

Рис. 1. Влияние температуры и структуры катализатора на реакцию жидкофазного окисления ПТБК в присутствии N-ГФИ. Содержание катализатора 2.0 мас.%. Катализатор: 1–5 – N-ГФИ, 6 – 4-фенил-N-ГФИ, 7 – 4-метил-N-ГФИ. Температура, °C: 1 – 100; 2 – 110; 3, 6, 7 – 120; 4 – 130; 5 – 140.

Очевидно, что предлагаемый способ синтеза ПТБФ имеет существенные преимущества перед методом получения ПТБФ алкилированием фенола изобутиленом [2–4], так как он базируется на доступном нефтехимическом сырье (изопропилбензоле), хорошо апробированной технологии синтеза фенола и ацетона “Кумольным” методом, исключает образование *m*- и *n*-изомеров *трет*-бутилфенола. Сфера применения ПТБФ – ценного продукта основного органического и нефтехимического синтеза – постоянно расширяется, охватывая производство антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок, макроциклических соединений (каликсаренов) и, в последнее время, фармацевтических препаратов [2, 3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался ПТБК с содержанием основного вещества 98.5%, полученный алкилированием кумола *трет*-бутиловым спиртом по известной методике [4], и имеющий следующие константы: $T_{\text{кип}} = 217^\circ\text{C}$. ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м.д. (J , Гц): 7.28 д (2H (аром.), H-2, H-6, $^3J = 8.1$), 7.14 д (2H (аром.), H-3, H-5, $^3J = 8.1$), 2.8–2.9 септет (1H, СН (изопропил)); 1.25 с (9H, C(CH₃)₃), 1.18 д (6H, 2CH₃ (изопропил), $^3J = 6.8$). Спектры записаны с использованием ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400 (400.4 МГц). В качестве растворителя использована смесь ДМСО- d_6 -CCl₄. В качестве внутреннего стандарта использовали тетраметилсилан. ИК-спектр ПТБК: 3000 см⁻¹ (C–H-связи в ароматическом кольце), 1611.94, 1513.85 см⁻¹

(C=C-связи бензольного кольца), 827.54 см⁻¹ (замещение в бензольном кольце), симметричные колебания 1393.87, 1362.96, и 2869.76 см⁻¹ и антисимметричные 1462.86 см⁻¹ (δ CH₃), 829.73 см⁻¹ (1,4 замещение), 1709.09 и 1016.02 см⁻¹ (ν O–H).

Окисление ПТБК проводили при атмосферном давлении на установке проточно-замкнутого типа [4]. Оксидат анализировали на содержание ГП методом иодометрического титрования [4]. В качестве катализатора использовали N-гидроксифталимид (и его производные), полученные взаимодействием фталевого ангидрида или его производного и гидроксилamina солянокислого по известной методике [4].

Полученный в работе ГП ПТБК – белое кристаллическое вещество, $T_{\text{пл}} = 72^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц), δ , м.д. (J , Гц): 7.42 м (4H, 4CH (аром.)), 7.28 с (1H, O–O–H), 1.63 д (6H, 2CH₃ (изопропил), $^4J = 1.7$), 1.35 д (9H, 3CH₃, $^4J = 1.1$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Жидкофазное окисление ПТБК первоначально было изучено с использованием в качестве инициатора ГП ПТБК в интервале температур от 100 до 120°C. Из табл. 1 видно, что изменение условий проведения процесса (температуры, продолжительность, концентрации инициатора) не позволяет достичь конверсии ПТБК более 20–25% при селективности образования ГП не выше 80–85%.

Увеличить скорость окисления ПТБК и селективность образования *трет*-ГП ПТБК до 90–95% удалось за счет применения N-гидроксифталимид (N-ГФИ), использование которого позволяет существенно повысить эффективность окисления *втор*-алкиларенов до ГП [1, 5–10].

Как видно из табл. 1 и рис. 1, в присутствии 2.0 мас. % N-ГФИ повышение температуры со 100 до 140°C приводит к равномерному увеличению скорости окисления ПТБК, однако при температуре 130–140°C через 1 ч реакции начинается разложение ГП, что приводит к снижению селективности образования ГП. Максимальная конверсия углеводорода (40–43%) достигается за 75 мин реакции при температуре 140°C. Селективность образования *трет*-ГП ПТБК во всех экспериментах была не ниже 95–97%. Таким образом, использование N-ГФИ позволило повысить конверсию ПТБК в 2–3 раза, а селективность образования ГП ПТБК – с 80–85 до 95–98%, по сравнению с окислением в присутствии инициатора ГП ПТБК.

Из данных, представленных в табл. 1, видно также, что повышение концентрации катализатора с 1.0 до 4.0 мас. % при температуре 120°C позволяет увеличить скорость образования ГП

Таблица 1. Влияние различных факторов на конверсию ПТБК и селективность образования ГП ПТБК

Катализатор/ инициатор	Содержание катализатора/ инициатора, мас. %	Время, мин	Температура, °С	Содержание ГП ПТБК в продуктах окисления, мас. %	Селек- тивность образования ГП ПТБК, %	Конверсия ПТБК, %
ГП ПТБК	0.07	60	100	6.7	89.0	7.5
ГП ПТБК	0.07	60	110	9.2	88.3	10.4
ГП ПТБК	0.07	60	120	12.9	87.1	14.8
ГП ПТБК	0.07	90	120	19.0	85.0	22.4
ГП ПТБК	2.0	60	120	20.5	79.3	25.9
N-ГФИ	2.0	75	100	10.0	97.1	10.3
N-ГФИ	2.0	75	110	21.1	97.7	21.6
N-ГФИ	2.0	75	120	31.9	95.6	33.4
N-ГФИ	2.0	75	130	36.8	95.2	39.5
N-ГФИ	2.0	75	140	41.4	94.2	43.9
4-метил-N-ГФИ	2.0	30	110	23.1	98.1	23.5
4-метил-N-ГФИ	2.0	30	120	35.1	93.7	37.4
4-метил-N-ГФИ	2.0	30	130	40.1	92.5	43.4
4-фенил-N-ГФИ	2.0	40	110	17.0	99.1	17.2
4-фенил-N-ГФИ	2.0	40	120	33.1	97.5	30.9
4-фенил-N-ГФИ	2.0	40	130	36.0	95.2	35.7
N-ГФИ+ ГП ПТБК	2.0 + 0.07	75	130	52.1	95.6	54.5
N-ГФИ	2.0	75	120	22.4	96.4	23.2
N-ГФИ*	2.0	75	120	22.6	96.7	23.4
N-ГФИ	1.0	15	120	2.4	98.9	2.4
N-ГФИ	2.0	15	120	4.5	99.0	4.5
N-ГФИ	3.0	15	120	7.0	98.7	7.1
N-ГФИ	4.0	15	120	10.4	98.5	10.6

* Пятый цикл использования катализатора.

ПТБК с 8–10 до 35–40% за один час. Однако использование N-ГФИ в количестве 1–1.5 мас. % вполне достаточно для эффективного окисления ПТБК в ГП.

Совместное применение катализатора N-ГФИ и ГП ПТБК в качестве инициатора, как видно из табл. 1, также оказывает положительное влияние на параметры окисления ПТБК. Так, при температуре 130°C, содержании N-ГФИ 2 мас. %, содержании ГП ПТБК 0.07 мас. % удалось за 75 мин достичь конверсии УВ свыше 50 мас. %

при селективности образования целевого продукта 95.6%.

При охлаждении продуктов окисления до комнатной температуры примерно 90–95% N-ГФИ, содержащегося в оксидате, выпадает в осадок. При этом состав и качественные характеристики N-ГФИ не меняются, что позволяет использовать его в процессе окисления многократно. Так, при использовании выпавшего в осадок N-ГФИ при жидкофазном окислении ПТБК его каталитиче-

ская активность не снижается как минимум в течение 5 циклов.

Повысить эффективность окисления *втор*-алкилароматических УВ можно за счет использования N-ГФИ, модифицированного введением в его структуру электронодонорных заместителей [11]. Этот подход был использован и при окислении ПТБК. Из табл. 1 и рис. 1 видно, что наличие в молекуле N-ГФИ электронодонорных заместителей (метильных, фенильных групп) способствует повышению скорости окисления ПТБК. Так, например, в присутствии 4-метил-N-ГФИ

при температуре 120°C удается достичь содержания ГП ПТБК в 34–40% (с селективностью выше 95%) вдвое быстрее, чем при использовании незамещенного N-ГФИ.

Достижение высокой концентрации ГП ПТБК при исключительно высокой селективности его образования по-видимому связано с протеканием комплекса превращений с участием фталимидного катализатора, который приводит к необрываемому продолжению цепи N-гидроксифталимидными радикалами, по схеме [5]:

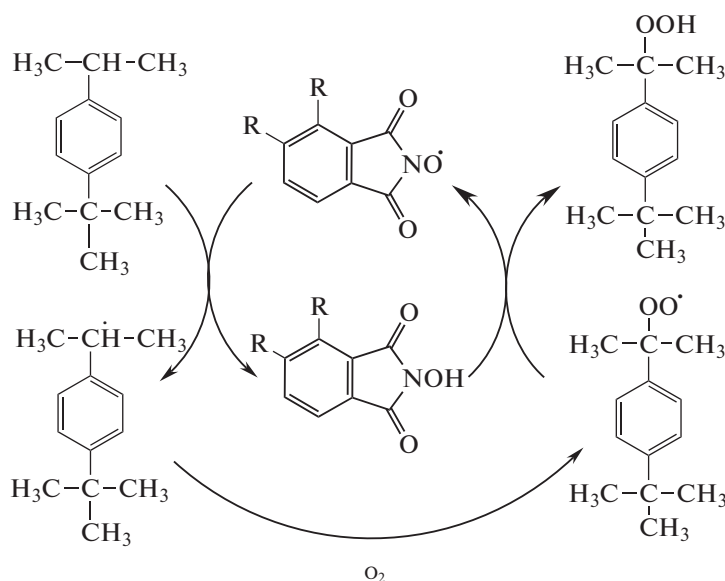


Схема. Схема реакции аэробного жидкофазного окисления *пара-трет*-бутилкумола в присутствии N-гидроксифталимидного катализатора.

Таким образом, одновременно с иницирующим и каталитическим эффектом влияние N-ГФИ сводится к увеличению длины цепи, что естественно приводит к уменьшению образования побочных продуктов по сравнению с образованием целевого ГП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние основных технологических параметров, таких как температура, концентрация и структура катализатора, продолжительность реакции на показатели жидкофазного окисления *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида.

Аэробное окисление *пара-трет*-бутилкумола проведенное в присутствии N-гидроксифталимидного катализатора и его производных как индивидуально, так и совместно с гидропероксидным инициатором, позволяет достичь конверсии УВ 40–55% при селективности образования ГП на уровне 95–98% за 60–75 мин реакции.

Подтверждена возможность повторного использования N-ГФИ без снижения его каталитической активности. Рассмотрен механизм процесса.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Яркина Елизавета Михайловна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9719-3467>

Курганова Екатерина Анатольевна, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Фролов Александр Сергеевич, к.х.н., ст. преподаватель, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Лебедева Нина Валентиновна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2074-6649>

Кошель Георгий Николаевич, д.х.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курганова Е.А., Сапунов В.Н., Кошель Г.Н., Фролов А.С. // Известия РАН. Серия хим. 2016. № 2. С. 2115.
2. Апостолов С.А., Бабаиш С.Е., Белкина Е.И., Беренц А.Д. Новый справочник химика и технолога: сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Санкт-Петербург: АНО МПО "Профессионал", 2002. 988 с.
3. Saha M., Hossain M.K., Ashaduzzama M., Afroza S.T., Galib M., Sharif N. // Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 2009. V. 44. P. 131.
4. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N. // European J. of Analytical and Applied Chemistry. 2015. V. 1. P. 16.
5. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahama T. // Adv. Synth. Catal. 2001. V. 343. № 5. P. 393
6. Kasperczyk K., Orlińska B., Zawadiak J. // Cent. Eur. J. Chem. 2014. V. 12. № 1. P. 1176.
7. Fukuda O., Sakaguchi S., Ishii Y. // Adv. Synth. Catal. 2001. V. 343. № 8. P. 809.
8. Melone L., Prosperini S., Ercole G., Pastor N., Punta C. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2014. V. 89. № 9. P. 1370.
9. Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Шакун В.А., Мазурин О.А. // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 357.
10. Orlińska B., Zawadiak J. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2013. V. 110. P. 15.
11. Boring E., Geletii Y.V., Hill C.L. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2001 V. 176. P. 49.