

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 алкилкатионом должна быть направлена именно в эти положения. В больших количествах получают пара-замещенные алкилфенолы, нежели орто-замещенные [2]. Однако на ориентацию алкилкатиона 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 тетрадеценом-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 тетрадеценом-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 тетрадеценом-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 $^{\circ}\text{C}$, 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 34,5оС с внешним или внутренним стандартом TMC в CdCl₃ или CCl₄. Состав полученных реакционных смесей устанавливали методами газожидкостной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Для этой цели применяли хроматограф "Цвет-101" с пламенно-ионизационным детектором и программированным нагревом колонки: колонка 2 м x 3мм; газ-носитель – азот; V 50 мг/мин.; скорость движения бумаги 240 мм/ч.; величина пробы 0,2-0,5 мкл; температура детектора 350оС, испарителя 350-400оС. 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/NH₃-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% диалкилпроизводных. 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. Наиболее удаленная концевая метильная группа (CH₃) появляется в области 0,85 м.д. Сигнал метиленовой цепи (-CH₂-)₆ наблюдается в виде интенсивного синглета при 1,22 м.д. Метиленовая группа (-CH₂-), 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^oC 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 тетрадеценом-1 изучали в пределах 100-185^oC, при мольном соотношении фенол:тетрадецен-1 равном 2:1, продолжительности реакции 4 часа (рис.3). Максимальный выход тетрадецилфенолов 82,8% получается при температуре 185^oC. 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^oC. В следующей серии опытов были изучены образцы природной глины, обработанной растворами нитрата алюминия и олигомерного гидроксикатиона алюминия, использованные в качестве катализаторов реакции алкилирования фенола тетрадеценом-1. Рис. 3 - Зависимость выхода моноалкилата от температуры и катализатора (фенол:тетрадецен=2:1, фенол:катализатор=1:1, τ =4 часа): $\blacklozenge$ -бентонит Б-NH₃-форма; $\blacksquare$ -бентонит Б-Al(NO₃)₃-форма; $\blacktriangle$ -бентонит Б-OH -форма(гидроксикатион алюминия) Установлено, что при проведении реакции алкилирования в сравнимых условиях на H/NH₃-, OH- (гидроксикатион алюминия) и Al(NO₃)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 м²/г , межплоскостного расстояния от 10Å до 17,9Å 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^oC, τ =4ч., 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/NH₃--формой бентонита.