

УДК 542.97+547.313+547.56+665.9

АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2018 г. М. П. Бороноев, Ма Гоцзюн, М. Ю. Таланова, Э. А. Караханов*

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: kar@petrol.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 21.12.2017 г.

Получен катализатор на основе мезопористого органического носителя фенолформальдегидный полимер (MPF), модифицированный ионной жидкостью IMHSO_4 . Его каталитическая активность была исследована на примере алкилирования ароматических соединений октенем-1. Установлено, что при использовании катализатора в алкилировании фенолов получаются как алкилфенолы (С-алкилаты), так и алкилфениловые эфиры (О-алкилаты) с общим выходом до 60%. При алкилировании бензола и его производных значимые величины конверсий (45–50%) достигаются только для толуола и анизола.

Ключевые слова: мезопористые фенолформальдегидные полимеры, алкилирование, имидазольные ионные жидкости.

DOI: 10.7868/S0028242118030085

Основным путем синтеза алкилароматических соединений является алкилирование по Фриделю–Крафтсу олефинами, спиртами, галогенпроизводными в присутствии кислых катализаторов. Это твердокислотные катализаторы: цеолиты различных модификаций [1], полимерные сульфокатиониты [2], модифицированные мезопористые материалы [3].

Иммобилизованные ионные жидкости (ИЖ) в качестве гетерогенных катализаторов привлекают в последнее время все большее внимание [4]. ИЖ были нанесены на такие материалы как магнитные наночастицы [5], оксиды металлов [6], полистирол [7], углеродные нанотрубки [8], диоксид кремния [9]. Для иммобилизации ИЖ также широко используются мезопористые материалы [10]. Включение фрагментов ИЖ в полимерную цепь сочетает их уникальные свойства с общими особенностями мезопористых носителей: высокоразвитой поверхностью, большим объемом пор и возможностью химического модифицирования; все это позволяет использовать такие материалы как катализаторы самых разнообразных реакций [11–15].

ИЖ на основе имидазола, иммобилизованные в мезопористый материал типа фенолформальдегидного полимера, могут быть использованы в качестве кислотных катализаторов алкилирования.

В настоящей работе был синтезирован кислотный катализатор $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IMHSO}_4$ и испытан в реакции алкилирования ароматических соединений октенем-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приборы и методы. Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Характеристики пористости образцов определены на анализаторе Gemini VII 2390. Перед измерениями образцы были дегазированы при температуре 120 °С в течение 6 ч. Изотермы адсорбции–десорбции азота регистрировались при температуре 77 К. Удельная поверхность была рассчитана по модели ВЕТ (Брунауэра–Эммета–Тэллера) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$. Общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитаны по модели ВЈН (Баррета–Джойнера–Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Анализ образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) был выполнен при помощи микроскопа LEO912 AB OMEGA (увеличение от 80× до 500 000×, разрешение изображения: 0.2–0.34 нм). Потенциал электронного пучка составлял 100 эВ. Обработка микрофотографий и расчет среднего размера частиц производились с помощью программы ImageJ.

Анализ методом *твердотельной ЯМР-спектроскопии* на ядрах ^{13}C проводили на приборе Varian NMR Systems при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме при частоте вращения равной 10 кГц.

Анализ *методом ИК-спектроскопии* с Фурье-преобразованиями выполнен на приборе Nicolet IR2000.

Анализ *методом газо-жидкостной хроматографии* проводили на хроматографе "Hewlett-Packard" с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 30 м, заполненной фазой SE-30, при программировании температуры от 60 до 230 °С, газ-носитель – гелий. Анализ проводили в присутствии внутреннего стандарта – *n*-ундекана.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили в системе, включающей газовый хроматограф Finnigan Focus и масс-спектрометр Finnigan DSQ, в режиме с делением потока 1:20; температура инжектора 250 °С; газ-носитель – гелий. Колонка DB-5MS 12 м – 0.1 мм – 0.25 мкм. Температура термостата хроматографа программировалась от 70 до 300 °С со скоростью 4 °С/мин с выдержкой при этой температуре 20 мин. Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230 °С, сканирование в диапазоне 40–500 а.е.м. Идентификацию продуктов проводили на основании сравнения их масс-спектров со спектрами соединений, представленных в базе данных NIST/EPA/NIH.

Элементный анализ проводили с помощью анализатора LECO CHNS-932.

Синтез материала MPF. Синтез мезопористого фенолформальдегидного полимера (MPF) проводили по методике, описанной нами ранее [16, 17].

Данные ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 32.6 (C_{H_2}), 130 ($\text{C}_{\text{H}_\text{Ar}}$), 152.4 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OH}$).

Синтез MPF–CH₂Cl. Модификацию полимера MPF хлорметильными группами проводили по методике [18]. В круглодонную колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали 2.0 г мезопористого полимера MPF и 20 мл хлорметилметилового эфира (0.26 ммоль). К полученной суспензии добавляли 8.0 г AlCl₃ (1.5 ммоль), после чего перемешивали в течение 10 ч. Затем суспензию отделяли фильтрованием, осадок промывали водой и ацетоном (по 3 раза). Полученный материал MPF–CH₂Cl представлял собой черный порошок. Выход продукта составил 2.1 г. Данные элементного анализа: Cl – 1.99%. ИК (см⁻¹): 705.

Синтез модифицированного имидазолом мезопористого фенолформальдегидного полимера MPF–CH₂IM. В круглодонную колбу, снабженную

магнитной мешалкой и обратным холодильником, поместили 0.9 г MPF–CH₂Cl и 0.2 г (2.9 ммоль) имидазола в 5 мл ацетонитрила, смесь кипятили в течение 24 ч. Полученный продукт отфильтровали и промывали ацетоном, затем сушили в вакууме. Получили 0.8 г MPFCH₂IM. Данные элементного анализа: N – 1.98%, ИК (см⁻¹): 1565, 1460, 1340, 1145.

Синтез кислотного катализатора MPF–CH₂IMHSO₄. В круглодонную колбу поместили 0.24 г MPF–CH₂IM и 0.035 г 50% р-ра H₂SO₄. Смесь перемешивали 12 ч при 60 °С, затем сушили в вакууме. Получили 0.25 г катализатора MPF–CH₂IMHSO₄. Данные элементного анализа: N–1.85, S – 2.23%. ИК (см⁻¹): 1040, 1225.

Проведение каталитических экспериментов. В термостатируемый реактор, снабженный магнитной мешалкой и обратным холодильником, помещали рассчитанные количества ароматического соединения и октена-1, затем добавляли катализатор и ундекан в качестве внутреннего стандарта. Реакционную смесь перемешивали при определенной температуре в течение заданного времени. Затем реактор охлаждали, добавляли 1 мл эфира, катализатор отделяли фильтрованием. Смесь анализировали с помощью метода ГЖХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мезопористый органический полимер MPF был синтезирован нами согласно методике, описанной в ранних работах [16, 17]. Далее полимер модифицировали ионной жидкостью (*схема 1*).

Образец MPF был охарактеризован методами твердотельной ^{13}C ЯМР спектроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Образец MPF был охарактеризован методами твердотельной ^{13}C ЯМР-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

В спектре ^{13}C ЯМР образца MPF можно выделить сигналы в области 110–150 м.д., которые соответствуют атомам углерода ароматических фрагментов; сигналы, находящиеся в интервале 150–170 м.д., относятся к атомам углерода, связанными с гидроксильными группами; сигналы в области 10–50 м.д. относятся к метиленовым мостикам и формальдегидным остаткам [19].

Согласно данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (табл. 1, рис. 1) синтезированный образец обладает высокой удельной площадью поверхности 395 м²/г. В области низких давлений ($P/P_0 = 0–0.05$) наблюдается резкое поглощение азота, что свидетельствует о присутствии микропор в структуре материала, а наличие петли

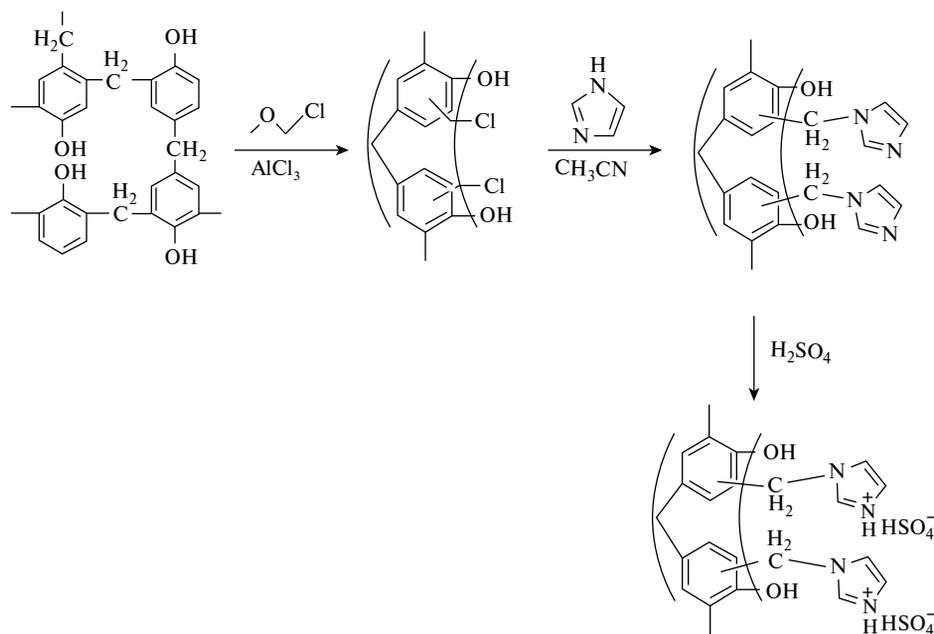


Схема 1. Синтез мезопористого носителя $\text{MPF-CH}_2\text{IMHSO}_4$.

гистерезиса в области 0.4–0.8 относительного давления подтверждает мезопористую природу полученного материала.

На микрофотографиях, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), отчетливо наблюдаются каналы и гексагональные ячейки диаметром около 10 нм, характерные для мезопористых материалов типа SBA-15 [20]. Таким образом, данные низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и ПЭМ свидетельствуют о наличии упорядоченной пористой структуры полимера.

Модификацию поверхности материала MPF проводили в три стадии: реакцией хлорметилирования ароматических колец с помощью хлорметилметилового эфира в присутствии катализатора AlCl_3 был получен $\text{MPF-CH}_2\text{Cl}$, затем хлорметилованный полимер взаимодействовал

с имидазолом с образованием $\text{MPF-CH}_2\text{IM}$ и, наконец, полученный материал обрабатывался серной кислотой, в результате чего получался $\text{MPF-CH}_2\text{IMHSO}_4$.

Количество “привитой” кислой имидазольной ионной жидкости в образце $\text{MPF-CH}_2\text{IMHSO}_4$ было рассчитано на основании данных элементного анализа (2.23% S) и составило 0.71 ммоль/г.

Полученные образцы были также охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, твердотельной спектроскопии ^{13}C ЯМР.

Хлорметилирование мезопористого углеродного полимера MPF и последующая его модификация приводили к частичному разрушению поверхностного слоя носителя и уменьшению его удельной поверхности (до $95 \text{ м}^2/\text{г}$), а также объема пор

Таблица 1. Физико-химические характеристики мезопористых полимеров до и после модификации

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$	Содерж. элемент, %
MPF	395	0.38	4.5	—
$\text{MPF-CH}_2\text{Cl}$	393	0.38	4.0	Cl–1.99
$\text{MPF-CH}_2\text{IM}$	109	0.12	3.9	N–1.98
$\text{MPF-CH}_2\text{IMHSO}_4$	95	0.12	4.1	S–2.23 N–1.85

* Площадь поверхности рассчитана с использованием модели ВЕТ; объем и размер пор рассчитаны с использованием модели ВЖН на основании адсорбционной ветви изотермы.

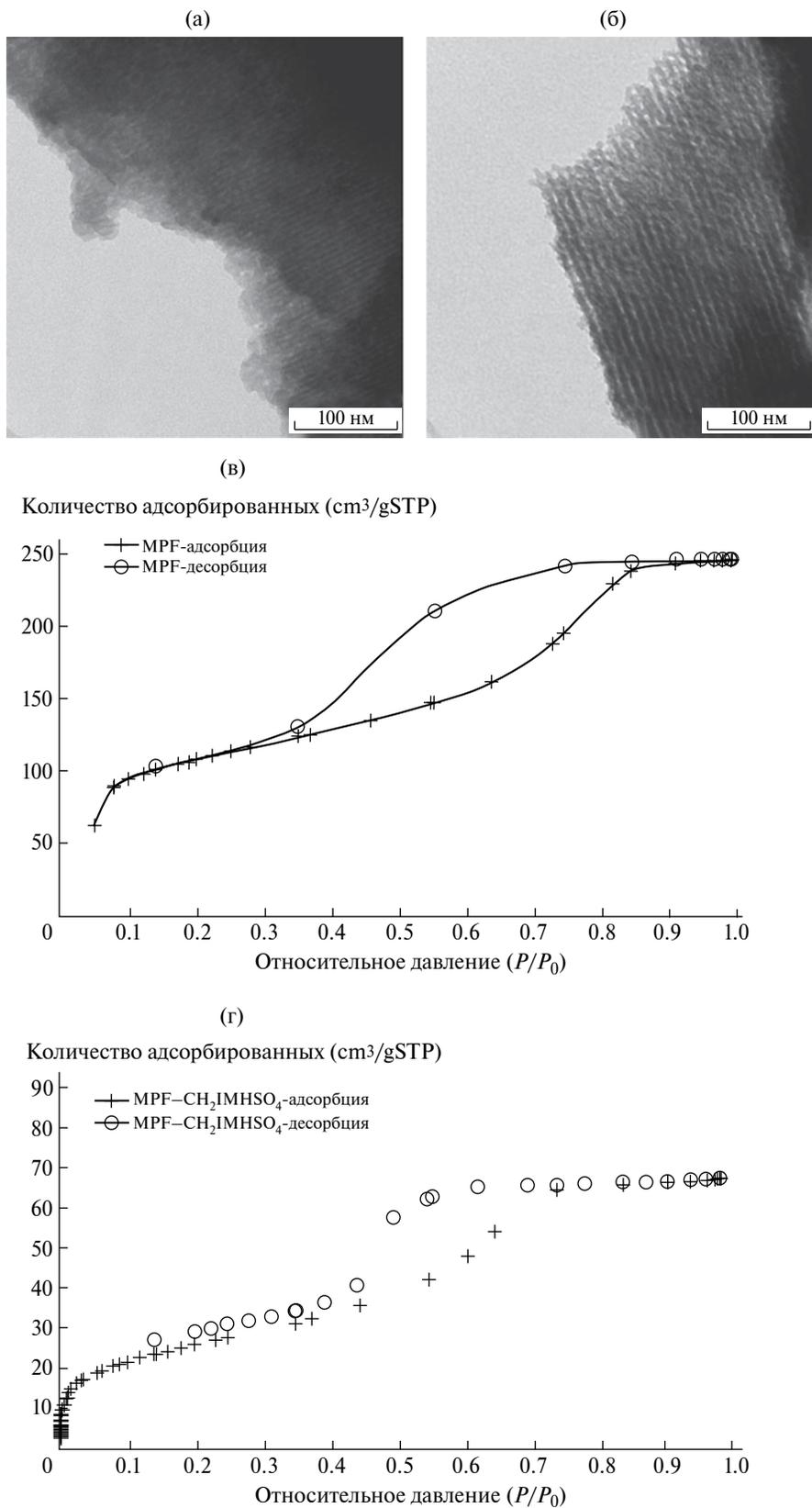


Рис. 1. Микрофотография полимера MPF (а), микрофотография полимера MPF-CH₂IMHSO₄ (б), изотерма адсорбции-десорбции N₂ для мезопористого материала MPF (в), изотерма адсорбции-десорбции N₂ для мезопористого материала MPF-CH₂IMHSO₄ (г).

(до $0.12 \text{ см}^2/\text{г}$). Тем не менее, данные низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (табл. 1) и данные ПЭМ (рис. 1а, б) свидетельствуют о сохранении упорядоченной мезоструктуры после функционализации.

В спектрах ^{13}C ЯМР образца $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IM}$ и исходного полимера MPF не наблюдалось существенных различий, в них сохранились сигналы при 150–170, 110–150 и 0–50 м.д., характерные для арильных и фенольных фрагментов, метиленовых мостиков; сигналы атомов углерода имидазольного кольца при 129–134 м.д. не видны, они перекрываются увеличенным пиком ароматических углеродов.

Согласно данным ИК-спектроскопии после хлорметилирования исходного материала появляется новая полоса 705 см^{-1} (рис. 2б), что объясняется валентными колебаниями связи $\text{C}-\text{Cl}$, это указывает на то, что хлорметильные группы были успешно привиты. Стоит отметить, наблюдаемая полоса исчезала в спектре образца $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IM}$ (рис. 2в), но появились новые полосы 1565 , 1460 , 1340 , 1145 см^{-1} , которые относятся к колебаниям скелета имидазольного кольца [21]. После того как образец $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IM}$ был дополнительно кватернизирован, в спектре появились полосы, характерные для колебаний HSO_4 -группы: 1040 – 1225 см^{-1} (рис. 2г) [22].

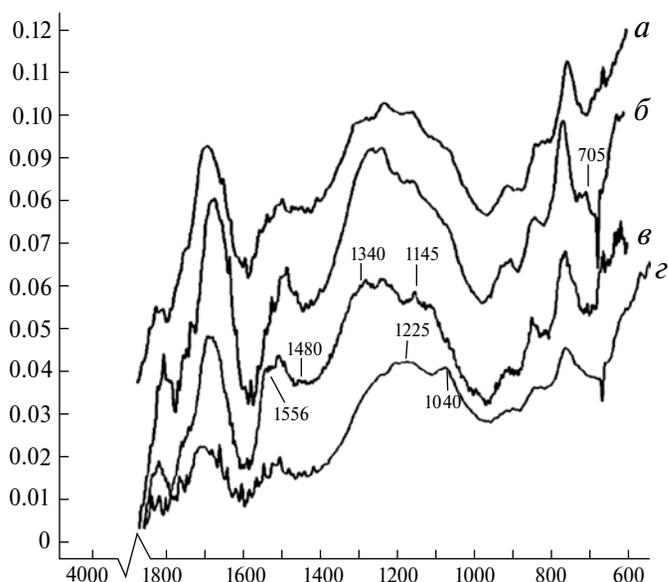


Рис. 2. ИК-спектры образцов MPF (а), $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (б), $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IM}$ (в), $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IMHSO}_4$

Полученный катализатор $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IMHSO}_4$ был испытан в реакции алкилирования фенола, в качестве субстрата был выбран октен-1. Электрофильное замещение с промежуточным образованием карбокатиона под действием катализатора может быть описано схемой 2:

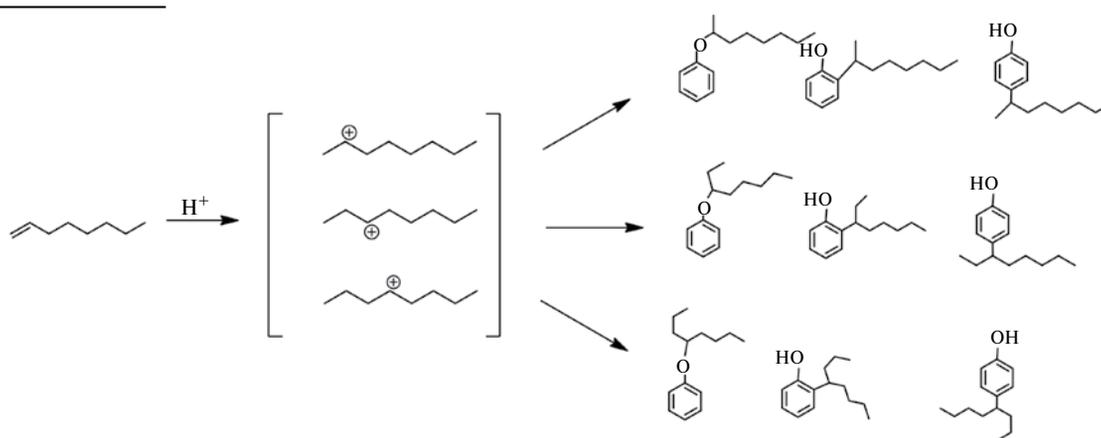


Схема 2. Схема образования продуктов алкилирования фенола октеном-1.

В отсутствие катализатора реакция не протекает в заметной степени за 6 ч при $120 \text{ }^\circ\text{C}$. При каталитическом алкилировании наблюдается образование ряда продуктов: линейные изомеры субстрата: октен-2, октен-3 и октен-4, изомерные (2-, 3- и 4-) фенилоктиловые эфиры (О-алкилаты), орто- и пара-замещенные моно-октилфенолы (С-алкилаты). Следует отметить, что образование диалкилированных продуктов в данных условиях минимально.

Зависимость выходов продуктов алкилирования от времени реакции представлена в табл. 2. За 12 ч при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (строки № 3, 4, 5, 6, 7) общая конверсия всех октенов составила 45%, при этом в первые 2 ч простые эфиры фенола (О-алкилаты) образуются в большем количестве, а после 4 ч продуктов С-алкилирования становится больше, наблюдается значительный рост коэффициента селективности С-/О-.

Таблица 2. Алкилирование фенола октен-1 в присутствии катализатора $\text{MPF-CH}_2\text{IMHSO}_4$

№	$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Конверсия по алкенам, %	О-алкилат, %	С-алкилат, %	С-/О-
1	80	6	20	90	10	0.1
2	100	6	35	42	58	1.3
3	120	2	20	75	25	0.3
4	120	4	28	19	81	4.2
5	120	6	40	18	82	4.6
6	120	9	40	13	87	7.0
7	120	12	45	12	88	7.3
8	140	6	40	6	94	15.6
9	150	6	35	5	95	19

Условия реакции: октен-1 0.32 ммоль, фенол/октен-1 = 6/1, 25 мг кат (6 мол.%).

Влияние температуры на реакцию алкилирования фенола было изучено в интервале 80–150 °С в течение 6 ч. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к увеличению выхода продуктов алкилирования. При повышении температуры от 80 до 120 °С общая конверсия всех октенов увеличивается до 40%, далее с повышением температуры ее величина не изменяется (строки № 1, 2, 5, 8, 9), а среди продуктов начинают преобладать С-алкилаты. При температуре выше 120 °С селективность по октилфенолам (С-продукты) достигает более 90% (строки № 8, 9). Это объясняется возможной изомеризацией образующихся эфиров фенола в алкилфенолы при высоких температурах. Было подтверждено, что при 120 °С на катализаторе $\text{MPF-CH}_2\text{IMHSO}_4$ за 6 ч происходит частичная (не более 50%) изомеризация 2-октилфенилового эфира в *орто*- и *пара*-октилфенолы.

Проверку возможности повторного использования катализатора проводили при 100 и 120 °С, катализатор после реакции отделяли от продуктов реакции центрифугированием с последующей

декантацией. Повторные циклы проводились без дополнительной загрузки катализатора. Как видно из рис. 3 общая конверсия октенов практически сохраняется в трех каталитических циклах при 100 °С, а при 120 °С – лишь в двух каталитических циклах, затем существенно падает. По-видимому, такой результат объясняется тем, что фенол блокирует активные центры катализатора, что приводит к потере активности.

Представляло интерес использовать полученный $\text{MPF-CH}_2\text{IMHSO}_4$ в алкилировании других ароматических соединений. В качестве субстратов были использованы: бензол, толуол, *м*-крезол, анизол, *n*-аминофенол. Реакцию проводили при 120 °С в течение 6 ч. Бензол в данных условиях не алкилируется, продукты – алкилбензолы появляются лишь при проведении реакции в течение 10 ч при 140 °С, при этом конверсия составляла лишь 8% (строка № 6). В случае толуола и анизола (строки № 4, 5) конверсии составляли около 50%. Установлено, что *пара*-аминофенол алкилируется хуже фенола, конверсия равна 12% (строка № 3).

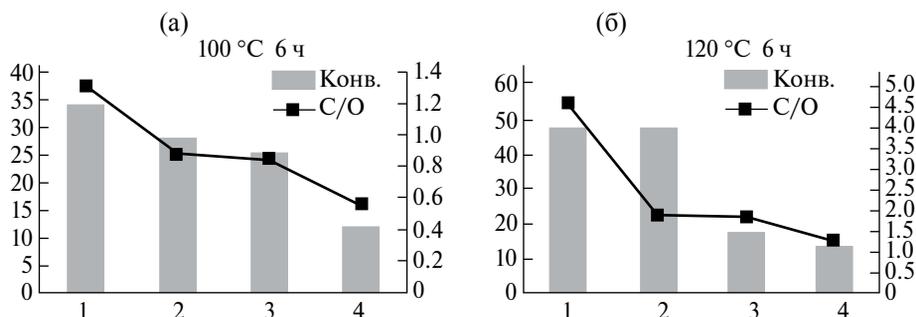


Рис. 3. Повторное использование катализатора $\text{MPF-CH}_2\text{IMHSO}_4$ в алкилировании фенола октен-1 при 100 °С (а), при 120 °С (б). Условия реакции: октен-1 0.32 ммоль, фенол/октен-1 = 6/1, 25 мг кат (6% мол.), 6 ч.

Таблица 3. Алкилирование ароматических соединений октен-1 в присутствии катализатора $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IMHSO}_4$

№	Субстрат	Конверсия по алкенам, %	C-/O-
1	Фенол	40	4.6
2	m-Крезол	60	2.0
3	n-Аминофенол	12	0.5
4	Толуол	48	
5	Анизол	46	
6	Бензол (140 °С, 10 ч)	8	

Условия реакции: октен-1 0.32 ммоль, фенол/октен-1 = 6/1, 25 мг кат (6% мол.) 120 °С, 6 ч.

В данном случае сказывается дезактивирующее влияние протонированной в условиях реакции амино-группы NH_3^+ .

Стоит отметить, что полученный в нашей работе катализатор $\text{MPF}-\text{CH}_2\text{IMHSO}_4$ по своей активности сравним с известным полимерным сульфокатионитом Amberlyst 15. Так, в работе [23] при алкилировании фенола октен-1 в аналогичных условиях (120 °С, 2 ч, фенол/октен-1 = 5/1, кат. 5% мол.) конверсия октена составила 46%, а в составе продуктов преобладающими были C-алкилаты, соотношение C-/O- составило 1.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Aitani A., Wang J.B., Wang I., Al-Khattaf S., Tsai T. // Catal. Surv. Asia. 2014. V. 18. № 1. P. 12.
- Pal R., Sarkar T., Khasnobis S. // Rev. and Accounts. 2012. V. 1. P. 570.
- Sakthivel A., Badamali S.K., Selvam P. // Micropor. Mesopor. Mater. 2000. V. 39. P. 45.
- Skoda-Földes R. // Molecules. 2014. V. 19. P. 8840.
- Zhang Y., Jiao Q., Zhen B., Wu Q., Li H. // Appl. Catal. A Gen. 2013. V. 453. P. 327.
- Decastro C., Sauvage E., Valkenberg M.H., Hölderich W.F. // J. Catal. 2000. V. 196. P. 86.
- Xu Z., Wan H., Miao J., Han M., Yang C., Guan G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 332. P. 152.
- Rodríguez-Pérez L., Teuma E., Falqui A., Gómez M., Serp P. // Chem. Commun. 2008. P. 4201.
- Vafaezadeh M., Dizicheh Z.B., Hashemi M.M. // Catal. Commun. 2013. V. 41. P. 96.
- Sun J., Yang J., Li S., Xu X. // Catal. Commun. 2016. V. 83. P. 35.
- De Castro C., Sauvage E., Valkenberg M.H., Hölderich W.F. // J. Catal. 2000. V. 196. P. 86.
- Lou L., Dong Y., Yu K., Jiang S., Song Y., Cao S., Liu S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2010. V. 333. P. 20.
- Zhao H., Yu N., Ding Y., Tan R., Liu C., Yin D., Qiu H., Yin D. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 136. P. 10.
- Wilke A., Yuan J., Antonietti M., Weber J. // ACS Macro. Lett. 2012. V. 1. № 8. P. 1028.
- Yang Z., Zhao Y., Ji G., Zhang H., Yu B., Gao X., Liu Z. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 3724.
- Karakhanov E., Boronoev M., Ignatyeva V., Maximov A., Filippova T., Kardasheva Y. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2016. V. 26. P. 1253.
- Караханов Э.А., Бороноев М.П., Игнатъева В.И., Кардашева Ю.С., Филиппова Т.Ю., Максимов А.Л. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 1. // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. № 7. P. 673.
- Yao C., Li H., Wu H., Liu W., Wu P. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1099.
- Meng Y., Gu D., Zhang F.Q., Shi Y.F., Cheng L., Feng D., Wu Z., Chen Z., Wan Y., Stein A., Zhao D. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 4447.
- Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. // Science. 1998. V. 279. P. 548.
- Zhang W., Wang Q., Wu H., Wu P., He M. // Green Chem. 2014. V. 16. P. 4767.
- Бургина Е.Б., Пономарева В.Г., Балтахинов В.П., Костровский В.Г. // Ж. структурной химии. 2005. Т. 46. № 4. С. 630.
- Freireira M., Mendes D., Freitas L., Beerthuis R., Amaranthe S., Ramos A. // Catal. Today. 2017. V. 289. P. 192.