

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ КАБАЧНИКА– ФИЛДСА ПРИ КАТАЛИЗЕ СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТЕНОВ

© 2022 г. Л. Е. Фосс^а, *, К. В. Шабалин^а, М. Р. Якубов^а, Д. Н. Борисов^а

^аИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

*e-mail: iacw212@gmail.com

Поступила в редакцию 22.04.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Получены сильнокислотные катиониты путем сульфирования и последовательного сульфирования и нитрования нефтяных асфальтенов. Катиониты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, кислотно-щелочным обратным титрованием, морфология поверхности исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Кинетические закономерности реакции Кабачника–Филдса исследованы при различных температурах при катализе катионитами на основе асфальтенов и в отсутствие катализатора.

Ключевые слова: асфальтены, сульфокатионит, катализатор, реакция Кабачника–Филдса, кинетика

DOI: 10.31857/S0453881122050033

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработка эффективных твердых кислотных катализаторов вызывает все больший интерес при проведении различных химических реакций, таких как этерификация, ацетализация, Кабачника–Филдса и др. [1]. В частности, использование твердокислотных сульфокатионитов в кислотно-катализируемых реакциях позволяет избежать ряда существенных проблем – коррозии оборудования, образования кислых стоков и стоков нейтрализации, осмоления продукта. Наиболее распространенные гетерогенные катализаторы получают полимеризацией или поликонденсацией исходных мономерных соединений, содержащих в молекулах ионогенные группы. К ним относятся как отечественные, так и зарубежные ионообменные материалы различных марок (КУ, КФ, Amberlite, Dowex, Resinexm, Purolite и др.) [2]. Альтернативой промышленным кислотным катализаторам могут выступать катализаторы на основе нефтяных асфальтенов, имеющие полиароматический каркас с реакционноспособными центрами [3–6].

Ранее было показано, что сульфокатиониты на основе нефтяных асфальтенов проявляют высокую каталитическую активность в реакциях синтеза ацеталей [7, 8]. Механизм действия гетеро-

генного кислотного катализатора аналогичен, например, действию серной кислоты, и включает несколько стадий: образование комплекса с водородной связью, перенос протона к субстрату, диссоциация новообразованного комплекса с регенерацией катализатора и образование продукта реакции. Протонодонорность катализатора может быть увеличена введением электроноакцепторных заместителей в его структуру, например, нитрогрупп [9].

Для изучения каталитической активности сульфокатионитов на основе асфальтенов выбрана реакция Кабачника–Филдса. Значимость этой реакции для химической и биологической промышленности показана во многих работах [10–12]. Для ее осуществления применяют различные катализаторы, содержащие в большинстве случаев кислотные центры Льюиса и Бренстеда. Катализаторами реакции Кабачника–Филдса также являются перхлораты металлов; соли цинка, железа и ниобия; трифлаты лантанидов; эфират трехфтористого бора; диоксид титана и др. [13]. В ряде работ [14–16] для интенсификации реакции использовали микроволновое излучение. Данная реакция необратима, а ее кинетические закономерности могут быть изучены методом ЯМР.

Целью настоящей работы является исследование кинетических закономерностей протекания реакции Кабачника–Филдса в присутствии сульфокатионитов на основе нефтяных асфальтенов.

Сокращения и обозначения: СОЕ – статическая обменная емкость; ДЭФ – диэтилфосфит; ДАФ – диэтил[1-(фениламино)циклогексил]фосфонат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьем для получения сульфокатионитов служили асфальтены гудрона (АО «ТАНЕКО»), выделенные по методике ASTM D4124-09.

В качестве сульфорирующего реагента использовали серную кислоту (95.6%, «Sigma Aldrich»), в качестве нитрующего реагента — азотную кислоту (65%, «Sigma Aldrich»). Бензол (99.8%), циклогексанон (99.5%), анилин (99%), диэтилфосфит (98%) приобретены в «Sigma Aldrich» и применялись без предварительной очистки.

Сульфокатионит синтезирован сульфированием нефтяных асфальтенов по следующей методике: к 40 г серной кислоты при постоянном перемешивании добавляли 2 г асфальтенов фракции 0.2–0.3 мм, полученной при расसेве. Реакцию проводили в круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре 120°C в течение 2 ч. По окончании реакции реакцию массу разбавляли 3 л дистиллированной воды, осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции на лакмус.

Нитрование сульфокатионита осуществляли обработкой 1 г сульфированных асфальтенов 10 мл азотной кислоты. Реакцию вели при температуре 20°C в течении 24 ч. Продукт выделяли аналогично процессу, описанному выше.

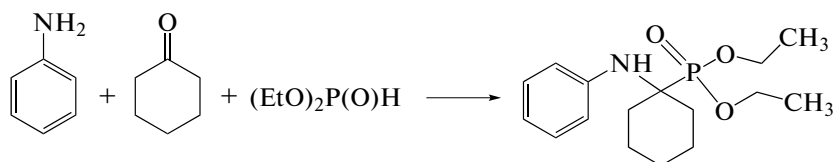


Схема 1. Реакция Кабачника–Филдса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из распространенных физико-химических методов, позволяющих установить наличие структурных изменений в исследуемом продукте, является ИК-спектроскопия. ИК-спектры исходных асфальтенов, сульфокатионита и нитрованного сульфокатионита представлены на рис. 1. В продукте сульфирования асфальтенов установлено наличие полос средней интенсивности: 1700 см⁻¹ (валентные колебания карбонильной группы С=О); 1609 см⁻¹ (валентные колебания ароматического кольца С=C), и сильной интенсивности: 1159 см⁻¹ (валентные колебания SO₂); 1034 см⁻¹ (валентные колебания S=O) (рис. 1).

Образование карбоксильных групп происходит при окислении α-углеродного атома ароматического кольца, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности колебания С–Н-связи в алканах (2929 и 2850 см⁻¹) (рис. 1б). Дальнейшее

ИК-спектры сульфокатионитов регистрировали на ИК-спектрометре Vector-22 («Bruker», Германия) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли согласно ASTM D 2187–94.

Морфологию поверхности сульфокатионитов исследовали с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000.

Спектры ЯМР ³¹P реакционной массы регистрировали на спектрометре Avance-400 («Bruker», Германия, 161.9 МГц).

Диэтил[1-(фениламино)циклогексил]фосфонат получен при взаимодействии анилина, диэтилфосфита и циклогексанона (схема 1). Реакцию проводили в присутствии и в отсутствие катализатора при температурах 20, 40, 60 и 80°C. Количество катализатора составляло 1% от массы всех реагентов, в качестве растворителя использовали бензол. Пробы на регистрацию ЯМР ³¹P спектра отбирали через 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 и 360 мин. Прохождение реакции фиксировали измерением интегральной интенсивности фосфорсодержащих соединений (δ_p 7.6–8.1 ppm диэтилфосфит (ДЭФ); δ_p 28.25–28.45 ppm диэтил[1-(фениламино)циклогексил]фосфонат (ДАФ).

нитрование сульфокатионита приводит к появлению нитрогрупп, а также увеличивает интенсивность карбонильных групп (1718 см⁻¹). Полосы поглощения 1534 и 1339 см⁻¹ соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям группы С–NO₂ при ароматическом кольце. Полоса 1339 см⁻¹ характерна для валентных колебаний –ОН-группы в фенолах.

Оценка относительного содержания кислотных центров проведена с определением значения СОЕ. Так, для сульфокатионита СОЕ составило 3.2 мг-экв/г, а для нитрованного сульфокатионита – 4.0 мг-экв/г.

Микрофотографии поверхности модифицированных асфальтенов свидетельствуют, что их сульфирование или нитрование не приводит к образованию пор (рис. 2).

Полученные сульфокатиониты на основе асфальтенов исследованы в реакции Кабачника–Филдса. Известно, что аминофосфонаты могут

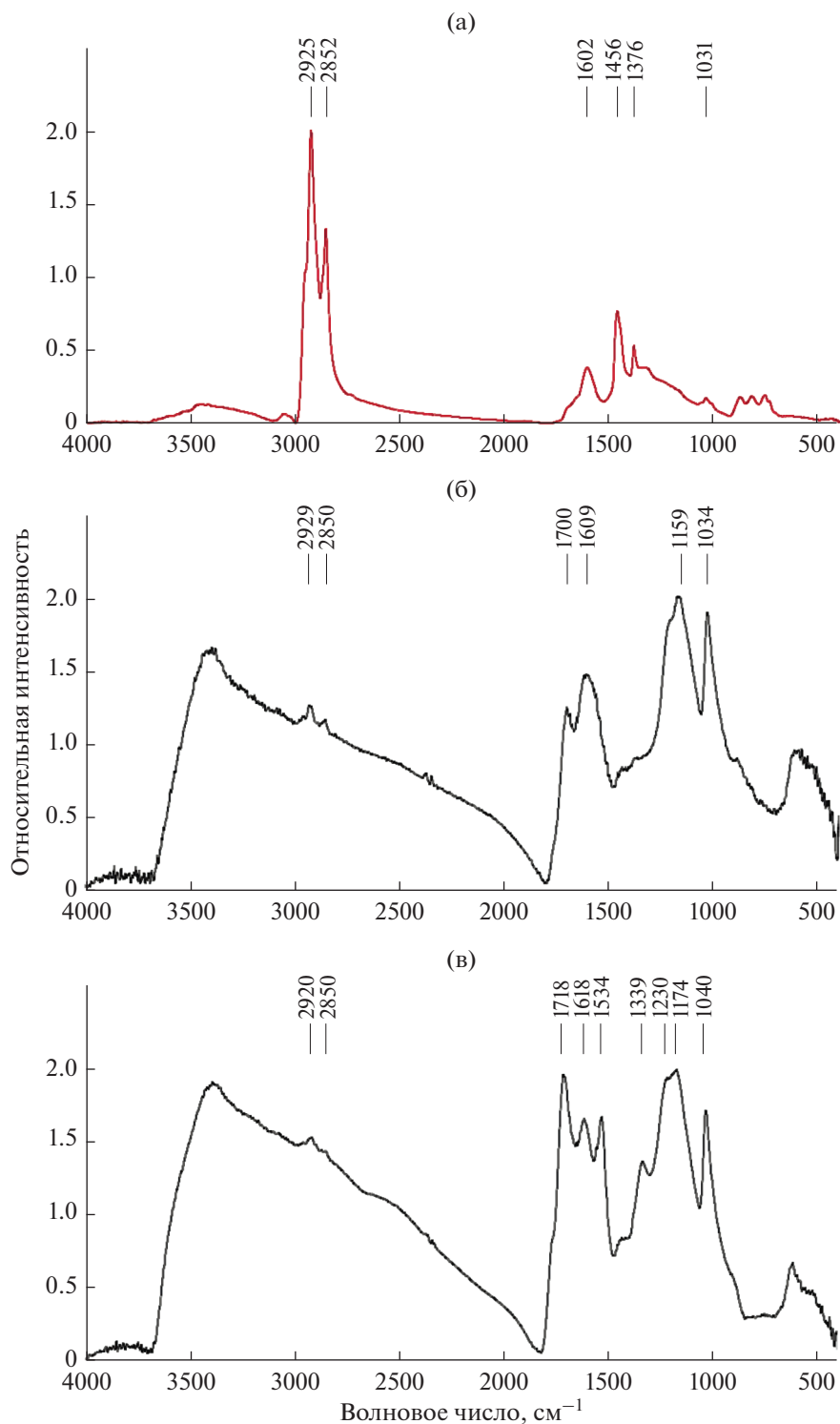


Рис. 1. ИК-спектры исходных асфальтенов (а) и продуктов реакций сульфирования (б) и нитрования (в).

быть получены при непродолжительном нагревании компонентов в различных растворителях или без них. Выходы аминофосфонатов колеблются в широких пределах и зависят от строения исход-

ных реагентов [17, 18]. Такие компоненты как циклогексанон и анилин не вызывают значительных стерических затруднений, и реакция Кабачника–Филдса проходит уже при небольшом на-

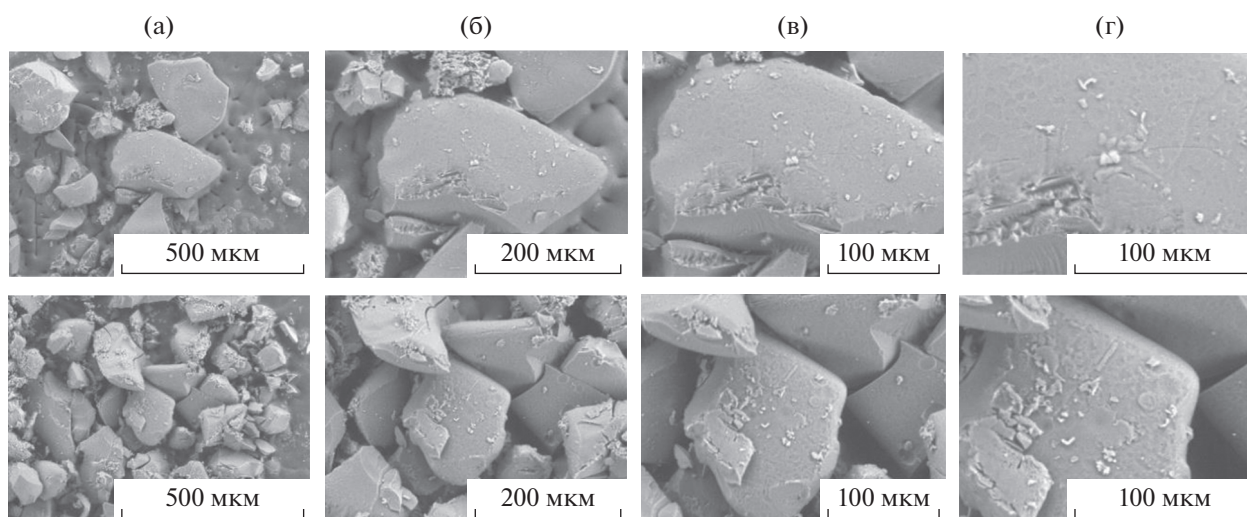


Рис. 2. Микрофотографии поверхности сульфокатионита (верхний ряд) и нитрованного сульфокатионита (нижний ряд). Увеличение: 200 (а), 400 (б), 600 (в), 1000 (г).

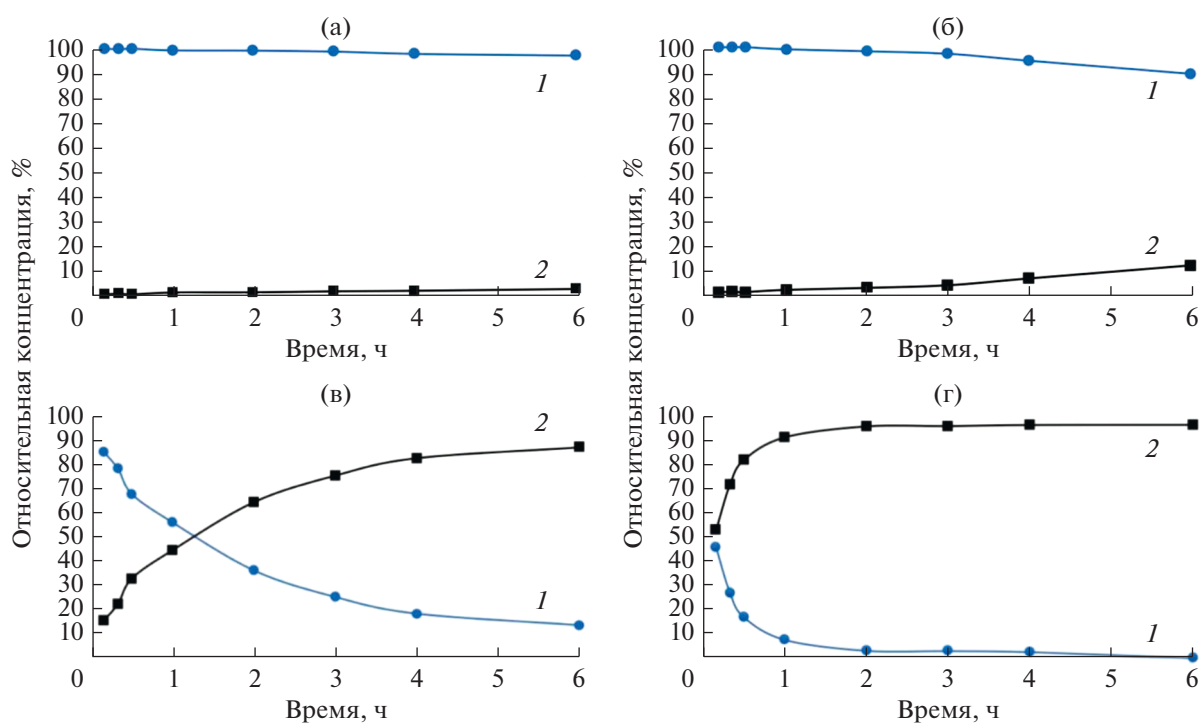


Рис. 3. Кинетические кривые для ДЭФ (1) и ДАФ (2) в реакции Кабачника–Филдса без катализатора: 20 (а), 40 (б), 60 (в), 80°C (г).

гревании без катализатора (рис. 3). При температуре 20°C за 6 ч в реакционной массе практически не наблюдается целевого аминифосфата. С повышением температуры фиксируется рост концентрации продукта реакции и снижение концентрации исходных реагентов. При 40°C за 6 ч ДАФ достигает концентрации 11%, при 60°C – 86%, при 80°C за 2 ч – 92%.

Заметные изменения в кинетике реакции происходят при добавлении сульфокатионита (рис. 4). При 20°C концентрация целевого продукта в реакционной смеси за 6 ч составляет 5%. Концентрация ДАФ в 37.5% наблюдается уже при 40°C за 6 ч, что почти в 3 раза больше, чем в реакции без катализатора. Дальнейшее повышение температуры приводит к преобладанию в реакционной

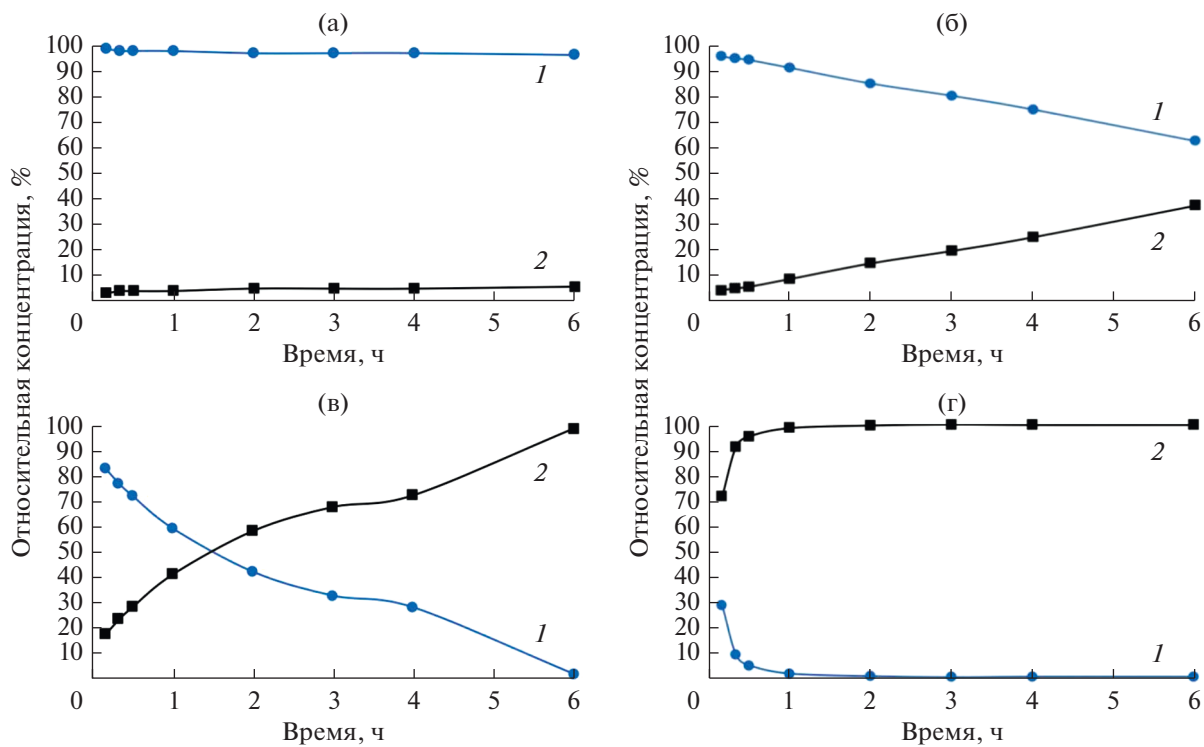


Рис. 4. Кинетические кривые для ДЭФ (1) и ДАФ (2) в реакции Кабачника–Филдса в присутствии сульфокатионита: 20 (а), 40 (б), 60 (в), 80°C (г).

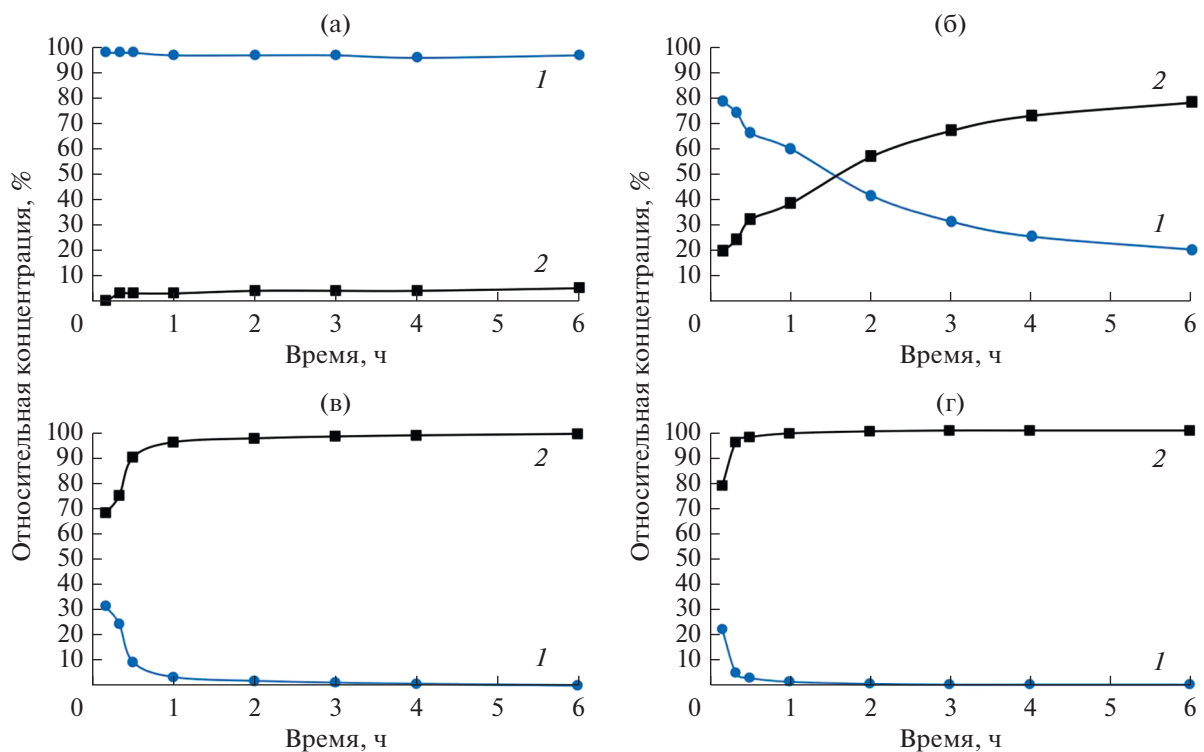


Рис. 5. Кинетические кривые для ДЭФ (1) и ДАФ (2) в реакции Кабачника–Филдса в присутствии нитрованного сульфокатионита: 20 (а), 40 (б), 60 (в), 80°C (г).

массе ДАФ: при 60°C концентрация в 98% достигается за 6 ч, а при 80°C – за 1 ч.

Введение в структуру сульфокатионита на основе асфальтенов дополнительно нитрогрупп может усилить протонодонорность сульфогрупп, что будет способствовать ускоренному прохождению реакции. Кинетические закономерности протекания реакции в присутствии нитрованного сульфокатионита свидетельствуют, что заметный эффект проявляется уже при 40°C – за 4 ч концентрация ДАФ в реакционной массе составляет около 73%, за 6 ч – около 79% (рис. 5). Повышение температуры до 60 и 80°C приводит к увеличению скорости реакции, что позволяет наблюдать резкой скачок концентрации ДАФ в реакционной массе. Относительная концентрация ДАФ более чем в 90% достигается за 30 мин при 60°C, а за 20 мин – при 80°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что твердый катализатор на основе нефтяных асфальтенов, содержащий как сульфокислотные, так и нитрогруппы, обладает высокой каталитической активностью, и позволяет получить диэтил[1-(фениламино)циклогексил]фосфонат с концентрацией 90% в реакционной массе за 30 мин при 60°C, что в 2.8 раза выше, чем в реакции без катализатора. Приготовленные таким образом катализаторы на основе нефтяных асфальтенов могут найти широкое распространение в качестве замены дорогим импортным аналогам.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников Распределенного коллективного спектро-аналитического Центра изучения строения, состава и свойств веществ и материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки “Федерального исследовательского центра “Казанского научного центра Российской Академии наук” за проведенные исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. Москва: Химия, 1973. 216 с.

- Новый справочник химика и технолога: справочное издание, Ч. 2: Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Под ред. Столярова В.А. Санкт-Петербург: Профессинал, 2006. 1142 с.
- Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Milordov D.V.* // *Petrol. Sci. Technol.* 2016. V. 34. № 22. P. 1805.
- Shabalin K.V., Musin L.I., Foss L.E., Nagornova O.A., Morozov V.I., Borisov D.N., Yakubov M.R.* // *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. № 2. P. 222.
- Nagornova O.A., Foss L.E., Shabalin K.V., Musin L.I., Borisov D.N., Yakubov M.R.* // *Chem. Technol. Fuels Oils.* 2021. V. 57. № 4. P. 645.
- Шабалин К.В., Фосс Л.Е., Мусин Л.И., Нагорнова О.А., Губайдуллин А.Т., Сайфина А.Ф., Ханнанов А.А., Вахитов И.Р., Борисов Д.Н.* // *ХТТМ.* 2020. № 4. С. 33. (*Shabalin K.V., Foss L.E., Musin L.I., Nagornova O.A., Gubaidullin A.T., Saifina A.F., Khannanov A.A., Vakhitov I.R., Borisov D.N.* // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils.* 2020. V. 56. № 4. P. 558.)
- Foss L.E., Shabalin K.V., Musin L.I., Nagornova O.A., Salikhov R.Z., Borisov D.N., Musin R.Z., Yakubov M.R.* // *Petrol. Chem.* 2020. T. 60. № 6. С. 709.
- Samoilov V., Kniazeva M., Kuchinskaya T., Maximov A., Foss L., Borisov D., Yakubov M.* // *Catalysts.* 2021. V. 11. № 7. P. 776.
- Смит М.* Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. Углубленный курс. В 4-х томах. Том 1. Москва: Лаборатория знаний, 2020. 458 с. (*Smith M.B.* *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure.* – John Wiley & Sons, 2020. 2144 p.). Подробнее: <https://www.labirint.ru/books/708200/>
- Черкасов Р.А., Галкин В.И.* // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. № 10. С. 940.
- Губницкая Е.С., Пересыпкина Л.П., Самарай Л.И.* // *Успехи химии.* 1990. Т. 59. № 8. С. 1386.
- Moonen K., Laureyn I., Stevens C.V.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. № 12. P. 6177.
- Kafarski P., Górniak M.G., Andrasiak I.* // *Curr. Green Chem.* 2015. V. 2. P. 218.
- Gangireddy C.S.R., Chinthaparthi R.R., Mudumala V.R., Mamilla M., Arigala U.R.S.* // *Heteroatom Chem.* 2014. V. 25. № 3. P. 147.
- Nadiveedhi M.R., Nuthalapati P., Gundluru M., Yanamula M.R., Kallimakula S.V., Pasupuleti V.R., Avula V.K.R., Vallela S., Zyryanov G.V., Balam S.K., Cirandur S.R.* // *ACS omega.* 2021. V. 6. № 4. P. 2934.
- Bálint E., Tóth R.E., Keglevich G.* // *Heteroatom Chem.* 2016. T. 27. № 5. P. 323.
- Varga P.R., Keglevich G.* // *Molecules.* 2021. V. 26. № 9. P. 2511.
- Петров К.А., Чаузов В.А., Ерохина Т.С.* // *Успехи химии.* 1974. Т. 43. № 11. С. 2045.

Kinetic Regularities of the Kabachnik–Fields Reaction under Sulfoanionic Catalysis Asphaltene-Based Exchangers

L. E. Foss^a, *, K. V. Shabalin^a, M. R. Yakubov^a, and D. N. Borisov^a

^a*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,
Russian Academy of Sciences, st. Arbuzova 8, Kazan, 420088 Russia*

**e-mail: iacw212@gmail.com*

Strongly cationic exchangers were obtained by sulfonation and successive sulfonation and nitration of petroleum asphaltenes and characterized by IR spectroscopy, acid-base titration, the surface morphology was studied by scanning electron microscopy. The kinetic regularities of the Kabachnik–Fields reaction were studied at various temperatures during catalysis by cationic exchangers based on asphaltenes and in the absence of a catalyst.

Keywords: asphaltenes, sulfonic cation exchanger, catalyst, Kabachnik–Fields reaction, kinetics