

УДК 542.9+547

## ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ПОЛУЧЕНИЯ АДАМАНТИЛАРЕНОВ

© 2018 г. С. В. Таразанов<sup>1,2, \*</sup>, В. А. Шакун<sup>1</sup>, Т. Н. Нестерова<sup>1</sup>, В. С. Саркисова<sup>1</sup>,  
П. В. Наумкин<sup>1</sup>, И. А. Нестеров<sup>1</sup>, О. В. Репина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, Россия

\*E-mail: tarazanovsv@rambler.ru

Поступила в редакцию 25.07.2017 г.

В жидкой фазе изучено адамантилирование дифенилоксида и фенола 1-хлор(бром)адамантаном. Реакцию осуществляли при кинетическом контроле и в условиях достижения химического равновесия с использованием следующих катализаторов: Amberlyst 36 Drg; *in situ* HBr; AlCl<sub>3</sub>. Исследование кинетики изомеризации (1-адамантил)- и (2-адамантил)дифенилоксидов выполнено при 333 К и 417 К в присутствии AlCl<sub>3</sub> и Amberlyst 36 Drg, соответственно. Равновесие позиционной и структурной “мостик–узел” изомеризации исследовано в диапазоне 333–523 К. Установлено, что высокая селективность адамантилирования дифенилоксида или фенола может быть достигнута при использовании сульфокатионитов в качестве катализатора. В присутствии галогенидов алюминия или HBr реакционная масса представлена всеми возможными изомерами и адамантаном.

**Ключевые слова:** изомеризация, кинетика, химическое равновесие, адамантан сульфокатиониты, кислоты.

**DOI:** 10.1134/S0028242118050179

Начиная с 1957 г. и по настоящее время, разработано множество методов получения адамантиларенов. Большинство из них не имеет принципиальных отличий от алкилирования аренов. Соединения с 1- и 2-адамантильными заместителями получают адамантилированием соответствующего ароматического субстрата 1- и 2-галогенадамантанами [1, 2] или 1- и 2-адамантанолами [3–5] в присутствии различных кислотных катализаторов, в том числе суперкислот Льюиса [1] и твердых суперкислот типа Nafion-H [2]. В настоящее время в качестве катализаторов апробирован ряд сульфокатионитов и цеолитов с различной каталитической активностью. Ретроспективный, вплоть до 2009 г., анализ потенциальных областей применения сульфокатионитов выполнен Александратосом [6].

Наряду с традиционными методами адамантилирования аренов рассматриваются и иные подходы. Бутов и коллеги [7, 8] считают, что весьма перспективным адамантилирующим агентом является 1,3-дигидроадамантан (1,3-ДГА). В присутствии каталитических количеств серной кислоты, при использовании 1,3-ДГА в качестве адамантилирующего агента, возможно селективное получение (выход 83–96 мас. %) *n*-(1-адамантил)бензолов [7] и *n*-(1-адамантил)фенолов [8]. Без кислотного катализатора двухатомные фенолы реагируют с 1,3-ДГА, образуя 1-адамантилфе-

ниловые эфиры (выход 80–88%), а продукты С-адамантилирования являются побочными (выход 8–10%) [8].

Результат адамантилирования, вероятно, будет принципиально различным при реализации процесса в условиях кинетического или термодинамического контроля, по аналогии с алкилированием аренов разветвленными пентенами или галогенпентанами [9]. Систематических исследований по этим вопросам крайне мало. К исследованиям общей направленности относятся следующие работы. Ола с сотрудниками [1] изучили адамантилирование бензола и толуола 1- и 2-галоген(фтор, хлор, бром)адамантанами или 1-адамантаноилхлоридом и изомеризацию моно-ариладамантанов в присутствии суперкислот в среде различных растворителей. Адамантилирование бензола и толуола 2-галоген(хлор, бром)адамантаном в среде дихлорметана сопровождается интенсивной изомеризацией (“мостик–узел” и в ароматическом ядре), концентрация первоначально образовавшихся 2-Ад-производных снижается при комнатной температуре в течение 60 мин до 6% для смеси Ад-бензолов и до 10–20% для Ад-толуолов. Замена типа суперкислот, избранных в [10], не влияла на результат адамантилирования толуола.

Работа с суперкислотами, продолженная Лаали с коллегами [11], показала, что процесс харак-

теризуется высокой селективностью по *n*-(1-Ад)толуолу, достигающей 90–100% в расчете на сумму всех продуктов. Выход адамантана и *m*-(1-Ад)толуола не превысил 5% для каждого из экспериментов.

Переход от суперкислот к сульфокатионитам (Amberlyst XN 1010 и Dowex X2-100) [12] позволил Ола при адамантировании монозамещенных бензолов увеличить селективность получения *n*-Ад-производных до 100%.

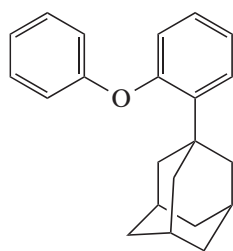
Адамантирование фенолов изучено в присутствии сульфокатионитов Amberlite 200, Amberlite IR120 [13], трифторуксусной кислоты [14] или вообще без катализаторов [15, 16]. Незамещенные фенолы дают при этом смесь *орто*- и *пара*-производных с соотношением изомеров, зависящим от условий процесса [17].

Вне зависимости от области применения адамантиларенов предпочтительными являются 1-адамантилпроизводные, а в ряде случаев – исключительно такие структуры [18]. Селективное

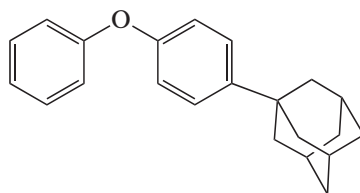
получение этих структур требует владения надежными сведениями по вопросам кинетики адамантирования и равновесия превращений адамантиларенов – в первую очередь, их изомеризации.

Несмотря на то, что работ по адамантированию аренов уже немало, сведений по кинетике процессов фактически нет. Систематическому исследованию равновесия превращений адамантиларенов посвящены только работы Пимерзина, Саркисовой [19, 2]. Авторами изучено равновесие жидкофазной изомеризации типа “мостик-узел” для адамантиларенов (бензолов, толуолов, *орто*- и *мета*-ксилолов). Для соединений других классов подобная информация отсутствует.

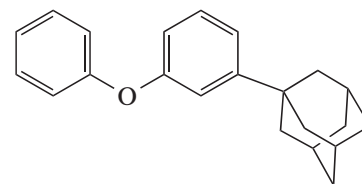
Данное исследование направлено на сокращение указанных пробелов в информации по кинетике и термодинамике адамантирования аренов и взаимных превращений продуктов адамантирования. Соединения, рассматриваемые в данной работе, приведены ниже:



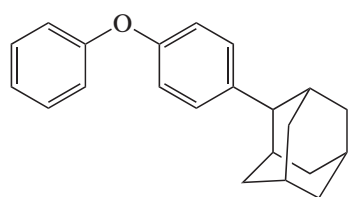
*o*-(1-Адамантил)ДФО



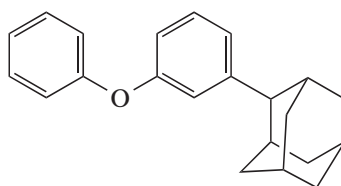
*n*-(1-Адамантил)ДФО



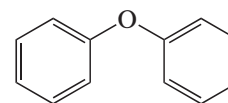
*m*-(1-Адамантил)ДФО



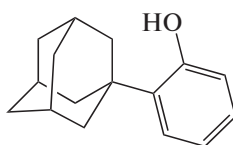
*n*-(2-Адамантил)ДФО



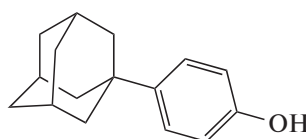
*m*-(2-Адамантил)ДФО



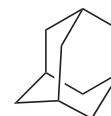
ДФО



*o*-(1-Адамантил)фенол



*n*-(1-Адамантил)фенол



Адамантан

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза АдДФО использовали дифенил-оксид (ДФО) (“Вектон”, Россия) с чистотой более 99 мас. % по данным ГЖХ. Для получения адамантилфенолов (АдФ) использовали фенол 99.9 мас. % (предоставлен ЗАО “ННК”, Россия) без дополнительной очистки.

В качестве алкилирующего агента применяли 1-хлор(бром)адамантан (1-ХАд, 1-БАд), содержащий следовые количества адамантана. Алкилирование ДФО и фенола выполняли с использованием сульфокатионита Amberlyst 36 Dry (Dow Chemical) в качестве катализатора (предоставлен ЗАО “ННК”, Россия). Катализаторы перед проведением экспериментов подвергались осушке в термостате при 105°C до постоянной массы. Алкилирование проводили в стеклянном реакторе с рубашкой, снабженным перемешивающим устройством и обратным холодильником, в диапазоне температур 80–150°C. Термостатирование при соответствующей температуре обеспечивалось кипящим в рубашке реактора теплоносителем (бензолом, толуолом, *o*-ксилолом, *n*-нонаном).

В реактор загружали ДФО или фенол и 30 мас. % катализатора, перемешивали при температуре эксперимента в течение 30 мин, затем вводили 1-ХАд и начинали отбор проб. С целью исключения образования диадамантилпроизводных алкилирование выполняли в избытке субстрата. Мольное отношение 1-ХАд/субстрат варьировалось в диапазоне 0.01–0.7 моль/моль.

Исследование равновесия изомеризации адамантилдифенилоксидов (АдДФО) проводили в жидкой фазе статическим методом при катализе  $AlCl_3$  или  $AlBr_3$ .

Реакционную массу, полученную алкилированием на сульфокатионите, освобождали от катализатора, загружали в герметичный стеклянный реактор, нагревали до температуры реакции, вносили 1–5 мас. %  $AlCl_3$  и термостатировали с точностью  $\pm 1^\circ$  в воздушном термостате “SNOL-58/350”. С этого момента вели отсчет времени эксперимента. Пробы отбирались микрошприцем из жидкой фазы путем прокалывания прокладки в крышке реактора. Отобранная проба мгновенно разлагалась водой, экстрагировалась толуолом, осушалась хлористым кальцием и анализировалась хроматографически.

Эксперимент был представлен сериями определений. Внутри каждой серии неизменными оставались температура, исходный состав, тип и количество катализатора, изменялась только продолжительность опыта. Между собой серии различались составом исходной смеси и количеством катализатора.

Равновесие изомеризации адамантилфенолов изучалось в присутствии 20–30 мас. % сульфокатионита А-36. Техника эксперимента аналогична используемой при изомеризации АдДФО, с той разницей, что отбираемые пробы не подвергались специальной обработке, а разбавлялись толуолом и анализировались.

Основным методом анализа реакционных смесей являлась газожидкостная хроматография. Хроматографический анализ выполнен на приборе “Кристалл 2000 М” с программно-аппаратным комплексом “Хроматек-Аналитик”, оснащенном пламенно-ионизационным детектором, делителем потока газа-носителя и кварцевой капиллярной колонкой (60 м  $\times$  0.25 мм) 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. Температурные режимы колонки подбирались для каждой системы индивидуально и обеспечивались с погрешностью  $\pm 0.1^\circ C$ . Температура испарителя – 543 К, детектора – 573 К.

Идентификация всех компонентов смесей включала постановку химического эксперимента и хромато-масс-спектрометрический анализ, который выполнен на газовом хроматографе Agilent 6850, оснащенном капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м  $\times$  0.25 мм  $\times$  0.25 мкм) с неподвижной фазой HP-5MS (5% дифенилполисилоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 эВ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Адамантирование ДФО 1-хлор(бром)адамантанами в присутствии А-36 (30 мас. %) и соотношении галогенадамантан/ДФО, не превышающем 0.25 моль/моль, является достаточно высокоскоростным процессом и заканчивается в течение 60–90 мин во всем температурном диапазоне работоспособности сульфокатионита. При этом селективность процесса в отношении *n*-(1-Ад)ДФО высока и находится на уровне 96–94%.

В низкотемпературной области (353–383 К) использования сульфокатионитов единственной примесью к *n*-(1-Ад)ДФО является *o*-(1-Ад)ДФО. Причем данный факт свойственен не только периоду алкилирования, но и последующей изомеризации вплоть до 270 мин. Концентрация *o*-(1-Ад)ДФО при этом изменяется не более, чем на 2%.

Высокотемпературная область ( $\geq 417$  К) использования сульфокатионитов характеризуется заметным протеканием изомеризации двух типов:

- в ароматическом ядре – с изменением концентрации *o*-(1-Ад)ДФО и образованием *m*-(1-Ад)ДФО;

**Таблица 1.** Константы скорости изомеризации АдДФО на А-36 при 417 К

Реакция	Символ реакции	$k_i, \text{мин}^{-1}$	$k_i/k_{-i}$	$k_i/k_{-i}$
$o\text{-(1-Ад)ДФО} \xrightarrow{k_1} n\text{-(1-Ад)ДФО}$	1.Ад	5.05E-04	30	30
$n\text{-(1-Ад)ДФО} \xrightarrow{k_{-1}} o\text{-(1-Ад)ДФО}$	-1.Ад	1.68E-05	1	
$n\text{-(1-Ад)ДФО} \xrightarrow{k_2} m\text{-(1-Ад)ДФО}$	2.Ад	2.70E-05	1.6	
$n\text{-(1-Ад)ДФО} \xrightarrow{k_3} n\text{-(2-Ад)ДФО}$	3.Ад	2.35E-04	14	
$n\text{-(2-Ад)ДФО} \xrightarrow{k_{-3}} n\text{-(1-Ад)ДФО}$	-3.Ад	5.04E-03	300	21

• в алмазном заместителе — с появлением  $n\text{-(2-Ад)ДФО}$  и дальнейшим ростом его концентрации.

При этом скорость образования  $n\text{-(2-Ад)ДФО}$  сохраняет пятикратное преобладание над скоростью образования  $m\text{-(1-Ад)ДФО}$  во всем временном диапазоне исследования.

Значения констант скорости, полученные при изомеризации смеси  $n\text{-(1-Ад)ДФО} + \text{ДФО}$  на А-36 (30 мас. %) при 417 К, приведены в табл. 1. Обработка кинетической информации выполнена методом Рунге–Кутты с использованием рекомендаций, изложенных в [23].

Таким образом, высокая селективность алмазирования ДФО на сульфокатионитах становится объяснимой — образующийся  $o\text{-(1-Ад)ДФО}$  быстро превращается в целевой  $n\text{-(1-Ад)ДФО}$ . Экспериментально установлено, что алмазтан в качестве побочного продукта не образуется при алмазтировании ДФО на сульфокатионите А-36 и последующей изомеризации продуктов на том же катализаторе в диапазоне 333–424 К в течение 6 ч.

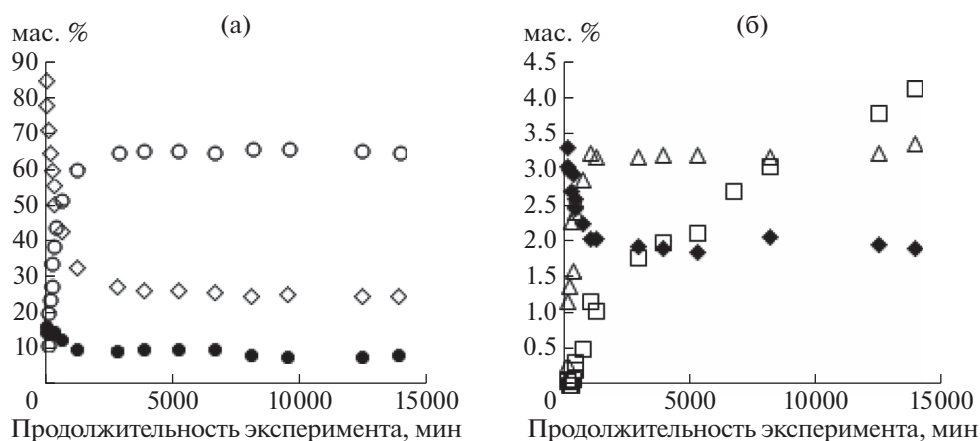
Опыт показывает, что ДФО обладает достаточной реакционной способностью, чтобы, по аналогии с фенолом и анизолом [15, 16], реагировать

с галоген(хлор, бром)алмазтанами и без участия вводимого извне катализатора. Для этого нужны более высокие температуры.

В диапазоне 523–623 К взаимодействие ДФО с бромалмазтаном протекает практически мгновенно. Селективность процесса по  $n\text{-(1-Ад)ДФО}$  в течение нескольких минут находится на уровне 90–92%. Затем происходит интенсивное развитие изомеризации с преимущественным образованием всех моно-(1-Ад)ДФО и установлением между ними равновесия (рис. 1а и б) с преобладанием  $m\text{-(1-Ад)ДФО}$  в равновесной смеси.

Таким образом, высокотемпературное алмазтирование ДФО 1-бромалмазтаном можно рассматривать в качестве альтернативного метода получения  $m\text{-(1-Ад)ДФО}$ .

Анализ полученных нами результатов показывает, что в группе 2-АдДФО концентрация *пара*-изомера достаточно быстро (в течение 16 ч при 523 К) стабилизируется (рис. 1а), а *мета*-изомера — нарастает (рис. 1б). При этом соотношения концентраций  $n\text{-(1-Ад)ДФО}/n\text{-(2-Ад)ДФО}$  и  $m\text{-(1-Ад)ДФО}/n\text{-(1-Ад)ДФО}$  практически одновременно выходят на свои равновесные уровни, которые сохраняются при десятикратном увеличении времени контакта в условиях эксперимента при 523 К.



**Рис. 1.** Изомеризация  $n\text{-(1-Ад)ДФО}$  при 523 К (а), катализ  $\text{HBr}$  *in situ* (б):  $\diamond$  —  $n\text{-(1-Ад)ДФО}$ ;  $\circ$  —  $m\text{-(1-Ад)ДФО}$ ;  $\blacklozenge$  —  $o\text{-(1-Ад)ДФО}$ ;  $\square$  —  $m\text{-(2-Ад)ДФО}$ ;  $\triangle$  —  $n\text{-(2-Ад)ДФО}$ ;  $\bullet$  — степень конверсии ДФО.

В то же время, отношение концентраций *m*-(1-Ад)ДФО/*m*-(2-Ад)ДФО снижается, медленно приближаясь к равновесной величине.

Суммарная концентрация *орто*-изомеров в группе моно-АдДФО не превышала 7% вне зависимости от условий адамантирования. Возможность образования ди-АдДФО в данной работе ограничена по причине практической целесообразности, и была исключена за счет осуществления процессов в избытке ДФО.

Адамантирование ДФО на кислотах Льюиса сопровождается быстрым образованием всех возможных изомеров АдДФО и накоплением адамантана в реакционной массе (рис. 2).

Значения констант скорости, полученные при изучении кинетики превращений АдДФО в среде ДФО (80–5 мол. %) на  $AlCl_3$  (4.9 мас. %) при 333 К, приведены в табл. 2.

Значения констант скорости реакций (1.Ад-3.Ад) на  $AlCl_3$  превышают  $k_i$  одноступенчатых превращений на А-36 более, чем на порядок, и это при том, что температура процесса в опыте с  $AlCl_3$  на 84 К ниже, чем с А-36. Анализ отношений констант скорости (табл. 2) показывает, что рассчитывать на селективное получение какого-либо АдДФО на  $AlCl_3$  вряд ли возможно.

Обращают на себя внимание также следующие факты:

- скорость распада *n*-(1-Ад)ДФО с образованием адамантана (табл. 2, реакция 6.Ад) в 1.8 раза выше скорости сопряженной реакции изомери-



Рис. 2. Превращения АдДФО на  $AlCl_3$  при 333 К: (●) адамантан; (□) *o*-1-АдДФО; (△) *m*-1-АдДФО; (×) *m*-2-АдДФО; (◆) *n*-1-АдДФО; (○) *n*-2-АдДФО.

зации *n*-(1-Ад)ДФО в *n*-(2-Ад)ДФО (реакция 3.Ад) и в 6 раз выше скорости образования *m*-(1-Ад)ДФО (реакция 2.Ад).

- скорость распада *m*-(1-Ад)ДФО в 7 раз превышает скорость распада *n*-(1-Ад)ДФО.
- реакции распада АдДФО являются обратимыми (рис. 2, табл. 2).

Очевидно, аналогичной ситуации следует ожидать и для других кислот Льюиса, а возможно, и для сильных кислот других разновидностей.

Таким образом, экспериментально установлено, что превращения АдДФО, принадлежащие к

Таблица 2. Константы скорости изомеризации АдДФО на  $AlCl_3$  при 333 К

Реакция	Символ реакции	$k_i$ , мин <sup>-1</sup>	$k_i/k_{i-1}$	$k_i(AlCl_3)/k_i(A-36)$
<i>o</i> -(1-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_1}$ <i>n</i> -(1-Ад)ДФО	1.Ад	5.79E-03	71	11
<i>n</i> -(1-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_{-1}}$ <i>o</i> -(1-Ад)ДФО	-1.Ад	8.16E-05	1	
<i>n</i> -(1-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_2}$ <i>m</i> -(1-Ад)ДФО	2.Ад	2.49E-03	30	92
<i>m</i> -(1-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_{-2}}$ <i>n</i> -(1-Ад)ДФО	-2.Ад	9.10E-04	11	
<i>n</i> -(1-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_3}$ <i>n</i> -(2-Ад)ДФО	3.Ад	8.02E-03	98	34
<i>n</i> -(2-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_{-3}}$ <i>n</i> -(1-Ад)ДФО	-3.Ад	1.29E-01	1582	
<i>m</i> -(1-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_4}$ <i>m</i> -(2-Ад)ДФО	4.Ад	1.08E-02	133	
<i>m</i> -(2-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_{-4}}$ <i>m</i> -(1-Ад)ДФО	-4.Ад	1.74E-01	2127	
<i>n</i> -(2-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_5}$ <i>m</i> -(2-Ад)ДФО	5.Ад	1.04E-02	127	
<i>m</i> -(2-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_{-5}}$ <i>n</i> -(2-Ад)ДФО	-5.Ад	5.19E-03	64	
<i>n</i> -(1-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_6}$ Адамантан + ДФО	6.Ад	1.43E-02	175	
Адамантан + ДФО $\xrightarrow{k_{-6}}$ <i>n</i> -(1-Ад)ДФО	-6.Ад	2.03E-04	2.5	
<i>m</i> -(1-Ад)ДФО $\xrightarrow{k_7}$ Адамантан + ДФО	7.Ад	9.81E-02	1202	

Таблица 3. Результаты исследования равновесия изомеризации АдДФО

$T, K$	$n^a$	$m^b$	Катализатор, мас. %	Время, мин	$K_x \pm t_{0.05} s$	$K_x^\sigma$	Состав РМ
<i>o</i> -(1-Ад)ДФО $\leftrightarrow$ <i>n</i> -(1-Ад)ДФО (1.Ад)							
353	6	1	AlCl <sub>3</sub> , 6%	15–210	52.1 $\pm$ 5.6	104	Все АдДФО
393	7	1	AlCl <sub>3</sub> , 3%	20–180	37.8 $\pm$ 5.2	75.6	Все АдДФО
417	9	1	A-36, 30%	5–300	28.2 $\pm$ 0.9	56.4	Нет <i>m</i> -АдДФО
417	8	1	AlCl <sub>3</sub> , 5%	1–260	29.2 $\pm$ 2.6	58.4	Все АдДФО
424	9	1	A-36, 30%	7–150	33.1 $\pm$ 0.8	66.2	<i>o</i> - и <i>n</i> -(1-Ад)ДФО
424	3	1	A-36, 30%	90–270	30.1 $\pm$ 1.8	60.2	Иных АдДФО <5%
523	11	1	HBr, <i>in situ</i>	960–13800	14.0 $\pm$ 1.0	28.0	2-АдДФО <5%
<i>n</i> -(1-Ад)ДФО $\leftrightarrow$ <i>m</i> -(1-Ад)ДФО (2.Ад)							
333	4	1	AlCl <sub>3</sub> , 3%	188–3270	2.57 $\pm$ 0.18	1.29	Все АдДФО
353	3	1	AlBr <sub>3</sub> , 5%	290–530	2.79 $\pm$ 0.04	1.40	Все АдДФО
353	10	1	AlCl <sub>3</sub> , 3%	125–600	2.64 $\pm$ 0.26	1.34	Все АдДФО
353	6	1	AlCl <sub>3</sub> , 6%	15–210	2.82 $\pm$ 0.09	1.41	Все АдДФО
383	3	1	AlBr <sub>3</sub> , 5%	140–270	2.75 $\pm$ 0.03	1.38	Все АдДФО
393	7	1	AlCl <sub>3</sub> , 3%	20–180	2.93 $\pm$ 0.31	1.47	Все АдДФО
417	4	1	AlCl <sub>3</sub> , 5%	90–260	2.67 $\pm$ 0.03	1.37	Все АдДФО
523	4	1	HBr, <i>in situ</i>	8040–13800	2.62 $\pm$ 0.02	1.31	2-АдДФО <5%
<i>n</i> -(2-Ад)ДФО $\leftrightarrow$ <i>n</i> -(1-Ад)ДФО (3.Ад)							
353	3	1	AlCl <sub>3</sub> , 6%	90–210	13.3 $\pm$ 0.1		Все АдДФО
383	3	1	AlBr <sub>3</sub> , 5%	140–270	12.1 $\pm$ 0.5		Все АдДФО
393	6	1	AlCl <sub>3</sub> , 3%	30–180	10.4 $\pm$ 0.8		Все АдДФО
417	9	1	AlCl <sub>3</sub> , 5%	1–260	8.9 $\pm$ 1.7		Все АдДФО

$a$  – Количество определений,  $b$  – количество серий экспериментов.  $K_x \pm t_{0.05} s$  – константа равновесия и доверительный интервал для уровня значимости 0.95.

типам *орто-пара* в ароматическом ядре, *пара-мета* в ароматическом ядре и мостик-узел в алмазном ядре, кинетически значимо различны.

Наибольшей скоростью, при прочих равных условиях, характеризуются *орто-пара* превращения в ароматическом ядре. Подбором типа катализатора и условий процесса превращение *o*-(1-Ад)ДФО  $\leftrightarrow$  *n*-(1-Ад)ДФО (1.Ад) удается выделить из совокупности всех реакций не только при кинетическом контроле процесса, но и вплоть до достижения равновесия. В высокотемпературной области работоспособности сульфокатионитов равновесие реакции (1.Ад) достигается в течение нескольких минут (5–7 мин на 30 мас. % A-36 при 417–424 К) и селективно поддерживается вплоть до 150 мин. При этом в равновесии *n*-(1-Ад)ДФО имеет 30-кратное концентрационное преобладание над *o*-(1-Ад)ДФО. Достижение равновесия реакцией (1.Ад) на сульфокатионитах возможно и при более низких температурах. Время контакта при этом, увеличивается ( $\geq 30$  мин при 383 К).

Реакция *n*-(2-Ад)ДФО  $\leftrightarrow$  *n*-(1-Ад)ДФО (2.Ад) при прочих равных условиях имеет меньшую скорость по сравнению с реакцией (1.Ад) и не может быть выделена из совокупности превращений АдДФО. Однако эти две реакции могут быть осуществлены вплоть до достижения ими равновесия при практически полном исключении всех прочих изомерных превращений. Равновесная концентрация *n*-(1-Ад)ДФО в 9–13 раз преобладает над *n*-(2-Ад)ДФО в температурном диапазоне нашего исследования. Реакция (3.Ад) протекает с еще меньшей скоростью, ее равновесие достигается только при значительном времени контакта и установившемся равновесии реакций (1.Ад) и (2.Ад).

Значения констант равновесия, приведенные в табл. 3, аппроксимированы линейным уравнением, коэффициенты которого и вычисленные на их основе значения энтальпийных и энтропийных эффектов для реакций (1.Ад–3.Ад) приведены в табл. 4. Погрешности всех величин

Таблица 4. Термодинамические характеристики изученных жидкофазных превращений

Символ реакции	$T_{\text{н}}-T_{\text{к}}, \text{K}$	$T_{\text{ср}}, \text{K}$	Коэффициенты уравнения $\ln(K_x) = a + 1000b/T$		$\Delta_r H_m^0(l), \text{кДж/моль}$	$\Delta_r S_m^0(l), \text{Дж/(моль K)}$
			$a$	$b$		
1.Ад	353–523	405	-0.0101	1.4232	$-11.8 \pm 1.4$	$0.0 \pm 3.5$
2.Ад	333–523	389	0.9722	0.0111	$-0.1 \pm 0.4$	$8.1 \pm 1.1$
3.Ад	353–417	387	-0.0107	0.9292	$-7.7 \pm 1.7$	$-0.1 \pm 4.5$

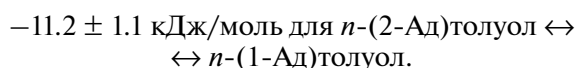
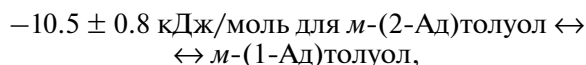
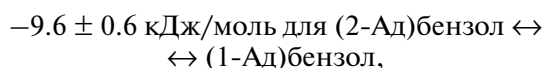
$\Delta_r H_m^0(l)$  – энтальпия реакции в жидкой фазе,  $\Delta_r S_m^0(l)$  – энтропия реакции в жидкой фазе.

представлены доверительными интервалами для уровня значимости 0.05.

Величина энтальпийного эффекта реакции (1.Ад) свидетельствует о значительном *орто*-взаимодействии заместителей (PhO)–(1-Ад) в ароматическом ядре, дестабилизирующем молекулу (1-Ад)-ДФО. В допущении отсутствия взаимодействия заместителей (PhO) и (1-Ад) в молекуле *n*-(1-Ад)ДФО величина энтальпийной составляющей *орто*-эффекта для тех же заместителей равна  $11.8 \pm 1.4$  кДж/моль (для жидкого состояния). Интересен тот факт, что для адамантилфенолов полученный аналогичным образом *орто*-эффект взаимодействия заместителей (ОН)–(1-Ад) имеет большее значение равное  $15.0 \pm 1.0$  кДж/моль.

Реакция (2.Ад) характеризует переход типа “мостик–узел” для адамантильного фрагмента в молекуле *n*-АдДФО. Энтальпийный эффект этой реакции составляет  $-7.7 \pm 1.7$  кДж/моль.

Саркисовой [24] получены следующие значения энтальпийных эффектов для однотипных превращений при исследовании равновесия жидкофазной изомеризации:



Эти значения несколько ниже полученной нами величины. Причем намечается некоторый тренд в зависимости энтальпийного эффекта от строения молекулы. Но в работах [21, 22] авторы отмечают, что метод молекулярной механики с силовым полем Аллинжера (ММ2-1991) дает единое значение  $\Delta_r H_{298,g}^0 = (-7.28)$  кДж/моль для всех изученных ими реакций. Авторы работ [21, 22] считают, что эту величину нельзя рекомендовать для определения энтальпий реакций с участием ариладмантанов и предлагают для устранения расхождения произвести корректировку постоянных метода Аллинжера. Тем не менее, совпадение полученного нами значения с величиной,

прогнозируемой методом Аллинжера, говорит в пользу того, что этот вопрос пока следует считать открытым.

Сведения (табл. 4), полученные для реакции (3.Ад), дополняют новыми структурами достаточно обширную базу данных по термодинамике *мета*–*пара*-превращений ароматических углеводородов и хорошо согласуются с накопленной на данный момент информацией.

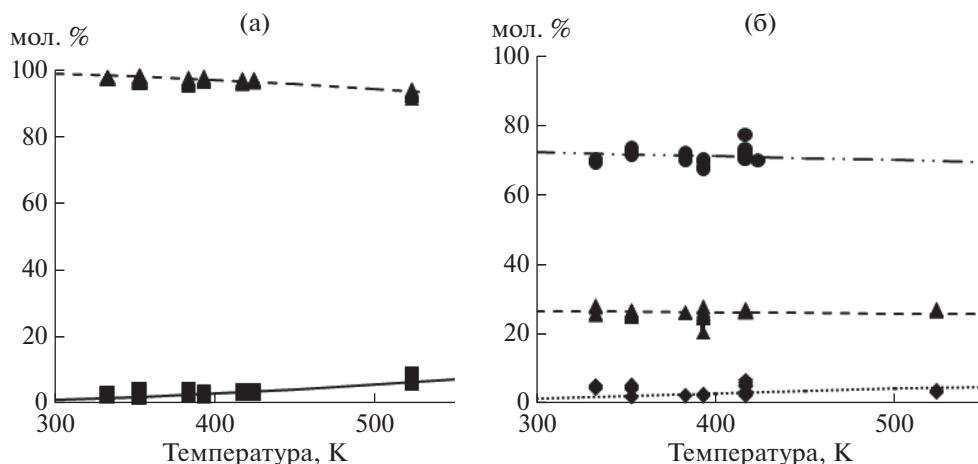
Для 1-АдДФО было экспериментально установлено, что в условиях достижения равновесия могут быть селективно реализованы и *орто*–*пара*-превращения, и *пара*–*мета* превращения. Результаты данной работы (табл. 4) позволили установить зависимость состава равновесных смесей в группах этих изомеров от температуры (рис. 3).

Таким образом, в условиях достижения равновесия между *орто*–*пара*-превращениями (рис. 3) концентрация *n*-(1-Ад)ДФО снижается с увеличением температуры, сохраняя высокий уровень, который достигает 99% при 300К.

В системе, представленной *n*-(1-Ад)ДФО, *m*-(1-Ад)ДФО, *n*-(2-Ад)ДФО, доминирующим является *m*-(1-Ад)ДФО. Его концентрация практически не зависит от температуры и находится на уровне  $71 \pm 1\%$ , содержание *n*-(1-Ад)ДФО составляет  $26 \pm 1\%$ , на долю *n*-(2-Ад)ДФО приходится не более 5%.

Нами установлено (табл. 4), что равновесие и в той, и в другой системе достигается селективно: для *орто*–*пара*-превращений на сульфокатионитах в диапазоне их работоспособности или на НВг при 523 К; для *мета*–*пара*-превращений на галогенидах алюминия при 343–447 К и на НВг при 523 К.

Адамантирование фенола (1-хлор/бром)адамантанами или 1-адамантанолом на протонных катализаторах является также достаточно селективным процессом по отношению к *n*-(1-Ад)фенолу. Концентрация *n*-(2-Ад)фенола во всех опытах (на А-36 и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) не превышала 0.3% (в расчете на сумму изомеров). Адамантан при этом также практически не образовывался, а введенный в систему изначально количественно превращался в Ад-фенолы. Отношение *n*-(1-Ад)фенол/*o*-(1-Ад)фе-



**Рис. 3.** (а) Зависимость состава равновесной смеси в *o*- и *n*-(1-Ад)ДФО от температуры. Линии – расчетные значения концентраций; точки – экспериментальные концентрации; ▲ – *n*-(1-Ад)ДФО; ■ – *o*-(1-Ад)ДФО; (б) Зависимость состава равновесной смеси в *m*- и *n*-(1-Ад)ДФО и *n*-(2-Ад)ДФО от температуры. Линии – расчетные значения концентраций; точки – экспериментальные концентрации; ▲ – *n*-(1-Ад)ДФО; ● – *m*-(1-Ад)ДФО; ◆ – *n*-(2-Ад)ДФО.

нол существенно зависит не только от температуры процесса, но и от времени контакта. В низкотемпературной области работоспособности сульфокатионитов (333–363 К) содержание *o*-изомера в начальный момент адамантилирования превышает 30 мас. % в смеси *o*- и *n*-(1-Ад)Ф, однако достаточно быстро (в течение 2–4 ч) система начинает приближаться к равновесию. Увеличение температуры сокращает этот период. Причем концентрация *n*-(2-Ад)Ф практически не изменяется даже в условиях устойчивого равновесия для реакции (1.АдФ). Результаты исследования равновесия изомеризации АдФ, полученные Карлиной [29] и нами, приведены в табл. 5, откуда следует, что, при реализации процесса адамантилирования фенола в условиях достижения рав-

новесия, селективность по *n*-(1-Ад)Ф может достигать 99%.

Для адамантилбензолов в настоящее время имеются результаты целенаправленного эксперимента по исследованию равновесия изомеризации типа “мостик–узел”, полученные Пимерзиным и Саркисовой [21, 22]. В контексте данной работы интересен результат сопоставления этих сведений и данных, полученных нами для АдДФО. На рис. 4 такое сопоставление выполнено и свидетельствует о том, что значения жидкофазных констант равновесия изомеризации типа “мостик–узел” не имеют принципиальных различий для систем, относящихся к бензолам и дифенилоксидам, зависят от температуры и снижаются почти в три раза при увеличении ее от 303 до 423 К.

**Таблица 5.** Результаты исследования равновесия изомеризации адамантилфенолов

<i>T</i> , К	<i>n</i> <sup>а</sup>	<i>m</i> <sup>б</sup>	Катализатор, мас. %	Время, мин	$K_x \pm t_{0,05^s}$	$\Delta_r H_m^0(l)$ , кДж/моль	$\Delta_r S_m^0(l)$ , Дж/(моль К)
<i>o</i> -(1-Ад)фенол $\rightleftharpoons$ <i>n</i> -(1-Ад)фенол (1.АдФ)							
373	27	3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5–10	2–36	110.1 ± 0.1	–15.0 ± 1.0	–1.1 ± 2.3
403	10	1	A-36, 30	8–32	75.2 ± 2.5		
403	36	3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 5–10	0.5–20	77.4 ± 0.1		
413	8	1	A-36, 30	5–22	69.8 ± 3.4		
453	52	5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1.0–1.5	0.5–18	50.4 ± 0.1		
523	44	5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1.0	0.08–8	26.4 ± 0.04		
573	34	3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0.5–1.0	0.08–8	20.7 ± 0.04		

*a* – Количество определений, *b* – количество серий экспериментов,  $K_x \pm t_{0,05^s}$  – константа равновесия и доверительный интервал для уровня значимости 0.95,  $\Delta_r H_m^0(l)$  – энтальпия реакции в жидкой фазе,  $\Delta_r S_m^0(l)$  – энтропия реакции в жидкой фазе.

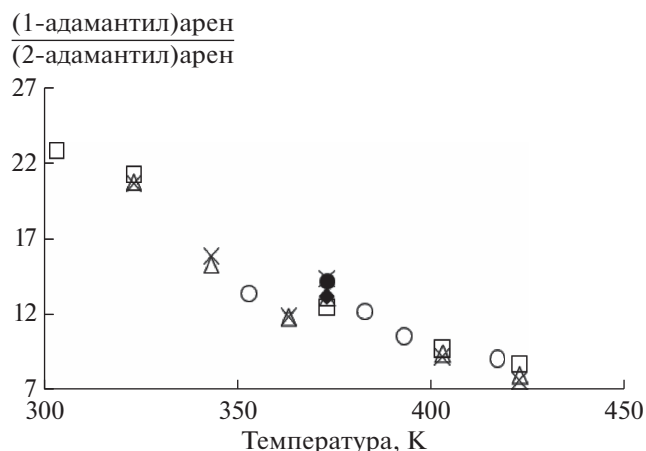


Поскольку бензолы и ДФО обладают принципиально различной реакционной способностью в реакциях электрофильного замещения, то этот результат может быть распространен на значительный ряд субстратов при адамантировании. То есть, в условиях достижения равновесия селективность процессов получения стерически напряженных (1-адамантил)аренов значительно возрастает при снижении температуры синтеза.

Несмотря на то, что для адамантирования бензолов сведения о целенаправленных кинетических и термодинамических исследованиях имеют ограниченный объем, важный фактический материал на данный момент получен, по крайней мере, для ответа на два вопроса, рассмотренных ниже.

Один из них касается отношения концентраций изомеров в ароматическом ядре при адамантировании замещенных аренов в условиях термодинамического контроля. Результаты адамантирования толуола и изомеризации адамантилтолуолов, полученные Ола [1] на трис(трифлате) бора, позволяют заключить, что к (1-адамантил)аренам применимы те же подходы в оценке изомерных составов, что и к третичным алкиларенам [25–28]. Для (2-адамантил)аренов провести аналогичные параллели с алкилбензолами пока невозможно по причине отсутствия необходимых сведений. В то же время, значения констант скорости, приведенные в табл. 2 и дающие для константы равновесия *para*-*meta*-изомеризации (2-Ад)ДФО значение 2.00 (реакция 3.Ад), позволяют надеяться, что для (2-адамантил)аренов и вторичных алкилбензолов [25, 26] также существуют аналогии. В отличие от изомеров положения в ароматическом ядре структурные изомеры в классах адамантил- и алкил-аренов принципиально различаются своей относительной термодинамической стабильностью. Действительно, из рис. 4 следует, что при 300 К (1-Ад)арен более чем в 20 раз стабильнее (2-Ад)арена. В то же время, для разветвленных пентил-бензолов третичный изомер в 5 раз менее стабилен, чем вторичный (1,2-диметилпропил)арен [9]. С этим фактом нужно считаться.

Второй вопрос относится к адамантану, который образуется при адамантировании аренов и изомеризации Ад-аренов в количествах, сопоставимых с основным продуктом или даже превосходящих его [1, 11, 12]. Суть вопроса очевидна. Селективность таких процессов не может считаться удовлетворительной. Тем не менее, при адамантировании фенола или ДФО на сульфокатионитах или без катализатора адамантан в качестве побочного продукта практически не образуется. Об этом свидетельствуют результаты данной работы и работ [15, 16]. Однако переход к  $AlCl_3$  при изучении изомеризации АдДФО резко изменяет



**Рис. 4.** Изменение констант равновесия жидкофазной изомеризации типа “мостик–узел” для адамантил-бензолов и -дифенилоксидов в зависимости от температуры (○) *n*-2-АдДФО ⇌ *n*-1-АдДФО; (□) (2-Ад)бензол ⇌ (1-Ад)бензол; (△) *m*-(2-Ад)толуол ⇌ *m*-(1-Ад)толуол; (×) *n*-(2-Ад)толуол ⇌ *n*-(1-Ад)толуол; (◆) 4-(2-Ад)-*o*-ксилол ⇌ 4-(1-Ад)-*o*-ксилол; (●) 5-(2-Ад)-*m*-ксилол ⇌ 5-(1-Ад)-*m*-ксилол.

ситуацию (табл. 2), скорости образования адамантана и изомеризации АдДФО оказываются сопоставимыми даже при сравнительно невысокой температуре (333 К). Таким образом, залог успеха при адамантировании аренов лежит в плоскости оптимального подбора катализатора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено адамантирование фенола и дифенилоксида 1-хлор(бром)адамантанами в присутствии галогенидов алюминия и сульфокатионита Amberlyst 36 Dry. Исследование реакции в условиях кинетического контроля или при достижении химического равновесия показывает, что селективность адамантирования аренов в значительной степени зависит от выбора катализатора. В результате установлено следующее:

(1) высокая селективность адамантирования ДФО по *para*-положению обеспечивается использованием сульфокатионитов в качестве катализатора. Проведение реакции в низкотемпературном диапазоне работоспособности сульфокатионита (353–383 К) приводит к подавлению позиционной и структурной “1-адамантил–2-адамантил” изомеризации. Селективность по 1-АдДФО достигает 94–96% даже в течение 6 ч изомеризации;

(2) замена катализатора на галогениды алюминия или НВг не только увеличивает скорость изомеризации, но дает реакционную смесь со всеми возможными изомерами. При использовании

данных катализаторов также наблюдается образование адамантана. То есть, при адамантировании на галогенидах алюминия затруднительно получить любой из АдДФО в качестве индивидуального продукта;

(3) химическое равновесие может быть селективно установлено в следующих реакциях: *орто-пара* изомеризация – в присутствии А-36 в диапазоне своей работоспособности (353–417 К) или НВг при 523 К; *пара-мета*-изомеризация – на галогенидах алюминия при 343–447 К и НВг при 523 К. В равновесных условиях 1-адамантированные продукты концентрационно преобладают над 2-адамантилпроизводными

(4) адамантирование фенола может быть селективно выполнено 1-галогенадамантаном в присутствии протонных катализаторов (А-36, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) с образованием *n*-(1-адамантил)фенола. Селективность по *n*-1-Адамантилфенолам может достигать 99%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-20386).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Olah G.A., Farooq O., Farnia S.M.F., Boron Wu A.* // J. Org. Chem. 1990. № 55. P. 1516.
2. *Olah G.A., Torok B., Shamma T., Torok M.* // Catal. Lett. 1996. № 42. P. 5.
3. *Зосим Л.А., Юрченко А.Г.* // Журн. орг. химии. 1980. Т. 16. № 4. С. 887.
4. *Моисеев И.К., Ширяев А.К., Климочкин Ю.Н., Матвеев А.И.* // Журн. орг. химии. 1988. Т. 24. № 7. С. 1410.
5. *Цыпин В.Г., Голод Е.А.* // Журн. орг. химии. 1998. Т. 34. № 7. С. 1110.
6. *Alexandratos S.D.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 1. P. 388.
7. *Бутов Г.М., Мохов В.М., Камнева Е.А.* // Известия ВолгГТУ. 2007. Т. 31. № 5. С. 27.
8. *Бутов Г.М., Мохов В.М., Саад К.Р., Камнева Е.А.* // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 4. С. 694.
9. *Naumkin P.V., Nesterova T.N., Nesterov I.A., Toikka A.M., Shakun V.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. № 35. P. 8629.
10. *Prakash G.K.S., Yan P., Török B., Bucsi I., Tanaka M., Olah G.A.* // Catal. Lett. 2003. V. 85. № 1. P. 1.
11. *Laali K.K., Sarca V.D., Okazaki T., Brock A., Der P.* // Org. Biomol. Chem. 2005. V. 3. P. 1034.
12. *Olah G.A., Török B., Shamma T., Török M., Prakash G.K.S.* // Catal. Lett. 1996. V. 42. P. 5.
13. *Wang N., Wang R., Shi X., Zou G.* // Beilstein J. Org. Chem. 2012. V. 8. P. 227.
14. *Соколенко В.А., Свирская Н.М., Кондрасенко А.А., Петерсон И.В., Павленко Н.И., Рубайло А.И.* // Известия Академии наук. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 1. С. 246.
15. *Takaku M., Tamaguchi M., Inamoto J.* // Synth. Commun. 1971. V. 1. № 3. P. 1180.
16. *Соколенко В.А., Свирская Н.М., Петерсон И.В., Кондрасенко А.А., Рубайло А.И.* // Жур. сиб. фед. унив. хим. 2014. Т. 1. № 7. С. 54.
17. *Соколенко В.А., Кузнецова Л.Н., Орловская Н.Ф.* // Изв. АН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 505.
18. *Вацура И.М.* // Дис. ... канд. хим. наук. Москва. МГУ, 2005. 160 с.
19. *Sarkisova V.S., Pimerzin A.A.* // Petrol. Chemistry. 2001. V. 41. № 5. P. 342.
20. *Sarkisova V.S., Pimerzin A.A.* // Petrol. Chemistry. 2003. V. 43. № 2. P. 94.
21. *Воробьев Е.С., Воробьева Ф.И.* // Учебное пособие. Казань: КНИТУ, 2015. 105 с.
22. *Саркисова В.С.* // Дисс. ...канд. хим. наук. Самара. СамГТУ, 2000. 207 с.
23. *Нестеров И.А., Нестерова Т.Н., Рощупкина И.Ю.* // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 444.
24. *Nesterov N.A., Nesterova T.N., Roshchupkina I.Yu.* // Petroleum Chemistry. 2008. V. 48. № 6. P. 444.
25. *Nesterov I.A., Nesterova T.N., Vodenkova N.N., Naumkin P.V., Repkin N.M.* // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 3. P. 193.
26. *Карлина Т.Н.* // Дис. ...канд. хим. наук. Куйбышев. КПТИ, 1990. 205 с.