

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ ПО ФРИДЕЛЮ-КРАФТСУ

О.Е. Журавлев, А.А. Арефьев

Тверской государственный университет, г. Тверь

В работе были получены ионные жидкости, обладающие кислотностью по Льюису. Изучена их каталитическая активность на примере алкилирования бензола дихлорметаном.

Ключевые слова: ионные жидкости, алкилирование по Фриделю-Крафтсу, каталитическая активность, дифенилметан.

Использование ионных жидкостей (ИЖ) в качестве катализаторов на данный момент актуально, поскольку они обладают рядом свойств, которые удовлетворяют требованиям «зеленой химии». Они негорючие, нелетучие, термически устойчивы [4], способны к рециклизации [5]. Благодаря возможности изменять состав катиона или аниона в ИЖ, можно достигнуть оптимального для той или иной реакции состава катализатора. Так, анионы $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]^-$ и $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ обладают кислотностью по Льюису, что можно использовать в таких реакциях, как анионная полимеризация [1], изомеризация алканов [2], алкилирование по Фриделю-Крафтсу [3]. Алкилирование по Фриделю-Крафтсу – промышленно значимая реакция, поскольку она применяется для увеличения октанового числа топлива, синтеза красителей и душистых веществ. Именно эта реакция послужила отправной точкой использования ионных жидкостей в качестве катализаторов [6]. Авторы данной работы пришли к выводу, что кислотностью по Льюису обладает анион $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$. Также известно, что наличие кислотных свойств по Бренстеду у ионной жидкости положительно сказывается на увеличении скорости реакции [7]. Роль кислоты Льюиса в данной реакции – образовать из галогеналкана электрофильную частицу, которая, в свою очередь, и будет участвовать в электрофильном ароматическом замещении [8].

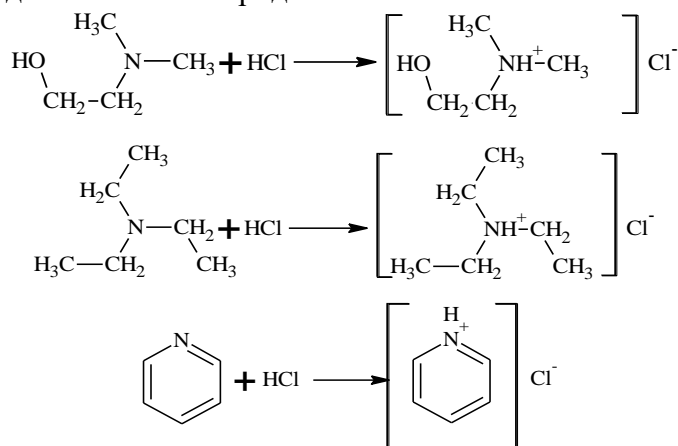
При проведении реакций алкилирования по Фриделю-Крафтсу необходимо учитывать и недостатки данного процесса: продукт реакции более реакционноспособный, чем исходное ароматическое соединение из-за электронодонорного эффекта заместителя, что может приводить к полиалкилированию; алкилирующий агент может изомеризоваться, если есть возможность образовать более стабильный интермедиат. Также в ароматическом соединении не должно быть функциональных групп,

содержащих неподеленную пару электронов, поскольку они будут образовывать нереакционноспособные комплексы с кислотами Льюиса [9].

Целью данной работы было изучение каталитической активности металлных ионных жидкостей в реакции алкилирования бензола дихлорметаном.

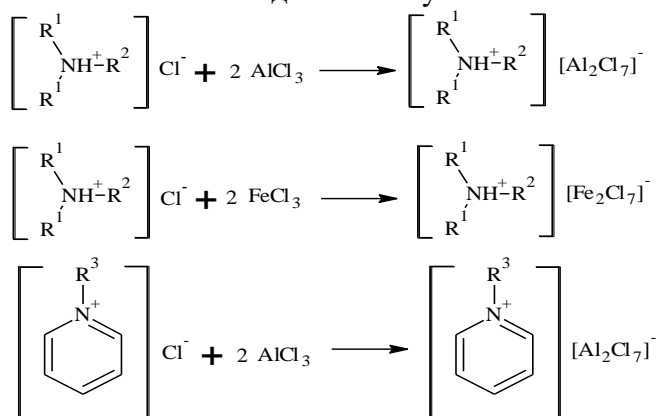
Экспериментальная часть

Ионные жидкости получали в 2 стадии. Сначала синтезировали гидрохлориды аммония и пиридиния по схемам:



Пиридин и алифатические амины (триэтиламин и диметиламиноэтанол) вносили по 10мл в плоскодонные колбы на 100мл. Затем приливали 15мл ацетона и охлаждали смесь на ледяной бане. По каплям добавляли эквимолярное количество 37% водного раствора хлороводородной кислоты при энергичном перемешивании. Полученные соединения представляли белые гигроскопичные кристаллы, которые сушили в вакууме.

Металлные ионные жидкости получены по схемам:

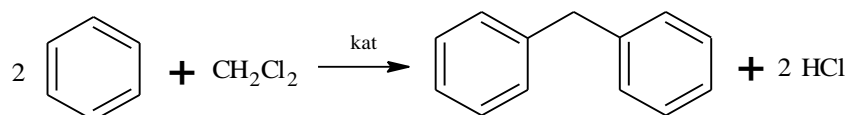


где $\text{R}^1 = \text{Et}, \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Et}, (\text{CH}_2)_2\text{OH}$; $\text{R}^3 = \text{H}; \text{C}_{10}\text{H}_{21}$.

В фарфоровой чашке смешивали 4г соответствующего хлорида с двойным избытком по молям хлорида алюминия или железа

соответственно. Для получения хлоралюминатных ионных жидкостей реакцию проводили при комнатной температуре, а в случае получения $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ смесь нагревали до 65°C . Реакцию проводили при перемешивании до образования гомогенной смеси. Полученные ИЖ сушили в течение 2 часов в вакууме.

Каталитическую активность ионных жидкостей изучали на примере алкилирования бензола дихлорметаном по схеме:



В двугорлую колбу объемом 100мл, снабженную обратным холодильником и термометром, помещали 5мл (0,079 моль) дихлорметана, 55,8мл (0,629 моль) бензола (соотношение реагентов 1:8) и 0,008 моль катализатора. Помимо этого, для реакций, катализируемых AlCl_3 и $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$, использовали соотношение реагентов 1:2 и 0,008 моль катализатора.

Реакцию проводили при температуре 65°C в течение 4,5 часов. Отбирали аликвоты из реакционной смеси по 5мл каждые 0,5 часа. Для реакций, катализируемых AlCl_3 и $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$, отбирали аликвоты по 10мл каждые 1,5 часа. Продукт реакции (дифенилметан) отделяли от дихлорметана и бензола выпариванием остатков реагентов на роторном испарителе, а затем сушили в вакууме. По массе остатка определяли концентрацию дифенилметана в аликвотах.

Обсуждение результатов

В таблице 1 приведен выход дифенилметана за указанные промежутки времени для соотношения бензол:дихлорметан 2:1.

Таблица 1
Выход дифенилметана от времени реакции и используемых катализаторов при соотношении бензол:дихлорметан 2:1

Катализатор \ Время, ч	1,5	3	4,5
	Выход дифенилметана, г (%)		
AlCl_3	2,69 (39)	1,95 (28)	1,95 (28)
FeCl_3	0 (0)	0 (0)	0 (0)
$\text{Et}_3\text{NHCl}[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$	0 (0)	0 (0)	0 (0)
$\text{Et}_3\text{NH}[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$	1,71 (25)	2,53 (36)	1,91 (27)

Из таблицы видно, что FeCl_3 и $\text{Et}_3\text{NH}[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]$ не проявляли каталитической активности в данной реакции. Это можно объяснить тем, что они обладают недостаточной кислотностью по Льюису, что согласуется с литературными данными [10]. В зависимости от

использованного катализатора наблюдается уменьшение выхода дифенилметана после 1,5–3 часов с момента начала реакции. Вероятно, это связано с тем, что при данном соотношении реагентов, помимо основной реакции, протекает также в значительной степени полиалкилирование.

В таблице 2 приведены массы дифенилметана в аликвотах по 5мл для соотношения бензол:дихлорметан 8:1. Из данных таблицы видно, что $[RuC_{10}H_{21}][Al_2Cl_7]$ не проявлял каталитической активности, что, вероятно, связано с отсутствием у него кислотности по Бренстеду, которая может оказывать положительное влияние на каталитическую активность.

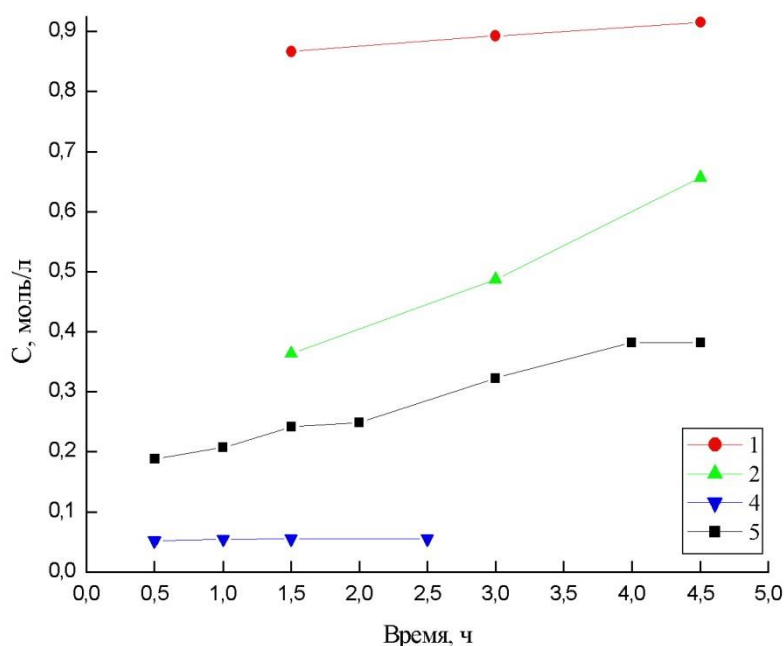


Рис. 1. Зависимость концентрации дифенилметана в реакционной смеси от времени при отношении бензол:дихлорметан 8:1 (номера соединений по табл. 2)

Исходя из полученных данных (рис. 1), можно заключить, что каталитическая активность $AlCl_3$ значительно выше, чем у всех изученных ИЖ.

Таблица 2

Выход дифенилметана от времени реакции и используемых катализаторов при соотношении бензол:дихлорметан 8:1

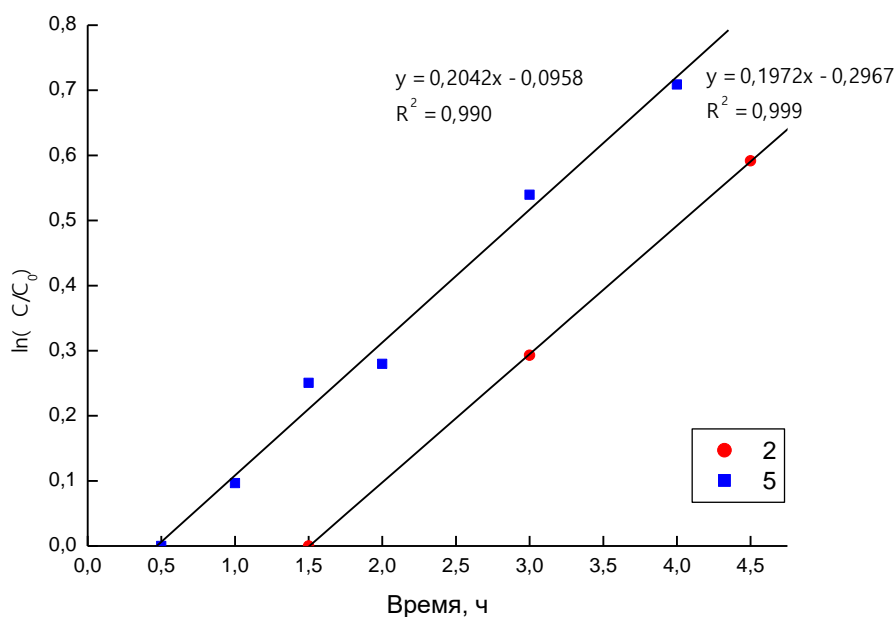
Катализатор	Время, ч	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5
		Выход дифенилметана, г (%)								
№										
1	AlCl ₃	-	-	1,46 (67)	-	-	1,5 (69)	-	-	1,54 (71)
2	Et ₃ NH[Al ₂ Cl ₇]	-	-	0,61 (28)	-	-	0,82 (38)	-	-	1,1 (51)
3	[PyC ₁₀ H ₂₁][Al ₂ Cl ₇] I	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
4	[PyH][Al ₂ Cl ₇]	0,04 (4)	0,05 (5)	0,05 (5)	-	0,05 (5)	-	-	-	-
5	[Me ₂ NH(CH ₂) ₂ O H][Al ₂ Cl ₇]	0,16 (15)	0,17 (16)	0,2 (18)	0,21 (19)	-	0,27 (25)	-	0,32 (29)	-

[PyH][Al₂Cl₇] обладает значительно более низкой каталитической активностью относительно ионных жидкостей на основе алифатических аминов, что может быть связано с отличным от них строением. Из представленных ИЖ второй по активности является [Me₂NH(CH₂)₂OH][Al₂Cl₇], а самый активный – Et₃NH[Al₂Cl₇]. Каталитическая активность [Me₂NH(CH₂)₂OH][Al₂Cl₇] ниже Et₃NH[Al₂Cl₇], что, вероятней всего, можно объяснить наличием атома кислорода в структуре катиона, который может участвовать в образовании связи, и ионом [Al₂Cl₇]⁻.

Установлено, что реакции имеют наблюдаемый первый порядок (рис. 2). Поскольку количество катализатора постоянно, а бензол в значительном избытке по отношению к дихлорметану, то это объясняет наблюдаемый первый порядок реакции. Поэтому скорость реакции зависит только от концентрации дихлорметана:

$$w = k[kat][C_6H_6][CH_2Cl_2] = k'[CH_2Cl_2]$$

Константы скорости реакций найдены по тангенсу угла наклона. Для реакций, катализируемых [Me₂NH(CH₂)₂OH][Al₂Cl₇] и Et₃NH[Al₂Cl₇], они составили 0,2042ч⁻¹ и 0,1972ч⁻¹ соответственно.



Р и с . 2 . Зависимость $\ln(C/C_0)$ от времени (номера соединений по таблице 2)

Для реакций, катализируемых Et₃NH[Al₂Cl₇] и AlCl₃, как для показавших наилучшие результаты, была рассчитана степень превращения бензола в дифенилметан от времени при отношении бензол:дихлорметан 8:1. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Степень превращения бензола в дифенилметан от времени реакции и используемых катализаторов при соотношении бензол:дихлорметан 8:1

Время, ч	1,5	3	4,5
Катализатор	Степень превращения, %		
Et ₃ NH[Al ₂ Cl ₇]	13	22	32
AlCl ₃	33	37	27

Снижение степени превращения бензола в дифенилметан после 3 часов от начала реакции при использовании в качестве катализатора AlCl₃ вызвано протеканием реакции полиалкилирования.

В данной работе были синтезированы металллатные ионные жидкости на основе хлоридов алюминия и железа с катионами четвертичного аммония и пиридиния. Исследована их каталитическая активность в реакциях алкилирования по Фриделю-Крафтсу на примере алкилирования бензола дихлорметаном. Построены кинетические кривые, установлен наблюдаемый первый порядок реакции.

Список литературы

1. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А // Российский Химический Журнал. 2004. Т. 48, №6. С. 13-35.
2. Ибрагимов А.А. [и др.] // Нефтегазовое дело. 2012. Т. 10, №2. С. 103-106.
3. Luy X. et. al. // Catalysis Letters. 2019. №149(3). P. 665-671.
4. Ионные жидкости: теория и практика / ред. А.Ю. Цивадзе. Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2019. 672 с.
5. Xiao Y., Malhotra S.V. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. №230. P. 129-133.
6. Boon J.A. et. al. // Journal of organic chemistry. 1986. №51. P. 480-483.
7. Cai X. et. al. // Catalysis Communications. 2008. №9. P. 1173-1177.
8. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс; пер. с англ. Н.Г. Луценко. М.: Химия, 1991. 448 с.
9. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия в 4 ч. М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, Т. 2 2004. 623 с.
10. Yang Y., Kou Y. // Chemical Communications. 2004. №2. P. 226-227.

Об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

АРЕФЬЕВ Александр Алексеевич – студент 1 курса магистратуры, химико-технологический факультет ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33), e-mail: superzuckermann2000@gmail.com

STUDY OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF IONIC LIQUIDS IN FRIEDEL-CRAFTS ALKYLATION REACTIONS

O.E. Zhuravlev, A.A. Arefev

Tver State University, Tver

In the work, ionic liquids with Lewis acidity were obtained. Their catalytic activity was studied by the example of benzene alkylation with dichloromethane.

Keywords: *ionic liquids, Friedel-Crafts alkylation, catalytic activity, diphenylmethane.*