

Т. Л. Пучкова, Х. Э. Харлампиди

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ТЕТРАДЕЦЕНОМ-1 В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

Ключевые слова: фенол, тетрадецен-1, алкилирование, природный бентонит, модифицирование.

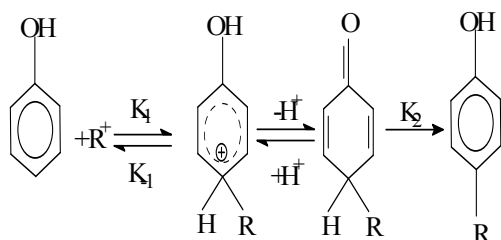
На основании экспериментальных данных и результатов ИК-спектроскопии и хроматографии установлено, что в присутствии бентонита, модифицированного солями аммония, алюминия и раствором гидроксикатиона алюминия, в реакции алкилирования преимущественно образуется орто-втор-тетрадецилфенол.

Keywords: phenol, tetradecene-1, alkylation, native bentonite, modification.

In reaction of alkylation formed predominantly ortho-sec-tetradecylphenol, established, on the base on the experimental data and the results of IR spectroscopy and chromatography, that the presence of bentonite modified with ammonium salts, aluminum and sodium hydroxycationaluminum.

Как известно, реакция алкилирования ароматических соединений является сложнообратимой реакцией, протекающей по механизму электрофильного замещения [1].

Алкилфенолы образуются путем прямого алкилирования в ядро. Образование моноалкилфенолов сопровождается последовательным выделением алкильной группы в ядро, но каждое последующее замещение протекает труднее предыдущего.



Известно, что вследствие эффекта сопряжения, вызываемого гидроксильной группой, электронная плотность в ароматическом ядре фенола повышена в орто- и пара-положениях. Поэтому первичная атака ядра алкилкатеоном должна быть направлена именно в эти положения. В больших количествах получают пара-замещенные алкилфенолы, нежели орто-замещенные [2]. Однако на ориентацию алкилкатаона оказывают различные факторы: условия проведения реакции, строение олефина, тип катализатора.

В работе в качестве алкилирующего агента использовали линейный тетрадецен-1, полученный олигомеризацией этилена. Этот способ обеспечен дешевым и доступным сырьем, осуществляется по сравнительно простой технологии и позволяет получать алкилароматические соединения высокой степени чистоты и со значительным выходом [3-4]. В качестве катализатора использовали модифицированные бентонитовые глины.

Целью настоящего исследования является определение оптимальных технологических параметров процесса алкилирования фенола тетрадецен-1, влияющих на выход монозамещенного алкилфенола.

Синтез высших алкилфенолов алкилированием фенола α -олефинами можно осуществить в присутствии различных катализаторов кислотного

типа. Выбор бентонитовых глин для создания дешевых и экономичных катализаторов позволит, по нашему мнению, создать безотходный способ получения алкилароматических углеводородов, так как после потери активности, катализатор может быть использован в качестве компонента буровой жидкости совместно с продуктами реакции без разделения реакционной смеси.

В работе приведены результаты исследования реакции алкилирования фенола тетрадецен-1 с участием катализаторов, приготовленных модифицированием природного бентонита (Б-Н/ NH_3 -формы, Б- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Б-ОН (гидроксикатион алюминия) [5].

Экспериментальная часть

На первом этапе была изучена реакция алкилирования фенола тетрадецен-1 в присутствии Б-Н/ NH_3 -формы, Б- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Б-ОН (гидроксикатион алюминия) активированного природного бентонита. Характеристика и методики приготовления Б-Н/ NH_3 -формы, Б- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и Б-ОН (гидроксикатион алюминия) катализатора из природного бентонита приведены в работе [5]. Во всех опытах загрузка катализатора составляла 100% масс. от веса фенола, мольное соотношение фенол:олефин-2:1, температура процесса варьировалась в интервале 120-185°C, продолжительность реакции 1-4 часа.

Полученные продукты исследовали путем определения молекулярной массы, показателя преломления, плотности и температуры кипения, а также по данным ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрометре SPECORD 75IR. ЯМР ^1H -спектры получены на спектрометрах VarianGemini-200, BrukerWM-250 и VarianT-60 при 34,5°C с внешним или внутренним стандартом ТМС в CdCl_2 или CCl_4 .

Состав полученных реакционных смесей устанавливали методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Для этой цели применяли хроматограф "Цвет-101" с пламенно-ионизационным детектором и программируемым нагревом колонки: колонка 2 м $\times$ 3 мм; газ-носитель – азот; V 50 мг/мин.; скорость движения бумаги 240 мм/ч.; величина пробы 0,2-0,5 мкл; температура детектора 350°C, испарителя 350-400°C. В

качестве жидкой фазы использовали 5% SE-30 на хроматоне N-AW.

Идентификация хроматографических пиков и установление структуры изомеров проведены на хромато-масс-спектрометре "Turbomass Gold" фирмы Perkin Elmer. Ионизация электронным ударом. Использовалась капиллярная колонка "PE-XLB" длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Идентификация органических соединений проводилась с использованием библиотек масс-спектров Nistu и Nbs.

Результаты и их обсуждение

Сочетая анализ продуктов алкилирования фенола тетрадецем-1 в присутствии Б-Н/ NH_3 -формы активированного природного бентонита методами ИК-спектроскопии, хроматографии, удалось установить, что при алкилировании образуются преимущественно вторичные орто-алкилфенолы. Первая фракция состояла в основном из смеси орто- и пара-тетрадецилфенолов с небольшой примесью диалкилфенола. Подтверждением наличия в смеси орто-изомера является присутствие полосы поглощения при 881 см^{-1} . Появление интенсивных полос поглощения при 831 см^{-1} и 1173 см^{-1} указывает на присутствие пара-заместителя. Наличие полос поглощения 751 и 1174 см^{-1} во второй фракции свидетельствует о присутствии ди-втор-тетрадецилфенолов (рис. 1, 2).

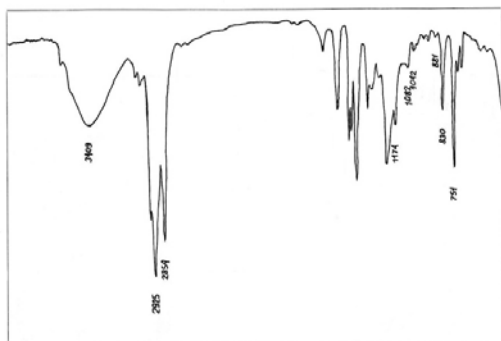


Рис. 1 - ИК-спектр первой фракции (моноалкилата)

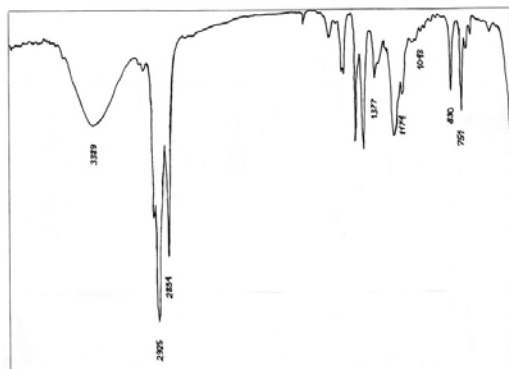


Рис. 2 - ИК-спектр второй фракции (диалкилата)

Хроматографический анализ моноалкилата показывает, что при общем выходе $79,6\%$ выход орто-втор-децилфенола составляет $60,4\%$, пара-втор-децилфенола – $19,2\%$. В составе моноалкилата обнаружено $96,83\%$ моноалкилфенолов и $0,49\%$ ди-

алкилпроизводных. В составе диалкилата – $70,5\%$ моноалкилфенолов и $29,5\%$ диалкилфенолов.

Строение моноалкилфенолов и алкильных заместителей в моноалкилате подтверждено методом ЯМР-спектроскопии.

Резонансные сигналы от протонов алкильной группы сосредоточены в области 0-3 м.д. Наименее удаленная концевая метильная группа (CH_3) появляется в области 0,85 м.д. Сигнал метиленовой цепи ($-\text{CH}_2-$)₆ наблюдается в виде интенсивного синглета при 1,22 м.д. Метиленовая группа ($-\text{CH}_2-$), следующая за метиленовой цепью проявляется в области 3,0 м.д. Сигнал протонов ароматического кольца появляется в области 6,75-7,1 м.д., протона ОН-группы наблюдается в виде синглета при 4,44 м.д.

Исходя из полученных экспериментальных данных заметное влияние на выход целевых продуктов оказывают молярное отношение фенол:тетрадецен-1 и продолжительность реакции. При температуре 185°C и продолжительности реакции 4 часа применение большого избытка α -олефина (фенол:тетрадецен-1=1:3) приводит к уменьшению выхода алкилфенолов до $64,4\%$ и повышению выхода ди-втор-тетрадецилфенолов.

С целью нахождения оптимальной температуры реакции алкилирования фенола тетрадецем-1 изучали в пределах $100-185^\circ\text{C}$, при молярном соотношении фенол:тетрадецен-1 равном 2:1, продолжительности реакции 4 часа (рис.3).

Максимальный выход тетрадецилфенолов $82,8\%$ получается при температуре 185°C . С повышением температуры реакции селективность процесса снижается, увеличивается выход пара-втор-тетрадецилфенола и диалкилзамещенных фенолов в высококипящей фракции.

Увеличение массового соотношения фенол:бентонит с 1:0,5 до 1:1 приводит к повышению выхода моноалкилфенолов с $64,3$ до $82,3\%$ при $T=185^\circ\text{C}$.

В следующей серии опытов были изучены образцы природной глины, обработанной растворами нитрата алюминия и олигомерного гидроксидно-катиона алюминия, использованные в качестве катализаторов реакции алкилирования фенола тетрадецем-1.

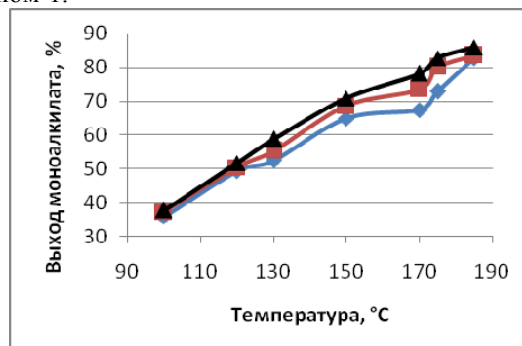


Рис. 3 - Зависимость выхода моноалкилата от температуры и катализатора (фенол:тетрадецен=2:1, фенол:катализатор=1:1, $\tau=4$ часа): $\diamond$ -бентонит Б-Н/ NH_3 -форма; $\blacksquare$ -бентонит Б- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -форма; $\blacktriangle$ -бентонит Б-ОН-форма(гидроксидно-катион алюминия)

Установлено, что при проведении реакции алкилирования в сравнимых условиях на H/NH_3 -, OH - (гидроксикатион алюминия) и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - формах бентонита выход моноалкилфенолов увеличивается соответственно с 82,8 до 85,9%. На основании экспериментальных данных заметное повышение выхода моноалкилфенолов при использовании бентонитовых глин, модифицированных солью алюминия и гидроксикатиона алюминия в качестве катализаторов можно объяснить увеличением удельной поверхности катализатора от 9,31 до 25,95 $\text{м}^2/\text{г}$, межплоскостного расстояния от 10 Å до 17,9 Å и ростом общего числа кислотных центров, что было описано нами ранее в работе [6].

Выводы

1. Установлено, что в присутствии активированного природного бентонита в реакции алкилирования преимущественно образуется орто-втор-тетрадецилфенол (62,0%) и 20,8% пара-втор-децилфенола.
2. Найдены оптимальные условия синтеза моноалкилфенолов на активированных природных бентонитах ($T=185^\circ\text{C}$, $\tau=4\text{ч.}$, фенол:олефин=2:1(моль), фенол:катализатор=1:1(масс)).
3. Установлено, что с увеличением удельной поверхности и общего числа кислотных центров бентонита, модифицированного растворами нитрата

алюминия и гидроксикатиона алюминия, повышается выход моноалкилфенолов по сравнению с H/NH_3 -формой бентонита.

Литература

1. Шуйкин Н.И. Получение феноловых эфиров / Н.И.Шуйкин, Е.А. Викторова // Успехи химии. – 1960. – 29. С. 1229 – 1242.
2. Адамс Р. Органические реакции. Сборник 10 / под ред. Р. Адамс, А. Ф. Платэ — М.: Издательство иностранной литературы, 1963. — 555 с.
3. Азингер Ф. Химия и технология моноолефинов/Ф.Азингер.-М.:Гостоптехиздат, 1960.-С.150.
4. Далин М.А. Современное состояние и перспективы производства олефинов $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ /М.А.Далин, И.И.Письман//ЦНИИТЭНефтехим.-1972.-№2.-С.157-160.
5. ПучковаТ.Л. Алкилирование фенола деценом-1 в присутствии катализаторов на основе природных алюмосиликатов/ Т.Л.Пучкова, Э.В.Чиркунов, А.М. Губайдуллина, Х.Э.Харлампики // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – Т.14. - №8 – С. 158-164
6. ПучковаТ.Л. Модификация природного бентонита (H/NH_3 -, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -, OH -) и исследование его физикохимических свойств / Т.Л.Пучкова, А.И.Салахутдинова, Т.З.Лыгина, А.М. Губайдуллина, Х.Э.Харлампики // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15. - №4 – С. 44-46.

© Т. Л. Пучкова – соиск. каф. общей химической технологии КНИТУ, tatjana-lvovna@rambler.ru; Х. Э. Харлампики – д-р хим. наук, проф., зав. каф. общей химической технологии КНИТУ.