

*На правах рукописи*

Наумкин Павел Валерьевич

**ХИМИЧЕСКОЕ И ФАЗОВОЕ (ЖИДКОСТЬ-ПАР) РАВНОВЕСИЯ  
РАЗВЕТВЛЕННЫХ C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> АЛКИЛБЕНЗОЛОВ, ФЕНОЛОВ И  
ДИФЕНИЛОКСИДОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Самара - 2010

Работа выполнена на кафедре «Технология органического и нефтехимического синтеза» ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель: **Кандидат химических наук, доцент  
Нестерова Татьяна Николаевна**

Официальные оппоненты: **Доктор химических наук, профессор  
Смирнова Наталья Николаевна**

**Кандидат химических наук, доцент  
Яшкин Сергей Николаевич**

Ведущая организация: **Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
(г. Москва)**

Защита диссертации состоится 7 декабря 2010 г. в 16 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 ГОУ ВПО «Самарский государственный технический» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская 244, Главный корпус, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; e-mail: kinterm@samgtu.ru, тел./факс: (846) 333-52-55.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская 18).

Автореферат разослан 2 ноября 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.217.05,  
кандидат химических наук, доцент

**Саркисова В.С.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Спектр областей применения алкилароматических соединений постоянно расширяется – от растворителей и компонентов моторных топлив к исходным веществам для производства мономеров, смазочных масел и гидравлических жидкостей, обладающих высокой стойкостью к окислению, эффективных и нетоксичных антиоксидантов, жидкокристаллических материалов, органических светодиодов, дифракционных решеток и биосенсоров.

Неизменной при этом остается определяющая роль термодинамики в выборе оптимальных условий получения большинства алкилароматических соединений. Многие вопросы теоретических основ этих процессов решены. В контексте данной работы до настоящего времени не решен вопрос источника преобладания структур с третичными или разветвленными вторичными алкильными заместителями в продуктах алкилирования ароматических соединений разветвленными алкилирующими агентами. Семидесятилетняя история вопроса представлена противоречивыми сведениями. В равной доле показано преобладание как вторичных разветвленных, так и третичных алкилароматических соединений. Равновесие структурной изомеризации алкилароматических соединений представлено всего двумя работами<sup>1 2</sup>, результаты которых диаметрально противоположны. Понять источник указанного противоречия возможно при сохранении метода исследования (жидкофазное химическое равновесие) и целенаправленном выборе модельных систем.

Сведения по химическому равновесию не менее важны как источник информации при установлении взаимосвязей термодинамических свойств соединений рассматриваемых классов со строением их молекул. Для разветвленных алкилароматических соединений (алкил – C<sub>5</sub> и выше) экспериментальные сведения по основным свойствам в настоящее время отсутствуют, в том числе и для

Решение задачи сокращения указанного пробела требует эффективного использования значительного объема накопленных к настоящему времени сведений по жидкофазному химическому равновесию, целенаправленного отбора систем для дальнейших исследований, надежной калориметрической информации для ключевых структур и обстоятельно протестированных методов прогнозирования нормальных температур кипения, критических (жидкость-пар) свойств соединений и давлений их насыщенных паров.

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

**Цель работы** – изучение равновесия изомеризации разветвленных пентилбензолов, пентилбифенилов, пентилфенолов, *трет*-бутилдифенилоксидов и

---

<sup>1</sup> *Воденкова Н.Н.* Исследование физико-химических свойств и равновесных превращений треталкилбензолов : дисс. канд. хим. наук : Самара, 2006. 168 с.

<sup>2</sup> *Веревкин С.П.* Исследование зависимости термодинамических свойств третичных алкилфенолов от их строения : дисс. канд. хим. наук : Куйбышев, 1984. 316 с.

разработка методов для определения и прогнозирования свойств соединений изученных классов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Выполнение синтеза и выделение необходимых препаратов. Разработка методик исследования и анализа составов равновесных смесей. Идентификация компонентов.
2. Изучение равновесия жидкофазной структурной и позиционной изомеризации разветвленных пентил-бензолов, -толуолов, -*орто*-ксилолов, -бифенилов, -фенолов и *трет*-бутилдифенилоксидов.
3. Определение индексов Ковача ( $I_T$ ) и нормальных температур кипения соединений изученных классов на основе  $I_T$ . Вычисление энтальпий сорбции и разработка метода их прогнозирования для алкилбифенилов (АБФ) и алкилдифенилоксидов (АДФО).
4. Установление возможностей и введение ограничений для экспериментального определения критических (жидкость-пар) температур соединений изучаемых классов. Экспериментальное определение давлений насыщенного пара для ключевых структур в области низких давлений. Развитие избранного метода прогнозирования критических температур ( $T_c$ ) органических соединений в приложении к АБФ и АДФО.
5. Анализ результатов исследования химического равновесия с привлечением современных расчетных методов, выработка рекомендаций для прогнозирования равновесия однопипных превращений.
6. Развитие избранного метода прогнозирования органических соединений в приложении к АБФ и АДФО на основе литературных, а также полученных экспериментальных и калориметрических данных.

#### **Научная новизна работы:**

- экспериментально определены термодинамические характеристики (значения констант равновесия, энтальпийные и энтропийные эффекты) жидкофазной структурной изомеризации алкильного заместителя и позиционной изомеризации заместителей в ароматическом ядре для разветвленных пентилтолуолов (303-393 К, три реакции), -*орто*-ксилолов (303-363 К), -бифенилов (323-353 К, две реакции), *трет*-бутилдифенилоксидов (343-489 К, две реакции), уточнены указанные характеристики для структурной изомеризации пентилбензолов (313-343 К); установлено, что равновесное преобладание разветвленных вторичных структур над третичными изомерами является общим для пентилароматических углеводородов, пентилфенолов и пентилдифенилоксидов;
- для 15 разветвленных пентилбензолов, 53 алкилбифенилов и 10 алкилдифенилоксидов в диапазоне 423-453 К определены индексы Ковача на стационарной фазе SE-30, вычислены энтальпии сорбции алкилбифенилов, дан анализ их взаимосвязи со строением молекул, рекомендованы подходы к определению нормальных температур кипения АБФ на основе индексов Ковача;
- выполнен анализ термодинамических характеристик изученных реакций структурной и позиционной изомеризации с применением методов квантовой

химии, молекулярной механики, статистической термодинамики; даны рекомендации по прогнозированию равновесия жидкофазной изомеризации для реакций однотипных с изученными превращениями;

- экспериментально определены критические температуры метилбифенилов, развит метод прогнозирования критических температур органических соединений в приложении к АБФ и АДФО;
- экспериментально определены давления насыщенного пара для 3-изопропилбифенила и 3-*трет*-бутилбифенила в диапазоне 1-40 Па, предложен подход к прогнозированию давлений паров АБФ в области низких давлений;
- на основе экспериментальных и литературных данных развит метод прогнозирования органических соединений в приложении к алкилбензолам, алкилбифенилам и *трет*-бутилдифенилоксидам.

### **Практическая значимость работы**

Результаты исследования, выводы и рекомендации могут быть использованы:

при выполнении термодинамического анализа и оптимизации процессов с участием разветвленных алкилароматических соединений;

для расчета нормальных температур кипения, критических температур, давлений насыщенного пара, энтальпий и изменений энтропий реакций, энтальпий образования алкилбензолов (АБ), алкилбифенилов;

при подготовке справочных изданий по физико-химическим свойствам органических соединений;

в теоретической органической и физической химии при обсуждении вопросов взаимосвязи свойств веществ со строением их молекул.

Экспериментально установленный факт селективного выделения *орто-пара*-изомеризации третичных пентилфенолов из общей системы равновесных превращений разветвленных пентилфенолов служит основой для создания альтернативной технологии получения *пара*-третичного пентилфенола, являющегося структурным аналогом технически важного *пара*-третичного бутилфенола.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XVI Международной конференции по химической термодинамике в России (Суздаль, 2007), XII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Волгоград, 2008), III и IV региональных конференциях молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» (Иваново, 2008, 2009), Всероссийской конференции «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии» (Самара, 2009), XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009).

**Публикации по теме.** По материалам диссертации опубликованы 6 статей в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 205 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав, выводов, списка литерату-

ры, приложения и включает 52 таблицы и 53 рисунка. Список цитированной литературы содержит 168 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

### 1. Экспериментальная часть

Сведения об исходных препаратах. В эксперименте использованы индивидуальные соединения и смеси алкилароматических соединений, синтезированные алкилированием бензола, толуола, изомерных ксилолов, бифенила, фенола и дифенилоксида соответствующими алкилирующими агентами при катализе галогенидами алюминия, серной кислотой или сульфокатионитами.

Для определения физико-химических свойств реперных соединений использованы: 4-*трет*-бутилбифенил – 99.96 % масс. по ГЖХ, 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенил – 99.99 % масс. по ГЖХ и 99.87 % масс. по ДСК и 3-изопропилбифенил – 99.9 % масс. по ГЖХ, выделенные из продуктов алкилирования и очищенные автором, а также 2-метилбифенил (МБФ) – 97.8 % масс. по ГЖХ (примесь – бифенил), 3-МБФ и 4-МБФ с концентрацией основного вещества по ГЖХ 96.0 и 99.1 % масс. соответственно (примесь – изомерные МБФ) и 3-*трет*-бутилбифенил 99.8 % масс. по ГЖХ, предоставленные коллегами.

Методы анализа и идентификации. Анализ выполнен на приборе "Кристалл 2000 М" с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: кварцевая капиллярная колонка 50м 0.25мм с привитой неподвижной фазой SE-30, расход газа-носителя гелия 5 мл/мин, деление потока 1:20, температура испарителя 543 К, температура детектора 473 К. Температурный режим колонки подбирался для каждой системы индивидуально.

Строение алкильных заместителей в ароматическом ядре установлено с помощью масс-спектрометрического анализа, выполненного на приборе Finnigan Trace DSQ с базой NIST кафедры органической химии СамГТУ. Для идентификации *мета*- и *пара*-изомеров использовался химический эксперимент в двух режимах – кинетического и термодинамического контроля.

В условиях анализа порядок выхода соединений на хроматограмме таков:

- 2,2-диметилпропил- (2,2-диМП)-бензол, 1,2-диМП-, 1,1-диМП-бензол; *м*- и *п*-2,2-диМП-, *м*-1,2-диМП- и *м*-1,1-диМП-, *п*-1,2-диМП- и *п*-1,1-диМП-толуол; 2,2-диМП-, 1,2-диМП- и 1,1-диМП-*м*-ксилол; 2,2-диМП-, 1,2-диМП- и 1,1-диМП-*о*-ксилол;
- *о*-1,2-диМП-, *о*-1,1-диМП-, *п*-1,2-диМП- и *п*-1,1-диМП-фенол;
- все позиционные изомеры моно-замещенных алкилбифенилов с заместителями: метил-, этил-, пропил-, изопропил-, бутил-, *втор*-бутил-, *трет*-бутил-, (1,2-диметилпропил)-, (1,1-диметилпропил)- АБФ выходили в последовательности *орто*-, *мета*-, *пара*-АБФ;
- позиционные изомеры ди-замещенных АБФ: метил- (2,2'-; 2,3'-; 2,4'-; 3,3'-; 3,4'-; 4,4'-); этил- (2,2'-; 2,3'-; 2,5'-; 2,4'-; 2,4'-; 2,3'-; 3,5'-; 3,3'-; 3,4'-; 4,4'-); изопропил (2,3'-; 2,5'-; 2,4'-; 3,5'-; 3,3'-; 3,4'-; 4,4'-); *трет*-бутил- (3,5'-; 3,3'-; 3,4'-; 4,4'-);

- все позиционные изомеры моно-замещенных АДФО с заместителями: этил-, изопропил-, *трет*-бутил- выходили в последовательности *орто*-, *мета*-, *пара*-АДФО.

Индексы Ковача и энтальпии сорбции. На стационарной фазе SE-30 определены значения индексов Ковача (с погрешностью не более 4 ед.) для разветвленных пентилбензолов (15 соединений) при 373 К, алкилбифенилов (53 соединения) и алкилдифенилоксидов (10 соединений) при 423-453 К с шагом в 10 К. Индексы Ковача АБФ и АДФО аппроксимированы линейным уравнением вида

Энтальпии сорбции вычислены как:

$$\Delta_s H_x^0 = \frac{\mathcal{A}_H}{100} \left( \Delta_s H_{z+1}^0 - \Delta_s H_z^0 \right) + \Delta_s H_z^0 \quad (1)^3$$

где  $\mathcal{A}_H = I_T - 100 \cdot z - A \cdot T$ ;  $T$  – интересующая температура, К;  $I_T$  – индекс Ковача исследуемого соединения при температуре  $T$ ;  $z$  – количество атомов углерода линейного алкана, выходящего перед сорбатом. В соответствии с данными Вигдергауза М.С. энтальпии сорбции  $n$ -алканов приняты равными их энтальпиям испарения.

Полученные  $I_T$  и  $\Delta_s H_x^0$  имеют самостоятельное значение, а также служат основой при выработке подходов к прогнозированию нормальных температур кипения соединений изученных классов.

Определение нормальных температур кипения основано на корреляциях вида  $T_b = f(I_T, \Delta_s H_x^0)$ . Коэффициенты уравнений настроены по  $I_T$  и отобраным значениям  $T_b$  минимизацией суммы квадратов отклонений расчетных  $T_b$  от экспериментальных величин.

Для АБ использована корреляция (2), полученная на основе  $T_b$  и  $I_{373}$  для алкилбензолов вплоть до  $n$ -октилбензола и для  $n$ -алканов  $C_{12}$ - $C_{24}$ ,

$$T_b = \frac{918.49}{\ln(I_{373})} - 1547.84 \ln(\ln(I_{373})) + 478.27 \cdot \ln(I_{373}) \quad (2)^4$$

Решение аналогичной задачи для АБФ рассматривается в работе подробно, является более сложным и имеющим, на наш взгляд, общий характер для высококипящих соединений с ограниченным объемом экспериментальных данных.

Определение критических (жидкость-пар) температур алкилбифенилов выполнено ампульным методом по исчезновению мениска при нагревании и появлению его при охлаждении. Ячейка (стекло марки «пирекс») помещалась в воздушный термостат с точностью поддержания температуры  $\pm 0.2$  К и интенсивным теплообменом, обеспечивающим экспрессность эксперимента. Термо Э.д.с. измеряли платино-платинородиевым термоэлектрическим термометром и милливольтметром В2-99 (класс точности 0.005). На всех этапах эксперимента исследуемое вещество находилось в среде гелия. Термическая стабильность ис-

<sup>3</sup> Гольдберг К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. – М.: Химия, 1990, 351 с.

<sup>4</sup> 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.

ходного вещества в ходе эксперимента оценивалась методами нормирования и внутреннего стандарта в рамках разработанных методик ГЖХ.

Определение давлений насыщенного пара выполнено методом переноса в диапазоне 303-353 К для 3-ИПБФ и 293-370 К для 3-ТББФ.

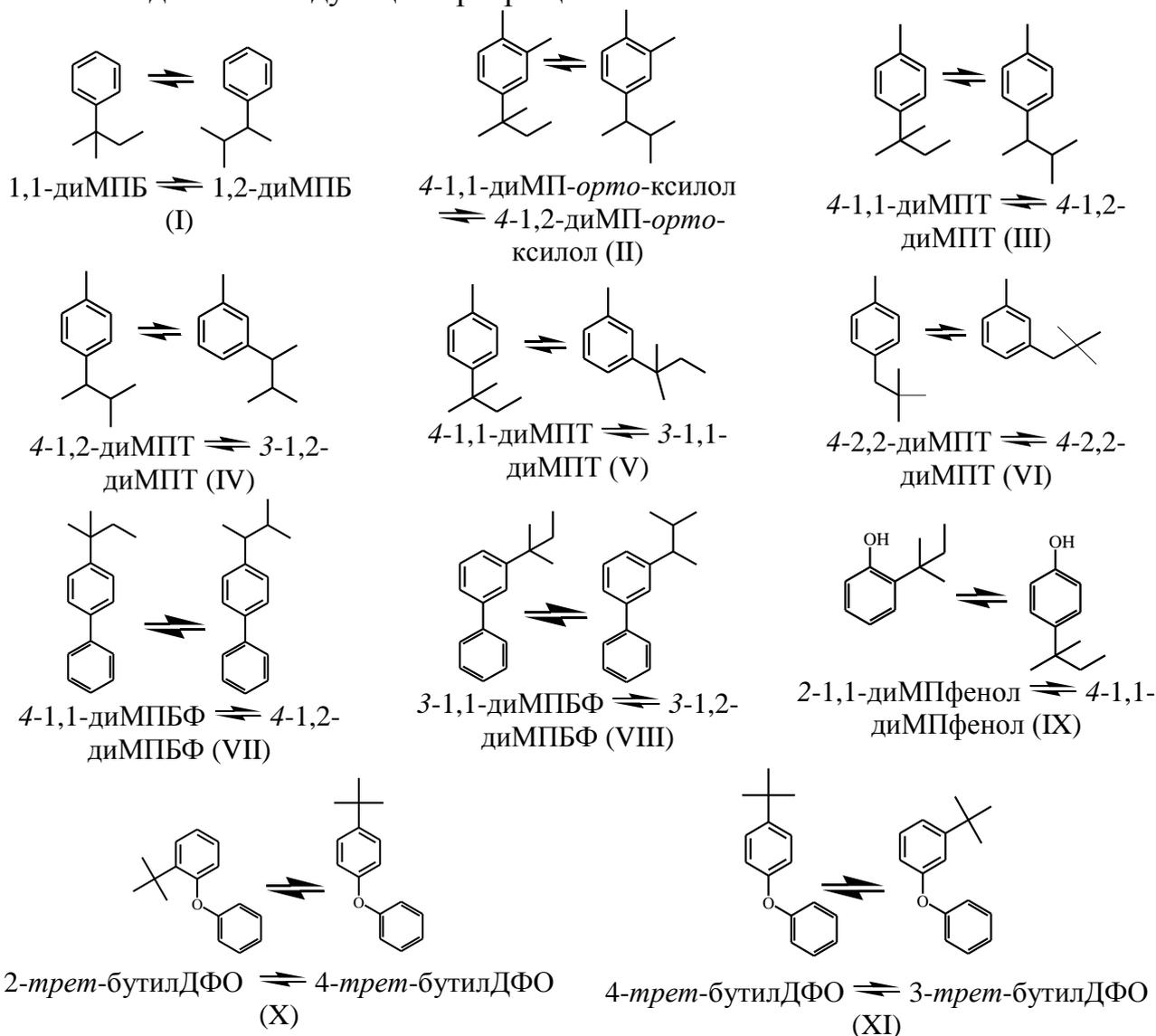
Исследование равновесия структурной и позиционной изомеризации выполнено статическим методом в жидкой фазе при варьировании составов исходных смесей, температуры, природы и количества катализатора в условиях:

313-353 К при катализе комплексами на основе  $AlCl_3$  – для разветвленных пентилзамещенных бензолов, толуолов, *орто*-ксилолов, БФ, ДФО;

383-447 К на серной кислоте или сульфокатионите КУ-23 – для «*орто-пара*» превращений разветвленных пентилфенолов;

343-489 К при катализе серной кислотой, сульфокатионитами (КУ-23 и Amberlyst-36 Dry) или  $AlCl_3$  – для *трет*-бутилдифенилоксидов.

Исследованы следующие превращения:



## 2. Результаты и их обсуждение

Результаты рассмотрены в последовательности - жидкофазное химическое равновесие; разработка методов прогнозирования свойств, обеспечивающих переход к газофазному равновесию; газофазное химическое равновесие.

### Жидкофазное химическое равновесие

Значения констант равновесия вычислены как отношения концентраций компонентов исследуемой реакции, сохраняющие при постоянстве температуры постоянное (в пределах погрешности эксперимента) значение при варьировании составов исходной смеси, времени реакции, природы и количества катализатора.

При отборе равновесных значений в каждой серии соблюдался следующий критерий – не менее чем двойное превышение времени, при котором наблюдается постоянство отношений концентраций компонентов исследуемой реакции, над временем, предваряющим это состояние.

Постоянство отношений «алкил/арил» в каждой серии являлось показателем отсутствия деструкции и уплотнения молекул.

Методом внутреннего стандарта для систем АБ и АБФ установлено, что содержание неэлюируемых тяжелокипящих компонентов не превышает 10 % масс.

Экспериментально установлено, что во всех случаях при отборе, обработке, хранении и анализе проб смещения равновесия не происходит.

Статистическая обработка экспериментальных данных включала:

- 1) расчет среднего арифметического значения и дисперсии воспроизводимости в сериях ;
- 2) проверку экспериментальных данных на наличие систематических отклонений с вычислением критических значений распределения Пирсона VII типа;
- 3) проверку однородности по критериям Фишера и Бартлетта с вычислением дисперсии воспроизводимости ;
- 4) расчет среднего значения константы равновесия для каждой температуры и дисперсии ;
- 5) проверку гипотезы равенства в сериях с помощью распределения Фишера. Вычисление сводной дисперсии и констант равновесия при каждой температуре.

Статистической обработкой экспериментальных и литературных данных было установлено следующее.

Для изомеризации АБ систематические отклонения свойственны системам с преобладанием в них бензола, каталитическая активность комплексов в которых низка и которые требовали введения в реакционную зону дополнительных количеств катализатора в ходе эксперимента. Это не позволило использовать весь массив литературных данных в окончательной обработке.

В разряд исключенных попал также ряд опытов с преобладанием в реакционных массах толуола и ксилола при концентрации  $AlCl_3$  более 10 % масс. или при температурах выше 353 К. Активность таких систем была высока, что приводило к выраженной тенденции в изменении соотношения концентраций компонентов во времени.

Результаты окончательной обработки экспериментальных данных приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Результаты исследования равновесия изомеризации в жидкой фазе

T, К	m	n		t <sub>0.05</sub> S	τ, час	T, К	m	n		t <sub>0.05</sub> S	τ, час	T, К	m	n		t <sub>0.05</sub> S	τ, час
Реакция (I) <sup>a</sup>						Реакция (IV) <sup>d</sup>						Реакция (VIII) <sup>h</sup>					
313*	2	50	5.11	0.03	1-16	303	1	13	2.36	0.09	3-8	353	1	6	5.22	0.80	3-8
323	2	21	5.28	0.06	2-13	323	4	64	2.17	0.03	1-9	353	1	16	3.23	0.15	14-32
333*	5	62	5.04	0.04	1-20	343	1	19	2.18	0.07	2-10	Реакция (X) <sup>ij,k</sup>					
343	3	29	5.18	0.11	1-9	363	1	11	2.41	0.03	2-6	343 <sup>i</sup>	1	11	53.5	2.1	1-7
Реакция (II) <sup>b</sup>						Реакция (V) <sup>e</sup>						383 <sup>ij</sup>	2	22	33.5	2	2-6
303	1	13	4.81	0.07	1-4	303	1	12	2.21	0.05	3-7	409 <sup>jk</sup>	5	36	25.8	0.8	2-20
323	3	46	4.55	0.08	2-14	323	3	30	2.02	0.06	1-21	447 <sup>j</sup>	1	15	21.2	0.2	2-14
343	2	36	4.34	0.03	1-7	343	1	16	2.05	0.02	3-7	469 <sup>j</sup>	1	11	19.2	0.3	3-10
363	1	16	4.53	0.11	1-8	363	1	7	2.01	0.06	3-6	489 <sup>j</sup>	1	9	17.9	0.4	0.6-7
Реакция (III) <sup>c</sup>						Реакция (VI) <sup>f</sup>						Реакция (XI) <sup>i</sup>					
303	1	15	4.85	0.11	2-6	393	1	7	1.9	0.18	0.2-1	343	1	23	2.90	0.1	2-18
323	4	75	4.64	0.09	0.8-9	Реакция (VII) <sup>g</sup>						363	2	26	2.83	0.03	1-19
343	2	16	4.36	0.12	1-9	323	1	18	5.80	0.33	3-10	383	1	12	2.77	0.05	0.2-6
												409	1	9	2.74	0.03	0.4-3

t<sub>0.05</sub>S – доверительный интервал для уровня значимости 0.05, m – количество серий эксперимента, n – количество результативных определений; \* – литературные данные после исключения систематических отклонений.

a – AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> 3.4-9.3% масс; b – AlCl<sub>3</sub> 3.1-6.4% масс; c – AlCl<sub>3</sub> 0.9-11% масс; d – AlCl<sub>3</sub> 0.9-6.4 % масс; e – AlCl<sub>3</sub> 0.8-7.8; f – AlCl<sub>3</sub> 5% масс; g – AlCl<sub>3</sub> 0.9-11% масс; h – AlCl<sub>3</sub> 11% масс; i – AlCl<sub>3</sub> 3.7-9.1% масс; j – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.7-10% масс; k – КУ-23 5-22% масс; Амберлист36 5% масс.

В ходе исследования равновесия жидкофазной изомеризации и анализа литературных данных установлено следующее:

- при катализе, соответствующем природе субстрата и условиям процесса, жидкофазное алкилирование ароматических соединений (бензола, толуола, ксилолов, бифенила, дифенилоксида) разветвленными (C<sub>5</sub>) реагентами завершается установлением равновесия структурной изомеризации типа «1,1-диМП-арил  $\rightleftharpoons$  1,2-диМП-арил» с преобладанием 1,2-диМП-замещенных соединений;
- позиционная и структурная изомеризация разветвленных пентилтолуолов и пентилбифенилов в присутствии комплексов на основе AlCl<sub>3</sub> практически одновременно достигают равновесного состояния, что свидетельствует об их энергетической неразличимости;
- позиционная «орто-пара» изомеризация разветвленных пентилфенолов и структурная изомеризация типа «1,1-диметилпропилфенол  $\rightleftharpoons$  1,2-диметилпропилфенол» энергетически различны. По всей вероятности, алкилирование фенола протекает через образование третичных структур вне зависимости от природы реагентов и типа катализатора. Сочетание этих двух факторов позволяет выделить «орто-пара» изомеризацию трет-пентилфенолов из совокупности всего комплекса превращений разветвленных пентилфенолов при практическом достижении ею равновесия. Это создает реальные предпосылки для разработки технологии получения *n*-трет-пентилфенола и расширения номенклатуры выпускаемых фенольных антиоксидантов и мономеров для поликонденсации алкилфенолов.

Анализ экспериментальных и литературных данных по равновесию «орто-пара» изомеризации разветвленных пентилфенолов не позволил однозначно

интерпретировать полученные значения констант равновесия как термодинамические. Некоторая ясность в этом вопросе обозначена совместным рассмотрением термодинамических характеристик газофазной изомеризации алкилфенолов и *трет*-бутилдифенилоксидов.

Нормальные температуры кипения разветвленных пентилбензолов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Индексы Ковача и вычисленные по уравнению (2) значения нормальных температур кипения пентилзамещенных бензолов, толуолов и *орто*-ксилолов

Соединение	$I_{373}$	$T_b$ , К		Соединение	$I_{373}$	$T_b$ , К	
		Лит. данные	По (2)			Лит. данные	По (2)
2,2-диМПбензол	1058	458.7	459	3-1,1-диМПтолуол	1170	483.6	483
1,2-диМПбензол	1079	458.7±6	463	4-1,2-диМПтолуол	1172		483
1,1-диМПбензол	1086	463±3	465	4-1,1-диМПтолуол	1179	487.8	485
3-2,2-диМПтолуол	1142		477	4-2,2-диМП- <i>о</i> -ксилол	1257		500
4-2,2-диМПтолуол	1152		479	4-1,2-диМП- <i>о</i> -ксилол	1277		501
3-1,2-диМПтолуол	1163		481	4-1,1-диМП- <i>о</i> -ксилол	1284		505

Литературные сведения по  $T_b$  алкилбифенилов недостаточны для создания корреляции вида  $T_b$  внутри ряда. Необходимо привлечение данных для других гомологических рядов. Аргументы в пользу использования для этой цели информации по структурам родственных классов – алканов и алкилбензолов получены в ходе анализа, позволившего установить следующее.

*Уровень и тенденция* изменения значений  $T_b$  зависят от положения алкильного заместителя и степени его разветвления в молекулах АБФ. Наблюдается неаддитивное изменение индекса Ковача при переходе от одного члена любой гомологической группы АБФ к другому. Аналогичные взаимосвязи также характерны для энтальпий сорбции АБФ.

При прогнозировании энтальпий сорбции методом (изложен в диссертации), основанным на индексах молекулярной связности Рандича, потребовалось единое кодовое число типа « $C_{ar}(C)$ » для всего ряда алкилбифенилов, которое *значимо отличается* от аналогичного параметра для алкилбензолов. То есть, использование алкилбензолов в качестве базового ряда для  $T_b$  алкилбифенилов может не решить всех проблем даже при наличии сведений для  $T_b$  высококипящих АБ, которые представляют интерес для АБФ, но на данный момент отсутствуют.

Отсюда следует, что основную нагрузку при прогнозировании  $T_b$  алкилбифенилов должны нести нормальные алканы. Поскольку природа *n*-алканов и АБФ значимо различна, следует ожидать, что это должно в большей степени проявляться при низких температурах хроматографического эксперимента. Специфические особенности строения молекул АБФ (рассмотрены в диссертации) также не позволяют рекомендовать низкие температуры эксперимента для индексов Ковача, предназначенных для определения  $T_b$  алкилбифенилов. Это обстоятельство было нами экспериментально подтверждено. Только при доста-

точно высоких температурах удается совместить указанные ряды в приложении к их  $T_b$  и индексам Ковача (рис. 1).

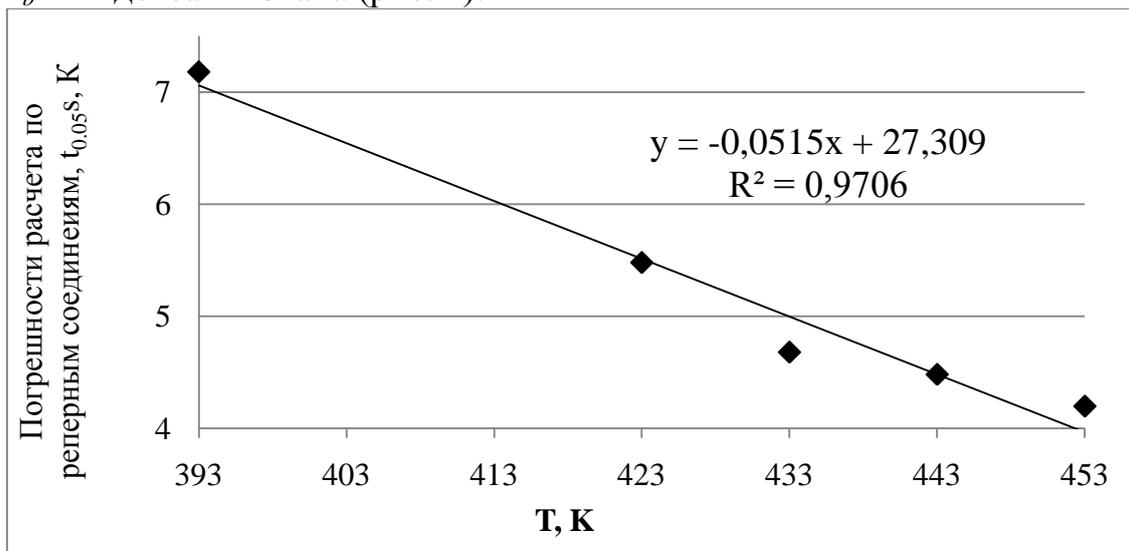


Рис. 1. Средняя погрешность прогнозирования  $T_b$  алкилбифенилов (20 соед.) и н-алканов (7 соед.) в зависимости от температуры определения индексов Ковача

На основании изложенного при определении  $T_b$  алкилбифенилов использованы индексы Ковача при 433 К – максимальной температуре, обеспечивающей разделение всех компонентов на хроматограмме.

Вид корреляции (3)

$$T_b / K = \frac{2626.6}{\ln \left( \frac{433}{T_b - 30} \right)} - 1926.5 \cdot \ln \left( \frac{433}{T_b - 30} \right) + 549.9 \cdot \ln \left( \frac{433}{T_b - 30} \right) \quad (3)$$

получен на основе сведений для двадцати АБФ, трех алкилдифенилметанов и н-алканов  $C_{18}$ - $C_{24}$ . Уравнение (3) работоспособно для  $T_b$  АБФ, находящихся в диапазоне 528-610 К. Среднее абсолютное отклонение расчетных значений от экспериментальных  $T_b$  для АБФ составляет  $1 \pm 1$  К ( $0.3 \pm 0.1$  % отн.). Наблюдается некоторая тенденция отрицательных отклонений расчетных  $T_b$  для пара-замещенных АБФ. Малая статистика экспериментальных данных не позволила выделить эти структуры в самостоятельную корреляцию.

Нормальные температуры кипения и сорбционные характеристики моно-АБФ приведены в табл. 3, для ди-алкилбифенилов они даются в диссертации.

Совпадение расчетного, по уравнению (3), и экспериментального значений  $T_b$  дифенилоксида служило основанием для использования полученных нами индексов Ковача АДФО и корреляции (3) при прогнозировании их  $T_b$ . Результаты определения  $T_b$  алкилдифенилоксидов на основе индексов Ковача приведены в табл. 4.

В любой из рассмотренных изомерных групп АБФ и АДФО орто-замещенные соединения имеют значимо меньшие величины индексов Ковача и энтальпий сорбции (по модулю), причем для АБФ различие в указанных хроматографических характеристиках изомеров существенно больше, чем для АДФО с аналогичным типом замещения.

Таблица 3

Индексы Ковача, энтальпии сорбции и вычисленные по уравнению (3) нормальные температуры кипения алкилбифенилов

Заместители в БФ	$I_{423}$	$I_{433}$	$I_{443}$	$I_{453}$	В	А	$R^2$	кДж/моль		$T_b, K$	
									$\Delta_h$	Лит. данные	По (3)
-	1376	1382	1388	1395	1112	0.623	0.996	47		528.23	528
2-Метил-	1388	1392	1398	1399	1224	0.390	0.945	51	5	529.1±0.2	530
3-Метил-	1465	1471	1476	1478	1278	0.445	0.973	53	6	546.63	543
4-Метил-	1473	1480	1486	1488	1262	0.502	0.972	53			544
2-Этил-	1452	1455	1460	1470	1201	0.590	0.916	51		539.1	540
3-Этил-	1555	1561	1566	1574	1297	0.609	0.991	54		559.1±1	557
4-Этил-	1573	1580	1585	1593	1293	0.662	0.989	54			560
2-Изопропил-	1483	1487	1493	1498	1260	0.526	0.998	53		542.9	545
3-Изопропил-	1602	1608	1614	1620	1345	0.607	0.999	56	8	566.1	564
4-Изопропил-	1630	1637	1644	1651	1329	0.711	0.999	55			568
3-трет-Бутил-	1656	1663	1671	1676	1364	0.691	0.995	57	10	575.8	572
4-трет-Бутил-	1697	1705	1715	1721	1350	0.821	0.996	56		583±4	578
2-втор-Бутил-	1555	1561	1561	1567	1399	0.369	0.877	58			557
3-втор-Бутил-	1681	1689	1687	1694	1530	0.360	0.805	63			576
4-втор-Бутил-	1716	1724	1724	1733	1495	0.523	0.909	62			581
2-н-Бутил-	1603	1609	1609	1615	1444	0.377	0.873	60		564.4	564
3-н-Бутил-	1738	1743	1744	1752	1559	0.424	0.930	64			584
4-н-Бутил	1767	1772	1778	1786	1495	0.641	0.989	62			588
3-(1,2-диМП)-	1749	1755	1762	1768	1476	0.644	0.999	61			585
3-(1,1-диМП)-	1749	1755	1763	1769	1456	0.691	0.998	60			585
4-(1,2-диМП)-	1790	1797	1805	1812	1476	0.742	0.998	61			591
4-(1,1-диМП)-	1802	1809	1817	1825	1472	0.779	0.998	61			593

Таблица 4

Индексы Ковача, энтальпии сорбции (кДж/моль) и нормальные температуры кипения (К) дифенилоксидов

Заместитель в ДФО	$I_{423}$	$I_{433}$	$I_{443}$	$I_{453}$	В	А	$R^2$	по (1)	$T_b$ по (3)
-	1397	1403	1414	1438	823	1.346	0.920	36	532 (532 - лит.)
2-Этил	1510	1520	1526	1538	1129	0.901	0.979	48	550
3-Этил	1556	1563	1570	1584	1177	0.893	0.958	49	557
4-Этил	1575	1583	1590	1605	1174	0.945	0.963	49	560
2-Изопропил	1549	1553	1557		1377	0.406	0.998	57	556
3-Изопропил	1610	1615	1621	1625	1400	0.497	0.998	58	565
4-Изопропил	1643	1649	1655	1660	1411	0.549	0.999	58	570
2-трет-Бутил	1626	1632	1636	1643	1407	0.519	0.987	58	568
3-трет-Бутил	1665	1669	1672	1678	1490	0.413	0.982	61	573
4-трет-Бутил	1704	1710	1716	1722	1453	0.593	0.999	60	579

Интересен факт изменения не только величины, но и знака в разности бифенилов и дифенилоксидов при переходе от незамещенных соединений к стерически не затрудненным АБФ и АДФО (рис. 2), и роли энтальпии сорбции в формировании общей энергии межмолекулярного взаимодействия сорбатов с неподвижной фазой.

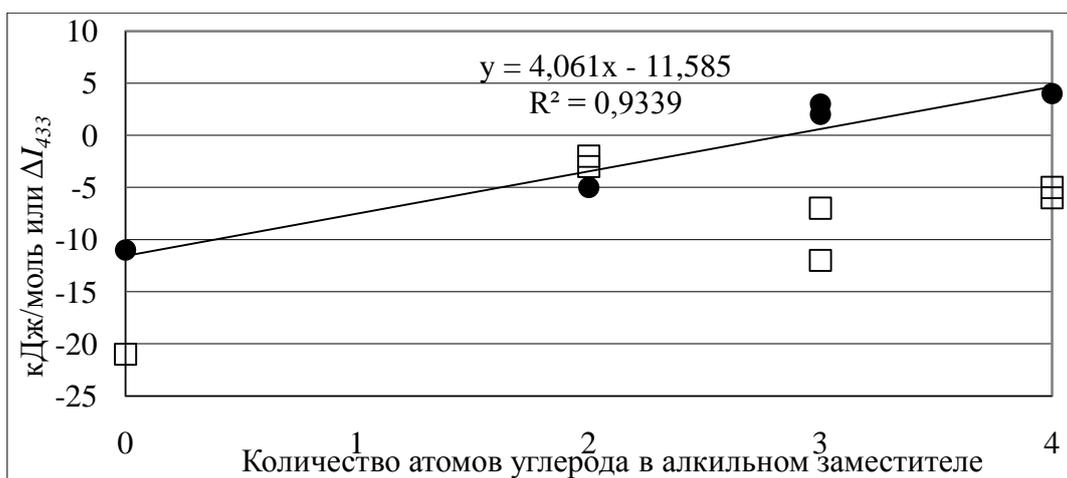


Рис. 2. Изменение энтальпий сорбции и индексов Ковача (433 К) АБФ и АДФО от числа углеродных атомов в алкильном заместителе

● – ; □ –

Критические (жидкость-пар) температуры. Сведения по  $T_c$  всех соединений, рассматриваемых в настоящем исследовании, отсутствуют. Для алкилбензолов имеется достаточная экспериментальная база, на основе которой разработан и обстоятельно тестирован метод<sup>4</sup> прогнозирования  $T_c$ . Критические температуры полифенилов и дифенилоксидов представлены только значениями для «голаядерных» соединений.

Нами сделана попытка экспериментального определения критических температур алкилбифенилов. Продолжительность подъема температуры вплоть до исчезновения мениска сокращена до 20 мин. В результате для наиболее стабильных 2-, 3- и 4-метилбифенилов получены воспроизводимые (в пределах 2-4 К) результаты:  $759 \pm 4$  К для 2-МБФ,  $783 \pm 2$  К для 3-МБФ,  $784 \pm 2$  К для 4-МБФ. Однако анализ состава продуктов по завершении эксперимента показал, что во всех случаях, в том числе и при использовании для исследования смесей МБФ с толуолом, исходные вещества претерпевали превращения во всем диапазоне составов смесей (рис. 3).

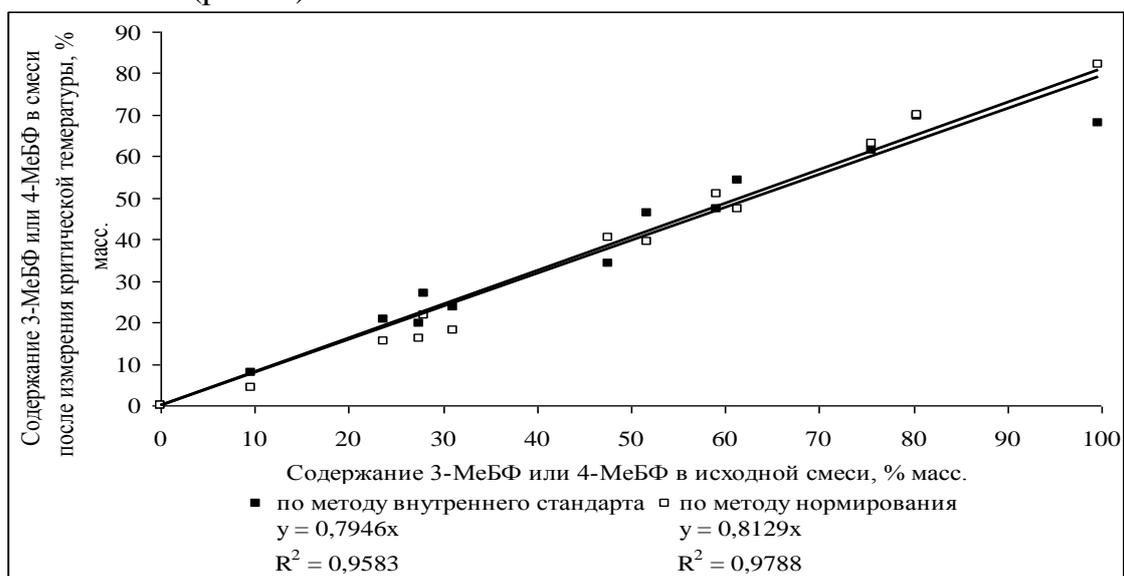


Рис. 3. Результаты исследования термической стабильности 4-МБФ и 3-МБФ в

условиях измерения критических температур смесей их с толуолом

Для прочих представителей ряда АБФ воспроизводимых результатов получить не удалось. Глубина их превращений нелинейно изменялась с увеличением концентрации АБФ в смеси. По достижении некоторого концентрационного уровня АБФ происходило систематическое уменьшение температуры опалесценции смеси ( $T_{cm}$ ). Для 3-ТББФ максимальное значение  $T_{cm}$  было достигнуто при его пятидесятипроцентной концентрации в смеси с бензолом.

Для прогнозирования критических температур соединений, рассматриваемых в работе, избран метод<sup>4</sup>, основанный на индексах молекулярной связности Рандича. Вид корреляции (4), основной набор парциальных вкладов (табл. 5) и уравнения для расчета поправок ( $\Delta$ ) приняты в авторской редакции.

$$0.00164 \cdot 1-2 - . \quad (4)^4$$

В настоящем исследовании осуществлено развитие метода в приложении к алкилбифенилам и алкилдифенилоксидам. Для АБФ основой служили экспериментальные  $T_c$  бифенила, 2-, 3- и 4-метилбифенилов, а также 1,2-, 1,3- и 1,4-дифенилбензолов, для АДФО –  $T_c$  дифенилоксида. Значения вновь полученных параметров метода приведены в табл. 5.

Поправка на *орто*-взаимодействие заместителей в молекулах АБ, АБФ и АДФО вычислена по формуле: (5)<sup>4</sup>

В алкильной части 1,2-диМП-замещенных соединений использована поправка для всех цепочек, включающих два третичных атома углерода, равная:

$$. \quad (6)^4$$

Таблица 5

Значения кодовых чисел для расчета индексов молекулярной связности Рандича при прогнозировании  $T_c$  алкилароматических соединений и  $P_c$  алкилбензолов и алкилдифенилоксидов

Группа	Кодовое число, $\delta_i$ , для		Комментарий
	$T_c$	$P_c$	
C <sub>1</sub>	1.000	1.000	Углерод метильной группы для всех классов органических соединений
C <sub>2</sub>	2.000	2.000	Углерод метиленовой группы в насыщенных молекулярных фрагментах
C <sub>3</sub>	4.226	3.628	Третичный углеродный атом в насыщенных молекулярных фрагментах
C <sub>4</sub>	9.675	6.354	Четвертичный углеродный атом в насыщенных молекулярных фрагментах
C <sub>ar</sub> -(H)	3.988	3.150	Незамещенный углеродный атом ароматического ядра
C <sub>ar</sub> -(C)	3.878	4.180	Углеродный атом ароматического ядра, связанный с алкильным заместителем
C <sub>ar</sub> -(C <sub>ar</sub> )	<b>4.891*</b>		<b>Углеродный атом ароматического ядра, связанный с другим ароматическим ядром</b>
C <sub>ar</sub> -(O)	<b>4.501*</b>	<b>4.180*</b>	<b>Углеродный атом ароматического ядра в дифенилоксидах, связанный с кислородом</b>
$\alpha$ -(C <sub>2</sub> )	2.000	1.805	Вторичный $\alpha$ -углеродный атом алкилароматических соединений
$\alpha$ -(C <sub>3</sub> )	4.226	3.414	Третичный $\alpha$ -углеродный атом алкилароматических соединений
$\alpha$ -(C <sub>4</sub> )	9.675	6.354	Четвертичный $\alpha$ -углеродный атом алкилароматических соединений
-O-	2.158	2.589	Кислород простых эфиров

\* – Значения получены в данной работе.

Критические (жидкость-пар) давления. В рамках решаемой в данной работе задачи вопросы прогнозирования  $P_c$  и давлений насыщенных паров ( $P_{vp}$ ) соединений носят взаимозависимый характер. Речь в нашем случае идет не столько о  $P_c$ , сколько об эффективных значениях критических давлений ( $P_{c,эфф.}$ ), обеспечивающих достоверный прогноз  $P_{vp}$  на уровне 1-20 Па. Это обусловлено низкой летучестью соединений в температурных диапазонах исследования химического равновесия и отсутствием в настоящее время методов прогнозирования для  $P_{vp}$  такого уровня. Значения  $P_{c,эфф.}$  определяются в каждом случае индивидуально на основе экспериментальных данных для  $P_{vp}$  и избранных методов их прогнозирования.

В соответствии с рекомендациями<sup>4</sup> расчет  $P_{vp}$  алкилбензолов был выполнен с использованием корреляции Амброуза-Уолтона

(7)

Критические давления АБ вычислены методом<sup>4</sup>, для которого вид уравнения (8), основной набор параметров (табл. 5) и поправок приняты в авторской редакции.

$$0.002299 \cdot 1-2 - , \quad (8)^4$$

где  $M$  – молярная масса соединения.

Для заместителей типа 1,2-диМП- поправка, учитывающая все цепочки с двумя последовательно соединенными третичными атомами углерода, рассчитана по уравнению

(9)

В определении  $P_{c,эфф.}$  алкилбифенилов использовано уравнение (7) и полученные нами методом переноса давления паров 3-изопропилбифенила (0.5-34 Па) и 3-*трет*-бутилБФ (0.1-65 Па), а также предоставленные Нестеровым И.А. сведения для 2-МБФ (3-84 Па), 3-МБФ (7-165 Па), 4-МБФ (8-70 Па), 3-*трет*-бутилБФ (2-53 Па), 4-*трет*-бутилБФ (4-67 Па) и литературные сведения для 2-МБФ (10657-103851 Па) и 3-МБФ (11298-103765 Па). Вычисленные на их основе значения  $P_{c,эфф.}$  приведены в табл. 6. Экспериментальные значения давлений паров АБФ приведены в диссертации.

Для алкилдифенилоксидов сведения по давлениям паров на данный момент отсутствуют, поэтому значения критических давлений вычислены введением в расчетную схему<sup>4</sup> характерного для АДФО параметра  $\delta_{Car-(O)} = 4.180$ , определенного по экспериментальному значению  $P_c$  дифенилоксида. Поправка на *орто*-взаимодействие заместителей в молекулах АДФО вычислена по формуле:

(10)<sup>4</sup>

Полный набор параметров, использованный при прогнозировании, приведен в табл. 5.

Результаты прогнозирования давлений насыщенного пара методом Амброуза-Уолтона на основе полученных значений нормальных температур кипения и критических свойств соединений, рассматриваемых в данной работе, приведены в табл. 7, 9, 11 и использованы при расчете констант равновесия реакций в газовой фазе.

Таблица 6

## Результаты прогнозирования критических температур и давлений

Соединение	$1-2 \chi$	$T_c$ , К	$1-2 \chi$	$P_c$ , расч бар	Соединение	$1-2 \chi$	$T_c$ , К	$1-2 \chi$	$P_c$ , расч бар
2,2-диМПбензол	5.942	660	7.303	26	2-МетилБФ	5.856	761		30*
1,2-диМПбензол	5.882	668	7.043	27	3-МетилБФ	5.889	785		30*
1,1-диМПбензол	5.625	674	6.784	29	4-МетилБФ	5.889	785		30*
3-2,2-диМПтолуол	6.971	672	8.192	24	2-ИзопропилБФ	7.408	763		26*
4-2,2-диМПтолуол	6.971	675	8.189	24	3-ИзопропилБФ	7.419	791		26*
3-1,2-диМПтолуол	6.900	679	7.932	25	4-ИзопропилБФ	7.420	794		26*
3-1,1-диМПтолуол	6.648	684	7.669	26	3-трет-БутилБФ	7.717	801		25*
4-1,2-диМПтолуол	6.911	682	7.929	25	4-трет-БутилБФ	7.320	816		25*
4-1,1-диМПтолуол	6.648	687	7.666	26	2-трет-БутилДФО	8.603	778	10.284	22
4-2,2-диМП-орто-ксилол	7.825	694	9.017	22	3-трет-БутилДФО	8.606	785	10.312	22
4-1,2-диМП-орто-ксилол	7.689	701	8.756	23	4-трет-БутилДФО	8.606	793	10.309	22
4-1,1-диМП-орто-ксилол	7.427	706	8.494	24					

\* – вычислено как  $P_{c,эфф}$  по экспериментальным  $P-T$  данным

Равновесие в газовой фазе. Расчет констант равновесия в газовой фазе ( ) выполнен на основе экспериментальных констант равновесия в жидкой фазе. Анализ значений проводился с помощью подхода, основанного на последовательном исключении из вкладов, обусловленных: симметрией вращения молекул и их фрагментов , наличием хиральных центров в молекулах , вращением молекулы как целого ( ), колебательным движением , вращением отдельных групп в молекулах реагентов . В указанном перечне процедур отсутствует вклад, обусловленный смешением конформеров. Полагаем, что для его учета в каждом случае должны быть достаточные аргументы, подтвержденные экспериментом.

Исключение этих вкладов приводит к константе равновесия которая является носителем информации о правомочности прогнозирования химического равновесия одностепенных превращений с опорой на совокупность указанных ниже расчетных процедур.

При определении энтропийных вкладов использованы:

- геометрия молекулы, оптимизированная квантовохимическими методами на основе теории функционала электронной плотности B3LYP и базисного набора 6-311++G(2d,2p);
- наборы колебательных частот, рассчитанные для каждой молекулы аналогичными методами квантовой химии. Из набора частот колебательного спектра исключены крутильные колебания, соответствующие вращению групп, участвующих при расчете вклада в энтропию от заторможенного вращения;
- потенциальные кривые барьеров вращения для всех волчков, полученные методом молекулярной механики с силовым полем MMX. Для формирования потенциальной кривой барьера вращения каждого из волчков использовались значения потенциальной энергии молекулы при изменении двугранного угла между избранными связями волчка и остова от  $0^\circ$  до  $360^\circ$  с шагом  $10^\circ$ , на каж-

дом фиксированном значении угла проводилась оптимизация геометрии молекулы.

Произведения главных центральных моментов инерции молекул, приведенные моменты инерции вращающихся групп, числа симметрии наружного вращения молекул, а также числа симметрии и барьеры вращения групп приводятся в тексте диссертации.

**Структурная изомеризация.** Результаты исследования равновесия реакций I-III, VI, VIII приведены в табл. 7. Они показывают, что при переходе от жидкой к газовой фазе не происходит принципиального изменения в уровнях констант равновесия. Концентрационное преобладание вторичных разветвленных структур остается неизменным при всех температурах исследования.

Таблица 7

Результаты исследования и анализ констант равновесия структурной изомеризации разветвленных пентилбензолов

T, K		, Па	Па			—		—		—		
<b>(1,1-диметилпропил)бензол <math>\rightleftharpoons</math> (1,2-диметилпропил)бензол (I)</b>												
313	5.11	291	259	5.82	2.91	0.038	2.80	0.176	2.35	0.399	1.58	
323	5.28	531	475	5.96	2.98	0.038	2.87	0.167	2.42	0.393	1.64	
333	5.04	927	836	5.63	2.82	0.038	2.71	0.159	2.31	0.401	1.55	
343	5.18	1556	1412	5.75	2.87	0.038	2.77	0.151	2.38	0.427	1.55	
<b>4-(1,1-диметилпропил)-орто-ксилол <math>\rightleftharpoons</math> 4-(1,2-диметилпропил)-орто-ксилол (II)</b>												
303	4.81	14.2	16.5	5.41	2.71	0.096	2.46	-0.115	2.76	0.520	1.64	
323	4.55	64.2	73.1	5.05	2.53	0.096	2.29	-0.124	2.60	0.509	1.56	
343	4.34	234	262.	4.76	2.38	0.096	2.16	-0.133	2.47	0.509	1.49	
363	4.53	718	792.	4.92	2.46	0.096	2.23	-0.142	2.57	0.506	1.55	
<b>4-(1,1-диметилпропил)толуол <math>\rightleftharpoons</math> 4-(1,2-диметилпропил)толуол (III)</b>												
303	4.85	49.9	54.8	5.45	2.72	0.043	2.61	-0.051	2.75	0.534	1.61	
323	4.64	197	215	5.14	2.57	0.043	2.46	-0.070	2.64	0.524	1.56	
343	4.36	642	693	4.77	2.38	0.043	2.28	-0.087	2.49	0.560	1.42	

Энтальпийные и энтропийные эффекты реакций при средней температуре исследования получены линейной аппроксимацией констант равновесия ( , ) как функции . Результаты расчета термодинамических характеристик структурной изомеризации реакций (I-III) приведены в табл. 8. Для реакции (I) выполнена совместная обработка результатов этой работы и литературных данных.

Таблица 8

Энтальпийные, кДж/моль, и энтропийные, Дж/(моль·К), характеристики структурной изомеризации разветвленных пентилбензолов

Реакция	T, K					(a)	(a)	(б)
(I)	323	-0.1±1.0	13.4±3.0	-0.8±1.0	12.1±3.0	-0.9±1.1	1.2±3.3	-1.24±0.03
(II)	333	-1.1±0.7	9.4±2.2	-1.6±0.7	8.5±2.2	-2.0±1.4	-2.5±4.3	-1.21±0.04
(III)	323							-1.1±0.1

(a) – обработка МНК значений , (б) – обработка МНК значений в приближении = 0.

Для реакций (I) и (II) получены низкие значения и согласованные энтальпийные эффекты реакций, что свидетельствует о работоспособности избранной процедуры расчета энтропийных составляющих. Ранее обозначенная проблема высокого значения «остаточной энтропии»<sup>1</sup> для структурной изомеризации разветвленных пентилбензолов обусловлена трудно выявляемыми систематическими отклонениями, обнаруженными и исключенными в настоящем исследовании.

Позиционная изомеризация в алкилбензолах. В табл. 9 приведены результаты обработки экспериментальных данных позиционной «пара-мета» изомеризации разветвленных пентилтолуолов.

Таблица 9

Результаты исследования и анализ констант равновесия реакций позиционной изомеризации разветвленных пентилбензолов

T, K												*	*
												кДж/моль	/%откл
<b>4-(1,2-диметилпропил)толуол <math>\rightleftharpoons</math> 3-(1,2-диметилпропил)толуол (IV)</b>													
298						0.026		-0.223		-0.095		-1.33	
303	2.36	49.9	54.8	2.60	1.30	0.026	1.27	-0.223	1.58	-0.101	1.75	-1.34	2.29/-3
323	2.17	197	215	2.37	1.18	0.026	1.15	-0.222	1.44	-0.112	1.61	-1.37	2.24/3
343	2.18	642	693	2.36	1.18	0.026	1.15	-0.222	1.44	-0.143	1.66	-1.45	2.19/1
363	2.41	1785	1915	2.59	1.30	0.026	1.26	-0.221	1.57	-0.163	1.85	-1.51	2.14/-11
<b>4-(1,1-диметилпропил)толуол <math>\rightleftharpoons</math> 3-(1,1-диметилпропил)толуол (V)</b>													
298						0.052		-0.193		0.660		0.87	
303	2.21	45.0	49.3	2.42	1.21	0.052	1.15	-0.192	1.39	0.630	0.74	0.79	2.17/-2
323	2.02	180	195	2.20	1.10	0.052	1.04	-0.192	1.26	0.612	0.69	0.74	2.24/11
343	2.05	592	639	2.22	1.11	0.052	1.05	-0.192	1.27	0.607	0.69	0.73	2.29/12
363	2.01	1662	1781	2.16	1.08	0.052	1.02	-0.192	1.24	0.567	0.70	0.62	2.33/16
<b>4-(2,2-диметилпропил)толуол <math>\rightleftharpoons</math> 3-(2,2-диметилпропил)толуол (VI)</b>													
298						0.027		-0.256		0.078		-0.95	
393	1.90	7670	8175	2.02	1.01	0.027	0.99	-0.256	1.27	0.038	1.23	-1.05	2.14/13

В табл. 10 приведены энтальпии и энтропии реакций позиционной «пара-мета» изомеризации разветвленных пентилбензолов (IV) и (V) в газовой и жидкой фазе, вычисленные для средней температуры диапазона исследования.

Таблица 10

Энтальпийные, кДж/моль, и энтропийные, Дж/(моль·К), характеристики реакций позиционной изомеризации разветвленных пентилтолуолов

Реакция	T, K					(a)	(a)	(б)
(IV)	333	0.2±1.3	7.5±4.0	-0.2±1.3	7.0±4.0	0.8±1.4	6.8±4.4	-1.5±0.1
(V)	333	-1.3±0.6	2.3±2.0	-1.6±0.6	1.8±1.9	-0.7±0.7	-5.1±2.1	1.0±0.1

(a) – обработка МНК значений, (б) – обработка МНК значений в приближении (г, T) = 0

На основе полученных экспериментальных данных установлено, что достаточно корректно выполняется прогнозирование жидкофазных констант рав-

новесия «пара-мета» изомеризации при использовании:

1) энтропийных вкладов вычисленных рассмотренными методами;

2) уравнения (11) для энтальпий газофазных превращений

$$= 0.3253[(S_{(or)}+S_{(ir)}+S_{(vib)})_{конечн.}-(S_{(or)}+S_{(ir)}+S_{(vib)})_{нач.}]-0.5379, (11)^5$$

где энтропийные вклады в Дж/(моль·К);

3) метода Амброуза-Уолтона для давлений паров и метода<sup>4</sup> для  $T_c$  и  $P_c$ ;

4) нормальных температур кипения с индексами Ковача для их определения.

Позиционная изомеризация трет-бутилдифенилоксидов и разветвленных пентилфенолов. Результаты анализа энтропийных составляющих констант равновесия реакции позиционной «орто-пара» (X) и «пара-мета» (XI) изомеризации трет-бутилдифенилоксидов приведены в табл. 11.

Таблица 11

Результаты исследования и анализ констант равновесия реакций позиционной изомеризации трет-бутилдифенилоксидов

T, К		Па	Па			—		—		—	
<b>2-трет-БутилДФО ⇌ 4-трет-БутилДФО (X)</b>											
343	53.5	12.6	7.8	33.0	66.1	0.150	56.9	0.850	24.3	0.786	11.1
383	33.5	167.7	110.9	22.2	44.4	0.150	38.2	0.862	16.1	0.762	7.5
409	25.8	648.7	445.0	17.7	35.4	0.150	30.5	0.869	12.8	0.703	6.3
447	21.2	3304	2370	15.2	30.4	0.150	26.2	0.876	10.9	0.663	5.6
469	19.2	7299	5351	14.1	28.1	0.150	24.2	0.880	10.0	0.629	5.3
489	17.9	13885	10362	13.3	26.7	0.150	22.9	0.883	9.5	0.617	5.1
<b>4-трет-БутилДФО ⇌ 3-трет-БутилДФО (XI)</b>											
343	2.90	12.6	10.1	3.79	1.90	-0.002	1.90	-0.533	3.24	-0.046	3.39
363	2.83	32.1	41.1	3.62	1.81	-0.002	1.81	-0.536	3.10	-0.027	3.18
383	2.77	167.7	139.3	3.48	1.74	-0.002	1.74	-0.538	2.98	-0.011	3.02
409	2.74	648.7	546.6	3.37	1.68	-0.002	1.69	-0.540	2.89	0.023	2.83

Энтальпийные и энтропийные эффекты реакций (X) и (XI) в газовой и жидкой фазе, вычисленные для средней температуры диапазона исследования, приведены в табл. 12.

Таблица 12

Энтальпийные, кДж/моль, и энтропийные, Дж/(моль·К), характеристики позиционной изомеризации трет-бутилдифенилоксидов

Реакция	T, К					(a)	(a)	(б)
(X)	423	-10.4±0.7	2.2±1.6	-8.6±0.7	3.4±1.6	-7.2±0.8	-1.6±1.8	-6.5±0.1
(X)*	298			-10.6*				
(XI)	375	-1.0±0.1	-5.8±0.3	-2.1±0.1	4.9±0.4	-3.2±0.1	0.86±0.05	-3.5±0.1
(XI)*	298			-3.6*				

\* Метод расчета – B3LYP, базисный набор – 6-311++G(2d, 2p); (a) – обработка МНК значений, (б) – обработка МНК значений в приближении = 0.

<sup>5</sup> Нестеров И.А., Нестерова Т.Н., Роцупкина И.Ю. Равновесие взаимных превращений при пара-, мета-изомеризации алкилбензолов // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 441-449.

Результатами настоящего исследования подтверждена работоспособность корреляции (11) для прогнозирования  $\Delta H_{\text{исом}}$  и констант равновесия «пара-мета» изомеризации замещенных бензолов и до  $\pm 2$  кДж/моль расширен диапазон ее применения для  $\Delta H_{\text{исом}}$ .

Несмотря на то, что коэффициенты уравнения (11) определены аппроксимацией экспериментальных  $\Delta H_{\text{исом}}$  для «пара-мета» изомеризации ксилолов, диэтилбензолов, диизопропилбензолов, ди-*трет*-бутилбензолов, изопропилтолуолов, указанный подход работоспособен и в приложении к алкилбифенилам, алкилзамещенным дифенилметанам и *трет*-бутилдифенилоксидам.

Погрешности в оценке  $\Delta H_{\text{исом}}$  составляют: для алкилбифенилов  $7 \pm 4$  % отн., для алкилзамещенных дифенилметанов  $7 \pm 2$  % отн. Энтальпийные эффекты газофазных превращений дают значения практически неотличимые от экспериментальных величин. Так, при средней температуре эксперимента для *трет*-бутилдифенилоксидов расчетом по уравнению (11) получено значение  $-2.1$  кДж/моль при экспериментальной величине  $-2.2 \pm 0.1$  кДж/моль.

Полученные экспериментальные данные для ТБДФО интересны не только как единственный пока источник термодинамической информации для алкилдифенилоксидов, но и в сопоставлении с равновесными данными, полученными другими авторами для изомеризации разветвленных алкилфенолов. Это тем более важно, что применение к алкилфенолам модели идеальных растворов на этапе обработки сведений по равновесию их жидкофазной изомеризации не имеет на данный момент ни экспериментального подтверждения, ни его опровержения.

Модель АДФО для решения подобных вопросов весьма удачна. Анализ литературных данных показывает, что *орто-трет*-алкилфенолы представлены преимущественно *транс*-конформерами. Квантовохимический анализ геометрии ТБДФО, выполненный нами, позволяет придти к аналогичному заключению. То есть, результаты «*орто-пара*» изомеризации в этих системах должны быть близки. Естественно, речь в этом случае должна идти о газофазных превращениях. Сопоставительный анализ результатов исследования равновесия превращений *трет*-бутилфенолов и *трет*-бутилдифенилоксидов иллюстрируется рис. 4 и позволяет заключить, что сведения взаимно непротиворечивы. Это допускает возможность применения модели идеального раствора к алкилфенолам в условиях их жидкофазной изомеризации при условии, что система представлена родственными компонентами.

Не менее интересны и результаты «пара-мета» изомеризации ТБДФО и ТБФ. Анализ литературных данных показывает, что для ТБФ исследование было осложнено двумя обстоятельствами: 1) изомеризация протекала с достаточными скоростями только в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , который для фенолов является реагентом, 2) *м*- и *п*-ТБФ имеют настолько близкие летучести, что они хроматографически неразделимы и их анализ выполнялся в виде силиловых эфиров.

Из таблицы 11 следует, что значения  $K_x$  для ТБДФО находятся в диапазоне 2.7-2.9, для ТБФ это 3.7-3.9. Расхождение значимо. Однако переход к газофазным константам равновесия совершенно нивелирует различия. Для ТБДФО

имеем значения  $K_p$ , изменяющиеся от 3.4 до 3.8, для ТБФ – от 3.4 до 3.6. Таким образом, сведения для ТБДФО, свидетельствуют о том, что источником преобладания *мета*-ТБДФО над *пара*-ТБДФО и *мета*-ТБФ над *пара*-ТБФ является, скорее всего, энтальпийная стабилизация *мета*-изомеров и различие в числах симметрии молекул соединений, участвующих в каждой из реакций.

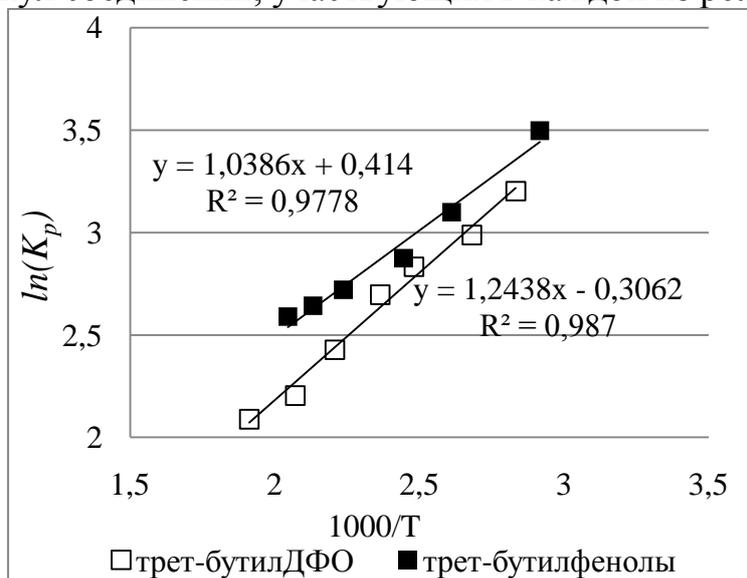


Рис. 4. Равновесные данные для «орто-пара» изомеризации ТБДФО и ТБФ

Для «орто-пара» и «пара-мета» изомеризации ТБДФО исключение из константы равновесия всех избранных нами энтропийных составляющих приводит к низким значениям (табл. 12), что является достаточным аргументом, чтобы говорить о работоспособности избранной процедуры расчета энтропийных составляющих.

Энтальпии образования. Для прогнозирования нами избрана аддитивная схема по связям с неполным учетом второго окружения атомов. Значения парциальных вкладов для алканов и алкильных заместителей приняты практически без изменений относительно базовой редакции<sup>6</sup>. Параметры метода для алкилбензолов, алкилбифенилов и *трет*-бутилдифенилоксида определены вновь. При этом использованы два источника информации: калориметрические данные и энтальпийные эффекты реакций по алкилбензолам (40 соединений и реакции I, II, IV, V), алкилбифенилам (восемь соединений и шесть реакций) и *трет*-бутилдифенилоксидам (дифенилоксид и реакции IX и X).

Калориметрические данные для разветвленных алкилбифенилов представлены двумя соединениями, для которых значения равные  $72.0 \pm 2.8$  кДж/моль для 4-*трет*-бутилбифенила и  $-35.3 \pm 4.0$  кДж/моль для 4,4'-ди-*трет*-бутилбифенила явились результатом совместной работы с коллегами из МГУ.

Значения полученных параметров метода приведены в табл. 13.

<sup>6</sup> Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Саркисова В.С. Прогнозирование свойств органических веществ (Учебное пособие с грифом УМО по образованию в области химической технологии и биотехнологии) - Самара: РИО Самарского государственного технического университета, 2006, - 240 с.

Таблица 13

Значения парциальных вкладов и поправок для прогнозирования алканов, алкилбензолов, алкилбифенилов и алкилдифенилоксидов

Условное обозначение	кДж/моль	n*	Условное обозначение	кДж/моль	n*
<b>Парциальные вклады для алканов и алкильных групп</b>					
(C <sub>1</sub> -C <sub>1</sub> ) <sub>1</sub>	-83.8	1	(C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-10.9	112
(C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	-52.5	19	(C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> ) <sub>1</sub>	-4.8	61
(C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	-45.0	119	(C <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> ) <sub>1</sub>	4.1	39
(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ) <sub>1</sub>	-42.5	80	(C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> ) <sub>1</sub>	11.7	32
(C <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> ) <sub>1</sub>	-20.6	18	(C <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> ) <sub>1</sub>	27.1	10
<b>Поправки на взаимодействие трех последовательно расположенных атомов углерода</b>					
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	4.6	13	C <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	22.3	4
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub>	6.4	4	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>4</sub>	22.5	1
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	7.9	12	C <sub>4</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	36.7	2
C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>4</sub>	8.2	5	C <sub>4</sub> -C <sub>4</sub> -C <sub>4</sub>	47.8	1
C <sub>3</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	12.7	5			
<b>Парциальные вклады**</b>					
<b>C<sub>b</sub>-H</b>	<b>13.8</b>	<b>45</b>	<b>C<sub>b</sub>-C<sub>4</sub></b>	<b>35.3</b>	<b>9</b>
<b>C<sub>b</sub>-C<sub>1</sub></b>	<b>-18.6</b>	<b>23</b>	<b>C<sub>b</sub>-C<sub>b</sub></b>	<b>43.3</b>	<b>14</b>
<b>C<sub>b</sub>-C<sub>2</sub></b>	<b>14.2</b>	<b>8</b>	<b>C<sub>b</sub>-O</b>	<b>-46.3</b>	<b>1</b>
<b>C<sub>b</sub>-C<sub>3</sub></b>	<b>25.3</b>	<b>12</b>			
<b>Поправки**</b>					
<b>C<sub>b</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>; C<sub>b</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>; C<sub>b</sub>-C<sub>4</sub>-C<sub>2</sub></b>	<b>-2.7</b>	<b>8</b>	<b>C<sub>b</sub>-C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>; C<sub>b</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>3</sub></b>	<b>-3.2</b>	<b>5</b>
<b>орто-Взаимодействия заместителей**</b>					
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>(транс-"H")</b>	<b>1.2</b>	<b>8</b>	<b>C<sub>1</sub>-Ph</b>	<b>4.7</b>	<b>1</b>
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>(шахматные "H")</b>	<b>4.8</b>	<b>8</b>	<b>(i-Pr)-Ph</b>	<b>7.6</b>	<b>1</b>
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b>	<b>3.3</b>	<b>1</b>	<b>Ph-Ph</b>	<b>0.4</b>	<b>2</b>
<b>C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub></b>	<b>22.8</b>	<b>1</b>	<b>(t-Bu)-(OPh)</b>	<b>8.6</b>	<b>1</b>
<b>C<sub>2</sub>-C<sub>2</sub></b>	<b>4.2</b>	<b>1</b>	<b>(t-Bu)-(OH)***</b>	<b>9.9</b>	<b>3</b>
<b>мета-Взаимодействия заместителей**<sup>A</sup></b>					
<b>Alk-Alk</b>	<b>-0.7</b>	<b>18</b>	<b>Ph-Ph</b>	<b>-2.7</b>	<b>2</b>
<b>Ph-Alk</b>	<b>-0.8</b>	<b>4</b>	<b>(t-Bu)-(OPh)</b>	<b>-2.1</b>	<b>1</b>

\* n – количество соединений, участвовавших в определении значения парциального вклада; \*\* – определено или перенастроено в данной работе; <sup>A</sup> – приведены фиксированные значения поправок для использования аддитивного расчетного метода (в общем случае это величина переменная, для ее расчета рекомендуется уравнение 11); \*\*\* – литературные данные.

Прогностические возможности предлагаемого метода прогнозирования сопоставлены с широко распространенным методом Бенсона. Для всей выборки алкилбензолов расчет по параметрам, приводимым в табл. 13, приводит к среднему абсолютному отклонению 0.6 кДж/моль, максимум 2.3 кДж/моль. Для метода Бенсона это 2.2 и 15.3 кДж/моль соответственно.

При расчете алкилбифенилов развиваемым методом среднее абсолютное отклонение составило 1.4 кДж/моль, для метода Бенсона 1.9 кДж/моль.

Результаты прогнозирования и для ключевых структур и реакций методом, развиваемым в данной работе, приведены в табл. 14.

## Результаты прогнозирования энтальпий и

Соединение или реакция	или , кДж/моль	
	Эксп.	
(1,1-диметилпропил)Бензол	-40.6±2.7	-0.5
(1,1-диМП)Бензол $\rightleftharpoons$ (1,2-диМП)Бензол (I)	-0.8±1.0	-0.3
4-(1,1-диМП)- <i>орто</i> -Ксилол $\rightleftharpoons$ 4-(1,2-диМП)- <i>орто</i> -Ксилол (II)	-1.6±0.7	0.5
4-(1,2-диМП)Толуол $\rightleftharpoons$ 3-(1,2-диМП)Толуол (IV)	-0.2±1.3	-0.5
4-(1,1-диМП)Толуол $\rightleftharpoons$ 3-(1,1-диМП)Толуол (V)	-1.6±0.6	0.9
4-МетилБФ $\rightleftharpoons$ 3-МетилБФ	0.1±0.6	-0.9
2-МетилБФ $\rightleftharpoons$ 3-МетилБФ	-6.0±1.2	0.5
4-ЭтилБФ $\rightleftharpoons$ 3-ЭтилБФ	-1.9±0.6	1.1
2-ИзопропилБФ $\rightleftharpoons$ 4-ИзопропилБФ	-7.6±0.7	0.0
4-ИзопропилБФ $\rightleftharpoons$ 3-ИзопропилБФ	-0.2±0.4	-0.6
4- <i>трет</i> -БутилБФ $\rightleftharpoons$ 3- <i>трет</i> -БутилБФ	-0.6±0.1	-0.2
4- <i>трет</i> -Бутилбифенил	72.0±2.8	2.9
4,4'-Ди- <i>трет</i> -бутилбифенил	-35.3±4.0	4.1

**Выводы**

1. В жидкой фазе исследовано равновесие и определены термодинамические характеристики позиционной и структурной изомеризации разветвленных пентилбензолов, пентилтолуолов, пентил-*орто*-ксилолов, пентилбифенилов, пентилфенолов.
2. Экспериментально установлено, что равновесное преобладание разветвленных вторичных структур над третичными изомерами является общим для пентилароматических углеводородов, пентилфенолов и пентилдифенилокси-дов. Установлен факт возможности селективного выделения «*орто-пара*» изо-меризации третичных пентилфенолов из общей системы равновесных превра-щений пентилфенолов.
3. В жидкой фазе изучено равновесие «*орто-пара*» и «*пара-мета*» изомери-зации *трет*-бутилдифенилоксидов, определены термодинамические характери-стики реакций. До 2 кДж/моль расширен диапазон применимости единой кор-реляции для описания взаимосвязи энтальпийного эффекта «*пара-мета*» изо-меризации алкилароматических соединений со строением их молекул. Уста-новлено практическое равенство значений термодинамических характеристик газофазных реакций позиционной изомеризации в ароматическом ядре для *трет*-бутилдифенилоксидов и *трет*-бутилфенолов.
4. Для 15 разветвленных пентилбензолов (373 К), 53 алкилбифенилов (423-453 К) и 10 алкилдифенилоксидов (423-453 К) определены индексы Ковача на стационарной фазе SE-30 и нормальные температуры кипения на их основе. Для алкилбифенилов введены температурные ограничения по использованию указанного метода. Вычислены — алкилбифенилов, предложен метод их прогнозирования.

5. Установлено, что для алкилбифенилов экспериментальному определению критических температур основным ампульным методом доступны только моно-метилбифенилы. В общую схему прогнозирования критических (жидкость-пар) свойств органических соединений, основанную на индексах молекулярной связности Рандича, введены параметры, учитывающие специфику структур АБФ ( $T_c$ ) и АДФО ( $T_c$  и  $P_c$ ). На основе экспериментальных и литературных  $P$ - $T$  данных предложен подход к прогнозированию давлений насыщенного пара АБФ в области низких (1-20 Па) давлений.

6. Установлено, что достоверный расчет констант равновесия в жидкой фазе для всех изученных реакций обеспечивается комплексным подходом, который включает методы квантовой химии (B3LYP, базисный набор – 6-311++G(2d, 2p)), молекулярной механики (силовое поле MMX), статистической термодинамики, вклады в энтропию, учитывающие симметрию и хиральность молекул. Для давлений паров и критических свойств соединений рекомендованы методы прогнозирования.

7. На основе экспериментальных и литературных данных осуществлено развитие метода по связям с неполным учетом второго окружения для прогнозирования органических соединений в приложении к алкилбифенилам и алкилдифенилоксидам.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах**

1. *Нестеров И.А., Нестерова Т.Н., Воденкова Н.Н., Наумкин П.В., Репкин Н.М.* Равновесие взаимных превращений *трет*-бутилбензолов и *трет*-бутилтолуолов // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 3. С. 193-200.

2. *Melkhanova S.V., Pimenova S.M., Chelovskaya N.V., Miroshnichenko E.A., Pashchenko L.L., Nesterov I.A., Naumkin P.V.* Thermochemical studies of 4-*tert*-butylbiphenyl and 4,4'-*di-tert*-butylbiphenyl // J. Chem. Thermodynamics. 2009. Vol. 41. P. 651-653.

3. *Наумкин П.В., Воденкова Н.Н., Востриков С.В.* Идентификация амилбензолов в продуктах алкилирования // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 1. С. 3-5.

4. *Наумкин П.В., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Воденкова Н.Н., Головин Е.В.* Равновесие позиционной и структурной изомеризации разветвленных пентилбензолов // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 152-158.

5. *Наумкин П.В., Нестеров И.А., Нестерова Т.Н., Леванова С.В.* Индексы Ковача и нормальные температуры кипения амилбензолов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 3. С. 56-59.

6. *Репкин Н.М., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Наумкин П.В.* Термическая стабильность алкилбифенилов в докритическом, критическом и сверхкритическом состояниях // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2010. Т. 5. №3. С. 31-42.

7. *Наумкин П.В., Репкин Н.М., Воденкова Н.Н.* Селективный синтез амилбензолов // «Наука молодая» НТП «Развитие научного потенциала университе-

та» Материалы итоговой конференции студенческих научных коллективов СамГТУ. Самара. 2007. С. 19-20.

8. *Naumkin P.V., Nesterova T.N., Repkin N.M., Nesterov I.A.* Equilibria of branched alkylaromatic hydrocarbons conversions // XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia. Suzdal. July 1-6. 2007. Vol. 1. P. 75-76.

9. *Наумкин П.В., Нестеров И.А., Головин Е.В., Рощупкина И.Ю.* Индексы Ковача, нормальные температуры кипения, критические температуры алкилбифенилов // XII Международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии-2008". Волгоград. 9-11 сентября. 2008. С. 49-50.

10. *Наумкин П.В., Нестеров И.А., Рощупкина И.Ю., Головин Е.В.* Термодинамические характеристики сорбции и испарения алкилбифенилов // III Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». Иваново. 18-21 ноября. 2008. С. 50-51.

11. *Наумкин П.В., Нестеров И.А., Востриков С.В.* Расчет термодинамических характеристик сорбции и испарения алкилбифенилов и алкилдифенилоксидов // XVII Международная конференция по химической термодинамике в России. Казань. 29 июня-3 июля. 2009. Т. 1. С. 88.

12. *Наумкин П.В., Воденкова Н.Н., Востриков С.В., Чернышов Д.А.* Равновесие позиционной и структурной изомеризации разветвленных алкилбензолов и фенолов // XVII Международная конференция по химической термодинамике в России. Казань. 29 июня-3 июля. 2009. Т. 1. С. 185.

13. *Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Репкин Н.М., Наумкин П.В.* Критические давления органических веществ // XVII Международная конференция по химической термодинамике в России. Казань. 29 июня-3 июля. 2009. Т. 2. С. 70.

14. *Наумкин П.В., Востриков С.В., Таразанов С.В.* Взаимосвязь индексов Ковача алкилбифенилов со строением их молекул // Всероссийская конференция «Теория и практика хроматографии. Хроматография и нанотехнологии». Самара. 6-10 июля. 2009. С. 150.

15. *Наумкин П.В., Таразанов С.В., Нестерова Т.Н., Воденкова Н.Н.* Равновесие превращений разветвленных амилбензолов // VI Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». Иваново. 17-20 ноября. 2009. С. 55-56.

16. *Наумкин П.В., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Репкин Н.М.* Особенности экспериментального определения критических температур алкилбифенилов // VI Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)». Иваново. 17-20 ноября. 2009. С. 38.

### **Благодарности**

Автор признателен: Нестерову Игорю Александровичу за предоставленные экспериментальные данные по давлению насыщенных паров алкилбифенилов, а также помощь в освоении современных расчетных методов; Назмутдинову Алянусу Галеевичу за виртуозное овладение техникой эксперимента и полезные советы; Мельхановой Светлане Владимировне, Пименовой Светлане Михайловне, Мирошниченко Евгению Александровичу за проведение калориметрического эксперимента.

Автор благодарит зав. кафедрой ТОиНХС, д.х.н., профессора Леванову Светлану Васильевну за помощь в выполнении работы.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета  
Д 212.217.05 ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет  
(протокол № 26 от 26 октября 2010 г.)

Заказ №\_\_\_ Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе.  
ГОУВПО Самарский государственный технический университет  
Отдел типографии и оперативной печати  
443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244