

тов. С повышением температуры синтеза выход жидких фракций уменьшается, а выход газообразных фракций возрастает. При температурах около 500° образуются исключительно газообразные углеводороды (преимущественно метан).

При синтезе на кремнекислотных катализаторах кислород окиси углерода выделяется в основном в виде углекислого газа. Обычно при общей степени превращения окиси углерода около 90% лишь 10% СО реагирует по реакции с образованием в качестве побочного продукта воды. Как жидкие, так и газообразные продукты синтеза на кремнекислотных катализаторах характеризуются высоким содержанием непредельных углеводородов (50—60%).

По характеру работы и другим особенностям кремнекислотные катализаторы приближаются к ранее изученным катализаторам на основе ThO_2 , $\text{ThO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и др. Наиболее заметным отличием кремнекислотных катализаторов является их способность работать при средних давлениях.

Специфический характер закономерностей синтеза на кремнекислотных катализаторах позволяет предполагать, что механизм синтеза на этих катализаторах отличен от механизма синтеза на металлических катализаторах. Возможная схема механизма синтеза должна учитывать имеющиеся данные о неспособности двуокиси кремния осуществлять каталитическую активацию водорода таким же путем, как в случае кобальтовых или никелевых катализаторов. Однако может быть, вообще не следует рассматривать начальную стадию синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода как стадию, требующую такой же активации молекул водорода, как при гидрировании олефинов. Поэтому гидрирующая способность по отношению к ненасыщенным алифатическим углеводородам может не являться обязательным свойством катализаторов синтеза (3).

Способность кремнекислотных катализаторов к каталитической активации окиси углерода определенно доказывается протеканием реакции распада окиси углерода на углерод и углекислый газ. После синтеза на катализаторах всегда обнаруживались заметные количества углерода.

Таким образом, впервые показана возможность применения в синтезе из окиси углерода и водорода искусственных окисных катализаторов, основным компонентом которых является двуокись кремния.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Pichler, K.-H. Ziesecke, Brennstoff-Chemie, 30, 13, 60, 81 (1949).
² А. Н. Башкиров, С. М. Локтев, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 147 (1954).
³ С. М. Локтев, Тр. Инст. нефти АН СССР, 6, 128 (1955).

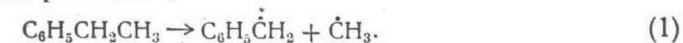
М. Г. ГОНИКБЕРГ и В. Е. НИКИТЕНКОВ

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА СКОРОСТЬ И НАПРАВЛЕНИЕ ГОМОГЕННОГО ДЕСТРУКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

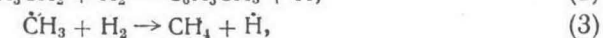
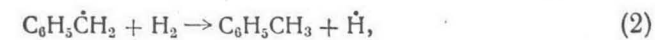
(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 I 1955)

Как известно, скорость и направление гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов существенно зависят от давления водорода. Повышение давления водорода при гомогенном деструктивном гидрировании этилбензола приводит к увеличению содержания бензола и уменьшению содержания толуола в продуктах реакции (1). Этот факт и другие аналогичные данные интерпретируются иногда как уменьшение относительной прочности связи $\text{C}_{\text{алиф}} - \text{C}_{\text{аром}}$ в алкилбензолах под давлением водорода. Однако очевидно, что давление водорода (порядка сотен атмосфер) не может сколько-нибудь заметно изменить соотношения прочности тех или иных химических связей (как и абсолютных величин энергий связи). Речь здесь по существу идет о различии механизмов термического распада и гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов.

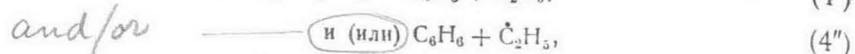
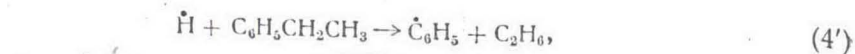
В проведенном нами ранее исследовании гомогенного деструктивного гидрирования толуола под высоким давлением водорода (2) (так же как и в работе (1)) было показано значительное ускорение деметилирования толуола с повышением давления водорода. В статье (2) была предложена цепная схема механизма изученного процесса. В основе этой схемы лежит взаимодействие радикалов, образующихся при термическом распаде толуола, с молекулярным водородом (а также с молекулами толуола и продуктов реакции). Взаимодействие с молекулами H_2 приводит к образованию атомарного водорода; последний, в свою очередь, атакует молекулу толуола (3,4) с образованием метана и фенильного радикала или бензола и метильного радикала (возможно, также и толильного радикала) и тем самым продолжает цепь. Именно указанное взаимодействие атомарного водорода с молекулами алкилбензолов, повидимому, ответственно за изменение состава продуктов гомогенного деструктивного гидрирования с повышением давления водорода. Так, для этилбензола можно ожидать, в частности, следующих реакций*:



Реакция (1) является первым актом термического распада этилбензола (см. (5)).



* Мы пишем здесь только реакцию зарождения цепей и некоторые реакции продолжения цепей с участием водорода.

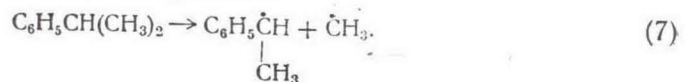


Образовавшиеся молекулы толуола претерпевают дальнейшее превращение в бензол и метан⁽²⁾.

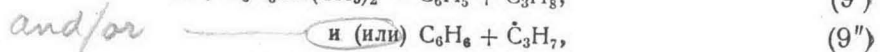
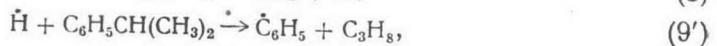
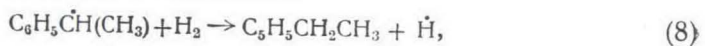
Обрыв цепей происходит, очевидно, главным образом, путем рекомбинации радикалов. Рассмотрение уравнений (1)—(6) приводит к выводу о том, что с повышением концентрации, а следовательно, и давления водорода образование бензола должно ускоряться; образование же толуола в значительной степени лимитируется скоростью реакции (1)*; к тому же деметилирование толуола также ускоряется давлением водорода. Таким образом, находит объяснение влияние давления водорода на скорость и направление гомогенного деструктивного гидрирования этилбензола.

Представлялось интересным исследовать влияние давления водорода на протекание процесса гомогенного деструктивного гидрирования изопропилбензола, термический распад которого приводит к образованию разнообразных продуктов (водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен, бутаны, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, *n*-пропилбензол, стирол, α -метилстирол и др.)⁽⁶⁻¹⁰⁾.

Как было показано в работе⁽¹⁰⁾, первым актом термического распада изопропилбензола является реакция



При гомогенном деструктивном гидрировании далее протекают реакции с участием водорода, в частности:



Образовавшийся этилбензол подвергается дальнейшему деструктивному гидрированию.

Как выше было указано экспериментальные исследования пиролиза этилбензола и изопропилбензола приводят к выводу о разрыве связи C—C в боковой цепи (а не связи C_{аром}—C_{алиф}) как первой стадии процесса термического распада этих углеводородов. Это подтверждается и данными об энергиях разрыва связей. По расчетам Н. Н. Семенова⁽¹¹⁾, энергия разрыва C—C-связи C₆H₅—CH₃ равна 87,5 ккал/моль, а связи C₆H₅—CH₂CH₂CH₃ 84,6 ккал/моль. Энергия разрыва связей C—C в боковой цепи алкилбензолов значительно меньше и составляет 57,5—65,0 ккал/моль.

Переходим к изложению полученных нами экспериментальных данных.

Проведенное нами исследование в автоклавных условиях при 475° и рабочих давлениях до 680 атм. (начальные давления водорода

* Не исключена возможность образования толуола и в результате протекания реакции $\dot{H} + C_6H_5CH_2CH_3 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_2 + CH_3$, однако относительная вероятность такой реакции мала⁽⁶⁾.

50—300 атм.) показало ускорение суммарного превращения изопропилбензола с повышением давления водорода. Так за 3 часа это превращение составляло при рабочем давлении 300 атм. около 71%, при 390 атм. — около 80% и при 670 атм. — около 90%. Весьма существенные изменения претерпевает состав жидких продуктов реакции. При продолжительности опытов, равной 3 час., и рабочих давлениях 180—220 атм. содержание бензола в продуктах реакции составляло 8—9 вес. % от загруженного изопропилбензола, при 300 атм. 20—22%, при 670 атм. 46—49%. Содержание толуола при тех же давлениях составляло соответственно 11—13, 7—8 и 2—3%, содержание этилбензола 19—20, 14—15 и 2—5%*. Таким образом, повышение давления водорода резко увеличивает выход бензола и снижает выходы толуола и этилбензола.

Однако данных о составе жидких продуктов недостаточно для того, чтобы подтвердить изложенную выше общую схему механизма гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов. Аналогичные изменения в составе жидких продуктов реакции с повышением давления водорода могли бы в принципе быть получены, если допустить, что давление водорода ускоряет распад изопропилбензола до этилбензола, этилбензола — до толуола и толуола — до бензола, но исключить возможность образования бензола из этилбензола по реакциям (4)—(5) и из изопропилбензола по реакциям (9) и (5).

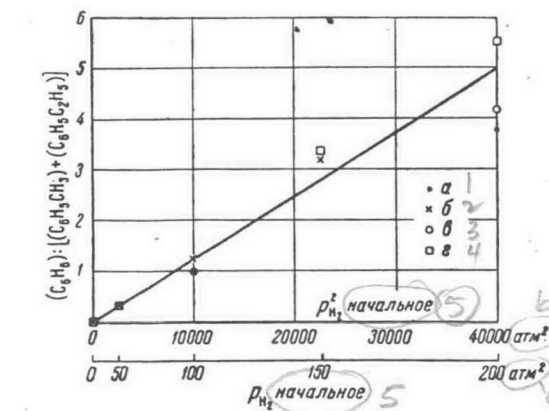


Рис. 1. Влияние начального давления водорода на отношение (C₆H₆) : [(C₆H₅) + (C₂H₆)] при 475° (t = 3 часа)

Очевидно, что в последнем случае в газообразных продуктах реакции при любых давлениях водорода содержался бы преимущественно метан, в то время как протекание реакции по уравнениям (7)—(10) должно приводить к увеличению содержания пропана и уменьшению содержания метана в газообразных продуктах реакции с повышением давления водорода. Анализ газообразных продуктов реакции действительно показал значительное увеличение содержания в них пропана. На рис. 1 изображено изменение отношения (C₃H₈) : [(C₆H₅) + (C₂H₆)]** с повышением давления при 475° и продолжительности опытов 3 часа. Оказалось, что в указанных условиях это отношение возрастает с давлением (приблизительно пропорционально начальному давлению водорода).

Рис. 2. Влияние начального давления водорода на отношение (бензол) : [(толуол) + (этилбензол)] при 475°. а—2 часа, б—3 часа, в—4 часа, г—5 час.

* В жидких продуктах с т. кип. ниже 160° суммарное содержание парафиновых, нафтеновых и олефиновых углеводородов не превышало 1%.

** Круглые скобки означают молярные концентрации.

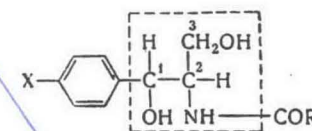
Член-корреспондент АН СССР М. М. ШЕМЯКИН, М. Н. КОЛОСОВ,
М. М. ЛЕВИТОВ, К. И. ГЕРМАНОВА, М. Г. КАРАПЕТЯН, Ю. Б. ШВЕЦОВ
и Э. М. БАМДАС

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ И АНТИМИКРОБНОЙ
АКТИВНОСТЬЮ ХЛОРОМИЦЕТИНА (ЛЕВОМИЦЕТИНА)
И МЕХАНИЗМЕ ЕГО ДЕЙСТВИЯ

За последние годы осуществлен синтез нескольких сотен аналогов и производных хлоромипетина (хлорамфеникола, левомипетина) (I), причем многие из синтезированных соединений были подвергнуты биологическим испытаниям. Однако имевшиеся до настоящего времени экспериментальные данные позволяли сделать достаточно определенный вывод о степени и характере влияния на антимикробную активность хлоромипетина лишь аминопропандиольной части его молекулы. Здесь обращал на себя внимание тот факт, что практически любые структурные или пространственные изменения аминопропандиольной цепи, меняющие природу или взаиморасположение отдельных атомов и групп в этой части молекулы, приводят к полной или почти полной потере антимикробной активности (1). Отсюда было естественно прийти к выводу, что аминопропандиольная цепь хлоромипетина служит для его связывания со специфическими белками энзимов, необходимых для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов. Впервые к этому выводу пришла в 1952 г. группа английских исследователей (2), считавших, что в результате именно такого взаимодействия хлоромипетина с микробными клетками происходит нарушение нормального обмена по следних*.

Если воспользоваться данными рентгеноструктурного анализа броманалога хлоромипетина (3) и одновременно учесть, что молекула хлоромипетина обладает стойкой цис-конформацией (4), то резко бросается в глаза одна очень своеобразная особенность этого соединения — исключительная пространственная близость и в то же время пространственная доступность его ациламино- и оксигрупп, что создает возможность их сильного взаимодействия с пептидными группировками белковых молекул. Таким образом, амидная и две гидроксильные группы алифатической цепи хлоромипетина образуют тот активный центр (пунктирный треугольник на рис. 1 а), который обеспечивает присоединение этой молекулы к специфическим центрам некоторых бактериальных энзимов.

Какова же роль двух других, не менее важных частей молекулы хло-



- (I): X=O₂N, R=CHCl₂
(II): X варьирует, R=CHCl₂
(III): X=O₂N, R варьирует

На рис. 2 показана зависимость отношения выхода бензола (в мольных процентах) к суммарному выходу толуола и этилбензола от начальной концентрации водорода при 475° и различной продолжительности опытов. Оказалось, что это отношение при t = 2, 3, 4 и 5 час. в интервале начальных давлений водорода 0—200 атм. возрастает приблизительно пропорционально квадрату давления.

Таким образом, повышение давления водорода при гомогенном деструктивном гидрировании изопропилбензола обуславливает значительное увеличение выходов бензола и пропана по сравнению с выходами других жидких и газообразных продуктов реакции. То обстоятельство, что отношение (бензол):(толуол + этилбензол) (рис. 2) возрастает с повышением давления водорода в большей степени, чем отношение (пропан):(метан + этан) (рис. 1), легко объяснимо. Бензол образуется как непосредственно из изопропилбензола, так и из этилбензола и толуола, выходы которых уменьшаются с повышением давления водорода. В противоположность бензолу, пропан образуется в основном только из изопропилбензола; рекомбинация метильных и этильных радикалов с образованием пропана происходит, повидимому, в незначительной степени* и во всяком случае не ускоряется, а замедляется с повышением концентрации водорода.

Результаты проведенного исследования подтверждают изложенные в настоящей статье соображения о механизме гомогенного деструктивного гидрирования алкилбензолов.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26 I 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 М. С. Немцов, Усп. хим., 7, 1617 (1938). 2 М. Г. Гоникберг, В. Е. Никитенков, Изв. АН СССР, ОХН, 936 (1954). 3 M. Szwarc, J. Chem. Phys., 16, 128 (1948). 4 B. de B. Darwent, Disc. Farad. Soc., № 14, 129 (1953). 5 M. Szwarc, J. Chem. Phys., 17, 431 (1949). 6 А. Ф. Добрянский, Э. К. Канэп, С. В. Кацман, Тр. завода «Химгаз», 3, 1 (1936). 7 W. Jost, L. Müffling, Zs. Elektrochem., 47, 766 (1941). 8 R. C. Archibald, N. C. May, V. S. Greensfelder, Ind. Eng. Chem., 44, 1811 (1952). 9 V. N. Ipatieff, B. Kventinska et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 3323 (1953). 10 C. H. Leigh, M. Szwarc, J. Chem. Phys., 20, 844 (1952). 11 Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики, Изд. АН СССР, 1954, стр. 27.

* При термическом распаде изопропилбензола в газообразных продуктах содержится метан и этан, но почти нет пропана.