

УДК 544.4 + 547.622 + 544.032(1:4)

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АЛКИЛБИФЕНИЛОВ В ДОКРИТИЧЕСКОМ, КРИТИЧЕСКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

Н.М. Репкин, Т.Н. Нестерова*, И.А. Нестеров, П.В. Наумкин

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

nesterovatn@yandex.ru*

Поступила в редакцию 16.10.2009 г.

Изучена кинетика газофазных термических превращений 4-метил-, 4,4'-диметил-, 4-*трет*-бутил- и 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенилов в диапазонах 813 ÷ 848, 733 ÷ 793, 703 ÷ 763, 703 ÷ 763 К соответственно. Для *трет*-бутилбифенилов установлена конкуренция реакций крекинга и изомеризации алкильных заместителей при ароматическом ядре исходного вещества и образующихся продуктов. Определены кинетические параметры суммарного превращения алкилбифенилов (АБФ). Даны рекомендации по условиям определения критических температур АБФ, их синтеза, переработки и эксплуатации изделий со структурными фрагментами в молекулах, идентичными изученным. Экспериментально установлено, что 2-, 3- и 4-метилбифенилы и их смеси с толуолом термически нестабильны во всем диапазоне составов при критических температурах (600 ÷ 780 К).

К л ю ч е в ы е с л о в а: 2-, 3- и 4-метилбифенилы, 4,4'-диметилбифенил, 4-*трет*-бутилбифенил, 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенил, термическая стабильность, критические температуры, кинетические параметры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основной областью применения алкилбифенилов является производство жидкокристаллических материалов. В перспективе рассматривается существенное расширение области использования производных бифенила, многие из которых обладают уникальной способностью к самоорганизации. Это дает возможность создания электронных устройств нового типа — нанопроводников с бифенильными фрагментами в молекуле [1, 2], молекулярных транзисторов [3] и пр. Как правило, обсуждаемые соединения имеют сложную структуру; синтез их многостадийен, требования к качеству всех промежуточных веществ и особенно товарного продукта исключительно высоки. Обеспечить эти требования и приемлемую стоимость продукции возможно при высокой селективности всех химических стадий процесса и сохранении стабильности веществ на этапах их выделения и переработки.

Общим ограничивающим фактором при этом является температура процесса, ибо прекратить начавшийся термический распад соединений чрезвычайно сложно. Это тем более сложно, что эффективные методы синтеза АБФ и родственных соединений — селективное метилирование 4-метилбифенила (4-МеБФ) сверхкритическим (СК) метанолом с образованием 4,4'-диметилбифенила (4,4'-диМеБФ) [4]; алкилирование ароматических соединений по Фриделю — Крафтсу в среде СК воды, выступающей в роли катализатора и растворителя одновременно [5];

восстановление диарилметанолов, диарилкетониров СК спиртами при синтезе дифенилметанов [6] и др. — требуют применения температур в районе 600 — 700 К и выше. Аналогично, использование ректификации (даже при глубоком вакууме) на этапе выделения столь высококипящих продуктов, как АБФ, сопряжено с достаточно длительным пребыванием веществ в зоне высоких температур.

Для того чтобы обоснованно подходить к выбору технологии получения и выделения АБФ, необходимо знать кинетические характеристики их термических превращений. Эти сведения важны также при введении ограничений в условия эксплуатации изделий с алкилбифенильными фрагментами в молекулах. Эти сведения, наконец, обеспечат достоверность информации о критических свойствах производных бифенила, являющихся ключевыми параметрами при расчетах свойств веществ, основанных на принципе соответственных состояний.

Анализ литературных данных по исследованию термической стабильности АБФ показал, что имеются лишь сведения по гидрогенолизу бифенила, 2,2'-, 3,3'- и 4,4'-диметилбифенилов и согидрогенолизу их с гексаметилэтаном [7]. Значительно большее внимание уделено процессам образования полифенилов, протекающим при термических превращениях ароматических углеводородов [8, 9].

Разумеется, в одной работе не удастся решить все вопросы термической стабильности целого класса органических соединений, но, сделав целенаправленный выбор объектов исследования — 2-МеБФ, 3-МеБФ, 4-МеБФ, 4,4'-диМеБФ, 4-*трет*-бутилбифенил (4-ТББФ) и 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенил (4,4'-диТББФ), мы постарались ответить на некоторые важные вопросы в рассматриваемой области. С учетом мировых тенденций в развитии СК технологий в данной работе рассматривается термическая стабильность выбранных соединений в области температур, близких к критическим.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все вещества были синтезированы, выделены и очищены авторами.

2-, 3- и 4-МеБФ были получены дегидрированием смеси циклогексилтолуолов (ЦГТ). Синтез осуществлялся в 3 стадии: жидкофазное гидрохлорирование циклогексанола концентрированной соляной кислотой, алкилирование толуола циклогексилхлоридом в присутствии $AlCl_3$, дегидрирование смеси циклогексилтолуолов серой. Реакционная масса дегидрирования разделялась многократной ректификацией под вакуумом (лабораторная колонка высотой 2 м, диаметром 20 мм, металлическая насадка, флегмовое число варьировалось на разных этапах разделения от 5 до 70, остаточное давление $p_{ост.} = 0,8 — 1,0$ кПа). В результате были выделены 2-МеБФ, 3-МеБФ и концентрат 4-МеБФ, содержащий 93 — 95 % основного вещества. 4-МеБФ выделен из концентрата 3—5-кратной перекристаллизацией из этанола-ректификата (95,5 %).

При получении 4,4'-диМеБФ использовался двухстадийный синтез, включающий получение 4-иодтолуола и конденсацию его по Ульману [10]. 4,4'-диМБФ выделен из реакционной массы перегонкой с дефлегматором под вакуумом ($p_{ост.} = 1,0 — 1,5$ кПа), очищен перекристаллизацией из этанола-ректификата и последующей возгонкой.

Сведения о получении 4-ТББФ и 4,4'-диТББФ, их температуры плавления ($324,70 \pm 0,02$ К — для 4-ТББФ и $400,8 \pm 0,1$ К — для 4,4'-диТББФ) и методы определения температур плавления приведены в [11].

Концентрация основного вещества в полученных и используемых в работе препаратах составляла (в % мас.): по данным ГЖХ для 2-МеБФ — 97,8 (основная

примесь — бифенил), для 3-МеБФ — 96,0 (единственная примесь — 4-МеБФ), для 4-МеБФ — 99,1, для 4-ТББФ — 99,96; по данным ГЖХ и ДСК [12—14] для 4,4'-диМеБФ — 99,99, для 4,4'-диТББФ — 99,9.

Идентичность всех соединений обеспечена условиями целенаправленного синтеза и подтверждена масс-спектрометрически. Толуол являлся продукцией фирмы «Реахим», имел квалификацию ХЧ (99,9 % мас. — по данным ГЖХ) и использовался без доочистки. Циклогексанол — продукция ЗАО «Химсервис», имел квалификацию Ч, использовался без доочистки.

Исследование термической стабильности АБФ выполнено в следующих состояниях:

- газофазном — для 4-МеБФ, 4,4'-диМеБФ, 4-ТББФ и 4,4'-диТББФ;
- в системе жидкость—газ в докритической области и вблизи критической точки — для 2-МеБФ, 3-МеБФ, 4-МеБФ и смеси их с толуолом;
- сверхкритическом (СК) — для 4-МеБФ.

Изучение термической стабильности 4-МеБФ в СК состоянии и кинетики газофазных термических превращений 4-МеБФ, 4,4'-диМеБФ, 4-ТББФ и 4,4'-диТББФ выполнено в условиях термостатирования образца, находящегося в запаянном стеклянном капилляре, позволяющем выдерживать высокие давления. Интервал температур и время контакта при газофазных исследованиях ограничивались степенью превращения АБФ и механической прочностью капилляра. В условиях эксперимента и на этапе закалки разрушения капилляра не происходило.

Непосредственно перед проведением газофазных исследований стеклянный капилляр (длиной 13—23 мм и диаметром 0,85—1,56 мм) заполнялся на 40—60 % объема исследуемым порошкообразным веществом и запаивался на водородной микрогорелке.

Ампула с образцом вносилась в трубку, помещенную в изотермическую зону печи. Температура измерялась эталонным платиновым термометром сопротивления (ПТС-10, $R_0 \sim 10$ Ом), градуированным по Международной термодинамической шкале (ITS-90).

Температура регистрировалась многоканальным прецизионным измерителем температур (МИТ 8.10) с погрешностью измерения 0,03 К.

Специальными опытами было установлено, что время, в течение которого происходило термостатирование после помещения ампулы в печь, не превышало одной минуты.

Вещество в капилляре, извлеченном из печи, находилось в газообразном состоянии.

После выдержки образца при постоянной температуре в течение заданного времени осуществлялась мгновенная закалка содержащей его ампулы.

При определении термической стабильности 4-МеБФ в СК состоянии стеклянный капилляр марки «пирекс» заполнялся расплавленным веществом на 30—50 % об. Техника эксперимента аналогична изложенной выше.

Изучение термической стабильности 2-МеБФ, 3-МеБФ, 4-МеБФ и смеси их с толуолом в докритической области и вблизи критической точки выполнено в среде гелия ампульным методом (длина ампул — 71 мм, внутренний диаметр — 3,3 мм, толщина стенки — 0,8 мм, стекло марки «пирекс»). Критическая температура определялась по исчезновению и появлению мениска. Методика эксперимента и описание установки изложены в [15].

Массы веществ во всех опытах определялись с помощью весов Shimadzu AUV 120 D с точностью 0,1 мг.

Анализ состава реакционной массы после исследования выполнялся методом ГЖХ на приборе «Кристалл 2000 М» с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой $50 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм}$ с привитой неподвижной фазой SE-30 в условиях: газ-носитель — гелий, давление на входе 1,5 атм; температуры испарителя, детектора и колонки составляли 523, 473 и 443 К соответственно.

Расчет состава реакционных смесей выполнялся методами нормирования и внутреннего стандарта.

Непосредственно перед анализом состава методом внутреннего стандарта проводилась калибровка. Для этого навески вещества и стандарта в пикнометрах ($V = 10 \pm 0,04 \text{ мл}$) растворялись в бензоле. По результатам ГЖХ устанавливалась зависимость отношения масс компонентов к площадям их пиков на хроматограммах в пробах, которые были получены смешением определенных объемов АБФ и стандарта ($V_{\text{АБФ}}/V_{\text{СТ}} = 0,25 \div 4$), отобранных микрошприцами из пикнометров.

Стандарт подбирался таким образом, чтобы при оптимальном времени анализа четкость разделения компонентов на хроматограмме была максимальной. В качестве внутренних стандартов использовались: 4-ТББФ — для 2-МеБФ, 3-ТББФ и 4-МеБФ; 4,4'-диТББФ — для 4,4'-диМеБФ; *n*-октадекан (97,7 % мас. по ГЖХ) — для 4-ТББФ; *n*-тетракозан (97,5 % мас. по ГЖХ) — для 4,4'-диТББФ.

Для идентификации компонентов реакционной массы на хроматограммах были использованы необходимые химические процедуры (направленный синтез этил-, изопропил-, *n*-пропил- и *втор*-бутилбифенилов, а также позиционная изомеризация алкильных заместителей в ароматических ядрах бифенила) и масс-спектрометрический анализ, выполненный на кафедре органической химии СамГТУ на приборе Finnigan Trace DSQ с базой NIST 2002, Xcalibur 1.31.Sp5.

Масс-спектры бифенила (БФ), 4-этилбифенила (4-ЭБФ), 4-изопропилбифенила (4-ИПБФ) соответствовали данным базы AIST [16].

Идентификация 4-МеБФ, 4-*n*-пропилбифенила (4-НПБФ) и 4-*втор*-бутилбифенила (4-ВББФ) выполнена на основе полученных масс-спектров и направлений фрагментации молекулярных ионов при электронном ударе [17]. Наличие 4-НПБФ, 4-ИПБФ и 4-ВББФ в реакционных массах подтверждено по временам удерживания соответствующих компонентов в смеси изомеров, полученных нами алкилированием бифенила бромистыми *n*-пропилом, изопропилом и *n*-бутилом при катализе бромистым алюминием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка величин критических температур для исследуемых соединений, выполненная модифицированным нами методом [18], основанном на индексах молекулярной связности Рандича, дает 787, 804, 808 и 827 К для 4-МеБФ, 4,4'-МеБФ, 4-ТББФ и 4,4'-диТББФ соответственно.

В результате проведенных исследований установлено, что в околочритической области всем АБФ свойственны превращения различных типов. Наряду с процессами деструкции молекул значимыми являются реакции образования полифенилов, позиционной изомеризации метильных заместителей в ароматическом ядре и даже структурной изомеризации алкильных заместителей C_3 — C_4 . Относительная роль каждой из указанных групп реакций зависит от термобарических условий в системе и времени контакта.

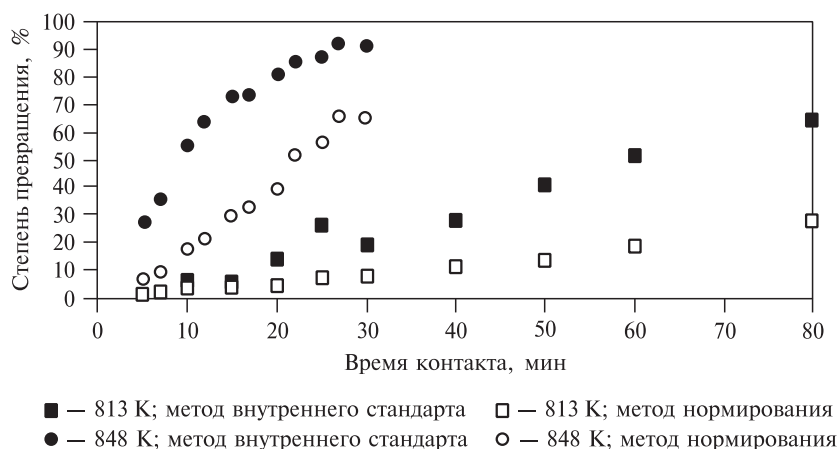


Рис. 1. Степень превращения 4-МеБФ при газозафазном превращении

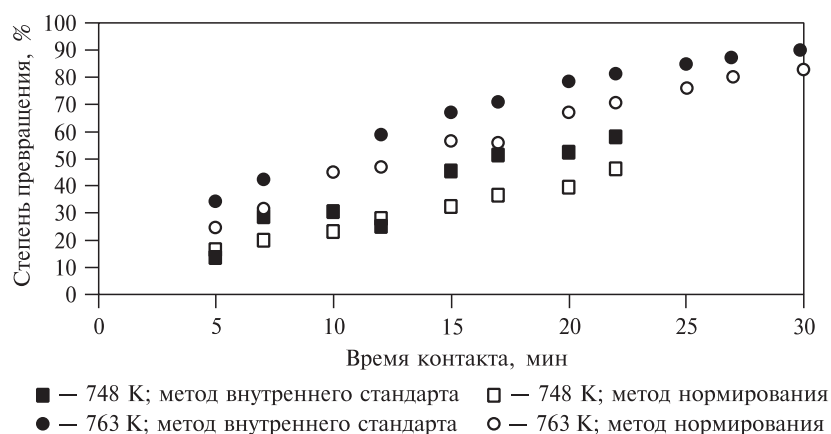


Рис. 2. Степень превращения 4,4'-диТББФ при газозафазном превращении

С увеличением температуры и времени процесса возрастает относительная значимость не только деструкции, но и образования полифенилов. Свидетельством тому служит информация, приведенная на рис. 1 и 2 для газозафазных превращений 4-МеБФ и 4,4'-диТББФ. Причиной нарастающих различий в степенях превращения, рассчитанных методами внутреннего стандарта и нормирования, является протекание процессов образования полифенилов и смолообразования, продукты которых не детектируются методом ГЖХ. С увеличением температуры и времени процесса реакционная масса приобретает окраску, характерную для смолистых веществ.

Аналогичная картина наблюдается для 4-ТББФ и 4,4'-диМеБФ с той разницей, что как для *трет*-бутилбифенилов, так и для метилбифенилов большей стабильностью в области высоких температур обладают монозамещенные АБФ по сравнению с их дизамещенными аналогами. Так, за 5 мин степень превращения 4-МеБФ составила 1% при 813 К, а для 4,4'-диМеБФ при том же времени контакта и более низкой температуре (793 К) — 29%. Аналогично метилбифенилам 4-ТББФ и 4,4'-диТББФ превращались при 763 К на 46% и 79% соответственно.

Достаточно неожиданным явился тот факт, что при термическом воздействии на 4-ТББФ и 4,4'-диТББФ протекают не только реакции образования полифенилов и распада АБФ, но и их структурная изомеризация. В относительно мягких условиях образовывались *втор*-бутилбифенилы. С увеличением температуры и времени контакта происходило накопление изопропил- и *n*-пропил-замещенных бифенилов, источником которых могли быть не только деструктивные, но и изомеризационные превращения. С подобным поведением алкилароматических соединений столкнулись авторы работы [19]. Однако в их случае речь шла о превращениях 2-изопропилфенола — соединения, существенно более реакционноспособного, чем ТББФ. При этом средой в [19] служила СК вода, которая при 720 — 820 К может выполнять роль катализатора и, таким образом, ускорять изомеризацию.

В нашем случае реакционная среда не содержит катализатора, однако изомеризация конкурирует с деструкцией молекул и образованием полифенилов, а преобладание одного из направлений определяется температурой процесса (рис. 3). Аналогичная картина наблюдается и для 4,4'-диТББФ.

Ввиду высокой сложности химизма процесса для описания его кинетики использовалась простейшая модель, в которой учитывается лишь расходование исходных реагентов (т. е. данные об их исходных и текущих концентрациях). Такое описание, однако, позволяет оценивать термическую стабильность АБФ. Установлено, что для всех изученных систем модель первого порядка по реагенту достаточно хорошо описывает экспериментальные данные.

Расчет констант скоростей проводился линейным МНК по уравнению $\ln(C_0/C) = k \cdot \tau$, где C_0 — начальная концентрация исходного реагента, мол. доли; C — текущая концентрация исходного реагента, мол. доли; k — константа скорости, c^{-1} ; τ — время контакта, с. В итоге установлена линейная зависимость функции $\ln(C_0/C) = f(\tau)$, исходящая из начала координат. При расчете дисперсии s_k^2 число степеней свободы f_1 равнялось $n - 1$, где n — число экспериментальных точек при определении константы скорости для данной температуры.

Значения констант скоростей, полученные для указанной модели, приведены в таблицах 1—4.

Для всех систем показано, что зависимость вычисленных констант скорости от температуры близка к определяемой уравнением Аррениуса. Значения соответствующих параметров приведены в таблице 5.

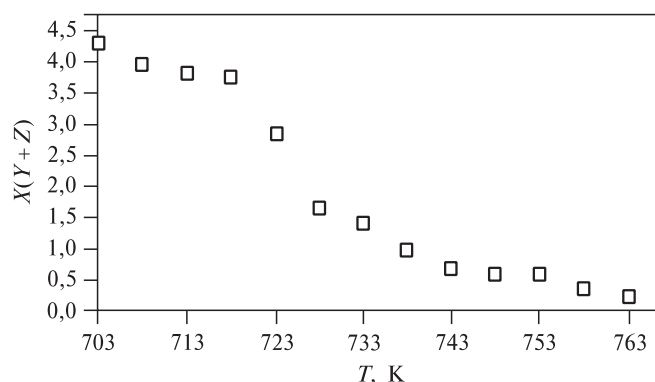


Рис. 3. Отношение концентраций (% мас.) 4-ВББФ (X) к сумме концентраций продуктов деструкции (Y) и полифенилов (Z) при газофазном превращении 4-ТББФ в течение 40 мин

Таблица 1

Константы скорости превращений 4-метилбифенила					
<i>T</i> , К	<i>k</i> , с ⁻¹	<i>R</i>	<i>T</i> , К	<i>k</i> , с ⁻¹	<i>R</i>
813*	$(1,84 \pm 0,28) \cdot 10^{-4}$	0,98	833*	$(3,64 \pm 0,45) \cdot 10^{-4}$	0,98
818*	$(2,69 \pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	0,99	838*	$(6,07 \pm 0,65) \cdot 10^{-4}$	0,97
823*	$(2,29 \pm 0,26) \cdot 10^{-4}$	0,96	843*	$(8,18 \pm 0,57) \cdot 10^{-4}$	0,99
828*	$(3,22 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	0,97	848*	$(1,39 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	0,99

* Расчет проводился по концентрациям, определенным методом внутреннего стандарта.

Таблица 2

Константы скорости превращений 4,4'-диметилбифенила					
<i>T</i> , К	<i>k</i> , с ⁻¹	<i>R</i>	<i>T</i> , К	<i>k</i> , с ⁻¹	<i>R</i>
733	$(2,65 \pm 0,44) \cdot 10^{-5}$	0,95	763	$(5,58 \pm 0,84) \cdot 10^{-5}$	0,93
738	$(3,24 \pm 0,49) \cdot 10^{-5}$	0,98	768	$(8,66 \pm 0,96) \cdot 10^{-5}$	0,98
743	$(3,59 \pm 0,57) \cdot 10^{-5}$	0,98	773	$(1,07 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	0,98
748*	$(3,93 \pm 0,55) \cdot 10^{-5}$	0,93	783*	$(2,50 \pm 0,51) \cdot 10^{-4}$	0,82
753	$(5,00 \pm 0,55) \cdot 10^{-5}$	0,99	788*	$(2,21 \pm 0,58) \cdot 10^{-4}$	0,89
758	$(5,84 \pm 0,70) \cdot 10^{-5}$	0,98	793*	$(3,19 \pm 0,44) \cdot 10^{-4}$	0,94

* Расчет проводился по концентрациям, определенным методом внутреннего стандарта; в остальных случаях — методом нормирования.

Таблица 3

Константы скорости превращений 4-трет-бутилбифенила					
<i>T</i> , К	<i>k</i> , с ⁻¹	<i>R</i>	<i>T</i> , К	<i>k</i> , с ⁻¹	<i>R</i>
703	$(1,09 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	0,99	738	$(8,20 \pm 0,86) \cdot 10^{-5}$	0,98
708	$(1,09 \pm 0,08) \cdot 10^{-5}$	0,94	743	$(1,33 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	0,99
713	$(1,90 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$	0,97	748*	$(3,20 \pm 0,39) \cdot 10^{-4}$	0,88
718*	$(3,02 \pm 0,58) \cdot 10^{-5}$	0,80	753*	$(2,72 \pm 0,41) \cdot 10^{-4}$	0,90
723	$(2,96 \pm 0,21) \cdot 10^{-5}$	1,00	758*	$(4,15 \pm 0,34) \cdot 10^{-4}$	0,98
728	$(4,16 \pm 0,49) \cdot 10^{-5}$	0,94	763*	$(4,92 \pm 0,60) \cdot 10^{-4}$	0,93
733	$(5,51 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$	0,99	—	—	—

* Расчет проводился по концентрациям, определенным методом внутреннего стандарта; в остальных случаях — методом нормирования.

Таблица 4

Константы скорости термических превращений 4,4'-ди-трет-бутилбифенила

T, К	k, c^{-1}	R	T, К	k, c^{-1}	R
703	$(4,11 \pm 0,31) \cdot 10^{-5}$	0,99	738	$(2,96 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	0,99
708	$(5,74 \pm 0,32) \cdot 10^{-5}$	1,00	743	$(4,87 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	1,00
713	$(7,42 \pm 0,38) \cdot 10^{-5}$	1,00	748*	$(5,96 \pm 0,45) \cdot 10^{-4}$	0,97
718*	$(9,42 \pm 1,29) \cdot 10^{-5}$	0,92	753*	$(7,01 \pm 1,30) \cdot 10^{-4}$	0,86
723	$(1,14 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	0,99	758*	$(9,01 \pm 1,31) \cdot 10^{-4}$	0,89
728	$(1,79 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	0,99	763*	$(1,26 \pm 0,20) \cdot 10^{-3}$	1,00
733	$(2,30 \pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	0,99	—	—	

* Расчет проводился по концентрациям, определенным методом внутреннего стандарта; в остальных случаях — методом нормирования.

Таблица 5

Параметры уравнения Аррениуса для превращений алкилбифенилов

Алкилбифенил	$\lg k_0, \text{c}^{-1}$	E, кДж/моль	R
4-МеБФ	$16,1 \pm 4,8$	310 ± 76	0,96
4,4'-диМеБФ	$9,7 \pm 2,0$	201 ± 29	0,98
4-ТББФ	$17,7 \pm 2,4$	306 ± 33	0,99
4,4'-диТББФ	$14,6 \pm 0,7$	256 ± 10	1,00

На основании полученных кинетических параметров и уравнения первого порядка по реагентам произведен расчет изменения во времени составов смесей, образующихся при термических превращениях изученных соединений. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными. При этом отклонение расчетных значений от экспериментальных концентраций составило 0,01 — 3,0 % мас. То есть избранная модель удовлетворительно описывает экспериментальные данные.

Выполненные расчеты указывают на то, что температуры выше 700 К и времена контакта, превышающие 6 мин для 4,4'-диТББФ и 24 мин для 4-ТББФ, являются чрезмерно высокими для любого процесса, будь то синтез, выделение, переработка или эксплуатация изделий, содержащих трет-бутилбифенилы или их структурные аналоги. Очевидно, что переход от газовой фазы к системе жидкость — газ или к СК флюидному состоянию не может принципиально изменить положение дел. Рассчитывать на незначительные глубины превращения АБФ можно только при кратких температурных воздействиях.

Одной из областей применения (краткого температурного воздействия на вещества) полученных кинетических данных является оценка принципиальной возможности экспериментального определения критических температур (T_c) соединений класса АБФ. Эта информация исключительно важна, поскольку сведения по T_c АБФ в настоящее время отсутствуют.

На основе информации, приведенной в таблице 5, нами оценено время пребывания АБФ в зоне критических температур (то есть при 787, 804, 808 и 827 К

для 4-МеБФ, 4,4'-МеБФ, 4-ТББФ и 4,4'-диТББФ соответственно), соответствующее степени превращения АБФ, составляющей 1 %. Расчет выполнен по формуле

$$\tau = \frac{0,01}{k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}}$$

Установлено, что техника эксперимента для определения T_c должна обеспечивать время пребывания вещества в ячейке, не превышающее 314, 24, 2 и 0,4 с для 4-МеБФ, 4,4'-МеБФ, 4-ТББФ и 4,4'-диТББФ соответственно.

Ясно, что для основного — ампульного — метода это практически недостижимое время эксперимента, если не использовать возможность измерения критических температур смесей. На примере алкилбензолов нами было показано [20], что экспериментальные сведения о критических температурах смесей для широкого концентрационного диапазона служат источником достаточно надежной информации о T_c индивидуальных веществ. Это особенно важно для соединений с ограниченной термической стабильностью. Однако непременным условием для использования указанной возможности является экспериментально подтвержденное отсутствие каких-либо превращений испытуемого вещества в ходе исследования для исключения значительных ошибок при экстраполяции полученных зависимостей критической температуры смесей от концентрации [20].

Проверка возможности реализации этого приема в приложении к АБФ выполнена нами на примере метилбифенилов, которые имеют наименьшие значения T_c и обладают наибольшей термической стабильностью в ряду рассматриваемых соединений.

В качестве модельных систем избраны бинарные смеси 2-МеБФ, 3-МеБФ и 4-МеБФ с толуолом. Критическая температура толуола составляет 591,75 К [20],

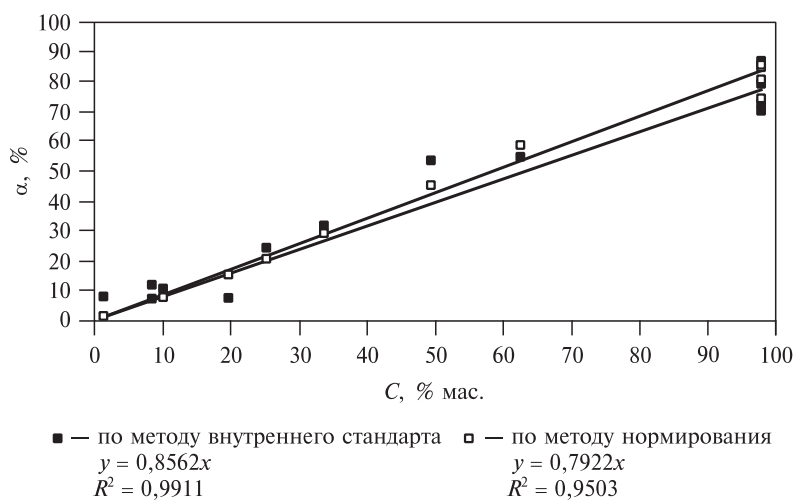


Рис. 4. Зависимость остаточного содержания 2-МеБФ в смесях с толуолом (α) от его исходной концентрации (C) при определении критических температур ампульным методом в диапазоне 592 ÷ 761 К

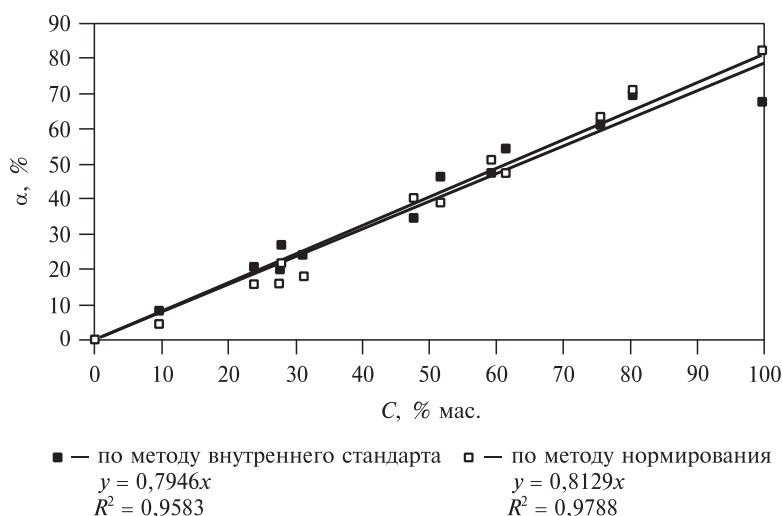


Рис. 5. Зависимость остаточного содержания 4-МеБФ и 3-МеБФ в смесях с толуолом (α) от их исходных концентраций (C) в условиях определения критических температур ампульным методом в диапазоне 592 ÷ 783 К

что позволяет существенно расширить диапазон измерений в область низких температур.

Однако даже с использованием такого приема не удалось получить достоверные сведения о критических температурах метилбифенилов по причине их деструкции (рис. 4 и 5). Анализ рис. 4 и 5 приводит к неутешительному выводу — метилбифенилы не обладают термической стабильностью, достаточной для экспериментального определения их критических температур ампульным методом. Проблему не удается решить ни осуществлением эксперимента в среде гелия, ни измерениями критических температур смесей МеБФ с толуолом.

Увеличение концентрации МеБФ в исходных смесях сопровождалось появлением слабого окрашивания массы после исследования. То есть в рассматриваемых диапазонах температур наряду с деструктивными превращениями метилбифенилов протекают процессы образования полифенилов и смолистых веществ. Эти превращения не являются доминирующими, но их наличие очевидно. Подтверждением тому служит и образование флуорена (идентифицирован масс-спектрометрически) в смесях 2-МеБФ с толуолом. Концентрация флуорена возрастала с уменьшением доли толуола в исходных смесях.

Таким образом, экспериментальное определение критических температур прочих представителей ряда АБФ является задачей чрезвычайно сложной как при прямом измерении T_c , так и при работе со смесями. Вероятнее всего, источником информации о критических температурах соединений этого класса в обозримой перспективе могут служить теоретически обоснованные и подтвердившие свою работоспособность расчетные методы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненного исследования установлено:

— алкилбифенилы с любым строением молекул термически нестабильны в области их критических температур;

- спектр превращений АБФ в области критических температур широк вне зависимости от их фазового состояния;
- в области критических температур относительный вклад изомеризации, деструкции и образования полифенилов определяется температурой процесса, временем контакта и строением молекул, участвующих в превращении АБФ;
- экспериментальное определение критических температур алкилбифенилов с любым строением молекул проблематично, в качестве основного источника информации о T_c АБФ целесообразно использовать надежно апробированные расчетные методы;
- кинетическая информация, полученная для области критических температур, может служить основой в создании эффективных технологий получения, выделения, переработки и эксплуатации изделий, содержащих вещества, имеющие в своем составе алкилбифенильные структурные фрагменты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят кафедру органической химии СамГТУ и лично Е. В. Головина за выполненный хроматомасс-спектрометрический анализ смесей алкилбифенилов, а также доцента кафедры ТО и НХС СамГТУ А. Г. Назмутдинова за предоставленную возможность измерения критических температур и техническую поддержку исследований.

Данная работа выполнена при поддержке программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2006—2008)» РНП.2.1.1.1198.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *James D.K., Tour J.M.* Top Curr. Chem. 2005. Vol. 257. P. 33.
2. *Yamamoto H.M., Kosaka Y., Maeda R., Yamaura J., Nakao A., Nakamura T., Kato R.* ACS Nano. 2008. Vol. 2. № 1. P. 143.
3. *Solomon P.M., Lang N.D.* ACS Nano. 2008. Vol. 2. № 3. P. 435.
4. *Horikawa Y., Uchino Y., Shichijyo Y., Sako T.* J. Japan Petroleum Institute. 2004. Vol. 47. № 2. P. 136.
5. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С.* СКФ-ТП. 2006. Т. 1. № 1. С. 27.
6. *Bunpei H., Daisuke K., Hideyuki T.* Chem. Pharm. Bull. 2006. Vol. 54. № 9. P. 1304.
7. *Cook B.R., Wilkinson B.B., Culross C.C., Holmes S.M., Martinez L.* Energy & Fuels. 1997. Vol. 11. № 1. P. 61.
8. *Poutsma M.L.* Energy & Fuels. 1990. Vol. 4. № 2. P. 113.
9. *Buchanan A.C., Britt P.F., Biggs C.A.* Energy & Fuels. 1990. Vol. 4. № 4. P. 415.
10. *Бюллер К., Пирсон Д.М.* Органические синтезы. Т. 1. М.: Мир, 1973.
11. *Melkhanova S.V., Pimenova S.M., Chelovskaya N.V., Miroshnichenko E.A., Pashchenko L.L., Nesterov I.A., Naumkin P.V.* J. Chem. Thermodynamics. 2009. Vol. 41. № 5. P. 651.
12. *Ефимова А.А., Варущенко Р.М., Дружинина А.И., Человская Н.В., Ткаченко Е.С., Нестеров И.А., Нестерова Т.Н.* Ж. физ. химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 405.
13. *Varushchenko R.M., Efimova A.A., Druzhinina A.I., Tkachenko E.S., Nesterov I.A., Nesterova T.N., Verevkin S.P.* J. Chem. Thermodynamics. 2010. Vol. 42. С. 1265.
14. *Efimova A.A., Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Chelovskaya N.V., Tkachenko E.S., Nesterov I.A., Nesterova T.N.* Russian J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 84. С. 343.
15. *Назмутдинов А.Г., Саркисова В.С., Воденкова Н.Н.* Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 458.
16. <http://www.aist.go.jp/>
17. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином; Лаборатория знаний, 2003. 493 с., ил. — (Методы в химии).

18. *Нестерова Т.Н., Нестеров И.А.* Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования. Самара: Самарский научный центр Российской академии наук, 2009. 580 с.
 19. *Takafumi S., Eiji H., Tadafumi A., Kunio A.* Chemical Engineering Science. 2004. Vol. 59. № 6. P. 1247.
 20. *Нестеров И.А., Назмутдинов А.Г., Саркисова В.С., Нестерова Т.Н., Воденкова Н.Н.* Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 6. С. 466.
-
-

THERMAL STABILITY OF ALKYLBIIPHENYLS IN SUB-CRITICAL, CRITICAL AND SUPERCRITICAL CONDITIONS

N.M. Repkin, T.N. Nesterova, I.A. Nesterov, P.V. Naumkin

Samara State Technical University, Samara, Russia

The kinetics of gas-phase thermal transformations of 4-methyl-, 4,4'-dimethyl-, 4-*tert*-butyl-, and 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyls in the temperature ranges 813 ÷ 848, 733 ÷ 793, 703 ÷ 763, 703 ÷ 763 K, respectively, is studied. It is found that in the case of *tert*-butylbiphenyls a competition between cracking and isomerization of alkyl substituents in aromatic rings of initial substance and products is taking place. Kinetic parameters of overall conversion of alkyl-biphenyls (ABF) are determined and used for the prediction of their thermal behavior in the conditions of synthesis, processing, and exploitation. It is experimentally stated that 2-, 3-, and 4-methylbiphenyls and their mixtures with toluene in the whole range of compositions are thermally unstable at critical temperatures (600 ÷ 800 K).

Key words: 2-, 3-, and 4-methylbiphenyls, 4,4'-dimethylbiphenyl, 4-*tert*-butylbiphenyl, 4,4'-di-*tert*-butylbiphenyl, thermal stability, critical temperatures, kinetic parameters.
