
708	1.412	-10.169	3.83 ± 0.48	11	0.89
713	1.403	-9.746	5.86 ± 0.52	9	0.96
718	1.393	-9.548	7.13 ± 0.59	9	0.97
723	1.383	-8.919	13.39 ± 0.51	9	0.99
728	1.374	-8.622	18.02 ± 1.65	10	0.95
733	1.364	-8.432	21.79 ± 1.35	9	0.98
738	1.355	-8.285	25.23 ± 2.77	9	0.96
743	1.346	-7.782	41.71 ± 3.46	8	0.97
748	1.337	-7.539	53.20 ± 5.04	9	0.96
753	1.328	-7.234	72.16 ± 4.70	7	0.99

Погрешность определения значений констант скорости не превышала 10%. График « $\ln k_i$  от  $1000/T$ » имеет линейный характер (рис. 3.40).

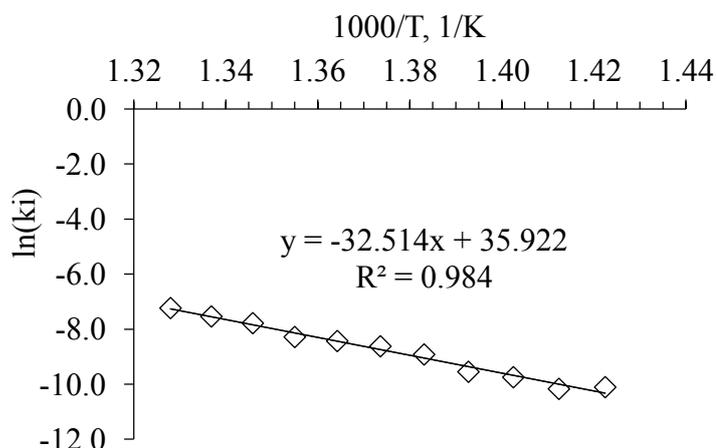


Рис. 3.40. Зависимость натурального логарифма константы скорости для реакции распада «4-(1-Ад)ДФО → продукты» от обратной температуры

По экспериментальным значениям констант скорости распада «4-(1-Ад)ДФО → продукты» вычислены параметры уравнения Аррениуса: предэкспоненциальный множитель  $k_0 = 10^{15.6 \pm 0.8} \text{ с}^{-1}$ , энергия активации  $E_a$  составляет  $270.3 \pm 11.6$  кДж/моль.

Энергия активации распада 4-(1-Ад)ДФО имеет наиболее высокое значение из всех изученных соединений, сопоставимое, тем не менее, с величинами для 4-ТББФ и 4-ТБДФО в пределах погрешности ( $265.4 \pm 8.3$  и  $254 \pm 7.0$  кДж/моль, соответственно). Однако наибольшее значение предэкспоненциального множителя  $k_0 = 10^{15.6 \pm 0.8} \text{ с}^{-1}$  по сравнению со всеми изученными в работе соединениями, предопределяет высокую скорость термической деструкции 4-(1-Ад)ДФО, о чем свидетельствуют и уровни констант скорости (табл. 3.23).

### 3.2.3. Исследование термической стабильности 4-(1-Ад)Рц

Для исследования характера деструкции адамантиларенов по связи  $C_{Ar}-C_{1-Ad}$  мы провели дополнительный эксперимент по термолизу 4-(1-адамантил)резорцина (4-(1-Ад)Рц), который был представлен одной температурной точкой - 593 К.

Мы были вынуждены снизить температуру исследования до 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, что позволило автоматически классифицировать 4-(1-Ад)Рц как наиболее термически нестабильное из всех изученных систем.

При 593 К время контакта варьировалось в диапазоне 0-25 мин. Термолиз производился в инертной атмосфере и в атмосфере водорода. Составы реакционных масс представлены в Таблицах 3.24 и 3.25.

Таблица 3.24

Состав (% мол.) реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Рц, 593 К, в инертной атмосфере

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

Таблица 3.25

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Рц, 593 К, в атмосфере водорода, % мол.

Время, мин.	МЦг	Ад	АдОН	Рц	1-(ВБ)Ад	4-(1-Ад)Ф	3-(1-АдО)Ф	2-(1-Ад)Рц	4-(1-Ад)Рц	$\Sigma$
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	100.000
1.0	0.015	0.008	0.017	0.256	0.002	0.027	0.068	0.026	99.582	100.000
3.0	0.018	0.032	0.025	0.687	0.018	0.062	0.241	0.054	98.864	100.000
5.0	0.018	0.163	0.036	2.517	0.038	0.070	0.364	0.067	96.728	100.000
7.0	0.017	0.216	0.055	2.839	0.189	0.074	0.404	0.082	96.125	100.000
10.0	0.013	0.314	0.091	3.987	0.169	0.078	0.493	0.092	94.763	100.000
12.0	0.012	0.346	0.100	4.074	0.399	0.086	0.550	0.096	94.338	100.000
15.0	0.015	0.491	0.131	5.094	0.532	0.073	0.600	0.089	92.976	100.000
17.0	0.011	0.694	0.183	5.887	0.904	0.069	0.678	0.103	91.472	100.000
20.0	0.009	0.914	0.214	6.223	1.215	0.055	0.682	0.095	90.593	100.000
25.0	0.008	1.228	0.274	6.949	1.530	0.043	0.676	0.108	89.184	100.000

На Рисунке 3.41 представлено изменение концентрации 4-(1-Ад)Рц, а также резорцина и адамантана в зависимости от времени контакта:

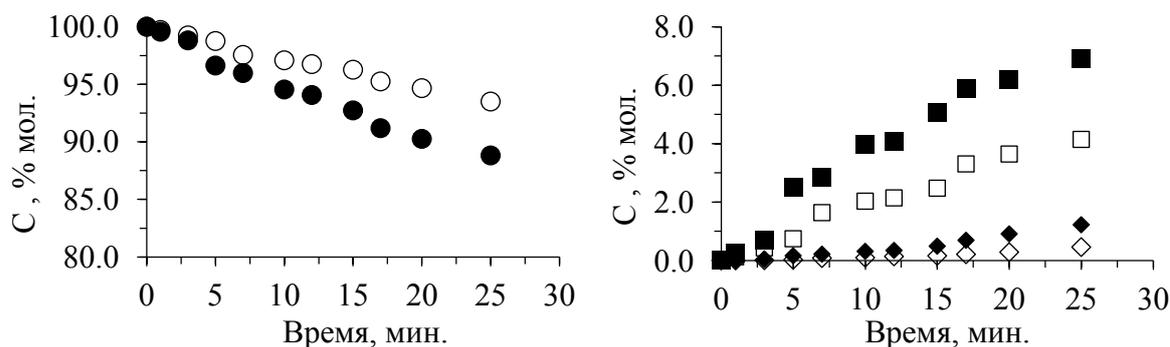


Рис. 3.41. Изменение концентрации компонентов реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Рц при 593 К:

- (○) - 4-(1-Ад)Рц в инертной атмосфере, (●) - 4-(1-Ад)Рц в атмосфере H<sub>2</sub>;
- (◇) адамантан и (□) резорцин в инертной атмосфере;
- (◆) адамантан и (■) резорцин в атмосфере H<sub>2</sub>

Из данных Рисунка 3.41 видно, что введение водорода в систему интенсифицирует распад основного вещества и способствует увеличению концентрации резорцина и адамантана в продуктах. Соотношение молярных концентраций  $C_{\text{Адамантан}}/C_{\text{Рц}}$  при этом несколько возрастает (рис. 3.42), что указывает на аналогичный характер деструкции адамантильного радикала в сравнении с термолизом 4-(1-Ад)Ф.

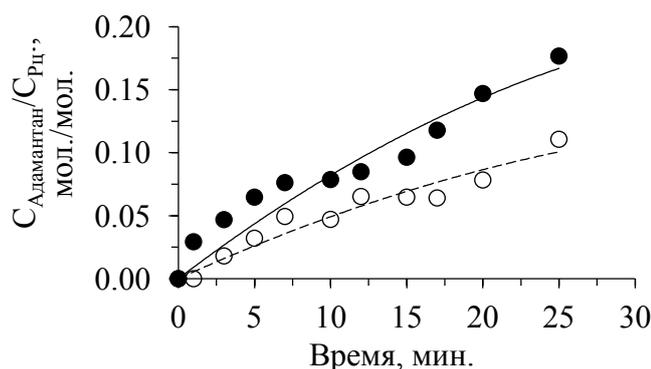


Рис. 3.42. Зависимость изменения отношения Адамантан/Рц от времени:

- (○) – 593 К, инертная атмосфера,  $\chi_{\text{max}}(4-(1-Ад)Рц) - 6.53\%$
- (●) – 593 К, атмосфера H<sub>2</sub>,  $\chi_{\text{max}}(4-(1-Ад)Рц) - 11.18\%$

При термолизе 4-(1-Ад)Рц в атмосфере водорода возрастает скорость накопления 2-(1-Ад)Рц. Вероятно, наличие второй гидроксильной группы в

ароматическом ядре затрудняет перемещение адамантильного заместителя, и образование 2-(1-Ад)Рц протекает по реакции замещения. Концентрации 2-(1-Ад)Рц в инертной атмосфере и в атмосфере водорода представлены на Рисунке 3.43.

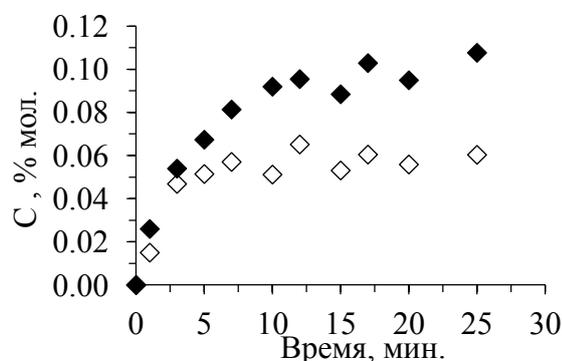


Рис. 3.43. Зависимость изменения концентрации от времени: ( $\diamond$ ) – 2-(1-Ад)Рц, инертная атмосфера, ( $\blacklozenge$ ) – 2-(1-Ад)Рц, атмосфера H<sub>2</sub>

Значения констант скорости распада «4-(1-Ад)Рц → продукты» составили в инертной атмосфере  $k_{593} = (4.50 \pm 0.19) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , в атмосфере H<sub>2</sub>  $k_{593(\text{H}_2)} = (8.17 \pm 0.39) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  (рис. 3.44):

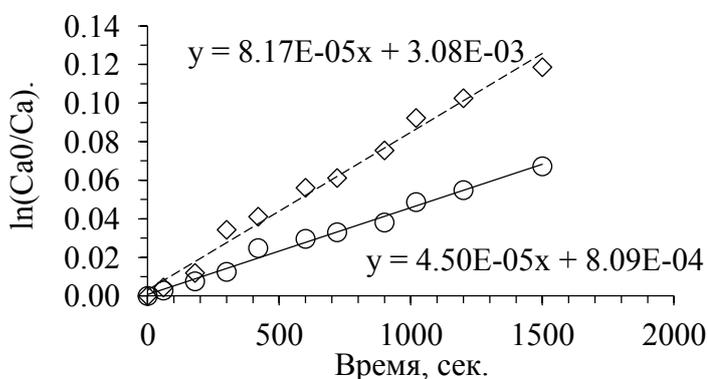


Рис. 3.44. Зависимость натурального логарифма  $\text{Ca}_0/\text{Ca}$  для концентрации 4-(1-Ад)Рц от времени: ( $\circ$ ) – 593 К, инертная атмосфера, ( $\diamond$ ) – 593 К, атмосфера водорода.

Соотношение констант скорости распада «4-(1-Ад)Рц → продукты» в инертной атмосфере и в атмосфере водорода составило 1.82, что практически эквивалентно значению, полученному для 4-(1-Ад)Ф в аналогичном эксперименте при 703 К – 1.78.

Таким образом, термолиз 4-(1-Ад)Рц в части разрыва связи  $C_{Ar}-C_{1-Ad}$  и дальнейшего распада адамантильного радикала имеет схожий характер с термическим разложением 4-(1-Ад)Ф. Это проявляется как в инертной атмосфере так и в атмосфере водорода. Однако необходимо отметить, что повышение стабильности адамантильного радикала при термолизе 4-(1-Ад)Рц в атмосфере водорода имеет менее выраженный эффект.

Также необходимо отметить, что даже одной температурной точки – 593 К, было достаточно для того, чтобы сделать вывод о самой низкой термической стабильности 4-(1-Ад)Рц в сравнении со всеми изученными в работе *трет*-бутил- и адамантиларенами.

### **3.2.4. Сравнительный анализ термической стабильности 4-(1-Ад)Ф, 4-(1-Ад)ДФО, 4-(1-Ад)Рц**

Полученные в данном исследовании сведения о термической стабильности и характере деструкции 4-(1-Ад)Ф, 4-(1-Ад)ДФО, 4-(1-Ад)Рц позволяют сделать следующие выводы.

Термический распад 4-(1-Ад)Ф и 4-(1-Ад)ДФО обусловлен, в целом, деструктивными превращениями и протекает преимущественно по двум направлениям, обладающим сопоставимыми вкладами: деструкция связей  $C_{Ar}-C_{Ad}$  и  $C_{Ad}-C_{Ad}$ .

В результате сопоставительного эксперимента по термолизу 4-(1-Ад)Ф и 4-(1-Ад)Рц в инертной среде и в присутствии водорода установлено, что в отсутствие источника восстановления, адамантильный радикал легко подвергается деструкции.

Показано, что термический распад 4-(1-Ад)Аренов сопровождается изомеризацией в 2-(1-Ад)Арены и превращением в 4-(2-Ад)Арены. При этом, в случае отсутствия стерических затруднений, концентрация 2-(1-Ад)Арена резко возрастает на начальном этапе термолиза 4-(1-Ад)Арена и далее имеет тенденцию к плавному снижению до нуля. Концентрация 4-(2-Ад)Арена имеет устойчивый характер роста вместе с увеличением глубины деструкции исходного 4-(1-Ад)Арена.

Константа скорости распада 4-(1-Ад)Рц  $k_{4-(1-Ад)Рц} = (4.50 \pm 0.19) \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  заведомо определяет его как соединение с наименьшей стабильностью из всех исследуемых. Поэтому, ряд увеличения термической стабильности изученных адамантиларенов можно представить следующим образом:



Усредненные соотношения констант скорости термического распада «Вещество  $\rightarrow$  продукты» в общем диапазоне 703-738 К для 4-(1-Ад)Ф, 4-(1-Ад)ДФО, и всех ТБА, таковы:

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

Анализ приведенных соотношений в общем диапазоне 703-738 К показывает значительное преимущество в термической стабильности 4-(1-Ад)Ф над 4-ТБФ, и проигрыш в стабильности 4-(1-Ад)ДФО перед 4-ТБДФО. Во всем диапазоне исследования это хорошо иллюстрируется графиками, представленными на Рисунке 3.45.

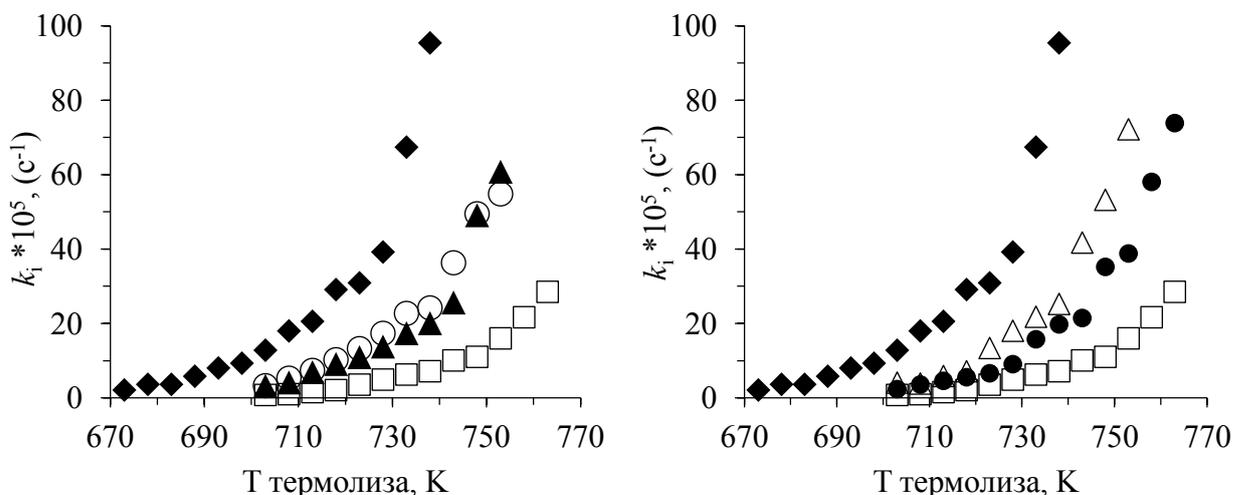


Рис. 3.45. Зависимость константы скорости распада от температуры:

( $\blacklozenge$ ) «4-ТБФ  $\rightarrow$  продукты»; ( $\circ$ ) «ТББ  $\rightarrow$  продукты»; ( $\bullet$ ) «4-ТБДФО  $\rightarrow$  продукты»; ( $\square$ ) «4-ТББФ  $\rightarrow$  продукты»; ( $\blacktriangle$ ) «4-(1-Ад)Ф  $\rightarrow$  продукты»; ( $\triangle$ ) «4-(1-Ад)ДФО  $\rightarrow$  продукты»

Из данных, приведенных на Рисунке 3.45 видно, что график зависимости констант скорости термического распада от температуры для 4-(1-Ад)Ф лежит ниже и правее графика 4-ТБФ, соответственно, адамантиларен обладает большей термической стабильностью.

Сравнение параметров активации распада 4-ТБФ ( $k_0=10^{12.9\pm 0.5} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_a=225.4\pm 6.9 \text{ кДж/моль}$ ) и 4-(1-Ад)Ф ( $k_0=10^{13.7\pm 0.8} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_a=244.8\pm 11.7 \text{ кДж/моль}$ ) также показывает преобладание термической стабильности адамантилфенола за счет преимущества в энергии активации в 19 кДж/моль.

Аналогично график зависимости константы скорости распада от температуры для 4-ТБДФО лежит ниже и правее 4-(1-Ад)ДФО, и, соответственно, 4-ТБДФО проявляет более высокую термическую стабильность.

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 ( $265.4\pm 8.3$  и  $254\pm 7.0 \text{ кДж/моль}$ , соответственно). Однако наибольшее значение  $k_0=10^{15.6\pm 0.8} \text{ с}^{-1}$ , 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 со стабильностью ТББ и 4-(1-Ад)Ф.

С точки зрения структурных особенностей, низкая стабильность 4-(1-Ад)ДФО в сравнении с 4-(1-Ад)Ф и 4-ТБДФО может быть объяснена вероятным дестабилизирующим эффектом, который адамантил оказывает на связь  $C_{Ar}-O$  в молекуле дифенилоксида. Об этом свидетельствуют высокие концентрации фенола в реакционной массе термолиза 4-(1-Ад)ДФО.

В заключение проведенного анализа, учитывая приведенные выше данные, мы сформировали ряд термической стабильности исследованных структур, который выглядит следующим образом:

4-(1-Ад)Рц  $\ll$  4-ТБФ  $<$  ТББ  $<$  4-(1-Ад)ДФО  $<$  4-(1-Ад)Ф  $<$  4-ТБДФО  $\ll$  4-ТББФ

## 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:  
 $k_{4\text{-ТББФ}}:k_{4\text{-ТБДФО}}:k_{4\text{-(1-Ад)Ф}}:k_{4\text{-(1-Ад)ДФО}}:k_{\text{ТББ}}:k_{4\text{-ТБФ}} = 1.0: 2.7: 3.6: 3.9: 4.3: 12.9.$
3. Установлен общий характер термолиза *трет*-бутиларенов, который проявляется в значительном преобладании изомеризации *трет*-бутильного заместителя с образованием изобутиларена над реакциями dealкилирования 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<sub>Ar</sub>-C<sub>Ad</sub>, так и разрывом связей C<sub>Ad</sub>-C<sub>Ad</sub> 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*- и *втор*-бутиларенов в 5-6 раз.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Патент US 20050217788 США. Alkylphenol ethoxylate-free surfactant package for polymer emulsions / Goldstein J. E., Pandrazi R. J. – заявл. 19.12.2001; опубл. 06.10.2005.
2. Kronberg, B. Surfactants and polymers in aqueous solution / B. Kronberg, B. Lindman. – Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2003. – 545 p.
3. Rios, M. A. S. Study of antioxidant properties of 5-n-pentadecyl-2-tert-amylphenol / M. A. S. Rios, F. A. M. Sales, S. E. Mazzetto // Energy Fuels. 2009. – V. 23. – №. 5. – P. 2517-2522.
4. Патент US 20020020106 США. Novel aminoalkylphenol emulsifiers are used for making aqueous hydrocarbon fuel emulsions suitable for engines / Filippini B., Forsberg J., Steckel T., Thomas S., David M., Rodney M. – заявл. 07.07.1999; опубл. 21.02.2002.
5. Rappoport, Z. The chemistry of phenols / Z. Rappoport – John Wiley & Sons Ltd., 2003. – 1667 p.
6. Chen, J. C. Highly phenylated polyimides containing 4,4'-diphenylether moiety / J. C. Chen, J. A. Wu, S. W. Li, S. C. Chou // React. Funct. Polym. – 2014. – V. 78. – P. 23-31.
7. Hu, W. Q. Synthesis and characterization of rodlike liquid crystalline polyester/multi-walled carbon nanotubes and study of their thermal stability / W. Q. Hu, Z. K. Cui, J. Jin, Z. P. Dong, S. W. Li, P. Wang, W. Ding, R. Li // Appl. Surf. Sci. – 2011. – V. 258. – №. 1. – P. 507-512.
8. Патент US 3426076 США. Oxidatively stable alkylbiphenyls and terphenyls as non-spreading lubricants / Mertwoy H., Gisser H. – заявл. 28.07.1966; опубл. 04.02.1969.
9. Blake, E. S. Thermal Stability as a Function of Chemical Structure / E. S. Blake, W.C. Hamman, J. W. Edwards, T. E. Reichard, M. R. Ort // J. Chem. Eng. Data. – 1961. – V. 6. – №. 1. – P. 87-98.

10. Багрий, Е. И. Адамантаны: получение, свойства, применение / Е. И. Багрий – Москва: Наука, 1989. – 264 с.
11. Ворончихин, В. Д. Изучение антиокислительной активности 2,6-ди-(адамантил-1)-4-метилфенола / В.Д. Ворончихин, В.М. Гончаров, О. М. Ватаманюк, А. А. Кондрасенко, В. А. Соколенко // Изв. вузов. Химия. Хим. технология. – 2005. – Т. 48. – №. 8. – С. 144-145.
12. Востриков С.В. Закономерности жидкофазного алкилирования аренов (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)алкенами и критические свойства бинарных смесей углеводородов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13, 02.00.04 / Востриков Сергей Владимирович; науч. рук. Т. Н. Нестерова; СамГТУ. – Самара, 2013. – 205 с.
13. Патент US 5003119 США. Manufacture of alkylbenzenes / Sardina H. H., Johnson R. C., Paustian J. E., Renata M. C. – заявл. 09.05.1988; опубл. 26.03.1991.
14. Патент JP 2004091394 Япония. Method for producing alkylbiphenyl / Hayashi T., Yanagawa S. – заявл. 30.08.2002; опубл. 25.03.2004.
15. Szwarc, M. The C–H bond energy in toluene and xylenes / M. Szwarc // J. Chem. Phys. – 1948. – V. 16. – №. 2. – P. 128-136.
16. Johns, I. B. Thermal Stability of Some Organic Compounds / I. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith // J. Chem. Eng. Data. – 1962. – V. 7. – №. 2. – P. 277-281.
17. Meyer, R. A. The Hydrogen Carrier Technique for The Pyrolysis of Toluene and Deuterated Toluenes / R. A. Meyer, J. G. Burr // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – V. 85. – №. 4. – P. 478-479.
18. Smith, R. D. A direct mass spectrometric study of the mechanism of toluene pyrolysis at high temperatures / R. D. Smith // J. Phys. Chem. – 1979. – V. 83. – №. 12. – P. 1553-1563.
19. Rao, V. S. Formation of hydrogen atoms in pyrolysis of ethylbenzene behind shock waves. Rate constants for the thermal dissociation of the benzyl radical

- / V. S. Rao, G. B. Skinner // Symp. (Int.) Combust. – Elsevier, 1988. – V. 21. – №. 1. – P. 809-814.
20. Braun-Unkhoff, M. High temperature reactions of benzyl radicals / M. Braun-Unkhoff, P. Frank, T. Just // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – №. 11. – P. 1417-1425.
21. Colket, M. B. Reaction mechanisms for toluene pyrolysis / M. B. Colket, D. J. Seery // Symp. (Int.) Combust. – Elsevier, 1994. – V. 25. – №. 1. – P. 883-891.
22. Jones, J. Decomposition of the benzyl radical: quantum chemical and experimental (shock tube) investigations of reaction pathways / J. Jones, G. B. Bacskay, J. C. Mackie // J. Phys. Chem. A. – 1997. – V. 101. – №. 38. – P. 7105-7113.
23. Taralas, G. Modeling the thermal destruction of toluene ( $C_7H_8$ ) as tar-related species for fuel gas cleanup / G. Taralas, M. G. Kontominas, X. Kakatsios // Energy Fuels. – 2003. – V. 17. – №. 2. – P. 329-337.
24. Oehlschlaeger, M. A. High-temperature thermal decomposition of benzyl radicals / M. A. Oehlschlaeger, D. F. Davidson, R. K. Hanson // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – №. 21. – P. 6649-6653.
25. Shukla, B. In situ direct sampling mass spectrometric study on formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in toluene pyrolysis / B. Shukla, A. Suse, A. Miyoshi, M. Koshi // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 111. – №. 34. – P. 8308-8324.
26. Zhang, Y. M. High temperature pyrolysis of toluene under electromagnetic fields at different frequencies / Y. M. Zhang, J. L. Li, J. P. Wang, B. Z. Wang // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2016. – V. 4. – №. 9. – P. 4573-4581.
27. Szwarc, M. The C–C Bond Energy in Ethylbenzene / M. Szwarc // J. Chem. Phys. – 1949. – V. 17. – №. 5. – P. 431-435.
28. Hausmann, E. D. Pyrolysis of Ethylbenzene with and without Oxygen Initiation / E. D. Hausmann, C. J. King // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1966. – V. 5. – №. 3. – P. 295-301.

29. Crowne, C. W. P. Pyrolysis of ethylbenzene by the toluene carrier method / C. W. P. Crowne, V. J. Grigulis, J. J. Throssell // Trans. Faraday Soc. – 1969. – V. 65. – P. 1051-1058.
30. Clark, W. D. Free-radical and molecular processes in the pyrolysis of ethylbenzene / W. D. Clark, S. J. Price // Can. J. Chem. – 1970. – V. 48. – №. 7. – P. 1059-1064.
31. Brooks, C. T. Pyrolysis of ethylbenzene / C. T. Brooks, S. J. Peacock, B. G. Reuben // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1982. – V. 78. – №. 11. – P. 3187-3202.
32. Bruinsma, O. S. L. Gas phase pyrolysis of coal-related aromatic compounds in a coiled tube flow reactor: 1. Benzene and derivatives / R. S. Geertsma, P. Bank, J.A. Moulijin // Fuel. – 1988. – V. 67. – №. 3. – P. 327-333.
33. Domke, S. B. Investigation of the kinetics of ethylbenzene pyrolysis using a temperature-scanning reactor / R. F. Pogue, F. J. R. Van Neer, C. M. Smith, B. W. Wojciechowski // Ind. Eng. Chem. Res. – 2001. – V. 40. – №. 25. – P. 5878-5884.
34. Leigh, C. H., An Investigation of the Pyrolyses of Cumene, t-Butyl-benzene and p-Cymene, and the Relevant Bond Dissociation Energies / C. H. Leigh, M. Szwarc // J. Chem. Phys. – 1952. – V. 20. – №. 5. – P. 844-847.
35. Leigh, C. H. The Pyrolysis of n-Butyl-Benzene and the Heat of Formation of n-Propyl Radical / C. H. Leigh, M. Szwarc // J. Chem. Phys. – 1952. – V. 20. – №. 3. – P. 407-411.
36. Esteban, G. L. Pyrolysis of Ethyl-, n-Propyl-, and n-Butyl-benzene and the Heats of Formation of the Benxyl and n-Propyl Radicals / G. L. Esteban, J. A. Kerr, A. F. Trotman-Dickenson // J. Chem. Soc. – 1963. – P. 3873-3879.
37. Robaugh, D. A. Very-Low-Pressure Pyrolysis of Ethylbenzene, Isopropylbenzene, and *tert*-Butylbenzene / D. A. Robaugh, S. E. Stein // Int. J. Chem. Kinet. – 1981. – V. 13. - №. 5. – P. 445-462.

38. Chen, Q. Thermal cracking of substituted aromatic hydrocarbons. I. Kinetic study of the thermal cracking of i-propylbenzene / Q. Chen, G. F. Froment // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 1991. – V. 21. – №. 1-2. – P. 27-50.
39. Ipatieff, V. N. High Pressure Thermal Reactions of Propyl- and Isopropylbenzene, p-Cymene and s-Butylbenzene. Isomerization of Alkyl Groups1 / V. N. Ipatieff, B. Kventinskas, E. E. Meisinger, H. Pines // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – №. 14. – P. 3323-3326.
40. Pines, H. Alumina: catalyst and support. XXXVIII. Dehydrogenation and skeletal isomerization of 2-phenylpropane-2-<sup>14</sup>C and ethylbenzene-8-<sup>14</sup>C over nonacidic chromia-alumina / H. Pines, M. Abramovici // *J. Org. Chem.* – 1969. – V. 34. – №. 1. – P. 70-72.
41. Pines, H. Isomerization Accompanying Alkylation. VI. Reaction of Isobutylene and 2-Butene with Benzene1, 2 / H. Pines, J. D. LaZerte, V. N. Ipatieff // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72. – №. 7. – P. 2850-2853.
42. Pines, H. Phenyl Migration during Decomposition of Peroxides in Alkylbenzenes / H. Pines, C. N. Pillai // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – №. 11. – P. 2921-2925.
43. Slaugh, L. H. Free radical isomerization of some benzene radicals / L. H. Slaugh, J. H. Raley // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – V. 82. – №. 5. – P. 1259-1260.
44. Slaugh, L. H. Catalytic Free Radical Rearrangement of Alkylbenzenes / L. H. Slaugh, J. H. Raley // *J. Am. Chem. Soc.* – 1962. – V. 84. – №. 13. – P. 2640-2644.
45. Pines, H. Radical Skeletal Rearrangement of Butylbenzenes over Chromia-Alumina Catalyst1 / H. Pines, C. T. Goetschel // *J. Am. Chem. Soc.* – 1965. – V. 87. – №. 18. – P. 4207-4207.
46. Laatikainen, M. Kinetics of n-butylbenzene dehydrocyclization over chromia-alumina / M. Laatikainen, K. Vahteristo, S. Saukkonen, M. Lindström // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – V. 35. – №. 7. – P. 2103-2109.

47. Speybroeck, V. V. Ab initio study of radical reactions: cyclization pathways for the butylbenzene radical (II) / V. V. Speybroeck, Y. Borremans, D. Van Neck, M. Waroquier, S. Wauters, M. Saeys, G. B. Marin // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105. – №. 32. – P. 7713-7723.
48. Kruse, A. Chemical Reactions in Supercritical Water-1. Pyrolysis of tert-Butylbenzene / A. Kruse, K. H. Ebert // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – №. 1. – P. 80-83.
49. Ederer, H. J. Modelling of the pyrolysis of tert-butylbenzene in supercritical water / H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, K. H. Ebert // *J. Supercrit. Fluids.* – 1999. – V. 15. – №.3. – P. 191-204.
50. Yu, J. Thermal decomposition of jet fuel model compounds under near-critical and supercritical conditions. 1. n-Butylbenzene and n-butylcyclohexane / J. Yu, S. Eser // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – V. 37. – №. 12. – P. 4591-4600.
51. Zhang, Y. Pyrolysis of n-butylbenzene at various pressures: Influence of long side-chain structure on alkylbenzene pyrolysis / Y. Zhang, C. Cao, Y. Li, W. Yuan, X. Yang, J. Yang, F. Qi, T. P. Huang, Y. Y. Lee // *Energy Fuels.* – 2017. – V. 31. – №. 12. – P. 14270-14279.
52. Belisario-Lara, D. A Computational Study on the Unimolecular Decomposition of JP-8 Jet Fuel Surrogates III: Butylbenzene Isomers (n-, s-, and t-C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>) / D. Belisario-Lara, A. Mebel, R. I. Kaiser // *J. Phys. Chem. A.* – 2018. – V. 122. - №.16. – P. 3980-4001.
53. Guerra, N. C. L. Thermal cracking of n-butylbenzene at high pressure: Experimental study and kinetic modeling / N. C. L. Guerra, J. C. L. Huerta, C. Lorgeoux, R. Michels, R. Fournet, B. Sirjean, A. Randi, R. Bounaceur, V. Burklé-Vitzthum // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2018. – V. 133. – P. 234-245.
54. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р. З. Магарил. – Москва: Химия, 1976. – 312 с.
55. Walker, J. A. Single-pulse shock tube studies on the thermal decomposition of n-butyl phenyl ether, n-pentylbenzene, and phenetole and the heat of

- formation of phenoxy and benzyl radicals / J. A. Walker, W. Tsang // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – №. 8. – P. 3324-3327.
56. Burklé-Vitzthum, V. Mechanistic modeling of the thermal cracking of decylbenzene. Application to the prediction of its thermal stability at geological temperatures / V. Burklé-Vitzthum, R. Michels, G. Scacchi, P. M. Marquaire // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2003. – V. 42. – №. 23. – P. 5791-5808.
  57. Behar, F. Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene / F. Behar, F. Lorant, H. Budzinski, E. Desavis // *Energy Fuels.* – 2002. – V. 16. – №. 4. – P. 831-841.
  58. Bowman, R. S. Steric and Resonance Effects in the t-Butyl and Isobutylphenols / R. S. Bowman, D. R. Stevens, W. E. Baldwin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – V. 79. – №. 1. – P. 87-92.
  59. Hamama, A. A. Thermal decomposition of some phenolic antioxidants / A. A. Hamama, W. W. Nawar // *J. Agric. Food Chem.* – 1991. – V. 39. – №. 6. – P. 1063-1069.
  60. Ledesma, E. B. Global kinetic rate parameters for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol, a model compound representative of solid fuel moieties / E. B. Ledesma, N. D. Marsh, A. K. Sandowitz, M. J. Wornat // *Energy Fuels.* – 2002. – V. 16. – №. 6. – P. 1331-1336.
  61. Sato, T. Decomposition kinetics of 2-propylphenol in supercritical water / T. Sato, T. Adschiri, K. Arai // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2003. – V. 70. – №. 2. – P. 735-746.
  62. Khachatryan, L. Formation of phenoxy and cyclopentadienyl radicals from the gas-phase pyrolysis of phenol / L. Khachatryan, J. Adoukpe, B. Dellinger // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112. – №. 3. – P. 481-487.
  63. Khachatryan, L. An elementary reaction-kinetic model for the gas-phase formation of 1, 3, 6, 8-and 1, 3, 7, 9-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxins from 2, 4, 6-trichlorophenol / L. Khachatryan, A. Burcat, B. Dellinger // *Combust. Flame.* – 2003. – V. 132. – №. 3. – P. 406-421.

64. Adoukpe, J. Radicals from the gas-phase pyrolysis of hydroquinone: 1. Temperature dependence of the total radical yield / J. Adoukpe, L. Khachatryan, B. Dellinger // *Energy Fuels*. – 2008. – V. 22. – №. 5. – P. 2986-2990.
65. Репкин, Н. М. Термическая стабильность алкилфенолов в области субкритических температур / Н. М. Репкин, Т. Н. Нестерова, И. А. Нестеров, Е. В. Головин // *Изв. вузов. Химия. Хим. технология*. – 2010. – Т. 53. – №. 2. – С. 97-101.
66. Репкин, Н. М. Идентификация продуктов термического разложения некоторых алкилфенолов / Н. М. Репкин, Т.Н. Нестерова, Е. В. Головин, С. В. Леванова, Ю. А. Дружинина // *Изв. вузов. Химия. Хим. технология*. – 2013. – Т. 56. – №. 12. – С. 18-22.
67. Бюлер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры / К. У. Бюлер, Н. В. Афанасьев, Г. М. Цейтлин: Пер. с нем. – Москва: Химия, 1984. – 1056 с.
68. Патент US 5847040 США. Lower alkyl biphenyls as plasticizers for polyurethane / Tatman J. B., Hahn G. R., Earhart H. W. – заявл. 10.01.1994; опубл. 08.12.1998.
69. Патент US 5489646 США. Lower alkyl biphenyls as plasticizers / Tatman J. B., Hahn G. R., Earhart H. W. – заявл. 10.01.1994; опубл. 06.02.1996.
70. Патент JP 05229979 Япония. New biphenylcyclohexane derivative and liquid crystal composition / Fuji T., Inoue H., Sugiura A., Suzuki K. – заявл. 19.02.1992; опубл. 07.09.1993.
71. Luo, Y. R. *Comprehensive handbook of chemical bond energies* / Y. R. Luo. – CRC press, 2007. – 1657 p.
72. Cook, B. R. Hydrogen transfer induced cleavage of biaryl bonds / B. R. Cook, B. B. Wilkinson, C. C. Culross, S. M. Holmes, L. E. Martinez // *Energy Fuels*. – 1997. – V. 11. – №. 1. – P. 61-75.
73. Poutsma, M. L. Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal / M. L. Poutsma // *Energy Fuels*. – 1990. – V. 4. – №. 2. – P. 113-131.

74. Buchanan III, A. C. Thermolysis mechanisms. Evidence for an alternative pathway for radical migration in diffusionally constrained environments / A. C. Buchanan III, P. F. Britt, C. A. Biggs // Energy Fuels. – 1990. – V. 4. – №. 4. – P. 415-417.
75. Репкин, Н. М. Идентификация продуктов термического разложения некоторых алкилбифенилов / Н. М. Репкин, Т. Н. Нестерова, Ю. А. Дружинина, С. В. Леванова, В. С. Саркисова // Изв. вузов. Химия. Хим. технология. – 2012. – Т. 55. – №. 11. – С. 21-25
76. Репкин, Н. М. Термические превращения 4-*трет*-бутилбифенила / Н. М. Репкин, Т. Н. Нестерова, И. А. Нестеров, Е. В. Головин // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – №. 2. – С. 159-163.
77. Репкин, Н. М. Исследование термической стабильности 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила / Н. М. Репкин, Т. Н. Нестерова, И. А. Нестеров, С. В. Леванова, Е. В. Головин // Изв. вузов. Химия. Хим. технология. – 2009. – Т. 52. – №. 12. – С. 27-30.
78. Cabaleiro, D. Thermophysical properties of (diphenyl ether+ biphenyl) mixtures for their use as heat transfer fluids / D. Cabaleiro, M. J. Pastoriza-Gallego, M. M. Piñeiro, J. L. Legido, L. Lugo // J. Chem. Thermodyn. – 2012. – V. 50. – P. 80-88.
79. Cabaleiro, D. Isobaric heat capacity at high pressure, density, and viscosity of (diphenyl ether+ biphenyl) mixtures / D. Cabaleiro, J. J. Segovia, M. C. Martín, L. Lugo // J. Chem. Thermodyn. – 2016. – V. 93. – P. 86-94.
80. Yi, L. Soluble polyimides from 4, 4'-diaminodiphenyl ether with one or two tert-butyl pedant groups / L. Yi, C. Li, W. Huang, D. Yan // Polymer. – 2015. – V. 80. – P. 67-75.
81. Dawe, B. Reduced adsorption and separation of blended surfactants on sand and clay / B. Dawe, T. Oswald // J. Can. Pet. Technol. – 1991. – V. 30. – №. 02. – P. 133-137.

82. Старокадомская, Е. Термическое разложение дифенилового эфира / Е. Старокадомская // Журн. прикл. химии. – 1938. – Т. 11. – № 4. – С. 646-651.
83. Ingold, K. U. Free radicals by mass spectrometry: III. Radicals in the thermal decomposition of some benzene derivatives / K. U. Ingold, F. P. Lossing // Can. J. Chem. – 1953. – V. 31. – №. 1. – P. 30-41.
84. van Scheppingen, W. Carbon-oxygen bond strength in diphenyl ether and phenyl vinyl ether: an experimental and computational study / W. van Scheppingen, E. Dorrestijn, I. Arends, P. Mulder, H. G. Korth // J. Phys. Chem. A. – 1997. – V. 101. – №. 30. – P. 5404-5411.
85. Johns, I. B. Thermal stability of organic compounds / I. B. Johns, E. A. McElhill, J. O. Smith // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1962. – V. 1. – №. 1. – P. 2-6.
86. Jackson, M. T. Pyrolysis gas chromatography of phenyl polymers and phenyl ether / M. T. Jackson, J. Q. Walker // Anal. Chem. – 1971. – V. 43. – №. 1. – P. 74-78.
87. Factor, A. Thermal rearrangement of o-methyldiaryl ethers / A. Factor, H. Finkbeiner, R. A. Jerussi, D. M. White // J. Org. Chem. – 1970. – V. 35. – №. 1. – P. 57-62.
88. Motornaya, A. Adamantylcalixarenes with CMPO groups at the wide rim: synthesis and extraction of lanthanides and actinides / A. Motornaya, I. Vatsuro, E. Shokova, V. Hubsher-Bruder, M. Alyapyshev, V. Babain, M. Karavan, F. Arnaud-Neu, V. Bohmer, V. Kovalev // Tetrahedron. – 2007. – V. 63. – №. 22. – P. 4748-4755.
89. Pinkhassik, E. Calix[4]arene-based receptors with hydrogen-bonding groups immersed into a large cavity / E. Pinkhassik, V. Sidorov, I. Stibor // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63. – №. 26. – P. 9644-9651.
90. Kovalev, V. Electrophilic reactions of triadamantylated calix[4]arenes at the upper rim / V. Kovalev, E. Shokova, Y. Luzikov // Synthesis. – 1998. – V. 1998. – №. 07. – P. 1003-1008.

91. Горбачук, В.В. Молекулярное распознавание паров органических соединений твердым адамантилкаликс[4]ареном / В.В. Горбачук, Л.С. Савельева, М.А. Зиганшин, И.С. Антипин, В.А. Сидоров // Изв. АН. Сер. Хим. – 2004. – V. 53. – №. 1. – P. 60-65.
92. Wang, J. Polymeric Networks Assembled by Adamantyl and  $\beta$ -Cyclodextrin Substituted polyacrylates: Host–Guest Interactions, and the Effects of Ionic Strength and Extent of Substitution / J. Wang, D. T. Pham, X. Guo, L. Li, S. F. Lincoln, Z. Luo, H. Ke, L. Zheng, R. K. Prud'homme // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 49. – №. 2. – P. 609-612.
93. Wang, J. Aggregation of hydrophobic substituents of polyacrylates and their competitive complexation by  $\beta$ - and  $\gamma$ -cyclodextrins and their linked dimers in aqueous solution / J. Wang, L. Li, X. Guo, L. Zheng, D. T. Pham, S. F. Lincoln, H. T. Ngo, P. Clements, B. L. May, R. K. Prud'homme, C. J. Easton // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – V. 50. – №. 12. – P. 7566-7571.
94. Wang, J. Bridged-cyclodextrin supramolecular hydrogels: host–guest interaction between a cyclodextrin dimer and adamantyl substituted polyacrylates / J. Wang, Y. Xu, Y. Wang, J. Liu, J. Xu, L. Li, H. T. Nguyen, D. T. Pham, S. F. Lincoln, X. Guo // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – №. 57. – P. 46067-46073.
95. Hedrick, J. L. Step-growth polymers for high-performance materials / J. L. Hedrick, J. W. Labadie // ACS Symp. Ser. – 1996. – V. 624. – P. 207
96. van Bommel, K. J. Water-soluble adamantane-terminated dendrimers possessing a rhenium core / K. J. van Bommel, G. A. Metselaar, W. Verboom, D. N. Reinhoudt // J. Org. Chem. – 2001. – V. 66. – №. 16. – P. 5405-5412.
97. Lamanna, G. HYDRAMers: design, synthesis and characterization of different generation novel Hydra-like dendrons based on multifunctionalized adamantane / G. Lamanna, J. Russier, C. Ménard-Moyon, A. Bianco // Chem. Commun. – 2011. – V. 47. – №. 31. – P. 8955-8957.

98. Багрий, Е. И. Адамтансодержащие сложные эфиры, как возможные компоненты термостойких смазочных масел / Е. И. Багрий, Г. Б. Маравин // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – №. 6. – С. 467.
99. Соколенко, В. А. Антиокислительная активность адамантилфенолов / В. А. Соколенко, Н. М. Свирская, А. А. Великов, Н. В. Сизова // Кинетика и катализ. – 2002. – Т. 43. – №. 2. – С. 185-189.
100. Mathias, L. J. Adamantane-containing polymers / L. J. Mathias, J. J. Jensen, V. T. Reichert, C. M. Lewis, G. L. Tullos // ACS Symp. Ser. – 1996. – V. 624. – P. 197.
101. Tsai, C. W. Adamantane-based epoxy resin and siloxane-modified adamantane-based epoxy resin: Characterization of thermal, dielectric and optical properties / C. W. Tsai, K. H. Wu, C. C. Yang, G. P. Wang // React. Funct. Polym. – 2015. – V. 91. – P. 11-18.
102. Su, X. Novel adamantane-containing epoxy resin / X. Su, X. Jing // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – V. 106. – №. 2. – P. 737-742.
103. Патент US 3563919 США. Copolymers of adamantane and benzene / Schneider A. – заявл. 25.03.1969; опубли. 16.02.1971.
104. Тай Д. Т. Фенольные соединения и системы в качестве эффективных ингибиторов полимеризации при переработке жидких продуктов пиролиза: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / До Тьем Тай; науч. рук. А. Ф. Гоготов; ИХН СО РАН. – Томск, 2011. – 149 с.
105. Руденко, Д. С. Пространственно затрудненные фенолы нового поколения в качестве эффективных ингибиторов полимеризации в нефтехимических производствах / Д. С. Руденко, И. В. Петерсон, А. Ф. Гоготов // Наука. Технологии. Инновации. – 2013. – С. 339-342.
106. Гоготов, А. Ф. Одноатомные адамантилфенолы как высокоэффективные ингибиторы полимеризации для процессов переработки жидких продуктов пиролиза / А. Ф. Гоготов, До Тьем Тай, В. А. Соколенко, Н. М. Свирская, Дам Тхи Тхань Хай, Д. С. Руденко, И. В. Петерсон, А. И.

- Рубайло, В. К. Станкевич // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – №. 4. – С. 18-21.
107. Гоготов, А. Ф. Оценка ингибирующей активности диадамантилированных производных пирокатехина и гидрохинона при переработке жидких продуктов пиролиза / А. Ф. Гоготов, До Тьем Тай, В. А. Соколенко, Н. М. Свирская, Дам Тхи Тхань Хай, Д. С. Руденко, Т. И. Когай, И. В. Петерсон, А. И. Рубайло, В. К. Станкевич // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – №. 9. – С. 24-28.
108. Qin, X. Thermal stability and decomposition kinetics of 1, 3-dimethyladamantane / X. Qin, L. Yue, J. Wu, Y. Guo, L. Xu, W. Fang // Energy Fuels. – 2014. – V. 28. – №. 10. – P. 6210-6220.
109. Интернет ресурс <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>
110. Нестерова Т.Н. Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования / Т.Н. Нестерова, И.А. Нестеров. – Самара: СНЦ РАН, 2009. – 580 с.
111. Таразанов С. В. Равновесные превращения и термодинамические свойства (C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>9</sub>, адамантил) дифенилоксидов и некоторых бифенилов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Таразанов Сергей Вячеславович; науч. рук. Т. Н. Нестерова; СамГТУ. – Самара, 2017. – 176 с.
112. Druzhinina, A. I. Thermodynamic properties of 4-tert-butyl-diphenyl oxide / A. I. Druzhinina, S. M. Pimenova, S. V. Tarazanov, T. N. Nesterova, R. M. Varushchenko // J. Chem. Thermodyn. – 2015. – V. 87. – P. 69-77.
113. Таразанов, С. В. Теория и практика получения адамантиларенов / С. В. Таразанов, В. А. Шакун, Т. Н. Нестерова, В. С. Саркисова, П. В. Наумкин, И. А. Нестеров, О. В. Репина // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. - №. 5. – С. 608-617.
114. Соколенко, В. А. Взаимодействие резорцина с 1-адамантанолом / В. А. Соколенко, Н. М. Свирская, Т. И. Когай, М. С. Карпова, И. В.

- Королькова // Изв. вузов. Химия. Хим. технология. – 2011. – Т. 54. – №. 8. – С. 33-35.
115. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А. Т. Лебедев. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
116. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер: Пер. с англ. Б. Н. Тарасевича. – Москва: Мир, 2006. – 439 с.
117. NIST Standard Reference Database 1A. NIST/EPA/NIH EI AND NIST TANDEM LIBRARIES (NIST 17) and NIST MASS SPECTRAL SEARCH PROGRAM Version 2.3 Build May 4, 2017 for use with Microsoft(R) Windows(TM). 306,622 EI spectra for 267,376 compounds.
118. Шарбатян, П. А. Масс-спектры 1-ариладамантанов / П. А. Шарбатян, П. Б. Терентьев, В. В. Ковалев, Э. А. Шокова // Журн. орг. химии. – 1980. – № 16. – С. 308-314.
119. Ковалев, В. В. Масс-спектры 3-замещенных 1-ариладамантанов / В. В. Ковалев, П. А. Шарбатян, И. В. Князева, В. А. Шморгунов, Э. А. Шокова, П. Б. Терентьев // Журн. орг. химии. – 1988. – № 10. – С. 2121-2126.
120. Olah, G. A. Preparation of 2-Aryladamantanes and 3-Aryldiamantanes by Improved Ionic Hydrogenation of the Corresponding Tertiary Alcohols with Sodium Borohydride-Triflic Acid or Formic Acid-Triflic Acid' / G. A. Olah // J. Org. Chem. – 1988. – V. 53. – P. 5142-5143.
121. Olah, G. A. Solid acid (superacid) catalyzed regioselective adamantylation of substituted benzenes / G. A. Olah, B. Török, T. Shamma, M. Török, G. S. Prakash // Catal. Lett. – 1996. – V. 42. – №. 1-2. – P. 5-13.
122. Dolejšek, Z. Adamantane and its derivatives. VIII. Mass spectra of derivatives of adamantane formed by substitution at C<sub>(1)</sub> / Z. Dolejšek, S. Hala, V. Hanuš, S. Landa // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1966. – V. 31. – №. 2. – P. 435-449.

123. Dougherty, R. C. A perturbation molecular orbital approach to the interpretation of organic mass spectra. The relationship between mass spectrometric, thermolytic, and photolytic fragmentation reactions / R. C. Dougherty // *J. Am. Chem. Soc.* – 1968. – V. 90. – №. 21. – P. 5780-5788.
124. Лебедев Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швец. – Москва: Химия, 1984. – 376 с.
125. Шмид Р. Неформальная кинетика: В поисках путей химических реакций / Р. Шмид, В. Н. Сапунов. – Москва: Мир, 1985. – 264 с.
126. Большев Л. Н. Таблицы математической статистики / Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. – Москва: Наука, 1983. – 416 с.
127. Фаддеев М. А. Элементарная обработка результатов эксперимента / М. А. Фаддеев. – Санкт-Петербург: Лань, 2008. – 108 с.
128. Робинсон П. Мономолекулярные реакции / П. Робинсон, К. Холбрук: Пер. с англ. – Москва: Мир, 1975. – 380 с.
129. Воробьев Е. С. Методы кибернетики в химической технологии. Реализация основных вычислительных методов в пакете MS Excel и средствами MS VBA: Учебное пособие / Е. С. Воробьев, Ф. И. Воробьева. – Казань: Издательство КНИТУ. – 2015. – 105 С.
130. Липович В. Г. Алкилирование ароматических углеводородов / В. Г. Липович, М. Ф. Полубенцева. – Москва: Химия, 1985. – 271 с.
131. Naumkin, P. V. Theory and practice of Alkyl Aromatic Hydrocarbon Synthesis. 1. Branched Alkylbenzenes / P. V. Naumkin, T. N. Nesterova, I. A. Nesterov, A. M. Toikka, V. A. Shakun // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – V. 54. – №. 35. – P. 8629-8639.
132. Krymkin, N. Y. Theory and practice of alkyl phenol synthesis. Tert-octylphenols / N. Y. Krymkin, V. A. Shakun, T. N. Nesterova, P. V. Naumkin, M. V. Shuraev // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – V. 55. - №. 37. – P. 9829-9839.

133. Prosen, E. J. Heats of combustion and formation at 25-degrees-C of the alkylbenzenes through  $C_{10}H_{14}$ , and of the higher normal monoalkylbenzenes / E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. D. Rossini // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1946. – V. 36. – №. 5. – P. 455-461.
134. Reid R. C. The properties of gases and liquids / R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling. – New York: McGraw-Hill, 2001. – V. 5. – 803 p.
135. Klein, E. DFT/B3LYP study of O–H bond dissociation enthalpies of para and meta substituted phenols: Correlation with the phenolic C–O bond length / E. Klein, V. Lukeš // J. Mol. Struct. – 2006. – V. 767. – №. 1-3. – P. 43-50.
136. Luo, Y. R. Handbook of bond dissociation energies in organic compounds / Y. R. Luo. – Boca Raton: CRC press, 2002. – 392 p.
137. Walas, S. M. Reaction Kinetics for Chemical Engineers / S. M. Walas. – Boston: Butterworths Series in Chemical Engineering, 2013. – 432 p.

## Приложение 1

### Составы реакционных масс термолиза ТББ

Таблица П1.1

Состав реакционной массы термолиза ТББ, 703 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
5.0	0.05	0.05	0.00	0.08	0.00	0.04	98.80	0.96	0.02	0.00
10.0	0.09	0.10	0.00	0.23	0.00	0.13	97.19	2.08	0.08	0.11
15.0	0.12	0.16	0.00	0.25	0.00	0.14	96.82	2.33	0.09	0.09
20.0	0.13	0.16	0.00	0.32	0.00	0.16	96.19	2.81	0.10	0.13
25.0	0.20	0.24	0.01	0.38	0.04	0.18	94.19	4.23	0.04	0.48
30.0	0.16	0.26	0.05	0.47	0.01	0.17	94.42	3.98	0.05	0.43
35.0	0.17	0.35	0.04	0.55	0.05	0.17	93.01	4.99	0.09	0.58
45.0	0.23	0.48	0.05	0.82	0.08	0.19	91.89	5.49	0.12	0.66
60.0	0.33	0.76	0.10	1.25	0.20	0.25	89.27	6.81	0.18	0.85
75.0	0.34	1.24	0.27	1.67	0.46	0.28	85.99	8.41	0.23	1.10
85.0	0.39	1.52	0.35	2.36	0.64	0.33	84.53	8.44	0.31	1.12
90.0	0.44	1.82	0.45	2.47	0.81	0.32	83.23	8.97	0.41	1.08

Таблица П1.2

Состав реакционной массы термолиза ТББ, 708 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.06	0.02	0.00	0.04	0.00	0.04	98.99	0.82	0.01	0.02
5.0	0.09	0.04	0.00	0.10	0.00	0.06	97.60	2.00	0.01	0.10
7.0	0.11	0.07	0.00	0.14	0.00	0.07	97.04	2.44	0.02	0.10
10.0	0.12	0.08	0.00	0.25	0.01	0.09	96.38	2.91	0.03	0.14
12.0	0.15	0.14	0.01	0.41	0.02	0.12	95.03	3.84	0.03	0.25
15.0	0.18	0.23	0.02	0.50	0.03	0.12	94.47	4.08	0.04	0.33
20.0	0.27	0.29	0.02	0.63	0.08	0.14	93.43	4.57	0.08	0.48
25.0	0.29	0.49	0.05	0.81	0.14	0.21	92.29	5.09	0.10	0.53

Таблица П1.3

Состав реакционной массы термоллиза ТББ, 713 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.13	0.01	0.00	0.10	0.00	0.03	99.01	0.68	0.01	0.03
5.0	0.13	0.06	0.00	0.15	0.00	0.08	97.56	1.91	0.02	0.08
7.0	0.17	0.11	0.00	0.25	0.00	0.12	96.63	2.53	0.02	0.15
10.0	0.30	0.14	0.01	0.34	0.01	0.17	95.79	3.00	0.04	0.21
12.0	0.35	0.18	0.01	0.56	0.03	0.21	93.98	4.23	0.05	0.42
15.0	0.36	0.28	0.02	0.78	0.03	0.21	92.93	4.83	0.06	0.48
20.0	0.50	0.43	0.05	1.03	0.10	0.23	91.31	5.79	0.07	0.48
25.0	0.60	0.67	0.08	1.25	0.20	0.28	89.71	6.47	0.13	0.62

Таблица П1.4

Состав реакционной массы термоллиза ТББ, 718 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.13	0.03	0.00	0.09	0.00	0.09	98.32	1.23	0.01	0.09
5.0	0.19	0.18	0.00	0.36	0.00	0.12	96.20	2.72	0.04	0.19
7.0	0.22	0.30	0.02	0.42	0.04	0.18	94.51	3.86	0.05	0.40
10.0	0.32	0.34	0.03	0.79	0.08	0.28	93.08	4.51	0.07	0.50
12.0	0.39	0.37	0.03	0.83	0.08	0.28	92.34	5.00	0.10	0.57
15.0	0.51	0.62	0.07	1.25	0.11	0.33	90.13	6.02	0.17	0.78
20.0	0.58	0.84	0.13	1.59	0.24	0.33	88.10	6.99	0.22	0.97
25.0	0.65	1.22	0.25	1.99	0.42	0.40	85.46	8.19	0.32	1.07

Таблица П1.5

Состав реакционной массы термоллиза ТББ, 723 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.14	0.06	0.00	0.25	0.00	0.15	97.41	1.80	0.05	0.15
5.0	0.30	0.30	0.00	0.55	0.00	0.16	94.83	3.47	0.10	0.29
7.0	0.31	0.48	0.05	1.03	0.07	0.24	91.87	5.17	0.14	0.64
10.0	0.42	0.55	0.05	1.23	0.14	0.39	90.24	6.03	0.16	0.79
12.0	0.66	0.88	0.12	1.76	0.16	0.36	88.47	6.47	0.21	0.91
15.0	0.65	0.94	0.12	1.71	0.19	0.43	87.53	7.09	0.28	1.06
20.0	0.66	1.25	0.22	2.15	0.39	0.43	84.89	8.18	0.36	1.45
25.0	0.71	1.77	0.43	2.75	0.64	0.53	81.20	9.92	0.52	1.52

Таблица П1.6

Состав реакционной массы термолиза ТББ, 728 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.16	0.08	0.00	0.36	0.00	0.20	96.88	2.13	0.03	0.16
5.0	0.21	0.26	0.02	0.82	0.06	0.24	93.17	4.58	0.06	0.57
7.0	0.31	0.59	0.10	1.50	0.14	0.38	89.93	6.22	0.07	0.76
10.0	0.51	0.66	0.11	1.73	0.23	0.50	87.55	7.34	0.15	1.21
12.0	0.56	0.70	0.14	1.98	0.26	0.50	86.93	7.40	0.28	1.25
15.0	0.65	1.32	0.29	2.50	0.49	0.58	83.72	8.64	0.39	1.42
20.0	0.72	2.08	0.51	3.35	1.02	0.63	80.14	9.45	0.47	1.62
25.0	0.80	2.78	0.88	3.86	1.48	0.73	76.55	10.56	0.63	1.74

Таблица П1.7

Состав реакционной массы термолиза ТББ, 733 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.19	0.11	0.00	0.24	0.00	0.22	96.53	2.45	0.09	0.17
5.0	0.32	0.22	0.03	0.60	0.12	0.29	92.06	5.65	0.12	0.58
7.0	0.49	0.69	0.14	1.28	0.18	0.46	88.38	7.13	0.23	1.03
10.0	0.59	0.77	0.15	1.99	0.29	0.55	85.47	8.56	0.36	1.26
12.0	0.62	0.98	0.26	2.27	0.37	0.60	84.09	8.79	0.37	1.65
15.0	0.65	1.68	0.43	2.95	0.73	0.65	80.58	10.08	0.49	1.76
17.0	0.74	1.94	0.47	3.58	1.03	0.73	78.98	10.25	0.56	1.73
20.0	0.78	2.89	0.74	4.11	1.52	0.74	76.07	10.62	0.67	1.85
22.0	0.87	3.76	1.22	4.47	2.13	0.84	72.81	11.10	0.81	1.98

Таблица П1.8

Состав реакционной массы термолиза ТББ, 738 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.24	0.12	0.00	0.53	0.00	0.25	96.27	2.35	0.09	0.15
5.0	0.42	0.33	0.04	1.04	0.11	0.38	91.43	5.39	0.11	0.75
7.0	0.51	0.70	0.10	1.71	0.14	0.62	88.77	6.30	0.18	0.96
10.0	0.64	0.90	0.14	2.18	0.30	0.71	85.83	7.68	0.30	1.33
12.0	0.72	1.15	0.25	2.51	0.40	0.70	83.56	8.68	0.35	1.68
15.0	0.94	1.67	0.44	3.15	0.70	0.81	80.76	9.32	0.45	1.76
17.0	0.99	2.38	0.73	4.11	1.32	0.88	77.66	9.67	0.52	1.74
20.0	1.12	3.13	1.38	4.94	2.04	1.01	73.66	10.14	0.62	1.95

Таблица П1.9

Состав реакционной массы термолиза ТББ, 743 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
2.0	0.36	0.30	0.05	0.69	0.06	0.39	93.62	4.04	0.12	0.38
3.0	0.41	0.45	0.06	0.92	0.10	0.53	92.01	4.87	0.14	0.51
4.0	0.46	0.52	0.08	1.17	0.10	0.54	90.93	5.35	0.21	0.63
5.0	0.58	1.34	0.19	2.33	0.27	0.73	84.67	8.03	0.38	1.49
7.0	0.79	1.50	0.24	2.92	0.41	0.77	82.93	8.35	0.39	1.71
10.0	0.75	1.80	0.56	3.32	0.86	0.78	80.61	9.31	0.43	1.57
11.0	0.90	2.24	1.06	3.96	1.39	0.87	76.94	10.33	0.51	1.81
15.0	1.18	4.24	1.84	5.20	2.39	1.15	71.05	9.99	0.76	2.19

Таблица П1.10

Состав реакционной массы термолиза ТББ, 748 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.32	0.22	0.03	0.67	0.03	0.24	94.98	3.16	0.10	0.26
2.0	0.47	0.44	0.05	1.00	0.10	0.31	91.90	5.02	0.12	0.59
3.0	0.58	0.61	0.07	1.40	0.11	0.53	90.48	5.41	0.17	0.63
5.0	0.72	1.18	0.16	2.36	0.28	0.73	85.56	7.42	0.31	1.27
7.0	0.79	1.79	0.41	2.83	0.41	0.78	82.09	8.85	0.36	1.70
9.0	1.00	2.85	0.74	3.83	1.10	1.00	77.33	9.61	0.51	2.02
10.0	1.35	3.80	1.01	4.23	1.80	1.20	73.42	10.43	0.65	2.10
12.0	1.61	4.93	2.06	5.42	2.92	1.41	67.83	10.50	0.86	2.46

Таблица П1.11

Состав реакционной массы термолиза ТББ, 753 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	Толуол	ЭБ	ИПБ	НПБ	АМС	ТББ	ИББ	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00	0.00
1.0	0.29	0.13	0.00	0.56	0.00	0.24	96.36	2.21	0.08	0.14
2.0	0.52	0.42	0.04	0.95	0.09	0.41	91.76	5.06	0.10	0.65
3.0	0.69	0.69	0.06	1.44	0.09	0.70	90.21	5.37	0.13	0.62
4.0	0.85	1.02	0.12	2.08	0.26	0.77	86.93	6.71	0.24	1.03
5.0	0.98	1.30	0.21	2.41	0.37	0.70	83.55	8.44	0.33	1.69
6.0	1.08	1.65	0.39	2.94	0.59	0.86	81.86	8.48	0.41	1.74
7.0	1.12	1.86	0.63	3.57	0.96	0.91	80.14	8.66	0.45	1.69
8.0	1.36	2.49	1.36	4.80	1.69	0.97	75.69	9.15	0.52	1.96

Таблица П1.12

Состав реакционной массы термоллиза НББ, 723 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	МеБ	ЭБ	Стирол	ИПБ	МеСтирол	НПБ	МеСтирол	АМС	ИББ	ВББ	ИПенБ	НББ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
1.0	0.00	0.91	0.07	1.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	97.13
2.0	0.00	2.81	0.36	3.90	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	92.45
3.0	0.03	5.53	0.90	4.59	0.00	0.15	0.16	0.09	0.00	0.06	0.61	0.20	87.68
4.0	0.04	9.68	1.91	4.81	0.06	0.17	0.36	0.20	0.10	0.16	0.97	0.35	81.19
5.0	0.07	10.84	2.01	4.59	0.03	0.16	0.39	0.23	0.09	0.17	0.96	0.40	80.06
5.1	0.05	10.02	1.91	4.52	0.04	0.15	0.40	0.21	0.09	0.17	0.96	0.43	81.05
5.2	0.06	10.00	1.92	4.49	0.05	0.17	0.38	0.19	0.07	0.15	1.01	0.41	81.10
5.3	0.06	10.04	1.94	4.52	0.03	0.16	0.40	0.23	0.09	0.18	0.95	0.42	80.98
5.4	0.09	9.17	1.96	4.47	0.00	0.23	0.48	0.38	0.11	0.22	1.15	0.54	81.20
6.0	0.06	13.20	3.14	3.80	0.07	0.16	0.58	0.29	0.14	0.28	1.20	0.51	76.57
7.0	0.09	14.96	4.25	3.18	0.18	0.17	0.87	0.40	0.15	0.37	1.51	0.65	73.22

Таблица П1.13

Состав реакционной массы термоллиза ВББ, 723 К, % мол.

Время, мин.	Бензол	МеБ	ЭБ	Стирол	ИПБ	МеСтирол	НПБ	АМС	ВББ	МеИн	НББ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00	0.00
1.0	0.00	0.04	0.72	0.05	0.12	0.00	0.00	2.36	95.97	0.48	0.26
2.0	0.03	0.19	1.50	0.20	0.50	0.09	0.26	4.51	91.04	1.16	0.51
3.0	0.04	0.22	2.69	0.31	0.81	0.15	0.36	6.05	87.20	1.51	0.67
4.0	0.05	0.42	3.46	0.29	1.16	0.15	0.57	6.90	84.16	1.87	0.96
5.0	0.07	0.59	4.51	0.35	2.14	0.16	0.70	7.61	81.07	2.00	0.82
6.0	0.09	0.83	4.99	0.39	2.83	0.31	1.19	7.82	77.92	2.54	1.09
7.0	0.12	1.11	5.60	0.35	3.91	0.34	1.29	7.85	75.88	2.61	0.94
8.0	0.14	1.20	6.67	0.36	5.12	0.25	1.41	7.61	73.44	2.63	1.18

## Приложение 2

### Составы реакционных масс термоллиза 4-ТБФ

Таблица П2.1

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 673 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
15.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.30	0.70
30.0	0.15	0.00	0.00	0.00	0.02	96.16	3.68
45.0	0.21	0.00	0.00	0.00	0.05	95.89	3.85
60.0	0.36	0.00	0.00	0.00	0.02	94.45	5.18
90.0	0.65	0.00	0.00	0.00	0.04	91.86	7.45
120.0	1.04	0.14	0.00	0.03	0.07	87.94	10.79
150.0	1.55	0.18	0.00	0.06	0.08	86.69	11.44
180.0	1.84	0.45	0.02	0.12	0.13	80.96	16.48
210.0	2.79	0.77	0.04	0.26	0.21	75.06	20.87
240.0	3.94	1.27	0.09	0.36	0.31	68.70	25.33
270.0	3.08	0.95	0.14	0.33	0.27	72.44	22.80
300.0	3.77	1.52	0.18	0.47	0.38	67.84	25.85

Таблица П2.2

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 678 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
10.0	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	98.05	1.72
20.0	0.45	0.00	0.00	0.00	0.05	95.63	3.86
30.0	0.87	0.19	0.00	0.04	0.09	92.72	6.10
40.0	0.69	0.09	0.00	0.02	0.06	93.67	5.47
50.0	0.74	0.13	0.00	0.03	0.08	93.16	5.85
60.0	1.34	0.20	0.00	0.08	0.14	89.70	8.55
75.0	1.33	0.30	0.00	0.09	0.15	87.59	10.55
90.0	1.58	0.43	0.01	0.14	0.17	84.06	13.62
105.0	1.91	0.57	0.01	0.21	0.21	82.61	14.48
120.0	2.35	0.95	0.06	0.29	0.29	76.97	19.11
135.0	2.58	0.93	0.07	0.38	0.35	76.59	19.10
150.0	3.02	1.24	0.14	0.49	0.41	70.23	24.49
165.0	4.29	1.74	0.23	0.61	0.46	68.88	23.79
180.0	3.94	1.63	0.20	0.74	0.50	69.81	23.18

Таблица П2.3

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 683 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
10.0	0.23	0.01	0.00	0.00	0.01	97.83	1.93
20.0	0.36	0.02	0.00	0.00	0.03	94.81	4.77
30.0	0.69	0.04	0.00	0.01	0.05	92.48	6.73
40.0	1.17	0.09	0.00	0.03	0.09	91.39	7.23
50.0	1.46	0.14	0.00	0.05	0.13	89.32	8.90
60.0	1.88	0.27	0.01	0.09	0.17	84.08	13.50
75.0	2.13	0.50	0.04	0.15	0.23	82.25	14.71
90.0	1.90	0.33	0.01	0.12	0.19	83.64	13.81
105.0	2.00	0.89	0.06	0.35	0.37	80.28	16.05
120.0	2.95	1.13	0.14	0.48	0.44	76.20	18.67

Таблица П2.4

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 688 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
10.0	0.35	0.03	0.00	0.00	0.01	97.52	2.09
20.0	0.50	0.07	0.00	0.02	0.04	93.80	5.58
30.0	1.25	0.10	0.00	0.04	0.08	90.91	7.62
40.0	1.60	0.23	0.01	0.11	0.12	87.16	10.77
50.0	1.70	0.55	0.01	0.14	0.17	85.35	12.09
60.0	2.37	0.67	0.03	0.18	0.18	83.43	13.15
75.0	3.07	0.92	0.04	0.25	0.23	78.10	17.39
90.0	4.05	1.37	0.08	0.39	0.35	72.57	21.20
105.0	4.59	1.91	0.16	0.58	0.41	69.78	22.57
120.0	5.09	2.94	0.27	0.72	0.52	67.68	22.78

Таблица П2.5

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 693 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
5.0	0.34	0.01	0.00	0.00	0.02	98.60	1.03
10.0	0.58	0.04	0.00	0.00	0.04	94.64	4.69
15.0	0.82	0.09	0.00	0.01	0.06	92.58	6.44
20.0	1.07	0.15	0.00	0.02	0.06	92.63	6.07
30.0	2.03	0.33	0.01	0.09	0.11	87.87	9.56
40.0	2.38	0.46	0.02	0.19	0.18	83.92	12.85
50.0	3.13	1.21	0.05	0.32	0.34	76.85	18.10
60.0	4.06	1.43	0.08	0.44	0.37	73.06	20.57
75.0	4.22	1.62	0.11	0.60	0.43	71.81	21.21
90.0	6.20	3.01	0.28	0.86	0.60	65.53	23.53
100.0	6.86	3.74	0.40	1.08	0.66	62.77	24.49

Таблица П2.6

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 698 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
5.0	0.54	0.02	0.00	0.00	0.01	97.06	2.38
7.0	0.66	0.03	0.00	0.02	0.05	94.92	4.32
10.0	0.78	0.04	0.00	0.02	0.05	94.44	4.68
15.0	1.30	0.12	0.00	0.06	0.09	91.58	6.87
20.0	1.78	0.28	0.00	0.07	0.10	88.50	9.27
25.0	1.88	0.33	0.00	0.07	0.15	87.21	10.37
30.0	2.03	0.54	0.01	0.11	0.19	85.45	11.67
35.0	2.47	0.87	0.03	0.20	0.24	81.78	14.42
40.0	3.10	0.93	0.03	0.23	0.29	78.73	16.69
45.0	3.20	1.02	0.07	0.31	0.34	77.24	17.82
50.0	3.55	1.15	0.09	0.39	0.39	76.16	18.27
60.0	4.84	1.80	0.18	0.66	0.48	71.13	20.92

Таблица П2.7

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 703 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
5.0	0.45	0.03	0.00	0.00	0.03	96.31	3.17
7.0	0.67	0.06	0.00	0.01	0.05	94.87	4.33
10.0	0.90	0.12	0.00	0.04	0.12	92.69	6.13
15.0	1.33	0.20	0.01	0.08	0.14	89.47	8.77
20.0	2.12	0.30	0.01	0.17	0.20	85.83	11.37
25.0	2.58	0.62	0.02	0.19	0.27	82.54	13.78
30.0	3.53	0.90	0.05	0.25	0.29	79.04	15.94
35.0	3.80	1.03	0.06	0.37	0.38	77.48	16.88
40.0	4.29	1.57	0.10	0.58	0.48	73.17	19.82
45.0	4.89	2.32	0.19	0.75	0.54	68.74	22.57
50.0	5.17	2.76	0.33	1.10	0.71	67.90	22.05

Таблица П2.8

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 708 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
3.0	0.59	0.08	0.00	0.00	0.08	94.74	4.51
7.0	1.14	0.24	0.00	0.04	0.13	90.91	7.54
10.0	2.36	0.42	0.01	0.13	0.23	86.20	10.65
12.0	2.03	0.61	0.02	0.11	0.25	86.48	10.50
15.0	3.03	0.82	0.03	0.21	0.30	81.77	13.84
20.0	3.54	1.09	0.05	0.26	0.35	79.33	15.38
25.0	4.62	1.62	0.11	0.41	0.44	75.43	17.37
30.0	5.17	2.61	0.21	0.68	0.56	71.37	19.39

Таблица П2.9

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 713 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
2.0	0.41	0.01	0.00	0.00	0.04	97.49	2.04
5.0	0.92	0.09	0.00	0.01	0.07	93.96	4.96
7.0	1.87	0.17	0.00	0.06	0.12	89.98	7.79
10.0	2.25	0.34	0.02	0.09	0.15	86.88	10.28
12.0	2.68	0.35	0.02	0.10	0.17	85.78	10.90
15.0	3.04	0.48	0.05	0.22	0.27	82.77	13.18
17.0	3.41	0.94	0.06	0.33	0.33	80.26	14.68
20.0	4.03	1.13	0.08	0.35	0.33	77.61	16.47
25.0	4.93	1.89	0.12	0.59	0.49	73.59	18.40
30.0	5.76	2.49	0.33	0.80	0.62	68.70	21.31
35.0	6.21	3.31	0.41	1.22	0.77	63.59	24.48
40.0	8.31	4.70	0.70	1.78	0.89	60.55	23.07

Таблица П2.10

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 718 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
2.0	0.62	0.05	0.00	0.00	0.06	95.88	3.39
3.0	0.86	0.07	0.00	0.00	0.09	93.68	5.30
4.0	0.95	0.08	0.00	0.00	0.07	93.10	5.80
5.0	1.12	0.28	0.00	0.00	0.13	92.13	6.34
7.0	1.83	0.56	0.00	0.06	0.22	89.72	7.61
8.0	2.16	0.38	0.00	0.04	0.21	86.98	10.23
10.0	2.57	0.92	0.00	0.15	0.36	83.45	12.55
12.0	3.34	1.34	0.03	0.25	0.49	80.71	13.84
15.0	4.49	1.76	0.10	0.37	0.66	76.37	16.25
17.0	4.98	2.51	0.14	0.58	0.65	72.58	18.56
20.0	5.67	2.94	0.18	0.81	0.88	71.72	17.80
25.0	6.98	3.99	0.40	1.39	1.06	66.24	19.94
30.0	8.13	6.03	0.79	1.92	1.25	59.18	22.70

Таблица П2.11

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 723 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
2.0	0.39	0.02	0.00	0.00	0.02	97.15	2.41
3.0	0.82	0.09	0.00	0.01	0.04	94.15	4.90
4.0	1.56	0.20	0.00	0.02	0.10	93.13	5.00
5.0	1.82	0.25	0.00	0.04	0.15	90.53	7.20
7.0	2.05	0.46	0.00	0.11	0.26	88.19	8.93
8.0	2.93	0.64	0.01	0.15	0.32	84.79	11.17
10.0	4.11	0.92	0.01	0.27	0.44	80.62	13.63
12.0	4.20	0.92	0.02	0.32	0.46	80.35	13.73
15.0	4.31	1.35	0.05	0.71	0.74	76.97	15.87
17.0	7.05	3.75	0.08	0.96	0.86	63.93	23.39
20.0	7.27	3.58	0.32	1.07	1.04	65.43	21.30
25.0	8.27	5.17	0.71	1.75	1.09	60.59	22.44

Таблица П2.12

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 728 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
2.0	1.06	0.06	0.00	0.00	0.02	95.34	3.52
3.0	1.66	0.32	0.00	0.01	0.21	90.68	7.12
4.0	2.43	0.27	0.00	0.06	0.25	86.99	10.00
5.0	2.09	0.21	0.00	0.04	0.19	87.55	9.91
7.0	3.12	0.58	0.00	0.11	0.26	81.89	14.05
8.0	3.29	0.75	0.01	0.15	0.32	81.09	14.39
10.0	3.66	1.33	0.04	0.29	0.44	77.45	16.78
12.0	4.26	1.89	0.05	0.41	0.72	74.91	17.78
15.0	5.42	3.00	0.16	0.76	0.84	68.74	21.10
17.0	6.13	3.11	0.28	0.99	0.95	67.12	21.44
20.0	7.99	4.93	0.58	1.47	1.12	60.34	23.56

Таблица П2.13

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 733 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
1.0	0.42	0.05	0.00	0.00	0.03	95.78	3.73
2.0	1.19	0.27	0.00	0.03	0.17	90.67	7.67
3.5	1.88	0.47	0.00	0.07	0.24	87.23	10.11
5.0	4.32	1.72	0.09	0.34	0.56	76.28	16.69
7.0	3.85	1.72	0.07	0.33	0.51	76.68	16.85
7.5	4.29	2.22	0.10	0.48	0.63	73.42	18.86
9.0	5.75	3.30	0.21	0.82	0.86	68.21	20.84
10.0	6.45	3.52	0.26	1.02	0.91	66.76	21.08
11.0	8.05	4.49	0.34	1.07	1.02	60.12	24.91
12.0	8.90	6.60	0.70	1.82	1.28	56.22	24.48

Таблица П2.14

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБФ, 738 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-МеФ	4-ЭФ	4-НПФ	4-ИПФ	4-ТБФ	4-ИБФ
0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00	0.00
1.0	0.62	0.05	0.00	0.00	0.03	95.36	3.94
2.0	1.14	0.27	0.00	0.03	0.17	90.77	7.62
3.0	1.94	0.47	0.00	0.07	0.24	86.26	11.02
4.0	4.59	1.90	0.09	0.34	0.56	75.27	17.25
5.0	4.80	2.00	0.09	0.38	0.57	74.08	18.08
6.0	5.25	2.20	0.10	0.48	0.62	71.72	19.63
7.0	7.33	4.13	0.29	0.94	0.95	65.80	20.58

## Приложение 3

### Составы реакционных масс термолиза 4-ТББФ

Таблица ПЗ.1

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 703 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.008	0.000	0.000	0.021	0.000	99.680	0.290
7.0	0.010	0.000	0.000	0.021	0.000	99.629	0.340
10.0	0.020	0.000	0.000	0.040	0.000	99.399	0.541
15.0	0.031	0.000	0.000	0.044	0.000	99.207	0.718
20.0	0.030	0.030	0.000	0.066	0.000	98.853	1.022
30.0	0.041	0.045	0.000	0.093	0.000	98.480	1.341
40.0	0.051	0.071	0.000	0.116	0.015	98.181	1.565
50.0	0.067	0.062	0.003	0.107	0.021	97.887	1.854
60.0	0.106	0.084	0.000	0.225	0.022	97.448	2.115
80.0	0.152	0.310	0.001	0.250	0.033	96.028	3.227
90.0	0.213	0.306	0.004	0.224	0.052	95.597	3.604
100.0	0.201	0.311	0.001	0.342	0.061	95.639	3.444
120.0	0.382	0.476	0.010	0.359	0.063	94.446	4.265
140.0	0.402	0.624	0.031	0.492	0.106	93.391	4.953
160.0	0.351	0.720	0.045	0.653	0.186	92.979	5.066
180.0	0.424	0.889	0.063	0.779	0.252	92.129	5.463

Таблица ПЗ.2

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 708 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	99.858	0.120
7.0	0.010	0.005	0.000	0.022	0.000	99.673	0.291
10.0	0.086	0.020	0.000	0.064	0.005	99.525	0.300
15.0	0.196	0.037	0.000	0.117	0.007	98.778	0.865
20.0	0.095	0.080	0.000	0.118	0.011	98.577	1.119
30.0	0.109	0.100	0.000	0.150	0.012	98.382	1.246
40.0	0.164	0.038	0.000	0.107	0.000	97.410	2.282
50.0	0.173	0.231	0.004	0.129	0.043	96.473	2.948
60.0	0.179	0.250	0.005	0.132	0.054	96.350	3.031
80.0	0.202	0.263	0.008	0.215	0.061	96.062	3.189
90.0	0.296	0.349	0.011	0.350	0.071	95.222	3.700
100.0	0.375	0.499	0.020	0.527	0.125	94.178	4.276
120.0	0.469	0.668	0.045	0.718	0.169	92.857	5.075

Таблица ПЗ.3

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТББФ, 713 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.082	0.000	0.000	0.032	0.000	99.285	0.601
7.0	0.096	0.000	0.000	0.054	0.000	98.899	0.952
10.0	0.068	0.038	0.000	0.060	0.000	98.664	1.171
15.0	0.109	0.088	0.000	0.091	0.007	97.893	1.812
20.0	0.178	0.125	0.004	0.100	0.011	97.159	2.424
40.0	0.227	0.304	0.006	0.182	0.033	95.682	3.566
60.0	0.287	0.426	0.014	0.291	0.022	95.048	3.912
70.0	0.314	0.487	0.023	0.696	0.096	93.466	4.918
80.0	0.354	0.584	0.038	0.714	0.180	92.857	5.273
90.0	0.484	0.881	0.050	0.821	0.201	91.376	6.188
100.0	0.528	1.017	0.060	1.106	0.379	90.595	6.315

Таблица ПЗ.4

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТББФ, 718 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
2.0	0.020	0.050	0.000	0.043	0.000	99.425	0.462
5.0	0.082	0.018	0.000	0.054	0.011	98.935	0.901
7.0	0.093	0.094	0.000	0.000	0.010	99.288	0.515
10.0	0.123	0.050	0.000	0.097	0.011	98.340	1.380
12.0	0.101	0.050	0.000	0.140	0.032	98.549	1.127
14.0	0.150	0.038	0.003	0.064	0.010	98.643	1.093
15.0	0.183	0.091	0.004	0.154	0.011	97.841	1.716
25.0	0.209	0.100	0.003	0.350	0.022	97.102	2.214
30.0	0.253	0.114	0.005	0.151	0.020	96.898	2.559
35.0	0.210	0.130	0.013	0.269	0.017	96.361	3.000
40.0	0.182	0.219	0.015	0.344	0.024	95.785	3.433
50.0	0.222	0.308	0.018	0.429	0.046	94.148	4.829
60.0	0.399	0.695	0.027	0.744	0.206	91.852	6.077
70.0	0.417	0.743	0.036	0.726	0.223	91.729	6.126
80.0	0.528	1.290	0.072	1.031	0.354	90.124	6.602
90.0	0.578	1.339	0.087	1.025	0.393	89.632	6.946

Таблица ПЗ.5

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 723 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.051	0.004	0.000	0.050	0.006	99.078	0.811
7.0	0.081	0.032	0.000	0.086	0.009	98.772	1.019
10.0	0.119	0.060	0.000	0.151	0.011	98.367	1.292
15.0	0.198	0.123	0.010	0.279	0.021	97.649	1.720
20.0	0.238	0.147	0.017	0.353	0.030	95.297	3.919
40.0	0.494	0.698	0.050	0.776	0.253	91.229	6.501
60.0	0.588	1.754	0.160	1.483	0.652	87.330	8.034
80.0	0.742	2.358	0.223	1.709	0.867	85.294	8.807

Таблица ПЗ.6

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 728 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
2.0	0.096	0.000	0.000	0.086	0.012	98.895	0.911
5.0	0.146	0.050	0.000	0.161	0.017	98.250	1.377
7.0	0.173	0.091	0.000	0.193	0.021	97.884	1.638
10.0	0.159	0.101	0.000	0.207	0.032	97.208	2.293
12.0	0.259	0.212	0.012	0.243	0.041	96.485	2.748
15.0	0.282	0.308	0.030	0.356	0.109	95.045	3.870
30.0	0.453	1.057	0.051	1.211	0.433	89.835	6.960
40.0	0.683	2.018	0.212	1.783	0.700	86.029	8.575
50.0	0.726	2.462	0.231	1.726	0.817	85.248	8.790
60.0	0.812	2.683	0.250	1.864	0.858	84.361	9.173
70.0	0.929	3.740	0.490	2.587	1.341	81.486	9.428
80.0	1.088	4.323	0.694	2.966	1.570	79.252	10.107

Таблица ПЗ.7

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТББФ, 733 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
7.0	0.109	0.036	0.000	0.120	0.006	97.856	1.874
10.0	0.190	0.077	0.000	0.152	0.012	96.723	2.846
12.0	0.272	0.175	0.000	0.339	0.017	95.721	3.476
15.0	0.315	0.352	0.000	0.416	0.021	94.955	3.940
17.0	0.325	0.490	0.012	0.506	0.025	93.875	4.768
20.0	0.356	0.527	0.025	0.587	0.053	93.206	5.246
22.0	0.423	0.662	0.026	0.630	0.086	92.332	5.841
25.0	0.493	0.896	0.050	0.774	0.189	90.908	6.690
30.0	0.616	1.260	0.058	1.011	0.343	89.113	7.599
40.0	0.800	2.280	0.165	1.386	0.607	86.580	8.182

Таблица ПЗ.8

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТББФ, 738 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
2.0	0.096	0.000	0.000	0.086	0.012	98.896	0.911
5.0	0.109	0.063	0.000	0.203	0.019	97.997	1.609
7.0	0.181	0.088	0.000	0.225	0.034	97.385	2.088
10.0	0.267	0.110	0.010	0.321	0.051	96.267	2.973
12.0	0.282	0.364	0.012	0.379	0.075	95.195	3.694
17.0	0.354	0.833	0.020	0.556	0.157	92.541	5.539
20.0	0.492	0.983	0.040	0.612	0.212	91.594	6.067
22.0	0.613	1.087	0.061	0.861	0.239	90.788	6.352
25.0	0.656	1.133	0.081	1.070	0.301	89.852	6.907
30.0	0.745	1.654	0.149	1.257	0.515	88.325	7.355

Таблица ПЗ.9

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 743 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.208	0.151	0.000	0.311	0.022	96.779	2.529
7.0	0.360	0.213	0.000	0.455	0.042	95.827	3.104
10.0	0.403	0.340	0.000	0.690	0.053	94.750	3.764
12.0	0.430	0.760	0.069	0.908	0.081	92.879	4.873
15.0	0.559	0.834	0.057	1.120	0.107	91.967	5.357
17.0	0.588	0.946	0.104	1.293	0.133	90.986	5.950
20.0	0.778	1.361	0.117	1.506	0.371	88.038	7.830
25.0	0.907	1.880	0.166	1.761	0.484	86.370	8.433
30.0	0.956	2.877	0.448	2.586	1.009	83.602	8.523
35.0	1.016	3.251	0.561	2.706	1.228	82.359	8.880
40.0	1.315	4.931	0.970	3.532	1.979	77.552	9.722

Таблица ПЗ.10

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 748 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
2.0	0.110	0.050	0.000	0.160	0.000	98.420	1.260
5.0	0.180	0.120	0.000	0.290	0.000	96.380	3.030
7.0	0.210	0.290	0.000	0.420	0.000	95.130	3.950
8.0	0.220	0.380	0.000	0.700	0.000	94.570	4.130
10.0	0.300	0.400	0.000	0.910	0.000	93.770	4.620
12.0	0.450	0.510	0.000	1.070	0.000	92.940	5.030
14.0	0.460	0.820	0.070	1.200	0.090	92.020	5.340
15.0	0.490	0.790	0.100	1.250	0.120	91.320	5.940
17.0	0.570	0.910	0.140	1.640	0.170	90.410	6.170
19.0	0.670	1.100	0.120	1.570	0.230	89.750	6.560
20.0	0.890	1.390	0.200	1.770	0.300	88.210	7.250
22.0	0.910	1.680	0.270	2.010	0.480	87.060	7.590
24.0	0.940	2.140	0.320	2.410	0.640	85.600	7.940
25.0	1.000	2.380	0.330	2.510	0.760	84.510	8.500
27.0	1.020	2.570	0.350	2.660	0.850	83.710	8.840
30.0	1.110	3.190	0.520	3.050	1.270	81.960	8.890
32.0	1.180	3.220	0.720	3.070	1.320	81.130	9.360
35.0	1.230	3.750	0.860	3.260	1.630	79.500	9.780
40.0	1.400	4.970	1.250	3.780	2.280	76.290	10.020

Таблица ПЗ.11

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 753 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.294	0.098	0.000	0.487	0.000	96.118	3.003
7.0	0.468	0.231	0.000	0.738	0.000	94.513	4.051
10.0	0.522	0.466	0.000	1.069	0.098	92.849	4.996
12.0	0.613	0.647	0.000	1.287	0.126	91.579	5.749
15.0	0.758	1.253	0.121	1.795	0.305	89.386	6.382
17.0	0.795	1.516	0.291	1.957	0.424	87.327	7.692
20.0	1.077	2.238	0.567	2.548	0.880	84.052	8.638
22.0	1.296	2.854	0.671	2.477	1.188	83.112	8.403
25.0	1.351	3.000	0.950	3.036	1.565	80.363	9.736
30.0	1.695	5.271	1.416	3.839	2.026	75.250	10.504
40.0	1.993	7.836	2.944	4.617	3.789	68.601	10.220

Таблица ПЗ.12

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 758 К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.308	0.527	0.000	0.759	0.000	94.610	3.796
7.0	0.502	0.825	0.000	1.181	0.000	91.910	5.582
10.0	0.707	1.360	0.204	1.892	0.252	88.422	7.162
12.0	1.058	1.868	0.282	2.323	0.429	86.639	7.402
15.0	1.191	2.633	0.455	3.090	0.823	83.196	8.612
17.0	1.512	3.496	0.667	3.143	1.100	81.061	9.021
20.0	1.660	4.505	0.725	3.861	1.936	77.721	9.592
22.0	1.866	5.365	1.269	3.915	1.995	75.672	9.917
25.0	1.906	5.996	2.027	4.359	2.793	72.205	10.714
30.0	2.380	9.749	3.116	4.969	3.387	65.669	10.730

Таблица ПЗ.13

Состав реакционной массы термолиза 4-ТББФ, 763К, % мол.

Время, мин.	БФ	4-МеБФ	4-ЭБФ	4-ИПБФ	4-НПБФ	4-ТББФ	4-ИББФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.820	0.992	0.069	1.424	0.106	90.771	5.819
7.0	1.009	1.555	0.138	1.811	0.202	88.476	6.810
10.0	1.313	2.997	0.805	2.716	0.716	82.345	9.108
12.0	1.339	3.374	0.782	2.692	1.010	81.440	9.364
15.0	1.715	5.458	1.447	4.052	2.005	75.382	9.941
17.0	2.009	5.779	1.857	4.117	2.299	73.990	9.948
20.0	2.025	6.721	2.122	4.658	3.026	71.530	9.918
22.0	2.227	7.995	3.199	5.124	3.167	68.252	10.037

## Приложение 4

### Составы реакционных масс термолиза 4-ТБДФО

Таблица П4.1

Состав реакционной массы термолиза 4-ТБДФО, 703К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.040	0.026	0.002	0.034	0.033	0.000	0.026	0.004	99.261	0.573
10.0	0.074	0.048	0.007	0.072	0.071	0.000	0.066	0.007	98.502	1.153
15.0	0.103	0.061	0.007	0.104	0.122	0.004	0.114	0.010	97.915	1.560
20.0	0.133	0.076	0.008	0.114	0.133	0.010	0.143	0.007	97.686	1.691
30.0	0.191	0.114	0.009	0.142	0.228	0.008	0.223	0.029	96.368	2.688
45.0	0.304	0.119	0.009	0.168	0.372	0.030	0.408	0.103	94.465	4.022
50.0	0.261	0.131	0.010	0.190	0.360	0.022	0.417	0.068	94.127	4.413
55.0	0.388	0.158	0.011	0.234	0.549	0.052	0.574	0.164	93.415	4.456
65.0	0.385	0.186	0.013	0.309	0.609	0.061	0.649	0.254	91.754	5.780
70.0	0.492	0.200	0.018	0.350	0.799	0.084	0.636	0.302	91.032	6.087
75.0	0.580	0.209	0.022	0.324	0.914	0.107	0.753	0.412	89.903	6.777
90.0	0.727	0.245	0.028	0.398	1.222	0.193	0.921	0.605	88.089	7.572
95.0	0.813	0.269	0.028	0.404	1.608	0.307	1.308	0.778	87.786	6.700
100.0	0.821	0.275	0.036	0.431	1.733	0.314	1.185	0.815	86.723	7.666

Таблица П4.2

Состав реакционной массы термолиза 4-ТБДФО, 708 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.022	0.029	0.004	0.032	0.011	0.000	0.014	0.001	98.960	0.927
10.0	0.064	0.070	0.009	0.077	0.053	0.001	0.064	0.005	97.497	2.161
15.0	0.090	0.083	0.008	0.092	0.094	0.003	0.107	0.012	97.009	2.503
20.0	0.114	0.091	0.008	0.102	0.136	0.006	0.149	0.023	96.677	2.694
30.0	0.281	0.180	0.014	0.203	0.394	0.024	0.395	0.094	93.358	5.058
45.0	0.436	0.217	0.016	0.251	0.689	0.065	0.610	0.224	91.800	5.692
50.0	0.557	0.259	0.022	0.302	0.904	0.095	0.768	0.315	90.140	6.638
55.0	0.576	0.252	0.023	0.296	0.956	0.111	0.780	0.355	90.348	6.304
65.0	0.649	0.253	0.028	0.318	1.115	0.155	0.840	0.458	89.348	6.838
70.0	0.753	0.279	0.033	0.353	1.231	0.197	0.950	0.562	88.527	7.115
75.0	1.182	0.418	0.053	0.507	2.083	0.336	1.451	0.926	83.449	9.595
90.0	1.420	0.442	0.068	0.550	2.572	0.504	1.600	1.248	82.064	9.532
95.0	1.540	0.462	0.076	0.579	2.813	0.681	1.686	1.396	81.009	9.759
100.0	1.589	0.459	0.080	0.581	2.922	0.739	1.688	1.479	80.944	9.519

Таблица П4.3

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБДФО, 713 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.071	0.054	0.008	0.090	0.082	0.003	0.074	0.007	98.561	1.050
10.0	0.169	0.111	0.014	0.188	0.212	0.008	0.267	0.020	96.893	2.118
15.0	0.152	0.098	0.013	0.128	0.176	0.007	0.228	0.022	96.939	2.238
20.0	0.311	0.192	0.020	0.246	0.479	0.052	0.499	0.106	93.772	4.323
25.0	0.346	0.208	0.023	0.253	0.500	0.057	0.484	0.106	93.411	4.611
40.0	0.635	0.324	0.019	0.371	0.805	0.119	0.974	0.362	89.855	6.535
50.0	0.892	0.302	0.024	0.386	1.087	0.215	1.276	0.541	87.621	7.656
60.0	1.074	0.389	0.043	0.514	1.749	0.279	1.170	0.743	85.563	8.477
70.0	1.540	0.413	0.063	0.636	2.320	0.403	1.418	1.073	83.180	8.954
80.0	1.916	0.510	0.089	0.722	3.398	0.606	1.684	1.373	80.439	9.264
90.0	2.298	0.540	0.111	0.833	4.029	0.970	1.722	2.073	77.639	9.785

Таблица П4.4

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБДФО, 718 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.106	0.064	0.008	0.116	0.040	0.000	0.049	0.003	97.860	1.755
10.0	0.200	0.100	0.014	0.189	0.138	0.000	0.158	0.014	96.197	2.989
15.0	0.265	0.151	0.020	0.239	0.325	0.013	0.346	0.043	94.009	4.590
20.0	0.274	0.122	0.018	0.200	0.373	0.021	0.370	0.083	94.677	3.864
30.0	0.575	0.254	0.025	0.324	0.970	0.037	0.836	0.210	90.358	6.411
50.0	1.212	0.432	0.060	0.555	2.167	0.370	1.336	0.755	84.400	8.712
55.0	1.534	0.473	0.077	0.677	2.795	0.520	1.546	1.167	81.640	9.570
65.0	1.722	0.494	0.104	0.717	3.425	0.804	1.870	1.503	80.348	9.013
70.0	2.048	0.525	0.119	0.753	3.539	0.914	1.965	1.630	79.348	9.160
80.0	2.362	0.592	0.144	0.869	4.054	1.219	2.030	2.246	77.527	8.958
90.0	2.857	0.682	0.190	0.949	5.155	1.851	2.285	2.918	73.449	9.665

Таблица П4.5

Состав реакционной массы термолиза 4-ТБДФО, 723 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
5.0	0.054	0.039	0.006	0.064	0.053	0.000	0.040	0.001	98.739	1.003
10.0	0.096	0.051	0.012	0.101	0.113	0.002	0.095	0.006	97.819	1.706
15.0	0.214	0.125	0.012	0.179	0.221	0.013	0.304	0.026	96.355	2.551
20.0	0.297	0.181	0.020	0.223	0.402	0.036	0.362	0.072	94.116	4.291
25.0	0.318	0.185	0.018	0.231	0.714	0.046	0.524	0.078	94.045	3.842
30.0	0.635	0.292	0.034	0.342	0.909	0.157	0.808	0.309	90.900	5.614
35.0	0.931	0.406	0.057	0.443	1.499	0.322	1.043	0.614	86.487	8.198
36.0	0.745	0.357	0.038	0.387	1.613	0.207	0.884	0.623	89.228	5.917
40.0	0.969	0.415	0.049	0.440	1.728	0.296	1.132	0.796	87.134	7.040
45.0	1.192	0.458	0.070	0.472	1.995	0.504	1.271	0.992	84.004	9.042
50.0	1.454	0.496	0.068	0.537	2.432	0.548	1.367	1.130	82.858	9.109
55.0	1.672	0.515	0.079	0.585	2.877	0.723	1.552	1.417	81.375	9.206

Таблица П4.6

Состав реакционной массы термолиза 4-ТБДФО, 728 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4- ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
2.0	0.038	0.028	0.004	0.052	0.037	0.000	0.031	0.003	99.153	0.654
5.0	0.094	0.065	0.010	0.102	0.102	0.000	0.088	0.006	97.925	1.608
7.0	0.190	0.132	0.018	0.180	0.300	0.030	0.284	0.045	95.439	3.382
10.0	0.105	0.101	0.010	0.160	0.266	0.017	0.253	0.037	95.599	3.452
15.0	0.304	0.186	0.020	0.245	0.432	0.074	0.487	0.096	92.339	5.817
20.0	0.529	0.250	0.027	0.279	0.775	0.089	0.634	0.244	91.113	6.059
25.0	0.747	0.314	0.035	0.353	1.131	0.160	0.927	0.501	87.859	7.973
30.0	1.113	0.365	0.048	0.417	1.737	0.361	1.078	0.748	85.489	8.644
32.5	1.304	0.410	0.069	0.454	1.884	0.463	1.260	0.965	84.274	8.917
35.0	1.390	0.455	0.070	0.514	2.156	0.532	1.314	1.088	83.341	9.139
40.0	1.598	0.539	0.106	0.577	2.939	0.760	1.408	1.443	81.014	9.616
45.0	1.886	0.557	0.114	0.628	3.466	1.038	1.676	1.734	78.845	10.055
50.0	2.515	0.663	0.123	0.761	4.249	1.505	1.741	2.267	75.528	10.647

Таблица П4.7

Состав реакционной массы термолиза 4-ТБДФО, 733 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4- ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
2.0	0.050	0.053	0.010	0.094	0.032	0.000	0.117	0.000	98.153	1.490
5.0	0.137	0.101	0.022	0.166	0.148	0.000	0.325	0.023	96.425	2.651
7.0	0.279	0.173	0.027	0.242	0.346	0.020	0.516	0.073	94.010	4.316
10.0	0.379	0.192	0.033	0.247	0.530	0.028	0.607	0.148	93.360	4.476
15.0	0.720	0.363	0.046	0.483	1.429	0.123	1.228	0.529	87.459	7.619
20.0	1.128	0.412	0.051	0.564	2.056	0.314	1.523	0.899	85.255	7.797
25.0	1.664	0.528	0.084	0.746	3.152	0.571	2.022	1.529	80.623	9.080
30.0	2.743	0.691	0.103	1.004	4.740	1.427	2.150	2.452	73.869	10.821
35.0	3.286	0.749	0.139	1.123	5.553	2.182	2.557	3.296	70.357	10.758
40.0	3.258	0.682	0.169	1.053	5.585	2.178	2.288	3.006	70.914	10.866
45.0	4.428	0.859	0.234	1.224	7.679	3.306	3.011	3.671	65.088	10.498
50.0	4.592	0.832	0.290	1.223	8.302	4.099	2.790	3.963	64.469	9.441

Таблица П4.8

Состав реакционной массы термолиза 4-ТБДФО, 738 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
2.0	0.119	0.069	0.012	0.086	0.051	0.000	0.094	0.004	97.818	1.747
5.0	0.356	0.155	0.024	0.198	0.271	0.017	0.381	0.053	94.969	3.575
7.0	0.551	0.304	0.039	0.394	0.721	0.066	0.832	0.245	90.250	6.599
10.0	0.699	0.312	0.031	0.414	1.013	0.133	0.938	0.506	89.738	6.214
12.5	1.009	0.393	0.039	0.531	1.538	0.255	1.292	0.746	86.915	7.282
15.0	1.672	0.507	0.061	0.698	2.301	0.460	1.758	1.079	82.693	8.771
17.5	1.816	0.573	0.081	0.762	2.942	0.688	1.952	1.359	80.539	9.288
20.0	2.174	0.631	0.086	0.851	3.591	0.962	2.279	1.754	78.080	9.592
25.0	2.445	0.667	0.123	0.971	4.485	1.503	2.384	2.353	75.106	9.963
30.0	3.374	0.783	0.162	1.043	6.010	2.525	2.696	2.769	70.187	10.452
35.0	4.677	0.912	0.282	1.549	7.807	3.966	2.980	3.921	64.014	9.892

Таблица П4.9

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБДФО, 743 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
2.0	0.105	0.080	0.012	0.154	0.128	0.000	0.138	0.003	97.877	1.503
5.0	0.298	0.170	0.032	0.343	0.387	0.029	0.522	0.046	94.171	4.001
7.0	0.490	0.241	0.036	0.441	0.710	0.072	0.869	0.129	91.676	5.335
10.0	0.730	0.364	0.044	0.538	1.202	0.216	1.221	0.346	88.210	7.129
12.5	0.941	0.386	0.052	0.593	1.464	0.276	1.439	0.460	87.050	7.341
15.0	1.537	0.546	0.074	0.798	2.504	0.706	2.020	1.086	83.275	7.454
17.5	1.632	0.561	0.079	0.826	2.745	0.778	2.228	1.176	81.453	8.521
20.0	1.970	0.596	0.090	0.880	3.721	1.311	2.118	1.831	78.652	8.830
25.0	3.309	0.681	0.148	1.209	5.931	2.463	2.624	2.904	71.209	9.522
30.0	4.061	0.810	0.220	1.220	7.321	3.721	2.851	3.671	66.253	9.872

Таблица П4.10

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБДФО, 748 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4- ИБДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
1.0	0.087	0.060	0.012	0.077	0.037	0.003	0.097	0.003	98.142	1.482
2.0	0.291	0.177	0.028	0.227	0.212	0.010	0.261	0.030	94.669	4.096
3.0	0.380	0.223	0.036	0.290	0.389	0.029	0.446	0.078	93.250	4.880
4.0	0.444	0.205	0.027	0.270	0.464	0.046	0.496	0.117	93.678	4.253
5.0	0.677	0.331	0.038	0.517	0.912	0.114	0.909	0.273	89.715	6.515
7.0	1.161	0.465	0.042	0.636	1.701	0.300	1.479	0.638	85.323	8.255
10.0	2.064	0.665	0.087	0.945	3.233	0.818	2.306	1.469	79.429	8.984
12.0	2.189	0.631	0.101	0.920	3.244	1.069	2.212	1.722	79.070	8.842
15.0	3.133	0.750	0.137	1.217	4.745	1.959	2.571	2.561	73.195	9.732
17.0	3.609	0.841	0.167	1.271	6.157	2.670	2.802	3.201	69.209	10.073
20.0	4.147	0.936	0.249	1.403	7.102	3.712	2.942	4.008	66.004	9.496

Таблица П4.11

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБДФО, 753 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
1.0	0.114	0.084	0.013	0.193	0.136	0.003	0.138	0.004	97.741	1.574
2.0	0.200	0.127	0.023	0.272	0.264	0.011	0.329	0.025	96.264	2.485
3.0	0.339	0.210	0.026	0.453	0.495	0.029	0.660	0.050	94.076	3.663
4.0	0.418	0.237	0.028	0.451	0.640	0.064	0.881	0.096	92.330	4.856
5.0	0.580	0.249	0.026	0.497	0.781	0.087	1.010	0.135	92.150	4.485
6.0	0.864	0.344	0.052	0.613	1.351	0.259	1.472	0.383	88.522	6.142
7.0	0.897	0.400	0.057	0.716	1.543	0.291	1.625	0.620	87.354	6.497
8.5	1.212	0.491	0.064	0.882	2.036	0.500	2.392	0.913	84.606	6.906
10.0	1.985	0.588	0.094	1.121	3.188	0.917	2.758	1.321	80.616	7.413
12.0	2.525	0.692	0.116	1.143	4.356	1.420	2.989	2.212	76.187	8.360
15.0	3.639	0.825	0.169	1.303	5.961	2.881	3.301	3.679	69.969	8.272

Таблица П4.12

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБДФО, 758 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
1.0	0.132	0.111	0.014	0.146	0.107	0.005	0.201	0.012	96.854	2.419
2.0	0.349	0.215	0.030	0.288	0.393	0.034	0.609	0.083	93.753	4.245
3.0	0.981	0.422	0.041	0.577	1.101	0.145	1.390	0.320	88.719	6.305
4.0	1.130	0.431	0.039	0.601	1.431	0.252	1.316	0.506	87.219	7.076
5.0	1.263	0.433	0.041	0.587	1.522	0.352	1.318	0.644	86.719	7.121
6.0	1.899	0.626	0.086	0.911	2.862	0.757	2.121	1.270	80.793	8.676
7.0	2.325	0.698	0.113	1.039	3.587	1.105	2.394	1.700	78.088	8.951
8.0	2.588	0.718	0.135	1.092	4.065	1.427	2.449	2.016	76.976	8.535
9.0	3.200	0.827	0.178	1.287	5.096	2.004	2.779	2.605	72.869	9.156
10.0	3.658	0.889	0.215	1.412	5.891	2.559	2.913	3.067	70.219	9.178
11.0	4.130	0.948	0.255	1.540	6.711	3.185	3.018	3.525	67.519	9.169
12.0	4.423	0.940	0.280	1.653	7.717	3.626	2.893	3.713	66.219	8.537

Таблица П4.13

Состав реакционной массы термоллиза 4-ТБДФО, 763 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	4-ТБФ	4-ИБФ	ДФО	4-Ме ДФО	4-Э ДФО	4-ИП ДФО	4-НП ДФО	4- ТБДФО	4-ИБ ДФО
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000
0.5	0.114	0.084	0.013	0.193	0.136	0.003	0.119	0.009	97.755	1.574
1.0	0.200	0.127	0.023	0.272	0.264	0.011	0.374	0.011	96.234	2.484
1.5	0.340	0.210	0.026	0.454	0.497	0.029	0.403	0.013	94.353	3.674
2.0	0.418	0.237	0.028	0.451	0.640	0.064	0.842	0.094	92.368	4.858
2.5	0.576	0.247	0.026	0.494	0.775	0.087	1.097	0.121	91.519	5.058
3.0	0.864	0.344	0.052	0.613	1.351	0.259	1.478	0.326	88.567	6.145
3.5	0.888	0.396	0.057	0.710	1.529	0.289	1.677	0.464	86.544	7.447
4.0	1.218	0.493	0.064	0.783	2.046	0.400	1.809	0.689	85.043	7.455
4.5	1.581	0.591	0.094	0.816	3.204	0.446	2.027	0.920	82.045	8.277
5.0	2.300	0.687	0.105	0.929	3.606	0.720	2.112	1.204	80.148	8.189
6.0	2.543	0.697	0.127	1.071	4.462	1.589	2.458	2.101	76.730	8.221

## Приложение 5

### Составы реакционных масс термолита 4-(1-Ад)Ф

Таблица П5.1

Состав реакционной массы термолита 4-(1-Ад)Ф, 703 К, % мол.

Время, мин.	Толу ол	Ксил олы	ТМБ	Фенол	Адам антан	4- МеФ	Комп. 7,	Комп. 8,	4-ЭФ	4- ИПФ	4- НПФ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.054	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.048	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.5	0.000	0.000	0.000	0.066	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.0	0.000	0.000	0.000	0.086	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.5	0.000	0.000	0.000	0.217	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3.0	0.000	0.000	0.000	0.132	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4.0	0.002	0.000	0.000	0.095	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4.5	0.007	0.005	0.000	0.161	0.018	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000
5.0	0.002	0.001	0.000	0.178	0.036	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
7.5	0.001	0.003	0.000	0.193	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8.0	0.005	0.007	0.000	0.343	0.081	0.000	0.000	0.003	0.008	0.001	0.000
10.0	0.010	0.005	0.000	0.378	0.096	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000
10.0	0.004	0.002	0.000	0.265	0.078	0.000	0.000	0.001	0.005	0.005	0.000
10.5	0.002	0.004	0.000	0.481	0.121	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000
11.0	0.005	0.006	0.000	0.462	0.084	0.000	0.000	0.002	0.006	0.004	0.001
11.5	0.006	0.006	0.000	0.407	0.072	0.000	0.000	0.005	0.010	0.002	0.000
12.0	0.006	0.009	0.000	0.544	0.137	0.000	0.000	0.005	0.016	0.008	0.000
13.0	0.012	0.005	0.000	0.404	0.069	0.000	0.000	0.003	0.010	0.004	0.000
15.0	0.007	0.004	0.000	0.500	0.111	0.000	0.000	0.006	0.006	0.007	0.000
16.0	0.014	0.009	0.001	0.521	0.143	0.003	0.000	0.008	0.012	0.012	0.001
18.0	0.010	0.008	0.000	0.488	0.119	0.013	0.001	0.005	0.014	0.006	0.001
20.0	0.019	0.010	0.002	0.534	0.140	0.010	0.000	0.008	0.013	0.009	0.002
22.5	0.016	0.012	0.000	0.702	0.225	0.006	0.005	0.009	0.020	0.011	0.003
25.0	0.012	0.012	0.004	0.765	0.238	0.013	0.004	0.013	0.021	0.017	0.008
27.0	0.013	0.009	0.003	1.032	0.329	0.019	0.010	0.010	0.032	0.019	0.006
30.0	0.022	0.012	0.017	1.129	0.375	0.013	0.016	0.014	0.048	0.024	0.012
31.0	0.020	0.018	0.014	1.041	0.366	0.033	0.008	0.013	0.064	0.028	0.012
32.5	0.015	0.015	0.010	1.142	0.349	0.026	0.012	0.018	0.075	0.028	0.014
35.0	0.020	0.014	0.019	1.360	0.466	0.025	0.014	0.024	0.093	0.037	0.013
37.5	0.024	0.017	0.014	1.429	0.499	0.029	0.023	0.022	0.088	0.052	0.018
40.0	0.030	0.020	0.017	1.451	0.585	0.050	0.035	0.029	0.098	0.051	0.022

## Продолжение таблицы П5.1

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 703 К, % мол.

Время, мин.	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ	1-БАД	4-(1- Ад)Г	Комп. 17,	Комп. 18,
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000
1.5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000
2.0	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.032	0.000
2.5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.049	0.000
3.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.052	0.000
4.0	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.080	0.000
4.5	0.000	0.013	0.000	0.002	0.000	0.045	0.000
5.0	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.087	0.000
7.5	0.000	0.008	0.000	0.005	0.001	0.191	0.006
8.0	0.006	0.022	0.012	0.000	0.000	0.303	0.000
10.0	0.006	0.011	0.005	0.000	0.000	0.107	0.000
10.0	0.000	0.015	0.000	0.005	0.002	0.214	0.012
10.5	0.000	0.024	0.000	0.000	0.000	0.400	0.000
11.0	0.000	0.013	0.000	0.004	0.001	0.153	0.006
11.5	0.010	0.023	0.012	0.006	0.003	0.541	0.020
12.0	0.003	0.035	0.007	0.004	0.000	0.477	0.000
13.0	0.011	0.022	0.010	0.002	0.000	0.535	0.000
15.0	0.004	0.025	0.007	0.008	0.003	0.388	0.011
16.0	0.010	0.033	0.010	0.005	0.002	0.606	0.000
18.0	0.009	0.037	0.010	0.009	0.005	0.773	0.034
20.0	0.013	0.033	0.011	0.008	0.005	0.613	0.019
22.5	0.013	0.054	0.022	0.006	0.008	0.781	0.032
25.0	0.015	0.055	0.019	0.011	0.006	0.777	0.038
27.0	0.019	0.081	0.032	0.010	0.009	0.838	0.032
30.0	0.035	0.098	0.050	0.015	0.012	1.286	0.092
31.0	0.036	0.111	0.073	0.018	0.011	1.391	0.080
32.5	0.043	0.092	0.074	0.017	0.013	1.275	0.047
35.0	0.050	0.122	0.098	0.019	0.016	1.306	0.098
37.5	0.067	0.146	0.130	0.020	0.017	1.503	0.113
40.0	0.065	0.158	0.128	0.021	0.019	1.746	0.103

## Продолжение таблицы П5.1

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 703 К, % мол.

Время, мин.	2-(1- Ад)Ф	4-(1- Ад)Ф	4-(2- Ад)Ф	Комп. 22,	Комп. 23,	Комп. 24,	$\Sigma$
0.0	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.172	99.728	0.024	0.024	0.009	0.001	100.00
1.0	0.385	99.445	0.032	0.068	0.006	0.004	100.00
1.0	0.254	99.642	0.034	0.000	0.010	0.006	100.00
1.5	0.409	99.459	0.032	0.014	0.008	0.004	100.00
2.0	0.529	99.265	0.035	0.032	0.011	0.008	100.00
2.5	0.540	99.081	0.036	0.045	0.007	0.005	100.00
3.0	0.418	99.288	0.033	0.032	0.014	0.012	100.00
4.0	0.718	98.909	0.073	0.079	0.022	0.014	100.00
4.5	0.778	98.702	0.152	0.085	0.015	0.010	100.00
5.0	0.847	98.590	0.129	0.100	0.016	0.010	100.00
7.5	0.991	98.216	0.182	0.114	0.031	0.024	100.00
8.0	0.807	97.975	0.235	0.129	0.043	0.019	100.00
10.0	1.137	98.071	0.070	0.074	0.015	0.012	100.00
10.0	1.072	97.812	0.340	0.122	0.028	0.019	100.00
10.5	0.851	97.700	0.260	0.080	0.045	0.031	100.00
11.0	1.453	97.572	0.106	0.089	0.015	0.019	100.00
11.5	1.208	97.232	0.248	0.131	0.038	0.022	100.00
12.0	1.303	96.958	0.325	0.093	0.045	0.026	100.00
13.0	1.196	97.284	0.246	0.130	0.035	0.022	100.00
15.0	1.409	97.027	0.250	0.151	0.047	0.030	100.00
16.0	1.492	96.441	0.424	0.165	0.054	0.036	100.00
18.0	1.439	96.469	0.320	0.142	0.060	0.030	100.00
20.0	1.486	96.456	0.377	0.151	0.054	0.030	100.00
22.5	1.662	95.688	0.430	0.160	0.085	0.051	100.00
25.0	1.595	95.414	0.678	0.173	0.067	0.045	100.00
27.0	1.543	94.991	0.645	0.161	0.098	0.060	100.00
30.0	1.545	94.126	0.703	0.177	0.102	0.080	100.00
31.0	1.682	93.850	0.812	0.139	0.116	0.066	100.00
32.5	1.766	93.689	0.960	0.138	0.106	0.075	100.00
35.0	1.701	93.118	1.020	0.177	0.124	0.066	100.00
37.5	1.685	92.589	1.124	0.159	0.153	0.081	100.00
40.0	1.586	92.048	1.240	0.165	0.199	0.133	100.00

Таблица П5.2

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 708 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
1.0	0.001	0.002	0.000	0.096	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
1.5	0.003	0.003	0.000	0.192	0.043	0.000	0.000	0.001	0.004	0.001	0.000	0.003	0.012	0.006
2.0	0.005	0.002	0.000	0.209	0.050	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.003	0.006	0.003
3.0	0.003	0.002	0.000	0.257	0.059	0.000	0.000	0.001	0.002	0.003	0.000	0.003	0.016	0.001
4.0	0.001	0.002	0.000	0.308	0.069	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.014	0.000
5.0	0.003	0.003	0.000	0.284	0.062	0.000	0.000	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.008	0.001
6.0	0.004	0.004	0.000	0.275	0.049	0.000	0.000	0.005	0.006	0.001	0.000	0.010	0.015	0.008
7.0	0.002	0.001	0.000	0.313	0.118	0.000	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000	0.005	0.013	0.004
8.0	0.003	0.009	0.000	0.500	0.177	0.000	0.000	0.003	0.012	0.004	0.000	0.002	0.043	0.004
10.0	0.004	0.003	0.000	0.474	0.156	0.000	0.000	0.005	0.005	0.004	0.000	0.007	0.023	0.007
12.0	0.006	0.003	0.000	0.259	0.119	0.000	0.000	0.003	0.011	0.002	0.000	0.010	0.015	0.008
15.0	0.012	0.019	0.011	0.801	0.195	0.002	0.000	0.004	0.016	0.009	0.001	0.007	0.055	0.005
15.0	0.024	0.031	0.007	1.159	0.470	0.014	0.005	0.010	0.058	0.023	0.010	0.015	0.114	0.016
17.0	0.010	0.016	0.015	0.700	0.182	0.007	0.001	0.003	0.015	0.005	0.002	0.007	0.048	0.005
20.0	0.019	0.018	0.004	0.893	0.417	0.005	0.000	0.004	0.025	0.008	0.004	0.009	0.083	0.005
20.0	0.026	0.040	0.028	1.282	0.429	0.012	0.008	0.014	0.043	0.017	0.009	0.028	0.102	0.025
22.0	0.028	0.035	0.010	1.084	0.356	0.003	0.003	0.009	0.026	0.009	0.004	0.008	0.072	0.011
25.0	0.021	0.016	0.011	1.108	0.411	0.032	0.019	0.021	0.060	0.034	0.015	0.040	0.107	0.073
27.0	0.025	0.043	0.027	1.238	0.425	0.021	0.004	0.014	0.052	0.019	0.009	0.028	0.109	0.037
30.0	0.047	0.080	0.049	1.629	0.715	0.084	0.040	0.061	0.148	0.067	0.027	0.086	0.187	0.185
33.0	0.044	0.028	0.021	1.669	0.738	0.075	0.063	0.050	0.130	0.061	0.022	0.068	0.218	0.212
35.0	0.038	0.088	0.055	1.793	0.702	0.076	0.036	0.087	0.178	0.084	0.040	0.090	0.227	0.303
40.0	0.042	0.089	0.057	1.937	0.777	0.077	0.041	0.088	0.185	0.096	0.042	0.101	0.254	0.330

Продолжение таблицы П5.2

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 708 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
1.0	0.003	0.001	0.096	0.003	0.495	99.108	0.091	0.057	0.016	0.012	100.00
1.5	0.000	0.000	0.154	0.000	0.542	98.776	0.149	0.070	0.030	0.012	100.00
2.0	0.000	0.000	0.060	0.000	0.712	98.818	0.046	0.046	0.028	0.011	100.00
3.0	0.004	0.001	0.169	0.014	0.944	98.123	0.251	0.101	0.031	0.017	100.00
4.0	0.000	0.000	0.262	0.000	0.914	98.118	0.155	0.087	0.045	0.023	100.00
5.0	0.002	0.001	0.145	0.003	1.099	98.180	0.075	0.092	0.019	0.016	100.00
6.0	0.003	0.002	0.407	0.015	0.995	97.828	0.167	0.132	0.053	0.023	100.00
7.0	0.002	0.001	0.235	0.005	0.989	98.008	0.125	0.117	0.037	0.022	100.00
8.0	0.006	0.002	0.343	0.005	1.112	97.271	0.358	0.084	0.040	0.023	100.00
10.0	0.006	0.003	0.386	0.011	1.270	97.227	0.185	0.142	0.053	0.032	100.00
12.0	0.005	0.001	0.430	0.006	0.994	97.777	0.166	0.128	0.037	0.021	100.00
15.0	0.007	0.006	0.559	0.012	1.504	96.141	0.392	0.127	0.070	0.049	100.00
15.0	0.010	0.011	0.808	0.046	1.527	94.639	0.694	0.125	0.119	0.067	100.00
17.0	0.008	0.007	0.583	0.026	1.293	96.533	0.327	0.109	0.060	0.040	100.00
20.0	0.010	0.005	0.520	0.017	1.439	95.798	0.471	0.132	0.073	0.041	100.00
20.0	0.011	0.010	0.901	0.058	1.490	94.498	0.608	0.158	0.117	0.087	100.00
22.0	0.009	0.007	0.587	0.022	1.537	95.462	0.425	0.147	0.083	0.062	100.00
25.0	0.016	0.012	1.261	0.070	1.590	93.731	0.959	0.169	0.133	0.089	100.00
27.0	0.013	0.010	0.953	0.052	1.559	94.360	0.662	0.139	0.124	0.080	100.00
30.0	0.019	0.037	1.536	0.158	1.657	91.333	1.262	0.144	0.278	0.172	100.00
33.0	0.018	0.027	1.598	0.133	1.702	91.356	1.266	0.130	0.232	0.140	100.00
35.0	0.024	0.044	1.950	0.157	1.613	90.471	1.289	0.133	0.311	0.214	100.00
40.0	0.025	0.046	2.063	0.190	1.572	89.921	1.371	0.144	0.334	0.217	100.00

Таблица П5.3

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 713 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.041	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.041	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.5	0.002	0.002	0.000	0.249	0.041	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.017	0.001
3.0	0.000	0.000	0.000	0.134	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
3.0	0.000	0.000	0.000	0.106	0.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003	0.003
5.0	0.002	0.002	0.000	0.143	0.026	0.000	0.000	0.004	0.002	0.000	0.000	0.009	0.007	0.004
5.0	0.000	0.009	0.000	0.456	0.217	0.000	0.000	0.002	0.008	0.000	0.000	0.000	0.051	0.000
6.0	0.000	0.000	0.000	0.114	0.170	0.000	0.000	0.003	0.012	0.000	0.000	0.010	0.008	0.005
7.0	0.002	0.002	0.000	0.449	0.201	0.000	0.000	0.004	0.003	0.000	0.000	0.010	0.020	0.008
10.0	0.010	0.030	0.020	1.081	0.246	0.000	0.000	0.000	0.019	0.005	0.000	0.004	0.076	0.000
10.0	0.010	0.025	0.030	0.913	0.244	0.000	0.000	0.002	0.015	0.004	0.003	0.004	0.060	0.000
12.5	0.020	0.026	0.005	1.252	0.694	0.000	0.000	0.000	0.038	0.008	0.007	0.006	0.133	0.000
14.0	0.040	0.058	0.020	1.466	0.488	0.000	0.000	0.009	0.032	0.008	0.005	0.002	0.089	0.000
15.0	0.020	0.046	0.005	1.289	0.628	0.000	0.000	0.002	0.057	0.018	0.009	0.008	0.136	0.000
16.0	0.034	0.053	0.010	1.287	0.611	0.008	0.000	0.010	0.084	0.027	0.015	0.010	0.146	0.000
17.0	0.030	0.067	0.040	1.435	0.483	0.010	0.000	0.015	0.039	0.010	0.006	0.020	0.107	0.000
22.0	0.066	0.033	0.049	2.005	0.986	0.039	0.011	0.075	0.192	0.079	0.014	0.058	0.223	0.194
27.0	0.072	0.041	0.031	2.196	1.127	0.124	0.113	0.082	0.185	0.093	0.031	0.093	0.345	0.350
30.0	0.074	0.145	0.080	1.899	0.964	0.142	0.066	0.099	0.204	0.096	0.041	0.123	0.253	0.272
33.0	0.060	0.161	0.100	2.445	1.054	0.125	0.060	0.155	0.282	0.140	0.066	0.136	0.362	0.531
37.0	0.078	0.187	0.123	2.841	1.612	0.239	0.133	0.264	0.380	0.208	0.080	0.233	0.440	0.698

Продолжение таблицы П5.3

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 713 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.000	0.000	0.004	0.000	0.276	99.577	0.063	0.012	0.018	0.004	100.00
1.0	0.000	0.000	0.013	0.000	0.287	99.566	0.021	0.018	0.040	0.010	100.00
1.5	0.003	0.001	0.123	0.016	0.815	98.435	0.162	0.080	0.033	0.014	100.00
3.0	0.000	0.000	0.125	0.000	0.976	98.536	0.050	0.095	0.046	0.015	100.00
3.0	0.000	0.000	0.138	0.000	0.744	98.788	0.044	0.096	0.023	0.014	100.00
5.0	0.001	0.001	0.272	0.010	0.783	98.424	0.086	0.133	0.067	0.023	100.00
5.0	0.007	0.003	0.209	0.011	0.922	97.584	0.390	0.075	0.036	0.019	100.00
6.0	0.007	0.001	0.326	0.011	0.793	98.271	0.085	0.126	0.038	0.019	100.00
7.0	0.003	0.002	0.383	0.011	1.131	97.426	0.120	0.134	0.058	0.034	100.00
10.0	0.009	0.010	0.512	0.023	1.516	95.840	0.361	0.089	0.087	0.063	100.00
10.0	0.006	0.009	0.393	0.017	1.148	96.597	0.335	0.076	0.060	0.049	100.00
12.5	0.012	0.006	0.427	0.015	1.392	95.140	0.565	0.113	0.092	0.051	100.00
14.0	0.013	0.007	0.393	0.013	1.412	95.236	0.420	0.134	0.082	0.074	100.00
15.0	0.011	0.004	0.597	0.031	1.587	94.504	0.766	0.076	0.124	0.082	100.00
16.0	0.010	0.012	0.778	0.061	1.512	94.286	0.742	0.090	0.140	0.073	100.00
17.0	0.008	0.009	0.516	0.024	1.436	94.870	0.513	0.139	0.131	0.093	100.00
22.0	0.017	0.052	1.845	0.172	1.591	90.205	1.446	0.111	0.344	0.194	100.00
27.0	0.019	0.041	1.922	0.220	1.639	89.022	1.572	0.121	0.358	0.206	100.00
30.0	0.018	0.058	1.765	0.218	1.613	89.548	1.504	0.111	0.431	0.278	100.00
33.0	0.031	0.075	2.624	0.267	1.459	87.253	1.618	0.128	0.516	0.352	100.00
37.0	0.027	0.099	2.768	0.253	1.229	84.956	1.844	0.109	0.716	0.486	100.00

Таблица П5.4

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 718 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.035	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.071	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.005
2.0	0.001	0.002	0.000	0.329	0.062	0.000	0.000	0.002	0.003	0.001	0.000	0.007	0.021	0.005
3.0	0.000	0.000	0.000	0.306	0.092	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.013	0.001
4.0	0.001	0.001	0.002	0.281	0.059	0.000	0.000	0.003	0.006	0.002	0.001	0.006	0.022	0.009
5.0	0.002	0.002	0.002	0.278	0.070	0.000	0.000	0.007	0.011	0.004	0.002	0.015	0.031	0.019
5.0	0.003	0.012	0.005	0.553	0.198	0.014	0.004	0.005	0.021	0.009	0.004	0.022	0.058	0.041
6.0	0.005	0.012	0.015	1.218	0.296	0.010	0.000	0.007	0.048	0.002	0.002	0.002	0.055	0.045
8.0	0.008	0.023	0.013	1.011	0.225	0.013	0.003	0.002	0.026	0.009	0.006	0.014	0.075	0.024
9.0	0.020	0.046	0.015	1.250	0.380	0.018	0.009	0.020	0.042	0.014	0.009	0.002	0.085	0.000
10.0	0.015	0.032	0.010	1.198	0.392	0.041	0.014	0.033	0.049	0.024	0.007	0.021	0.102	0.043
12.5	0.047	0.054	0.017	1.216	0.464	0.046	0.014	0.032	0.055	0.027	0.009	0.016	0.123	0.041
14.0	0.052	0.062	0.015	1.445	0.478	0.046	0.014	0.032	0.059	0.029	0.010	0.018	0.127	0.041
15.0	0.064	0.076	0.037	1.631	0.661	0.050	0.014	0.036	0.093	0.041	0.016	0.021	0.170	0.041
16.0	0.050	0.110	0.046	1.960	0.773	0.063	0.030	0.083	0.157	0.074	0.036	0.069	0.226	0.083
17.0	0.113	0.253	0.048	2.118	1.008	0.044	0.059	0.184	0.284	0.099	0.055	0.029	0.312	0.074
20.0	0.127	0.212	0.051	2.194	1.227	0.060	0.025	0.205	0.323	0.116	0.067	0.091	0.328	0.167
22.0	0.129	0.375	0.036	2.326	1.258	0.082	0.092	0.250	0.337	0.168	0.070	0.137	0.349	0.269
25.0	0.144	0.389	0.074	2.299	1.297	0.199	0.120	0.294	0.413	0.196	0.089	0.209	0.409	0.461

Продолжение таблицы П5.4

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 718 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.000	0.000	0.010	0.000	0.263	99.598	0.049	0.021	0.013	0.005	100.00
1.0	0.000	0.000	0.047	0.000	0.403	99.350	0.045	0.028	0.032	0.010	100.00
2.0	0.005	0.001	0.200	0.023	0.832	98.203	0.180	0.066	0.037	0.021	100.00
3.0	0.001	0.000	0.131	0.000	0.854	98.399	0.088	0.073	0.025	0.015	100.00
4.0	0.002	0.003	0.365	0.019	0.926	97.936	0.183	0.076	0.063	0.033	100.00
5.0	0.002	0.002	0.576	0.013	1.061	97.431	0.263	0.107	0.068	0.034	100.00
5.0	0.007	0.007	0.645	0.020	1.392	96.408	0.341	0.105	0.076	0.050	100.00
6.0	0.003	0.004	0.434	0.008	1.178	96.150	0.350	0.069	0.048	0.039	100.00
8.0	0.014	0.009	0.714	0.042	1.437	95.700	0.398	0.082	0.088	0.065	100.00
9.0	0.011	0.009	0.622	0.031	1.268	95.476	0.455	0.088	0.077	0.054	100.00
10.0	0.011	0.011	0.676	0.038	1.157	95.391	0.444	0.110	0.124	0.058	100.00
12.5	0.011	0.012	0.697	0.037	1.221	94.997	0.596	0.085	0.123	0.058	100.00
14.0	0.010	0.015	0.789	0.041	1.335	94.520	0.568	0.085	0.135	0.073	100.00
15.0	0.012	0.016	0.981	0.063	1.516	93.334	0.772	0.092	0.175	0.085	100.00
16.0	0.022	0.041	1.512	0.091	1.439	91.469	1.022	0.131	0.299	0.214	100.00
17.0	0.015	0.072	1.246	0.088	1.663	90.101	1.333	0.094	0.493	0.216	100.00
20.0	0.011	0.077	1.360	0.112	1.553	89.506	1.368	0.090	0.499	0.230	100.00
22.0	0.014	0.147	1.584	0.093	1.477	88.322	1.386	0.120	0.647	0.332	100.00
25.0	0.027	0.152	2.009	0.157	1.471	86.331	1.910	0.122	0.743	0.483	100.00

Таблица П5.5

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 723 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.029	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.100	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.011
3.0	0.001	0.002	0.000	0.409	0.082	0.000	0.000	0.004	0.006	0.002	0.000	0.008	0.025	0.009
5.0	0.002	0.002	0.004	0.429	0.100	0.000	0.000	0.006	0.012	0.005	0.003	0.011	0.038	0.019
5.0	0.000	0.000	0.000	0.506	0.143	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000
7.0	0.002	0.002	0.003	0.413	0.113	0.000	0.000	0.010	0.019	0.008	0.005	0.021	0.054	0.035
7.5	0.000	0.000	0.000	0.535	0.198	0.000	0.000	0.000	0.020	0.009	0.000	0.000	0.031	0.050
10.0	0.000	0.000	0.000	0.733	0.210	0.000	0.000	0.000	0.020	0.011	0.000	0.000	0.030	0.010
10.0	0.005	0.022	0.011	0.657	0.195	0.028	0.009	0.006	0.038	0.018	0.009	0.034	0.096	0.074
12.0	0.007	0.017	0.006	0.553	0.204	0.027	0.006	0.005	0.032	0.013	0.011	0.024	0.074	0.048
12.5	0.000	0.000	0.000	1.524	0.347	0.020	0.000	0.013	0.080	0.000	0.000	0.000	0.050	0.090
14.0	0.029	0.068	0.000	1.587	0.516	0.035	0.018	0.037	0.070	0.023	0.015	0.000	0.109	0.000
17.0	0.094	0.099	0.000	1.977	0.711	0.093	0.029	0.062	0.103	0.055	0.017	0.032	0.195	0.081
25.0	0.206	0.459	0.000	2.948	1.388	0.089	0.118	0.367	0.510	0.180	0.102	0.049	0.487	0.148
27.0	0.221	0.370	0.000	3.104	1.844	0.112	0.051	0.399	0.563	0.204	0.119	0.172	0.510	0.335
30.0	0.229	0.686	0.000	3.237	2.044	0.156	0.185	0.680	0.397	0.327	0.062	0.256	0.594	0.540
32.5	0.162	0.596	0.099	2.592	1.508	0.128	0.228	0.422	0.635	0.313	0.164	0.360	0.596	0.728
35.0	0.210	0.450	0.078	2.866	1.447	0.236	0.217	0.829	0.720	0.371	0.190	0.371	0.703	0.849
40.0	0.549	0.854	0.112	4.003	2.664	0.350	0.271	0.768	0.751	0.385	0.194	0.370	0.707	0.841
45.0	0.537	0.941	0.149	4.471	2.934	0.361	0.255	0.807	0.948	0.554	0.296	0.469	0.887	0.866

Продолжение таблицы П5.5

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 723 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.000	0.000	0.016	0.000	0.251	99.620	0.036	0.030	0.009	0.006	100.00
1.0	0.000	0.000	0.081	0.000	0.518	99.133	0.069	0.038	0.024	0.011	100.00
3.0	0.006	0.002	0.276	0.029	0.848	97.971	0.199	0.051	0.041	0.028	100.00
5.0	0.003	0.006	0.606	0.039	0.875	97.335	0.316	0.057	0.080	0.051	100.00
5.0	0.001	0.000	0.125	0.000	0.964	98.010	0.133	0.050	0.028	0.016	100.00
7.0	0.004	0.004	0.881	0.016	1.339	96.439	0.439	0.081	0.068	0.044	100.00
7.5	0.000	0.000	0.329	0.000	0.978	97.488	0.257	0.070	0.021	0.015	100.00
10.0	0.005	0.000	0.322	0.000	0.845	97.449	0.238	0.080	0.032	0.015	100.00
10.0	0.010	0.013	0.906	0.030	1.653	95.390	0.562	0.077	0.093	0.065	100.00
12.0	0.019	0.008	0.920	0.061	1.364	95.934	0.436	0.075	0.089	0.068	100.00
12.5	0.000	0.000	0.474	0.000	1.209	95.702	0.365	0.063	0.036	0.028	100.00
14.0	0.017	0.008	0.852	0.045	1.387	94.355	0.575	0.101	0.094	0.059	100.00
17.0	0.015	0.021	1.186	0.064	1.521	92.443	0.802	0.095	0.209	0.097	100.00
25.0	0.020	0.141	1.896	0.145	1.741	85.779	1.901	0.112	0.862	0.350	100.00
27.0	0.013	0.143	1.944	0.163	1.596	84.808	1.995	0.090	0.859	0.387	100.00
30.0	0.020	0.286	1.950	0.163	1.531	82.539	2.272	0.103	1.169	0.574	100.00
32.5	0.036	0.199	2.910	0.143	1.350	82.413	2.373	0.132	1.142	0.772	100.00
35.0	0.035	0.225	2.887	0.242	1.296	80.801	2.705	0.118	1.298	0.856	100.00
40.0	0.033	0.245	3.253	0.409	1.367	76.501	2.992	0.115	1.347	0.921	100.00
45.0	0.031	0.356	3.078	0.278	1.032	75.368	3.160	0.128	1.347	0.750	100.00

Таблица П5.6

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 728 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.071	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
2.0	0.000	0.000	0.000	0.099	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.004	0.005
3.0	0.000	0.001	0.000	0.320	0.059	0.005	0.000	0.012	0.003	0.004	0.000	0.004	0.016	0.004
4.0	0.001	0.001	0.002	0.512	0.119	0.000	0.000	0.003	0.006	0.010	0.001	0.006	0.042	0.009
5.0	0.031	0.017	0.000	0.619	0.183	0.000	0.000	0.000	0.012	0.010	0.000	0.006	0.039	0.007
6.0	0.030	0.026	0.002	0.719	0.240	0.004	0.002	0.020	0.036	0.020	0.005	0.014	0.090	0.033
7.0	0.026	0.012	0.003	0.677	0.213	0.002	0.006	0.005	0.032	0.020	0.004	0.009	0.051	0.037
8.0	0.054	0.048	0.009	0.747	0.230	0.013	0.003	0.030	0.066	0.028	0.004	0.017	0.092	0.037
9.0	0.079	0.073	0.025	0.911	0.315	0.028	0.004	0.021	0.044	0.023	0.007	0.024	0.109	0.047
10.0	0.079	0.082	0.014	1.436	0.529	0.051	0.013	0.065	0.117	0.044	0.017	0.023	0.163	0.075
15.0	0.130	0.165	0.044	1.937	0.751	0.066	0.020	0.069	0.147	0.067	0.016	0.045	0.208	0.137
18.0	0.212	0.378	0.075	2.918	1.353	0.090	0.077	0.256	0.305	0.133	0.061	0.055	0.373	0.149
20.0	0.230	0.388	0.079	3.055	1.746	0.110	0.037	0.326	0.386	0.147	0.071	0.112	0.412	0.328
21.0	0.285	0.564	0.045	3.409	1.974	0.132	0.112	0.506	0.326	0.223	0.057	0.173	0.471	0.478
25.0	0.296	0.606	0.159	3.453	1.927	0.134	0.150	0.424	0.513	0.254	0.113	0.225	0.509	0.673
27.0	0.479	0.670	0.198	3.769	2.082	0.228	0.170	0.693	0.666	0.325	0.147	0.261	0.639	0.810
30.0	0.527	0.808	0.207	4.296	2.585	0.322	0.194	0.767	0.776	0.392	0.183	0.316	0.704	0.918

Продолжение таблицы П5.6

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 728 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
1.0	0.000	0.000	0.028	0.000	0.335	99.383	0.110	0.036	0.016	0.016	100.00
2.0	0.000	0.000	0.082	0.000	0.544	99.042	0.129	0.051	0.019	0.012	100.00
3.0	0.008	0.001	0.246	0.014	0.770	98.134	0.282	0.061	0.034	0.020	100.00
4.0	0.008	0.005	0.591	0.027	0.909	97.281	0.261	0.095	0.055	0.056	100.00
5.0	0.005	0.002	0.382	0.015	1.096	97.167	0.264	0.086	0.034	0.025	100.00
6.0	0.011	0.007	0.895	0.035	1.321	95.712	0.545	0.110	0.077	0.047	100.00
7.0	0.008	0.003	0.734	0.034	1.221	96.297	0.417	0.112	0.051	0.026	100.00
8.0	0.008	0.013	0.775	0.043	1.150	95.705	0.608	0.107	0.138	0.075	100.00
9.0	0.011	0.013	1.098	0.057	1.589	94.668	0.570	0.107	0.086	0.090	100.00
10.0	0.020	0.027	1.438	0.100	1.387	92.912	0.917	0.114	0.235	0.144	100.00
15.0	0.016	0.036	1.720	0.118	1.453	91.177	1.082	0.103	0.312	0.182	100.00
18.0	0.023	0.084	1.897	0.150	1.522	87.231	1.657	0.104	0.612	0.285	100.00
20.0	0.018	0.105	2.024	0.168	1.416	85.999	1.772	0.093	0.640	0.338	100.00
21.0	0.026	0.195	2.182	0.162	1.269	83.833	2.114	0.095	0.892	0.477	100.00
25.0	0.033	0.159	2.911	0.171	1.125	82.406	2.158	0.109	0.895	0.598	100.00
27.0	0.033	0.209	3.065	0.239	0.953	80.154	2.405	0.097	1.035	0.674	100.00
30.0	0.037	0.237	3.105	0.251	0.558	78.408	2.517	0.091	1.109	0.691	100.00

Таблица П5.7

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

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.113	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.5	0.000	0.000	0.000	0.097	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
2.0	0.000	0.000	0.000	0.230	0.035	0.010	0.000	0.021	0.000	0.006	0.000	0.000	0.007	0.000
3.0	0.000	0.000	0.000	0.596	0.139	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.046	0.000
5.0	0.062	0.035	0.000	0.732	0.222	0.000	0.000	0.000	0.023	0.020	0.000	0.012	0.054	0.014
6.0	0.058	0.049	0.000	1.024	0.368	0.009	0.003	0.029	0.054	0.033	0.005	0.008	0.126	0.031
6.5	0.053	0.024	0.007	0.819	0.228	0.003	0.012	0.009	0.044	0.031	0.008	0.018	0.072	0.025
7.0	0.109	0.095	0.019	0.761	0.250	0.027	0.005	0.060	0.113	0.045	0.008	0.034	0.153	0.065
8.0	0.152	0.125	0.039	1.165	0.435	0.029	0.000	0.037	0.050	0.028	0.006	0.014	0.122	0.019
9.0	0.104	0.033	0.017	1.533	0.688	0.021	0.003	0.042	0.083	0.037	0.012	0.038	0.189	0.093
10.0	0.196	0.171	0.075	1.721	0.605	0.024	0.000	0.059	0.050	0.053	0.020	0.016	0.184	0.111
11.0	0.128	0.097	0.028	1.284	0.542	0.066	0.008	0.092	0.164	0.064	0.020	0.046	0.217	0.150
12.0	0.167	0.230	0.089	1.898	0.790	0.039	0.011	0.075	0.192	0.078	0.014	0.057	0.222	0.193
14.0	0.217	0.297	0.150	2.887	1.318	0.091	0.035	0.145	0.101	0.085	0.020	0.062	0.259	0.151
15.0	0.240	0.406	0.157	3.005	1.648	0.109	0.024	0.253	0.210	0.089	0.024	0.052	0.314	0.321
17.0	0.340	0.442	0.090	3.581	1.905	0.109	0.039	0.332	0.254	0.120	0.051	0.090	0.348	0.417
20.0	0.431	0.616	0.219	4.313	2.345	0.141	0.072	0.426	0.392	0.194	0.063	0.090	0.423	0.617
23.0	0.748	0.891	0.317	4.672	2.717	0.220	0.124	0.557	0.612	0.279	0.105	0.150	0.575	0.770
25.0	0.833	1.088	0.415	5.709	3.241	0.221	0.143	0.680	0.652	0.324	0.128	0.159	0.548	0.723
27.0	0.892	1.136	0.444	5.808	3.357	0.322	0.148	0.797	0.912	0.377	0.202	0.214	0.647	0.846

Продолжение таблицы П5.7

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

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
1.0	0.000	0.000	0.040	0.000	0.420	99.147	0.184	0.043	0.023	0.026	100.00
1.5	0.000	0.000	0.084	0.000	0.570	98.951	0.190	0.065	0.014	0.014	100.00
2.0	0.010	0.000	0.216	0.000	0.692	98.297	0.366	0.072	0.026	0.012	100.00
3.0	0.012	0.003	0.577	0.016	0.944	97.226	0.206	0.132	0.029	0.061	100.00
5.0	0.009	0.004	0.640	0.031	1.228	96.324	0.396	0.121	0.040	0.035	100.00
6.0	0.017	0.010	0.910	0.054	1.303	94.985	0.651	0.139	0.085	0.050	100.00
6.5	0.016	0.007	1.138	0.068	1.464	95.107	0.576	0.154	0.081	0.038	100.00
7.0	0.010	0.026	1.227	0.085	1.455	93.960	0.979	0.133	0.245	0.136	100.00
8.0	0.012	0.013	1.290	0.084	1.525	93.946	0.578	0.138	0.079	0.114	100.00
9.0	0.025	0.015	1.665	0.112	1.370	92.600	0.890	0.156	0.173	0.104	100.00
10.0	0.023	0.020	1.513	0.106	1.333	92.466	0.777	0.098	0.157	0.225	100.00
11.0	0.023	0.046	2.025	0.155	1.387	91.468	1.258	0.127	0.377	0.229	100.00
12.0	0.017	0.052	2.254	0.172	1.385	89.912	1.362	0.111	0.415	0.266	100.00
14.0	0.027	0.028	1.897	0.156	1.303	88.683	1.413	0.095	0.363	0.220	100.00
15.0	0.023	0.068	2.104	0.172	1.237	87.189	1.548	0.096	0.422	0.290	100.00
17.0	0.032	0.104	2.414	0.160	1.007	85.128	1.956	0.088	0.616	0.379	100.00
20.0	0.030	0.118	2.912	0.200	0.900	82.398	1.942	0.086	0.648	0.424	100.00
23.0	0.032	0.192	3.243	0.236	0.610	79.508	2.104	0.075	0.771	0.493	100.00
25.0	0.034	0.217	3.331	0.254	0.563	77.011	2.088	0.075	0.947	0.618	100.00
27.0	0.041	0.216	3.440	0.274	0.431	75.055	2.280	0.078	1.329	0.756	100.00

Таблица П5.8

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 738 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.067	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
1.5	0.000	0.000	0.000	0.140	0.046	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.016	0.002
2.0	0.001	0.004	0.000	0.223	0.068	0.005	0.003	0.010	0.006	0.006	0.000	0.009	0.023	0.009
3.0	0.000	0.000	0.000	0.440	0.132	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.051	0.000
3.0	0.056	0.032	0.000	0.533	0.194	0.000	0.003	0.000	0.021	0.012	0.000	0.016	0.098	0.026
4.0	0.038	0.027	0.000	0.650	0.274	0.004	0.005	0.015	0.034	0.019	0.004	0.009	0.089	0.023
5.0	0.096	0.083	0.020	0.847	0.343	0.015	0.004	0.023	0.025	0.021	0.003	0.007	0.121	0.010
6.0	0.062	0.041	0.010	0.906	0.438	0.010	0.008	0.026	0.054	0.024	0.009	0.033	0.132	0.060
6.5	0.113	0.110	0.037	1.220	0.480	0.012	0.013	0.039	0.035	0.037	0.010	0.028	0.197	0.072
7.0	0.085	0.068	0.022	0.917	0.458	0.041	0.011	0.076	0.099	0.052	0.020	0.049	0.171	0.122
7.5	0.126	0.095	0.022	1.262	0.823	0.019	0.008	0.084	0.120	0.054	0.023	0.051	0.165	0.135
8.0	0.174	0.145	0.079	1.895	0.962	0.042	0.010	0.098	0.182	0.096	0.041	0.071	0.252	0.271
9.0	0.115	0.191	0.049	1.399	0.846	0.046	0.021	0.111	0.198	0.085	0.029	0.092	0.229	0.234
10.0	0.152	0.254	0.093	2.303	1.050	0.081	0.039	0.156	0.179	0.102	0.039	0.121	0.269	0.261
10.0	0.225	0.308	0.128	2.603	1.410	0.109	0.035	0.231	0.193	0.089	0.027	0.070	0.364	0.328
12.0	0.323	0.309	0.084	3.060	1.588	0.087	0.039	0.285	0.227	0.107	0.046	0.105	0.395	0.414
15.0	0.366	0.464	0.168	3.575	2.063	0.134	0.063	0.352	0.356	0.176	0.070	0.150	0.465	0.615

Продолжение таблицы П5.8

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 738 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.000	0.000	0.054	0.000	0.391	99.265	0.125	0.053	0.020	0.017	100.00
1.5	0.004	0.002	0.272	0.014	0.653	98.425	0.276	0.103	0.023	0.019	100.00
2.0	0.007	0.002	0.421	0.018	0.903	97.717	0.373	0.138	0.038	0.017	100.00
3.0	0.011	0.002	0.398	0.008	0.932	97.470	0.295	0.164	0.039	0.048	100.00
3.0	0.009	0.002	0.507	0.015	1.178	96.480	0.592	0.119	0.065	0.042	100.00
4.0	0.015	0.009	0.622	0.050	1.187	96.057	0.546	0.153	0.099	0.069	100.00
5.0	0.013	0.006	1.000	0.042	1.506	94.962	0.528	0.167	0.079	0.082	100.00
6.0	0.019	0.022	1.381	0.085	1.383	94.093	0.702	0.161	0.205	0.138	100.00
6.5	0.019	0.013	1.280	0.059	1.235	93.852	0.754	0.108	0.111	0.165	100.00
7.0	0.019	0.031	1.941	0.144	1.314	92.680	1.134	0.120	0.271	0.154	100.00
7.5	0.021	0.014	1.993	0.144	1.344	91.570	1.438	0.143	0.160	0.185	100.00
8.0	0.018	0.057	2.188	0.163	1.610	89.375	1.501	0.111	0.430	0.228	100.00
9.0	0.017	0.045	2.141	0.153	1.328	90.518	1.435	0.123	0.360	0.232	100.00
10.0	0.021	0.045	2.148	0.199	1.223	88.872	1.584	0.108	0.434	0.268	100.00
10.0	0.021	0.053	2.118	0.191	1.193	88.074	1.501	0.106	0.382	0.243	100.00
12.0	0.025	0.080	2.275	0.188	1.004	86.698	1.719	0.096	0.521	0.327	100.00
15.0	0.025	0.095	2.673	0.226	0.950	84.099	1.859	0.097	0.590	0.371	100.00

Таблица П5.9

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 743 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.022	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.183	0.081	0.000	0.002	0.000	0.007	0.000	0.000	0.004	0.027	0.004
1.5	0.003	0.008	0.000	0.215	0.101	0.000	0.006	0.000	0.012	0.006	0.000	0.018	0.038	0.017
1.5	0.000	0.000	0.000	0.285	0.125	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.056	0.000
2.0	0.051	0.030	0.000	0.334	0.167	0.000	0.006	0.000	0.019	0.004	0.000	0.021	0.142	0.038
2.0	0.018	0.005	0.000	0.275	0.180	0.000	0.008	0.000	0.015	0.006	0.004	0.011	0.053	0.015
2.5	0.050	0.017	0.000	0.320	0.232	0.000	0.010	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.161	0.011
3.0	0.030	0.023	0.008	0.375	0.217	0.007	0.006	0.020	0.029	0.017	0.009	0.020	0.077	0.037
3.5	0.040	0.040	0.000	0.530	0.251	0.000	0.007	0.010	0.000	0.013	0.000	0.000	0.120	0.000
4.0	0.020	0.050	0.004	0.278	0.189	0.000	0.013	0.010	0.024	0.010	0.005	0.027	0.075	0.027
4.5	0.030	0.050	0.000	0.718	0.354	0.000	0.027	0.020	0.020	0.020	0.000	0.040	0.210	0.034
5.0	0.042	0.040	0.017	0.549	0.374	0.016	0.014	0.059	0.092	0.040	0.020	0.052	0.126	0.094
6.0	0.063	0.152	0.010	0.906	0.507	0.053	0.032	0.148	0.205	0.093	0.044	0.128	0.237	0.276
7.0	0.087	0.210	0.037	1.719	0.783	0.072	0.043	0.168	0.257	0.118	0.058	0.180	0.279	0.371
7.5	0.210	0.210	0.098	2.201	1.171	0.108	0.046	0.209	0.177	0.089	0.030	0.089	0.413	0.334
8.0	0.306	0.176	0.078	2.538	1.270	0.065	0.038	0.238	0.201	0.095	0.041	0.121	0.441	0.411
10.0	0.302	0.312	0.117	2.838	1.781	0.126	0.053	0.278	0.319	0.159	0.078	0.209	0.507	0.614

Продолжение таблицы П5.9

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф, 743 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.000	0.000	0.068	0.000	0.363	99.384	0.067	0.063	0.017	0.008	100.00
1.5	0.008	0.003	0.460	0.028	0.736	97.898	0.362	0.141	0.032	0.023	100.00
2.0	0.004	0.004	0.625	0.035	1.113	97.137	0.380	0.204	0.050	0.023	100.00
3.0	0.010	0.000	0.220	0.000	0.920	97.714	0.385	0.196	0.048	0.035	100.00
3.0	0.008	0.000	0.375	0.000	1.128	96.636	0.788	0.116	0.089	0.049	100.00
4.0	0.012	0.007	0.335	0.047	1.071	97.130	0.440	0.168	0.114	0.087	100.00
5.0	0.014	0.005	0.239	0.011	0.865	97.470	0.378	0.136	0.051	0.020	100.00
6.0	0.014	0.006	0.352	0.063	1.402	96.352	0.642	0.173	0.069	0.049	100.00
6.5	0.013	0.000	0.710	0.000	1.487	95.978	0.478	0.196	0.079	0.050	100.00
7.0	0.013	0.029	1.097	0.059	1.396	95.585	0.515	0.166	0.238	0.172	100.00
7.5	0.015	0.006	1.048	0.013	1.137	95.238	0.732	0.119	0.065	0.106	100.00
8.0	0.015	0.016	1.857	0.133	1.240	93.837	1.010	0.114	0.164	0.080	100.00
9.0	0.018	0.038	2.038	0.136	1.276	91.485	1.513	0.136	0.307	0.199	100.00
10.0	0.015	0.062	2.399	0.242	1.144	89.061	1.756	0.120	0.505	0.317	100.00
10.0	0.019	0.039	2.133	0.210	1.149	88.958	1.455	0.116	0.342	0.196	100.00
12.0	0.018	0.057	2.136	0.215	1.002	88.268	1.483	0.104	0.425	0.274	100.00
15.0	0.019	0.071	2.435	0.251	1.000	85.799	1.777	0.108	0.532	0.317	100.00

Таблица П5.10

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 748 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.308	0.076	0.000	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.014	0.002
1.0	0.001	0.004	0.000	0.361	0.117	0.000	0.003	0.000	0.006	0.003	0.000	0.009	0.031	0.009
1.5	0.025	0.028	0.000	0.526	0.195	0.000	0.003	0.003	0.020	0.012	0.000	0.010	0.094	0.019
2.0	0.038	0.013	0.008	0.934	0.506	0.010	0.009	0.185	0.060	0.032	0.012	0.050	0.162	0.073
2.5	0.030	0.029	0.007	0.783	0.308	0.005	0.008	0.118	0.032	0.027	0.006	0.018	0.125	0.036
3.0	0.034	0.025	0.016	1.048	0.578	0.018	0.011	0.215	0.106	0.047	0.021	0.076	0.145	0.114
3.5	0.063	0.152	0.010	0.906	0.507	0.053	0.032	0.148	0.205	0.093	0.044	0.127	0.237	0.276
4.0	0.079	0.126	0.034	1.798	1.004	0.098	0.078	0.314	0.221	0.105	0.045	0.136	0.356	0.360
4.5	0.064	0.111	0.042	1.365	0.935	0.091	0.052	0.398	0.371	0.182	0.073	0.329	0.339	0.532
5.0	0.092	0.135	0.052	1.489	0.995	0.118	0.081	0.338	0.316	0.155	0.070	0.277	0.334	0.559
6.0	0.101	0.225	0.082	2.068	1.282	0.151	0.085	0.561	0.617	0.304	0.123	0.575	0.483	0.907
7.0	0.163	0.225	0.113	2.308	1.476	0.170	0.087	0.582	0.577	0.290	0.108	0.529	0.550	0.889
7.5	0.266	0.302	0.112	2.581	1.675	0.313	0.173	0.753	0.773	0.402	0.178	0.705	0.700	1.125
8.0	0.356	0.324	0.152	2.698	1.789	0.363	0.300	1.003	0.997	0.516	0.221	0.948	0.756	1.406

Продолжение таблицы П5.10

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 748 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.004	0.002	0.230	0.014	0.553	98.383	0.272	0.110	0.016	0.012	100.00
1.0	0.002	0.002	0.373	0.018	0.882	97.678	0.286	0.160	0.036	0.021	100.00
1.5	0.007	0.000	0.365	0.000	1.066	96.803	0.600	0.126	0.065	0.033	100.00
2.0	0.017	0.010	1.076	0.168	1.101	94.334	0.905	0.139	0.105	0.052	100.00
2.5	0.016	0.019	1.111	0.057	1.431	94.748	0.644	0.156	0.212	0.076	100.00
3.0	0.018	0.015	1.885	0.229	1.289	92.518	1.221	0.128	0.162	0.082	100.00
3.5	0.018	0.038	2.038	0.136	1.276	91.485	1.513	0.136	0.307	0.199	100.00
4.0	0.017	0.052	2.315	0.231	1.173	89.008	1.639	0.121	0.431	0.261	100.00
4.5	0.023	0.077	2.430	0.352	1.136	88.148	2.055	0.112	0.527	0.256	100.00
5.0	0.023	0.116	2.448	0.278	1.348	87.818	2.065	0.133	0.474	0.286	100.00
6.0	0.019	0.162	2.884	0.431	0.923	83.716	2.672	0.114	0.968	0.547	100.00
7.0	0.021	0.151	2.751	0.416	0.925	83.665	2.521	0.112	0.886	0.487	100.00
7.5	0.024	0.203	2.803	0.470	0.952	80.958	2.842	0.116	1.036	0.538	100.00
8.0	0.030	0.244	3.238	0.648	0.768	77.584	3.352	0.120	1.469	0.718	100.00

Таблица П5.11

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 753 К, % мол.

Время, мин.	Толу- ол	Ксило- лы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4-МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1-Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.257	0.042	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.432	0.070	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.507	0.132	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.023	0.000
1.5	0.000	0.017	0.000	0.748	0.292	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.069	0.000
2.0	0.000	0.026	0.000	0.718	0.222	0.000	0.000	0.006	0.021	0.020	0.000	0.000	0.046	0.000
2.0	0.000	0.030	0.000	0.900	0.327	0.000	0.000	0.024	0.040	0.010	0.000	0.000	0.063	0.000
2.5	0.000	0.007	0.000	1.080	0.471	0.000	0.000	0.063	0.066	0.028	0.012	0.000	0.125	0.000
3.0	0.063	0.015	0.010	1.192	0.651	0.053	0.032	0.148	0.021	0.092	0.044	0.013	0.236	0.276
3.0	0.020	0.018	0.013	1.037	0.365	0.010	0.008	0.227	0.064	0.040	0.012	0.036	0.131	0.073
3.5	0.023	0.010	0.000	1.376	0.564	0.000	0.000	0.338	0.048	0.021	0.007	0.035	0.089	0.047
4.0	0.025	0.010	0.015	1.548	0.781	0.019	0.008	0.370	0.120	0.054	0.023	0.101	0.164	0.135
5.0	0.072	0.041	0.031	1.877	1.225	0.124	0.113	0.460	0.185	0.093	0.031	0.093	0.432	0.350
5.0	0.120	0.119	0.094	2.071	1.484	0.183	0.130	0.528	0.427	0.218	0.095	0.427	0.431	0.841
6.0	0.085	0.181	0.067	2.182	1.497	0.165	0.091	0.737	0.649	0.323	0.126	0.605	0.553	0.971
7.0	0.115	0.240	0.127	2.416	1.781	0.231	0.128	0.955	0.977	0.491	0.187	0.970	0.686	1.444
8.0	0.227	0.427	0.146	3.062	2.079	0.561	0.308	1.268	1.345	0.708	0.316	1.290	0.959	1.839

Продолжение таблицы П5.11

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)Ф, 753 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.000	0.000	0.268	0.000	0.853	98.256	0.245	0.038	0.018	0.009	100.00
0.5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.369	98.868	0.181	0.080	0.000	0.000	100.00
1.0	0.000	0.000	0.120	0.000	0.651	98.218	0.192	0.115	0.023	0.020	100.00
1.5	0.002	0.000	0.343	0.000	0.919	96.956	0.467	0.111	0.045	0.021	100.00
2.0	0.006	0.000	0.355	0.000	1.004	96.970	0.413	0.135	0.041	0.018	100.00
2.0	0.004	0.000	0.444	0.000	1.012	96.451	0.513	0.117	0.048	0.016	100.00
2.5	0.005	0.000	0.575	0.000	1.112	95.539	0.657	0.114	0.084	0.062	100.00
3.0	0.018	0.038	2.134	0.136	1.374	91.304	1.510	0.136	0.306	0.198	100.00
3.0	0.018	0.038	1.512	0.114	1.376	93.518	0.809	0.117	0.345	0.101	100.00
3.5	0.013	0.006	1.292	0.134	1.278	93.541	0.907	0.165	0.069	0.038	100.00
4.0	0.021	0.014	1.914	0.326	1.338	91.198	1.432	0.142	0.159	0.084	100.00
5.0	0.019	0.041	2.232	0.220	1.202	88.955	1.522	0.121	0.357	0.205	100.00
5.0	0.029	0.195	2.858	0.420	1.420	84.151	2.617	0.130	0.641	0.373	100.00
6.0	0.031	0.139	3.002	0.571	1.033	82.459	3.101	0.111	0.890	0.432	100.00
7.0	0.024	0.262	3.369	0.621	0.702	78.372	3.588	0.107	1.430	0.777	100.00
8.0	0.030	0.349	3.469	0.725	0.902	73.616	3.800	0.129	1.646	0.802	100.00

Таблица П5.12

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф в атмосфере водорода, 703 К, % мол.

Время, мин.	Толуол	Ксилолы	ТМБ	Фенол	Адаман- тан	4- МеФ	Комп. 7	Комп. 8	4-ЭФ	4-ИПФ	4-НПФ	4-ГБФ	(1- Ад)Б	4-Г-3'- МеБФ
0.0	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	0.000
0.5	0.000	0.000	0.000	0.075	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000
1.0	0.000	0.000	0.000	0.128	0.032	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.005	0.001
1.5	0.004	0.002	0.000	0.115	0.035	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.016
2.0	0.002	0.013	0.000	0.206	0.051	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.010	0.006
3.0	0.000	0.000	0.000	0.172	0.059	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.005	0.027	0.009
4.0	0.002	0.001	0.000	0.244	0.068	0.000	0.000	0.008	0.006	0.001	0.003	0.012	0.007	0.006
5.0	0.003	0.002	0.002	0.300	0.117	0.000	0.000	0.006	0.011	0.004	0.003	0.008	0.036	0.013
7.0	0.005	0.014	0.000	0.426	0.225	0.010	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.009	0.061	0.021
10.0	0.007	0.015	0.001	0.473	0.252	0.006	0.001	0.015	0.023	0.009	0.006	0.020	0.075	0.038
12.0	0.013	0.009	0.003	0.496	0.349	0.009	0.005	0.017	0.032	0.009	0.006	0.019	0.081	0.047
15.0	0.011	0.029	0.011	0.562	0.396	0.025	0.012	0.036	0.068	0.023	0.012	0.048	0.142	0.125
20.0	0.021	0.026	0.016	0.846	0.564	0.036	0.016	0.040	0.066	0.032	0.015	0.062	0.169	0.139
25.0	0.053	0.059	0.019	0.871	0.624	0.064	0.042	0.052	0.110	0.052	0.029	0.087	0.175	0.204
30.0	0.074	0.096	0.030	1.086	0.793	0.142	0.066	0.064	0.204	0.097	0.041	0.123	0.253	0.272

Продолжение таблицы П5.12

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)Ф в атмосфере водорода, 703 К, % мол.

Время, мин.	1-БАд	4-(1- Ад)Г	Комп. 17	Комп. 18	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-(2-Ад)Ф	Комп. 22	Комп. 23	Комп. 24	Σ
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00
0.5	0.000	0.000	0.000	0.000	0.290	99.582	0.007	0.008	0.010	0.002	100.00
1.0	0.004	0.000	0.110	0.000	0.554	99.030	0.041	0.069	0.014	0.009	100.00
1.5	0.007	0.002	0.317	0.010	0.349	98.826	0.085	0.121	0.056	0.039	100.00
2.0	0.002	0.000	0.237	0.010	0.901	98.305	0.088	0.107	0.031	0.017	100.00
3.0	0.009	0.003	0.543	0.025	0.937	97.741	0.254	0.163	0.036	0.015	100.00
4.0	0.010	0.003	0.812	0.019	1.072	97.202	0.281	0.163	0.051	0.029	100.00
5.0	0.014	0.003	0.891	0.039	1.207	96.767	0.298	0.174	0.058	0.042	100.00
7.0	0.013	0.000	0.808	0.035	1.488	96.074	0.478	0.196	0.079	0.050	100.00
10.0	0.014	0.007	1.413	0.059	1.316	95.439	0.454	0.163	0.113	0.079	100.00
12.0	0.014	0.009	1.269	0.047	1.545	95.163	0.537	0.161	0.099	0.060	100.00
15.0	0.018	0.027	2.004	0.103	1.444	93.548	0.808	0.166	0.223	0.159	100.00
20.0	0.019	0.023	2.118	0.120	1.552	92.623	0.944	0.173	0.228	0.148	100.00
25.0	0.022	0.032	2.673	0.180	1.602	91.244	1.163	0.177	0.289	0.177	100.00
30.0	0.025	0.058	2.664	0.218	1.615	89.674	1.506	0.189	0.432	0.278	100.00

Приложение 6

Составы реакционных масс термолиза 4-(1-Ад)ДФО

Таблица П6.1

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)ДФО, 703 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	0.000	100.00
5.0	0.134	0.072	0.355	0.029	0.000	0.007	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.105	0.000	0.000	0.015	0.266	98.655	0.227	0.121	100.00
10.0	0.265	0.152	0.516	0.040	0.023	0.009	0.000	0.028	0.000	0.012	0.003	0.132	0.021	0.017	0.018	0.344	98.066	0.225	0.129	100.00
15.0	0.585	0.356	1.091	0.039	0.026	0.021	0.006	0.056	0.000	0.011	0.025	0.363	0.035	0.022	0.025	0.657	95.935	0.521	0.226	100.00
20.0	0.670	0.405	1.410	0.051	0.036	0.042	0.009	0.077	0.001	0.017	0.029	0.491	0.054	0.029	0.021	0.917	94.647	0.835	0.259	100.00
25.0	1.351	0.887	2.350	0.147	0.094	0.063	0.031	0.118	0.000	0.035	0.042	1.170	0.094	0.053	0.033	1.291	90.994	0.995	0.252	100.00
27.0	0.905	0.539	1.672	0.073	0.047	0.035	0.012	0.080	0.006	0.019	0.049	0.699	0.041	0.019	0.025	0.894	93.910	0.762	0.213	100.00
30.0	1.061	0.709	1.738	0.112	0.081	0.069	0.027	0.125	0.008	0.030	0.057	0.830	0.095	0.055	0.027	1.132	92.663	0.910	0.271	100.00
35.0	1.312	0.807	2.228	0.153	0.096	0.068	0.033	0.112	0.007	0.033	0.036	1.003	0.081	0.043	0.027	1.129	91.506	1.084	0.242	100.00
40.0	1.144	0.924	1.995	0.116	0.081	0.059	0.030	0.105	0.006	0.031	0.058	0.895	0.089	0.058	0.029	1.070	92.149	0.897	0.264	100.00
45.0	2.181	1.136	3.030	0.192	0.142	0.124	0.046	0.212	0.020	0.045	0.076	1.275	0.174	0.118	0.035	1.384	88.297	1.272	0.241	100.00

Таблица П6.2

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)ДФО, 708 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
5.0	0.252	0.039	0.334	0.005	0.000	0.001	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.094	0.000	0.000	0.012	0.208	98.670	0.239	0.136	100.00
10.0	0.304	0.090	0.463	0.014	0.000	0.004	0.000	0.020	0.001	0.002	0.000	0.230	0.000	0.000	0.015	0.280	98.202	0.239	0.136	100.00
15.0	0.468	0.252	0.820	0.032	0.018	0.011	0.000	0.028	0.001	0.008	0.007	0.312	0.017	0.013	0.020	0.380	97.160	0.286	0.167	100.00
20.0	0.812	0.436	1.264	0.033	0.025	0.027	0.003	0.058	0.003	0.011	0.026	0.542	0.030	0.019	0.030	0.624	95.316	0.524	0.217	100.00
23.0	0.999	0.556	1.698	0.055	0.038	0.043	0.014	0.080	0.005	0.019	0.037	0.770	0.045	0.027	0.029	0.895	93.610	0.828	0.252	100.00
25.0	0.874	0.487	1.421	0.041	0.031	0.035	0.012	0.061	0.005	0.014	0.035	0.641	0.037	0.024	0.034	0.812	94.405	0.798	0.233	100.00
27.0	1.271	0.817	1.779	0.082	0.062	0.047	0.018	0.085	0.005	0.023	0.046	0.836	0.050	0.025	0.028	0.920	92.716	0.917	0.273	100.00
30.0	1.522	0.872	2.274	0.104	0.075	0.057	0.020	0.106	0.012	0.031	0.052	1.103	0.051	0.030	0.027	1.034	91.498	0.928	0.204	100.00
35.0	0.999	0.556	1.698	0.055	0.038	0.043	0.014	0.080	0.005	0.019	0.037	0.770	0.045	0.027	0.029	0.895	93.610	0.828	0.252	100.00
40.0	1.336	0.858	2.002	0.112	0.091	0.064	0.034	0.127	0.012	0.029	0.051	0.979	0.075	0.044	0.031	1.083	91.880	0.946	0.246	100.00

Таблица П6.3

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)ДФО, 713 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
5.0	0.474	0.108	0.571	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025	0.003	0.005	0.000	0.355	0.000	0.000	0.015	0.295	97.748	0.251	0.150	100.00
10.0	0.671	0.351	1.124	0.024	0.014	0.014	0.000	0.028	0.000	0.005	0.012	0.492	0.014	0.010	0.021	0.415	96.252	0.347	0.206	100.00
15.0	1.039	0.517	1.438	0.028	0.023	0.032	0.000	0.059	0.005	0.011	0.026	0.721	0.025	0.016	0.034	0.591	94.700	0.527	0.208	100.00
20.0	1.327	0.707	1.986	0.058	0.039	0.043	0.019	0.084	0.008	0.020	0.045	1.050	0.036	0.025	0.036	0.872	92.580	0.820	0.245	100.00
25.0	1.487	0.849	2.083	0.087	0.075	0.044	0.012	0.098	0.010	0.023	0.055	1.098	0.041	0.031	0.034	0.946	91.850	0.963	0.214	100.00
27.0	2.140	1.204	2.876	0.135	0.103	0.080	0.029	0.131	0.018	0.043	0.054	1.507	0.060	0.040	0.030	1.174	89.088	1.094	0.194	100.00
30.0	1.610	1.007	2.267	0.113	0.101	0.058	0.041	0.128	0.015	0.029	0.045	1.128	0.054	0.033	0.035	1.034	91.100	0.982	0.220	100.00

Таблица П6.4

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)ДФО, 718 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
3.0	0.299	0.051	0.251	0.000	0.000	0.000	0.000	0.041	0.000	0.000	0.000	0.275	0.000	0.000	0.017	0.118	98.695	0.159	0.094	100.00
5.0	0.391	0.090	0.460	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025	0.003	0.006	0.000	0.302	0.008	0.000	0.013	0.231	98.144	0.205	0.122	100.00
7.0	0.669	0.351	1.121	0.024	0.014	0.014	0.000	0.000	0.005	0.005	0.014	0.495	0.021	0.010	0.037	0.368	96.301	0.346	0.205	100.00
10.0	0.632	0.268	0.865	0.012	0.007	0.007	0.000	0.030	0.001	0.005	0.006	0.460	0.016	0.014	0.019	0.457	96.619	0.385	0.197	100.00
15.0	0.902	0.490	1.405	0.038	0.026	0.030	0.002	0.050	0.003	0.009	0.018	0.665	0.029	0.017	0.028	0.664	94.868	0.535	0.221	100.00
20.0	1.255	0.703	2.094	0.072	0.044	0.045	0.017	0.080	0.010	0.020	0.036	0.940	0.048	0.028	0.033	0.844	92.672	0.788	0.271	100.00
25.0	1.607	0.924	2.471	0.105	0.089	0.061	0.020	0.106	0.009	0.030	0.047	1.164	0.067	0.042	0.034	1.072	90.856	1.039	0.257	100.00
27.0	2.288	1.313	3.332	0.170	0.128	0.104	0.046	0.164	0.024	0.065	0.060	1.584	0.107	0.058	0.025	1.310	87.720	1.266	0.236	100.00
30.0	2.124	1.196	3.201	0.167	0.122	0.105	0.441	0.159	0.022	0.058	0.061	1.532	0.103	0.060	0.023	1.270	88.031	1.105	0.220	100.00

Таблица П6.5

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)ДФО, 723 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
2.0	0.310	0.071	0.351	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025	0.004	0.008	0.000	0.250	0.015	0.000	0.011	0.169	98.532	0.159	0.095	100.00
5.0	0.587	0.182	0.598	0.000	0.000	0.000	0.000	0.032	0.001	0.005	0.000	0.423	0.018	0.018	0.018	0.495	97.018	0.419	0.186	100.00
7.0	0.752	0.456	1.352	0.048	0.029	0.027	0.005	0.040	0.000	0.007	0.010	0.600	0.033	0.019	0.021	0.596	95.240	0.534	0.231	100.00
10.0	1.191	0.703	2.215	0.087	0.050	0.047	0.015	0.076	0.011	0.019	0.027	0.837	0.061	0.031	0.030	0.820	92.722	0.760	0.298	100.00
15.0	1.708	0.987	2.827	0.121	0.101	0.078	0.027	0.112	0.008	0.037	0.040	1.216	0.091	0.053	0.033	1.184	89.978	1.103	0.296	100.00
20.0	2.409	1.405	3.747	0.203	0.152	0.126	0.064	0.195	0.029	0.086	0.064	1.641	0.152	0.075	0.020	1.430	86.504	1.422	0.276	100.00
25.0	3.134	1.983	4.671	0.399	0.324	0.309	0.187	0.418	0.057	0.194	0.168	2.012	0.325	0.226	0.010	1.666	82.015	1.683	0.219	100.00
30.0	3.905	2.405	5.209	0.631	0.485	0.481	0.240	0.550	0.076	0.271	0.251	2.325	0.445	0.363	0.009	1.817	78.423	1.872	0.242	100.00

Таблица П6.6

Состав реакционной массы термолиза 4-(1-Ад)ДФО, 728 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
2.0	0.353	0.095	0.454	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.002	0.004	0.000	0.289	0.008	0.000	0.020	0.252	98.156	0.223	0.122	100.00
5.0	0.653	0.251	0.883	0.030	0.017	0.015	0.000	0.029	0.003	0.007	0.002	0.611	0.022	0.015	0.019	0.661	95.953	0.627	0.202	100.00
7.0	1.045	0.503	1.518	0.085	0.054	0.031	0.010	0.061	0.001	0.009	0.016	0.901	0.023	0.016	0.021	0.804	93.870	0.788	0.244	100.00
10.0	1.436	0.711	2.203	0.127	0.070	0.058	0.016	0.120	0.013	0.032	0.025	1.181	0.063	0.037	0.022	1.065	91.431	1.121	0.269	100.00
12.0	1.508	0.918	2.685	0.150	0.101	0.078	0.027	0.112	0.017	0.037	0.040	1.216	0.101	0.053	0.033	1.190	90.462	1.012	0.260	100.00
15.0	1.904	0.989	2.847	0.193	0.128	0.099	0.023	0.143	0.020	0.042	0.040	1.556	0.069	0.050	0.023	1.341	88.894	1.358	0.281	100.00
17.0	2.793	1.512	3.908	0.265	0.177	0.139	0.044	0.191	0.024	0.067	0.049	1.919	0.121	0.066	0.017	1.494	85.325	1.624	0.265	100.00
20.0	4.085	2.562	6.158	0.501	0.361	0.258	0.122	0.353	0.045	0.156	0.111	2.323	0.250	0.188	0.007	1.709	78.543	2.026	0.242	100.00
25.0	4.515	2.714	6.624	0.573	0.458	0.348	0.144	0.413	0.048	0.184	0.117	2.442	0.308	0.258	0.013	1.780	76.751	2.047	0.263	100.00

Таблица П6.7

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

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
2.0	0.395	0.118	0.556	0.000	0.000	0.000	0.000	0.020	0.000	0.000	0.000	0.326	0.000	0.000	0.028	0.334	97.789	0.286	0.148	100.00
5.0	0.714	0.317	1.160	0.060	0.034	0.030	0.000	0.025	0.005	0.009	0.003	0.793	0.025	0.012	0.019	0.821	94.928	0.828	0.217	100.00
7.0	1.333	0.549	1.679	0.122	0.079	0.035	0.015	0.081	0.002	0.012	0.022	1.198	0.013	0.013	0.022	1.009	92.520	1.039	0.257	100.00
10.0	1.693	0.725	2.208	0.168	0.091	0.069	0.017	0.165	0.015	0.045	0.024	1.535	0.065	0.043	0.015	1.318	90.071	1.491	0.242	100.00
12.0	2.086	0.984	2.848	0.264	0.153	0.119	0.018	0.172	0.032	0.047	0.039	1.884	0.066	0.046	0.013	1.488	87.873	1.604	0.264	100.00
15.0	3.203	1.634	4.107	0.330	0.204	0.154	0.025	0.188	0.019	0.050	0.034	2.214	0.091	0.057	0.014	1.572	84.005	1.842	0.257	100.00
17.0	4.103	2.449	5.606	0.404	0.297	0.207	0.057	0.288	0.033	0.087	0.055	2.523	0.150	0.114	0.004	1.656	79.626	2.075	0.266	100.00
20.0	4.691	2.870	6.499	0.509	0.384	0.272	0.087	0.312	0.032	0.096	0.059	2.648	0.240	0.199	0.006	1.735	76.923	2.197	0.241	100.00

Таблица П6.8

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)ДФО при 738 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
1.0	0.393	0.141	0.462	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.320	0.013	0.000	0.022	0.398	97.645	0.400	0.181	100.00
2.0	0.622	0.264	0.902	0.068	0.017	0.015	0.000	0.033	0.002	0.004	0.002	0.718	0.013	0.006	0.026	0.737	95.595	0.798	0.178	100.00
3.0	1.265	0.475	1.250	0.122	0.081	0.040	0.016	0.086	0.005	0.017	0.016	1.145	0.059	0.037	0.025	1.138	92.724	1.189	0.310	100.00
5.0	1.634	0.765	1.991	0.228	0.146	0.103	0.035	0.162	0.017	0.050	0.028	1.471	0.138	0.071	0.020	1.409	89.911	1.548	0.273	100.00
7.0	1.442	0.714	2.212	0.127	0.071	0.058	0.016	0.121	0.013	0.032	0.025	1.186	0.063	0.037	0.022	1.069	91.397	1.125	0.270	100.00
10.0	2.674	1.302	3.213	0.354	0.282	0.168	0.055	0.203	0.024	0.073	0.042	2.159	0.206	0.092	0.022	1.857	84.855	2.129	0.290	100.00
12.0	3.678	2.065	3.968	0.552	0.423	0.256	0.088	0.311	0.041	0.136	0.075	2.438	0.312	0.229	0.012	2.086	80.536	2.502	0.292	100.00
15.0	3.854	2.282	4.194	0.539	0.432	0.273	0.072	0.375	0.037	0.138	0.055	2.531	0.304	0.192	0.017	2.197	79.760	2.429	0.319	100.00

Таблица П6.9

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)ДФО при 743 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
1.0	0.391	0.164	0.368	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.314	0.027	0.000	0.015	0.461	97.503	0.514	0.213	100.00
2.0	0.530	0.211	0.644	0.077	0.000	0.000	0.000	0.042	0.000	0.000	0.000	0.643	0.000	0.000	0.032	0.653	96.260	0.768	0.140	100.00
3.5	1.197	0.400	0.822	0.122	0.083	0.045	0.018	0.090	0.009	0.022	0.010	1.092	0.105	0.061	0.027	1.268	92.926	1.340	0.363	100.00
5.0	1.576	0.805	1.774	0.288	0.200	0.136	0.053	0.160	0.019	0.055	0.032	1.407	0.210	0.098	0.025	1.499	89.752	1.606	0.305	100.00
6.0	1.867	0.843	1.807	0.451	0.325	0.192	0.074	0.201	0.023	0.070	0.046	1.890	0.317	0.103	0.028	1.953	87.396	2.045	0.369	100.00
7.0	2.145	0.971	2.318	0.379	0.361	0.183	0.085	0.218	0.028	0.096	0.050	2.104	0.321	0.128	0.030	2.141	85.703	2.417	0.322	100.00
8.5	3.257	2.083	3.808	0.702	0.549	0.306	0.120	0.335	0.049	0.184	0.096	2.358	0.475	0.345	0.020	2.519	79.543	2.932	0.319	100.00

Таблица П6.10

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)ДФО при 748 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
1.0	0.353	0.192	0.492	0.000	0.000	0.000	0.000	0.036	0.017	0.000	0.000	0.351	0.031	0.003	0.025	0.539	97.200	0.520	0.241	100.00
2.0	0.548	0.380	0.980	0.069	0.017	0.010	0.003	0.051	0.029	0.005	0.006	0.810	0.031	0.018	0.027	0.757	95.210	0.827	0.222	100.00
3.0	1.387	0.596	1.317	0.244	0.160	0.100	0.036	0.143	0.014	0.034	0.019	1.260	0.166	0.109	0.028	1.542	90.823	1.682	0.340	100.00
4.0	2.121	1.096	2.306	0.498	0.366	0.227	0.088	0.255	0.027	0.081	0.045	1.692	0.331	0.216	0.025	1.932	86.271	2.090	0.333	100.00
5.0	2.520	1.216	2.604	0.728	0.553	0.309	0.122	0.335	0.034	0.113	0.074	2.008	0.445	0.264	0.027	2.255	83.499	2.530	0.364	100.00
6.0	2.859	1.401	3.170	0.861	0.689	0.393	0.156	0.411	0.043	0.156	0.082	2.153	0.513	0.367	0.023	2.373	81.305	2.716	0.329	100.00
8.0	3.354	2.338	4.025	0.908	0.751	0.451	0.236	0.464	0.062	0.256	0.042	2.186	0.644	0.431	0.036	1.805	79.356	2.242	0.413	100.00

Таблица П6.11

Состав реакционной массы термоллиза 4-(1-Ад)ДФО при 753 К, % мол.

Время, мин.	Фенол	Адамантан	ДФО	4-МеДФО	4-ЭДФО	4-ИПДФО	4-НПДФО	4-(1-Ад)Б	4-(2-Ад)Б	4-(1-Ад)Г	2-(1-Ад)Ф	4-(1-Ад)Ф	4-ФДФО	4-(3-МеФ)ДФО	2-(1-Ад)ДФО	Компонент 16, Y <sub>1</sub>	4-(1-Ад)ДФО	4-(2-Ад)ДФО	Компонент 19, Y <sub>2</sub>	Σ
0.0	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	0.000	0.000	0.000	100.000	0.000	0.000	100.00
1.0	0.318	0.222	0.620	0.000	0.000	0.000	0.000	0.043	0.033	0.000	0.000	0.390	0.036	0.007	0.035	0.619	96.878	0.529	0.270	100.00
2.0	0.571	0.553	1.325	0.063	0.034	0.021	0.007	0.060	0.058	0.010	0.013	0.985	0.062	0.035	0.022	0.868	94.114	0.893	0.306	100.00
3.0	1.582	0.793	1.816	0.366	0.238	0.156	0.055	0.195	0.020	0.046	0.028	1.432	0.228	0.158	0.029	1.822	88.689	2.029	0.318	100.00
5.0	2.688	1.397	2.863	0.714	0.536	0.319	0.124	0.352	0.035	0.108	0.058	1.994	0.454	0.337	0.025	2.385	82.650	2.596	0.365	100.00
5.5	3.147	1.575	3.373	0.996	0.774	0.423	0.169	0.465	0.045	0.155	0.101	2.106	0.568	0.422	0.026	2.533	79.779	2.988	0.355	100.00
6.0	3.603	1.846	4.054	1.352	1.023	0.608	0.229	0.608	0.059	0.219	0.116	2.225	0.710	0.610	0.015	2.629	76.710	3.044	0.340	100.00