

5. *Неводные растворители* / Под ред. Т. Ваддингтона.— М.: Химия, 1971.— 376 с.
6. *Greenwood N. N., Thompson A.* Comparison of properties of anhydrous sulphuric acid and didentersulphuric acid over a rouge.— *J. Chem. Soc.*, 1959, 7, N 11, p. 3474—3484.
7. *Стаднийчук П. М., Житомирский А. Н., Айзенберг М. А.* О механизме переноса тока в абсолютной серной кислоте.— *Журн. физ. химии*, 1976, 50, № 9, с. 2362—2364.
8. *Айзенберг М. А., Житомирский А. Н., Стаднийчук П. М.* Электромиграция радиоактивных меток в абсолютной серной кислоте.— Там же, 1975, 49, № 8, с. 2115—2116.
9. *Шапаронов М. И.* Вещества с межмолекулярной водородной связью как протонные полупроводники.— Там же, 1964, 38, № 2, с. 252—265.
10. *Современные аспекты электрохимии* / Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя.— М.: Мир, 1967—509 с.
11. *Рудницкая А. А.* Связь электролитных свойств с ионно-молекулярным составом в двойных жидких системах серная (дейтеросерная) кислота — эфиры: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1982.— 22 с.

Киевский  
политехнический институт

Поступила 30.12.82

УДК 511.135:546.626

## ИОННЫЙ СОСТАВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

А. П. Шутько, В. П. Басов

Изучению физико-химических свойств жидких каталитических комплексов алкилирования бензола, получаемых на основе хлорида алюминия, хлористого водорода и различных ароматических соединений, главным образом алкилпроизводных бензола, посвящены работы [1—4]. Большинство применявшихся методов исследования (ЯМР-, ПМР-, ИК-спектроскопия, волюмо- и вискозиметрия) фиксируют интенсивное межмолекулярное взаимодействие и образование донорно-акцепторных  $\sigma$ -комплексов. Кроме того, согласно кондуктометрическим измерениям [3], взаимодействие между компонентами систем приводит к появлению в растворе различных ионных форм. Не исключено, что именно это обстоятельство в значительной степени и обуславливает высокую каталитическую активность рассматриваемых систем [5]. Логично также предположить, что природа образующихся ионов существенно влияет на скорость и механизм реакций алкилирования. Однако в литературе находим лишь незначительные и противоречивые сведения об ионном составе каталитических комплексов алкилирования [5, 6].

В данной работе с помощью радиометрического варианта метода Гитторфа [7] изучен ионный состав каталитических систем  $\text{AlCl}_3\text{—HCl—C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{AlCl}_3\text{—HCl—C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{AlCl}_3\text{—HCl—C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , синтезированных по методике [8]. Для исследования применяли радиоактивные препараты  $\text{Al}^{30}\text{Cl}_3$  и алкилпроизводные бензола, меченные радиоизотопом  $^{14}\text{C}$  по бензольному кольцу. Были определены стехиометрические числа переноса тока при эквимолекулярном соотношении всех компонентов. Опыты проводили при температуре  $25 \pm 0,1^\circ$  в трехсекционной электролитической ячейке по методике, описанной в [7, 8]. Полученные результаты по переносу ионов рассматриваются на примере системы  $\text{AlCl}_3\text{—HCl—C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Перенос радиоизотопа хлора имеет место только к аноду, а радиоуглерода — только к катоду (табл. 1). При этом числа переноса  $t_{\text{C}}^-$  и  $t_{\text{Cl}}^+$  равны соответственно 2,9 и 0,25. Столь большое число переноса хлора свидетельствует о том, что этот элемент входит в состав сложного аниона. Если этим анионом является ион  $\text{AlCl}_4^-$ , то число переноса его должно быть равным  $2,9 : 4 = 0,725$ . Исходя из предположения, что в этих системах перенос тока осуществляется по обычному миграцион-

ному механизму, легко рассчитать, что на долю анионов приходится  $1-t_{\text{к}}^+ = 0,75$  переносимого тока. Эта величина хорошо согласуется со значением полученного числа переноса аниона состава  $\text{AlCl}_4^-$ . Следовательно, в растворах изучаемого каталитического комплекса присутствуют ионы  $\text{AlCl}_4^-$  и  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{H}^+$  (в общем случае  $\text{RH}^+$ ). Аналогичные результаты получены и для других систем. Этот вывод хорошо согласуется с данными работ [6, 9].

Таблица 1

Перенос ионов в системе  $\text{AlCl}_3-\text{HCl}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  при  $25^\circ$  и силе тока 5 мА

Меченый препарат	$q \cdot 10^4, \Phi$	Радиоактивность раствора, имп./мин. мА			Число переноса
		$I_a$	$I_{\text{к}}$	$I_{\text{ср}}$	
$\text{Al}^{36}\text{Cl}_3$	5.62	374	0	4040	2,91
$^{14}\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	5.58	0	201	7765	0,25

Процессы, протекающие в изученных системах, носят кислотно-основный характер, причем алкилпроизводные бензола выступают здесь в роли оснований. В работе [3] показано, что величина исправленной на вязкость электропроводности  $\eta$ , пропорциональная концентрации ионов в растворе [10], с повышением основности органического компонента (ростом числа алкильных групп в бензольном кольце) увеличивается. Если каталитическая активность комплексов является функцией ионного состава раствора и количество ионов в растворе определяется глубиной кислотно-основного взаимодействия, логично предположить, что эффективность реакций алкилирования в случае применения в качестве катализатора комплекса на основе триэтилбензола должна быть максимальной. Для проверки данного предположения были проведены опыты по алкилированию бензола этиленом по методике [11] в присутствии каталитических комплексов, синтезированных на основе этил-, диэтил- и триэтилбензола. Эффективность катализатора определяли по константе скорости реакции алкилирования. Константу находили по периоду полупревращения веществ в предположении, что реакция является псевдомолекулярной первого порядка [5]. Закономерное увеличение константы (табл. 2) свидетельствует о том, что эффективность катализатора коррелирует с основностью органического компонента каталитического комплекса.

Таким образом, в каталитических системах  $\text{AlCl}_3-\text{HCl}-n$ -алкилбензол протекают аналогичные по своему характеру процессы кислотно-основного взаимодействия. Перенос тока в растворах осуществляется анионами  $\text{AlCl}_4^-$  и катионами  $\text{RH}^+$ , причем количество образующихся ионов определяется глубиной кислотно-основного взаимодействия и коррелирует с основностью органического компонента. Система  $\text{AlCl}_3-\text{HCl}-$  триэтилбензол, концентрация ионов в которой максимальна, является наиболее эффективным катализатором реакций алкилирования.

Таблица 2

Константы 1-й степени реакции алкилирования бензола этиленом при  $80^\circ$

Каталитическая система	$K \cdot 10^2$
$\text{AlCl}_3-\text{HCl}-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	0,30
$\text{AlCl}_3-\text{HCl}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,49
$\text{AlCl}_3-\text{HCl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,63

1. Басов В. П., Гукалова Т. П., Краснощек А. П. О составе комплексов хлорида алюминия с этилзамещенными бензолами.— Нефтехимия, 1975, 15, № 4, с. 545—547.
2. Басов В. П., Лобанов Ю. П., Шутько А. П. ИК-спектры  $\sigma$ -комплексов хлорида алюминия.— Журн. прикл. спектроскопии, 1976, 25, № 6, с. 1114—1116.
3. Басов В. П., Лобанов Ю. П., Шутько А. П. Фізико-хімічні властивості хлоралюмінієвих комплексів алкілювання бензолу.— Укр. хім. журн., 1976, 42, № 9, с. 919—922.
4. Комплексообразование в реакции алкилирования бензола 1-пропанолом в присутствии хлористого алюминия / В. Г. Липович, Л. Е. Латышева, Н. Г. Девятко и др.— Журн. общ. химии, 1978, 48, № 1, с. 179—185.

5. *Алкилирование* бензола олефинами / М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендерова, Т. В. Прокофьева.— М.: Госхимиздат, 1957.— 119 с.
6. *Юкельсон Н. И.* Технология основного органического синтеза.— М.: Химия, 1968.— 506 с.
7. *Кудра О. К., Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н.* Радионуклидный метод определения чисел переноса в двойных системах и индивидуальных растворителях.— Журн. неорганич. химии, 1963, 8, № 7, с. 1737—1740.
8. *Карапетян Ю. А.* Кислотно-основное взаимодействие и механизмы переноса тока в двойных системах, образованных хлоридами Sb (III), Sb (V), Fe (III), Sn (IV) и алифатическими спиртами и уксусной кислотой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1971.— 19 с.
9. *Волков Б. В.* О влиянии хлористого водорода на состав соединения  $AlCl_3$  с ароматическими углеводородами.— Хим. пром-сть, 1957, № 1, с. 20—23.
10. *Усанович М. И.* Исследования в области теории растворов и теории кислот и оснований.— Алма-Ата: Наука, 1970.— 321 с.
11. *Басов В. П., Шаталова М. И.* Исследование влияния  $SbCl_3$  на свойства каталитического комплекса и процесс алкилирования бензола.— Хим. пром-сть, 1977, № 9, с. 68.

Киевский  
политехнический институт

Поступила 29.10.81  
Вторично — 23.03.83

УДК 541.49+547.469.3.

## КОМПЛЕКСЫ Cu (I) С N-н-ДЕЦИЛ-3-ОКСИПИРИДИНИЙХЛОРИДОМ

В. И. Сорокин, В. И. Супрунчук

N-н-децил-3-оксипиридинийхлорид (ДПХ) известен как ингибитор кислотной коррозии черных и цветных металлов [1]. В кислых средах ДПХ вызывает аномально высокие выходы меди по току (ВТ). Так, в 1 н.  $H_2SO_4$  при скорости вращения медного дискового электрода 3000 об/мин анодный ВТ в присутствии ДПХ составляет 200 %, в то время как в неингибированной 1 н.  $H_2SO_4$  в этих же условиях не превышает 120 % [2]. Можно предположить, что это связано с образованием устойчивых комплексов ДПХ с ионами Cu(I). Подобное явление отмечено ранее для диметилполтиомочевины [3].

Комплексообразование Cu (I) с ДПХ изучали потенциометрически с использованием индикаторного электрода из осочистой меди. Э. д. с. гальванической цепи  $Ag|AgCl||CuCl, 0,1 \text{ н. } NaClO_4(HClO_4), ДПХ|Cu$  измеряли высокоомным потенциометром. Наступление равновесия в системе определяли по неизменяющемуся во времени потенциалу медного электрода. Опыты проводили при температуре  $25 \pm 0,1^\circ$  в атмосфере очищенного водорода в интервале pH 0,5—3,0. Подробнее методика эксперимента описана в работе [3].

Измеренные значения  $\Delta E$  представляют алгебраическую сумму потенциалов медного электрода в растворе 0,0005 н.  $CuCl + 0,01 \text{ н. } HCl$  в присутствии ДПХ и без него. Поэтому при всех расчетах функции закомплексованности учитывали равновесную концентрацию ионов одновалентной меди  $[Cu_0^+]$  согласно реакции  $CuCl^{1-n} \rightleftharpoons Cu^+ + nCl^-$ . В итоге расчетная формула имеет вид:

$$\lg \Phi = \lg ([Cu(ДПХ)_n] - [Cu_p^+]) - \lg [Cu_0^+] + \Delta E/0,059.$$

Равновесную концентрацию ионов Cu (I) рассчитывали по значению константы нестойкости хлоридного комплекса [4]. Поскольку образующиеся комплексы Cu (I) с ДПХ имеют достаточно высокую прочность, равновесная концентрация ионов меди  $[Cu_p^+]$  при расчете функции закомплексованности не учитывалась.

Рассчитанные по экспериментальным значениям  $\Delta E$  зависимости закомплексованности ионов Cu (I) от концентрации ДПХ и pH представлены на рис. 1. Зависимость логарифма закомплексованности от логарифма концентрации ДПХ имеет прямолинейный характер в до-