

УДК 66.062.224

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ АПРОТОННЫХ КИСЛОТ

Ю. П. КЛЮЕВ, А. И. ЛАМОТКИН, И. В. ПЕТРАШЕНЬ

Белорусский технологический институт

Согласно современным представлениям о кислотно-основном взаимодействии, характерное свойство как протонных, так и апротонных кислот — их сродство к электрону. Это сродство, как указывает Льюис [14], и определяет их кислотное свойство. Исходя из сказанного, можно предположить, что каталитическое действие протонных и апротонных кислот на углеводороды должно быть одинаковым. Однако в работах [2, 13] указано на существенные различия в действии протонных и апротонных кислот. К этим различиям в первую очередь следует отнести для протонных кислот малый объем протона, что дает ему возможность перемещаться от кислоты к реагенту, а для апротонных кислот — проявлять электронно-донорную функцию, абсолютно не свойственную протону.

Анализ литературных источников показал, что имеются противоречивые сведения о том, как хлориды металлов — катализаторы Фриделя-Крафтса — действуют на углеводороды. По мнению одних авторов [10, 16], действие их на алкены приводит к изомеризации последних, по мнению других [9, 15], чистые галоиды металлов не вызывают изомеризацию алкенов. В работах [3, 4, 12, 18] мы не обнаружили единого мнения о характере полимерных веществ, образующихся при действии на терпены апротонных кислот.

В настоящей работе сделана попытка выяснить причины, влияющие на характер процесса катализа и на состав продуктов каталитических превращений некоторых терпеновых углеводородов в присутствии апротонных кислот.

В качестве объектов исследования были использованы α -пинен, 3-карен, дипентен и другие моноциклические терпены, выделенные путем ректификации их из терпеновых смесей. Полимеризацию терпеновых углеводородов проводили в присутствии безводных катализаторов Фриделя-Крафтса, таких как: $AlCl_3$, BF_3 , $FeCl_3$, $ZnCl_2$. Анализ летучих продуктов реакции осуществляли с помощью газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

Посредством ГЖХ нами установлено [5], что летучие продукты реакции содержат только исходный углеводород, но с пониженным коэффициентом вращения. Аналогичная картина была получена и при действии на α -пинен газообразного фтористого бора при температуре кипения α -пинена. В данном случае в заметных количествах были найдены пинан и π -цимол, т. е. продукты диспропорционирования α -пинена. Присутствие в продуктах реакции пинана, а не ментанов также говорит в пользу того, что и при действии газообразного фтористого бора на α -пинен изомеризация его не происходит. Нами установлено, что при действии безводного хлористого алюминия на α -терпинен и терпинолен происходит только полимеризация этих углеводородов, изомеризация отсутствовала.

Следовательно, с достаточной степенью достоверности можно считать, что действие на терпены апротонных кислот, в отличие от протонных, как правило, не вызывает их изомеризации.

Нами также были исследованы продукты олигомеризации выше-названных терпенов в присутствии безводных хлоридов металлов. Димеры, полученные при действии на терпены протонных и апротонных кислот, имели различные физико-химические свойства. Так, например, димеры дипентена, полученные при действии на него ортофосфорной кислоты, имели: $n_D^{20} = 1,5170 \dots 1,5180$; $d_4^{20} = 0,9360 \dots 0,9370$, 3 двойных связи, а при действии хлористого алюминия: $n_D^{20} = 1,5160$; $d_4^{20} = 0,9540 \dots 0,9546$, 2 двойные связи. В составе полимеров, полученных при действии на терпены апротонных кислот, находилось до 60 % (от суммы полимеров) твердых продуктов со степенью полимеризации выше 2, что при действии на терпены протонных кислот не наблюдается.

Согласно литературным источникам и полученным нами экспериментальным данным, можно с полным обоснованием говорить о различном характере действия протонных и апротонных кислот на терпеновые углеводороды.

Как известно, полимеризация терпенов под действием апротонных кислот происходит по координационному типу с участием π -электронов двойной связи и вакантных орбиталей координационно-ненасыщенного атома апротонной кислоты, что, согласно данным работ [7, 11], приводит к образованию π -комплекса между реагентом и катализатором.

При образовании π -комплекса, вследствие смещения электронной пары реагента к катализатору, происходит перераспределение электронных плотностей реагента. Известную роль в этом процессе играет и дативное действие апротонной кислоты. Смещение электронных плотностей у реагента, а также дативное действие катализатора приводят к перестройке молекулы, образованию активных центров, что в свою очередь вызывает полимеризацию реагента. Авторы работы [11] предполагают, что процесс катализа углеводородов в присутствии апротонных кислот идет через σ -комплекс, т. е. аналогично процессу, происходящему под действием протонных кислот, что мало вероятно.

По нашему мнению, различие в действии протонных и апротонных кислот можно объяснить разными активными началами каталитического действия протонных и апротонных кислот. В случае апротонных кислот активным началом является π -комплекс, а в случае протонных — ионы карбония, т. е. продукты распада π -комплекса.

Различие в составах продуктов катализа терпенов в присутствии протонных и апротонных кислот можно объяснить исходя из следующих концепций. Во-первых, время существования π -комплекса, образованного протонными кислотами и терпенами, настолько мало, что процесс полимеризации или изомеризации для него не имеет существенного значения. Во-вторых, характер π -комплекса, образованного протонными и апротонными кислотами, различается. Координационно-ненасыщенный атом апротонной кислоты в отличие от протона протонсодержащей кислоты наряду с электронно-акцепторной функцией способен проявлять и электронно-донорную функцию, благодаря чему в молекуле терпена происходит более глубокое возмущение связей и процесс приобретает другой характер. Что касается отсутствия в продуктах реакции изомеров, то это связано с тем, что образование изомеров нехарактерно для π -комплекса. Дальнейшее превращение π -комплекса, образованного апротонной кислотой, в комплексное соединение или ионы карбония невозможно, вследствие большого объема координационно-ненасыщенного атома, в отличие от протона протонсодержащей кислоты.

В некоторых работах [3, 10, 16] указано, что при действии на углеводороды хлоридов металлов в продуктах реакции были найдены изомерные вещества. Мы предполагаем, что авторы этих работ использовали катализаторы, содержащие некоторые примеси в виде воды или других

веществ. Для выяснения данного предположения нами были проведены исследования по изучению катализа α -пинена и дипентена под действием безводного хлористого алюминия в присутствии бензола, а также под действием хлористого алюминия с небольшим содержанием воды. При проведении исследований в растворе бензола с помощью ГЖХ в летучих продуктах реакции были найдены для дипентена: *n*-ментен-3, *n*-цимол, α - и γ -терпинены, терпинолен, а для пинена: камфен, α - и β -фенхены, дипентен, α - и γ -терпинены, *n*-цимол и пинан. Как показали проведенные исследования каталитических превращений дипентена под действием безводного хлористого алюминия в присутствии 20 % бензола, в начальной стадии процесс ограничивается только полимеризацией дипентена и только через 2 ч в продуктах реакции появляются изомерные вещества.

Хроматографическое разделение димерных веществ показало, что они представляют собой смесь димеров, характерных для апротонных и протонных кислот с преобладанием первых.

Указанный ход процесса катализа дипентена становится понятным, если допустить, что в ходе реакции относительно медленно образуется комплекс катализатора с бензолом, действующим как протонная кислота. В начальной стадии процесса, когда содержание указанного комплекса незначительно, $AlCl_3$ действует как апротонная кислота и только спустя некоторое время по мере образования комплекса растворитель — катализатор начинают образовываться изомеры и димеры, характерные для протонных кислот. В литературе [6] имеются сведения о возможности образования комплекса $AlCl_3$ с бензолом и рядом других ароматических углеводородов и о том, что образующийся комплекс имеет характер протонной кислоты.

При действии на α -пинен $AlCl_3$ в присутствии незначительных количеств влаги в продуктах реакции были найдены α -фенхен, камфен, дипентен, терпинолен и непрореагировавший α -пинен. Действие воды на $AlCl_3$ и другие галогиды металлов сводится к их гидролизу с последующим образованием целого ряда протонсодержащих комплексов: $HAiCl_4$, NBF_4 , $H[AlCl_3OH]$, $H[BF_3OH]$ [1, 8, 17].

На основании изложенного, становится понятной причина получения различных результатов, а отсюда и различных мнений о характере действия апротонных кислот на углеводороды. Это объясняется тем, что многие исследователи не учитывали возможного влияния растворителей или примесей в катализаторе (главным образом воды) на ход процесса. Кроме того, сам реагент, образуя комплекс с апротонной кислотой, также может влиять на ход процесса.

О действии галогидов металлов как апротонных кислот можно говорить только в том случае, если в реакционной смеси нет примесей, дающих комплекс с катализатором, имеющим характер протонной кислоты.

Итак, на основании литературных и полученных экспериментальных данных установлено, что терпеновые углеводороды в присутствии апротонных кислот в основном подвергаются полимеризации; реакция изомеризации для них не характерна. Изучено влияние растворителей на процесс катализа терпеновых углеводородов в присутствии апротонных кислот. Установлено, что в результате взаимодействия апротонных кислот с растворителями могут образовываться протонсодержащие комплексы, что приводит к образованию продуктов реакции, характерных как для апротонных, так и для протонных кислот.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Вонский Е. В. Развитие представлений о каталитической полимеризации // Развитие представлений в области кинетики, катализа и реакционной способности.—

- М.: Наука, 1966.— С. 88—99. [2]. Гордидзе Г. И., Морозова О. Е., Петров А. А. Кинетика и механизм изомеризации напипенов в присутствии $AlBr_3$ // Нефтехимия.— 1968.— Вып. 8, № 5.— С. 669—674. [3]. Клюев Ю. П., Ламоткин А. И., Буксова Л. П. Каталитические превращения дипентена в присутствии безводного хлористого цинка // Лесн. журн.— 1975.— № 4.— С. 97—100. (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Клюев Ю. П., Петрашень И. В., Хрулькова Т. М. Исследование летучих продуктов каталитических превращений α -пинена и Δ^3 -карена под действием хлористого алюминия // Лесн. журн.— 1972.— № 1.— С. 95—97. (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Коротков К. Н., Клюев Ю. П. Превращения α -пинена под действием газообразного фтористого бора // Сб. науч. работ ин-та химии АН БССР.— Минск: Изд-во АН БССР, 1958.— № 6.— С. 170—175. [6]. Котова А. И., Варшавский Л. М. Дейтерообмен между ароматическими углеводородами и хлористым дейтерием.— ДАН СССР, 1962.— Т. 142, № 5.— С. 1112—1115. [7]. Михейкин И. Д., Сеченя И. Н. Квантово-механическое исследование кластерных моделей Льюисовых кислотных центров // ЖФХ.— 1983.— Т. 57, № 5.— С. 1172—1175. [8]. Молдавский Б., Небылова Е., Низовкина Т. Изомеризация углеводородов. VI. Исследование побочных продуктов, образующихся при изомеризации бутанов и пентанов под влиянием галонидных солей алюминия, и механизм их образования // ЖОХ, 1944.— Т. 14, вып. 4, 5.— С. 343—349. [9]. Новиков С. С., Тимофеева Е. А. Изомеризация алканов и цикленов // Успехи химии.— 1955.— Т. 24, вып. 4.— С. 471—507. [10]. Павлов Г. П., Винник М. И., Энтелис С. Т. Изомеризация диизопропилбензолов в присутствии хлористого алюминия // Новейшие методы синтеза кислородсодержащих соединений и мономеров на основе нефтяного сырья.— М., 1978.— С. 167—172. [11]. Паушкин Л. М., Осипова Л. В. О соединениях фтористого бора со свободными радикалами и хлоридами углеводородов: Докл. АН СССР, 1950.— Т. 103, № 3.— С. 439—442. [12]. Рожков А. М. О полимеризации дипентена и α -пинена // Изв. Сибирск. отд-ния АН СССР.— 1958.— № 7.— С. 23—28. [13]. Силинг М. И., Гельбштейн А. И. Катализ и координационное взаимодействие // Успехи химии.— 1969.— Вып. 38, № 3.— С. 479—500. [14]. Соколовский В. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. О протонно-апротонном катализе: Докл. АН СССР, 1974.— Вып. 216, № 2.— С. 353—355. [15]. Танабе К. Твердые кислоты и основания.— М.: Мир, 1973. [16]. Турова-Поляк М. Б. Изомеризация политерпеновых углеводородов под влиянием хлористого алюминия. XXVIII. Изомеризация спиро (4,4) напипана // Журн. орган. химии.— 1966.— Вып. 2, № 12.— С. 2162—2164. [17]. Nenitzesco Costin D., Avram Marguerite, Sliam Elvire, m-lee. Z isomerisation Catalytique des Hydrocarbures satures // Bull. Soc. Chem.— France, 1955.— N 10.— P. 1226—1272. [18]. Roberts W. I., Day A. R. A study of the Polymerisation of α - and β -pinene with Friedel-Crafts. Type Catalysis / J. Am. Chem. Soc.— 1950.— V. 72, N 3.— P. 1226—1231.

Поступила 26 марта 1987 г.

ЭКОНОМИКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА

УДК 630*6

ХОЗРАСЧЕТ И ЛЕСОВЫРАЩИВАНИЕ

О. Н. АНЦУКЕВИЧ

ЛенНИИЛХ

В настоящее время во всех отраслях материального производства и сферы услуг производственная деятельность организуется на основе полного хозрасчета и самофинансирования. И только в лесном хозяйстве лесовыращивание, бесспорно относящееся к сфере материального производства, остается на сметно-бюджетном, пооперационном финансировании, при котором практически почти совершенно не применяются методы экономического воздействия на его ход и результаты.

Проблема хозрасчета в лесном хозяйстве назрела давно. Различными авторами было предложено немало вариантов ее решения, однако, в силу определенной выгоды бюджетного безвозвратного финансирования, обеспечивающего спокойную экзистенцию независимо от конечных результатов работы, ни одно из них не нашло практического применения [2, 5, 6].

XXVII съезд КПСС обязал партийные, советские, хозяйственные и общественные организации: «В руководстве хозяйственным строительством на всех уровнях перенести центр внимания с промежуточных результатов — на конечные» [1].

В ЛитНИИЛХе еще в 1967 г. были разработаны принципиальные основы концепции перевода лесовыращивания на хозрасчет по конечным видам продукции, основные положения которой опубликованы в 1970 г. и дополнены в 1977—1983 гг. [2—4].

Указанная концепция хозрасчета в лесном хозяйстве основывается на следующих теоретических положениях.

1. Процесс лесовыращивания в экономическом и лесоводственно-технологическом отношении состоит из двух основных стадий: а) лесовозобновления (лесокультур) и б) производства древесины на корню (т. е. производства по выращиванию древесины), прочих лесных продуктов и полезных свойств леса.

Конечным результатом лесовозобновления являются соответствующие стандартам молодняки лесонасаждений определенного породного состава в стадии смыкания крон, готовые к переводу в лесопокрытую площадь, а также реализуемые семена и посадочный материал.

В производстве древесины конечные результаты выражаются общим объемом выращенной в хозяйстве древесины за год, который, в зависимости от возрастной структуры насаждений в хозяйстве, разделяется на: а) реализуемую часть в виде пригодных для потребления деревьев и б) нереализуемую часть, остающуюся в незавершенном производстве в виде пополнения накопления запасов. При многоцелевом хозяйстве в конечные результаты выращивания леса включаются годичный урожай лесных плодов, ягод, грибов, лекарственных растений,

* От редакции. Помещая в данном номере три статьи о хозрасчете в лесном хозяйстве, редакция приглашает ученых и специалистов к дискуссии и выработке практических предложений по этой проблеме.