
СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 547.599+547.563+544.478:546.831.4

**Сульфатированный диоксид циркония
в алкилировании орто-крезола камфеном**

С. А. ПОПОВА, И. Ю. ЧУКИЧЕВА, А. В. КУЧИН

*Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН,
ул. Первомайская, 48, Сыктывкар 167982 (Россия)**E-mail: popsyz@yandex.ru*

(Поступила 19.01.12; после доработки 05.05.12)

Аннотация

Исследовано влияние условий на направление алкилирования орто-крезола камфеном в присутствии сульфатированного оксида циркония. Получены продукты О- и С-алкилирования с различным строением терпенового заместителя. Показано, что в присутствии сульфатированного оксида циркония происходит образование 4-изоборнилфенола, 4-изокамфилфенола и пара-алкилированного фенола с 1,4,7-расположением метильных групп в терпеновом фрагменте. Катализ сульфатированным оксидом циркония позволяет получить пара-алкилированный 2-метилфенол с изоборнильной структурой терпенового заместителя с выходом 58 %.

Ключевые слова: сульфатированный оксид циркония, алкилирование, орто-крезол, камфен**ВВЕДЕНИЕ**

Алкилирование фенолов – промышленно важный процесс производства алкилфенолов, используемых в качестве антиоксидантов, стабилизаторов и прекурсоров для получения полезных продуктов [1]. Процесс алкилирования фенолов изучен достаточно подробно. Наибольший практический интерес представляют моно- и диалкилфенолы, получаемые из фенольных соединений в результате С-алкилирования различными алкилирующими агентами: олефинами, спиртами, эфирами. Обычно для этого типа реакций используют кислотные катализаторы, такие как $AlCl_3$, H_2SO_4 , HF , BF_3 . Использование гомогенного катализатора сопряжено с рядом проблем: коррозией оборудования, необходи-

мостью обеспечить безопасные условия проведения процессов, утилизацией отработанных катализаторов и т. д. Кроме того, гомогенные катализаторы не могут повторно использоваться. В связи с этим в последнее время возрастает интерес к исследованию гетерогенного катализа алкилирования.

Благодаря термической стабильности, регенерируемости и высокой кислотности, сульфатированный оксид циркония вызывает большой интерес исследователей. Сульфатированный оксид циркония содержит на поверхности льюисовские, бренстедовские и смешанные кислотные центры, образованные в результате сульфатирования [2]. В литературе имеется ряд примеров применения данного катализатора в процессах алкилирования [3–8]. В настоящей работе изучена актив-

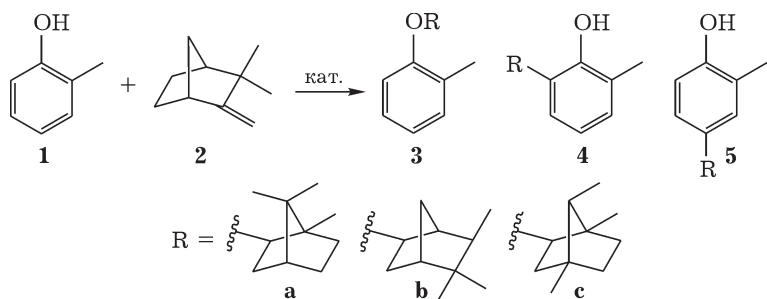


Схема 1.

ность сульфатированного оксида циркония в алкилировании *орто*-крезола камфеном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было исследовано алкилирование резорцина камфеном с использованием сульфатированного оксида циркония [9]. Нужно отметить, что в этом случае моно- и диалкилированные резорцины имели изоборнильную структуру терпенового заместителя. Терпеновый фрагмент имеет хиральные центры, поэтому в случае диалкилированных резорцинов состав продуктов значительно осложняется не только региоизомерами, но и диастереомерами. В этой связи в дальнейшем для тестирования катализаторов был выбран *орто*-крезол.

В литературе описано алкилирование *орто*-крезола камфеном на широкопористом β -цеолите [10]. В результате этого процесса в системе растворителей дихлорметан – бензол в качестве основного продукта получен изоборниловый эфир крезолола **3a** с выходом 29 %, в то время как при проведении реакции в дихлорметане преимущественно обра-

зуется *пара*-замещенный крезол с 1,4,7-расположением метильных групп в терпеновом заместителе **5c** (выход 33 %). Взаимодействие *орто*-крезола с камфеном в присутствии крезольята алюминия при 155 °C приводит к образованию в равных количествах 2-метил-6-изоборнилфенола **4a** и 2-метил-6-изокамфилфенола **4b** (по 42 %) [11].

Нами изучено влияние различных условий на протекание процесса алкилирования *о*-крезола камфеном в присутствии 5 % сульфатированного диоксида циркония, прокаленного при 450 °C (5 % ZrO_2/SO_4^{2-} (450)). В присутствии SO_4^{2-}/ZrO_2 образовывались в основном продукты *пара*-замещения. При этом происходили перегруппировки терпена с образованием изокамфилфенолов и продуктов с 1,4,7-расположением метильных групп в терпеновом фрагменте (схема 1). Известно, что в присутствии кислотных катализаторов ($HClO_4$, H_2SO_4 , полифосфорная кислота) происходит каскад скелетных перегруппировок исходного бициклического монотерпена камфена и образование терпенофенолов с различным структурным типом терпенового фрагмен-

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры на конверсию *о*-крезола и селективность алкилирования *о*-крезола камфеном (условия процесса: катализатор 5 % ZrO_2/SO_4^{2-} , прокаленный при 450 °C; молярное соотношение *о*-крезол/камфен = 1 : 1, 6 ч)

Температура, °C	Степень конверсии, %	Селективность, %				
		3a	4a	5a	5b	5c
140	71	–	18	27	13	42
120	77	–	12	36	10	42
80	71	–	15	40	18	27
60	55	9	10	45	18	18

Примечание. Прочерк – отсутствует.

ТАБЛИЦА 2

Влияние времени алкилирования на степень конверсии и селективность алкилирования (условия процесса: катализатор 5 % ZrO_2/SO_4^{2-} , прокаленный при 450 °С; молярное соотношение *o*-крезол/камфен = 1 : 1, 80 °С)

Время, ч	Степень конверсии, %	Селективность, %				
		3a	4a	5a	5b	5c
1	52	42	6	17	13	22
3	63	29	8	34	14	15
6	71	–	15	40	18	27
9	79	–	24	38	14	24

Примечание. Прочерк – отсутствует.

та [11, 12]. Судя по полученным продуктам, аналогичные процессы происходят и при катализе сульфатированным оксидом циркония.

Результаты исследования влияния температуры реакции на конверсию *o*-крезола и селективность алкилирования представлены в табл. 1.

Повышение температуры реакции от 60 до 120 °С приводило к увеличению степени конверсии *o*-крезола. Однако уже при температуре 120 °С селективность процесса снижалась относительно 4-изоборнил-2-метилфенола (5a). В этих условиях продукты 5a и 5c образовывались практически в равных количествах. Дальнейшее увеличение температуры не приводило к повышению степени конверсии исходных веществ. Вероятно, это можно объяснить дезактивацией активных центров поверхности катализатора. С этой точки зрения оптимальная температура равна 80 °С.

Изучено влияние продолжительности взаимодействия реакционной смеси на степень конверсии и селективность процесса. Установлено, что с увеличением времени взаимодей-

ствия реакционной смеси возрастает степень конверсии и изменяется соотношение продуктов реакции. Однако при нагревании более 6 ч рост степени конверсии замедляется, изменений в соотношении продуктов реакции практически нет (табл. 2). По-видимому, в этом случае также имеет место дезактивация наиболее сильных кислотных центров, что снижает скорость реагирования исходных веществ.

Молярное соотношение *o*-крезол/камфен варьировали в пределах 1 : (0.5–2). При увеличении содержания крезолола в реакционной смеси алкилирование протекало со 100 % конверсией по камфену, при этом снижался выход продуктов с не изоборнильной структурой терпенового заместителя и увеличивался выход продукта 5a (рис. 1). Избыток камфена способствовал протеканию перегруппировок и образованию в реакционной смеси в качестве основных продуктов соединения 5a и алкилированного крезолола 5c. Также избыток камфена приводил к увеличению образования крезолола 4a.

Исследована зависимость выходов продуктов реакции от количества катализатора 5 % $ZrO_2/$

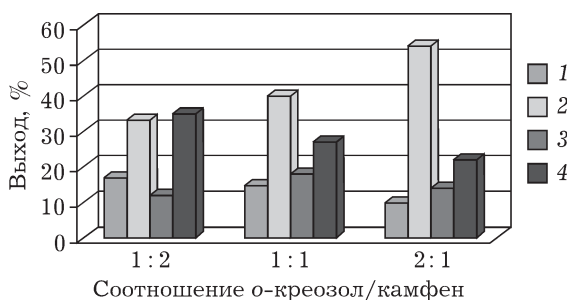


Рис. 1. Влияние молярного соотношения *o*-крезол/камфен на выходы продуктов алкилирования: 4a (1), 4b (2), 5a (3), 5c (4).

ТАБЛИЦА 3

Влияние количества катализатора на выход продуктов алкилирования, %

Количество катализатора, мас. %	3a	4a	5a	5b	5c
10	31	14	39	–	16
30	12	16	44	11	17
50	–	12	58	8	22
70	–	18	56	7	19
100	–	13	54	11	22

Примечание. Прочерк – отсутствует.

SO_4^{2-} (450) при 80 °С, молярном соотношении *o*-крезол/камфен = 2 : 1 (табл. 3). Обнаружено, что увеличение количества катализатора уменьшает образование эфира и способствует преимущественному протеканию *C*-алкилирования. Следует отметить, что изменение количества катализатора существенно влияет только на выходы продуктов **3a** и **5a**. В то же время введение катализатора в количестве свыше 50 мас. % не оказывает значительного влияния на выход 4-изоборнил-2-метилфенола **5a**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

^1H и ^{13}C ЯМР-спектры полученных веществ записывали на спектрометре Bruker Avance II 300 (300 и 75 МГц соответственно) в CDCl_3 при комнатной температуре. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы хлороформа (δ_{H} 7.26 м. д., δ_{C} 76.90 м. д.). Отнесение сигналов выполняли с использованием ^{13}C ЯМР-спектров, записанных в режиме JMOD.

Контроль чистоты исходных крезоло, камфена и анализ летучих продуктов реакций осуществляли методом ГЖХ на приборе Shimadzu GC-2010AF с использованием пламенно-ионизационного детектора (газ-носитель – гелий) на капиллярной колонке HP-1 (Agilent, 60 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, температурный режим 100–240 °С, нагрев 6 °С/мин).

Катализатор $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ получали по методике, описанной в работе [5], взаимодействием водного раствора аммиака (25 %) с $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре с pH 8. Осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (реакция с AgNO_3) и высушивали при температуре 120 °С в течение 24 ч. Полученный гидроксид циркония пропитывали соответствующим количеством раствора 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, высушивали при температуре 120 °С в течение 24 ч и прокаливали при температуре 450 °С. Кристаллографический фазовый состав катализатора определяли на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α -излучение). Сканирование производили в интервале $2\theta = 10$ – 80° . Удельную площадь поверхности и пористость катализатора измеряли по физической сорбции N_2 на приборе ASAP 2400 V3.07. Для

расчета удельной площади поверхности использовали стандартный многоточечный метод БЭТ.

Порошковая рентгенограмма образца $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, прокаленного при 450 °С, показала наличие только тетрагональной фазы диоксида циркония. Удельная площадь поверхности катализатора составила 137 м²/г, объем пор 0.145 мл/г, средний размер пор 42 Å. Характеристики полученного катализатора соответствуют литературным данным [5].

Общая методика алкилирования орто-крезола камфеном

В двугорлую колбу, снабженную термометром и обратным холодильником, помещали навески *o*-крезола (1.00 г, 9 ммоль) и камфена (1.24 г, 9 ммоль) и добавляли катализатор. При изменении соотношения *o*-крезол/камфен навеску компонента, используемого в избытке, пропорционально увеличивали. Реакцию проводили при температурах от 80 до 140 °С и постоянном перемешивании (контроль по ГЖХ). По окончании реакции смесь растворяли в диэтиловом эфире и отфильтровывали катализатор. Полученный раствор упаривали на ротационном испарителе. Разделение продуктов реакции проводили с помощью колоночной хроматографии (наполнение “мокрым” способом) на силикагеле Alfa Aesar 70/230μ, элюируя вещества системой растворителей “петролейный эфир – диэтиловый эфир”.

Спектральные характеристики полученных соединений соответствуют литературным данным [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследовано алкилирование *o*-крезола камфеном в присутствии сульфатированного оксида циркония. Установлено, что 5 % $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, прокаленный при 450 °С, служит активным *para*-ориентирующим катализатором алкилирования *o*-крезола камфеном. Исследовано влияние условий алкилирования на направление протекания процесса. При алкилировании *o*-крезола камфеном в присутствии 5 % $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ (450) при 80 °С, молярном соотношении *o*-крезол/камфен, равном 2 : 1, и массовой доле катализатора 50 % получен *para*-алкилированный

2-метилфенол с изоборнильной структурой терпенового заместителя с выходом 58 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Харлампович Г. Д., Чуркин Ю. В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
- 2 Reddy B. M., Patil M. K. // Chem. Rev. 2009. Vol. 109, No. 6. P. 2185.
- 3 Smirnova M. Yu., Toktarev A. V., Ayupov A. B., Echevsky G. V. // Catal. Today. 2010. Vol. 152. P. 17.
- 4 Vishwanathan V. // React. Kinet. Catal. Lett. 2007. Vol. 92, No. 2. P. 311.
- 5 Vishwanathan V., Balakrishna G., Rajesh B., Jayasri V., Sikhvivilu L. M., Coville N. J. // Catal. Commun. 2008. Vol. 9. P. 2422.
- 6 Yadav G. D., Pathre G. S. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2006. Vol. 243. P. 77.
- 7 Wang Z., Shui H., and Sun K. // Kinet. Catal. 2009. Vol. 50, No. 3. P. 435.
- 8 Ganapati D. Yadav, Tushar S. Thorat // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. Vol. 35. No. 3. P. 721–731.
- 9 Попова С. А., Чукичева И. Ю., Кучин А. В. // Бутлер. сообщения. 2011. Т. 25, № 6. С. 81.
- 10 Фоменко В. В., Корчагина Д. В., Салахутдинов Н. Ф., Багрянская И. Ю., Гатиллов Ю. В., Ионе К. Г., Бархаш В. А. // ЖОрХ. 2000. Т. 36, № 4. С. 564.
- 11 Хейфиц Л. А., Аульченко И. С. // Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. М.: Пищевая пром-сть, 1968. С. 142–190.
- 12 Berkessel A., Vennemann M. R. and Lex J. // Eur. J. Org. Chem. 2002. P. 2800.