



ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛБЕНЗОЛА

Г.Н. Кошель, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, А.И. Коршунова

Кошель Г.Н., д-р хим. наук, профессор; Курганова Е.А., д-р хим. наук, профессор; Фролов А.С., канд. хим. наук, доцент; Коршунова А. И., студент-магистрант
Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
© Автор для переписки, e-mail: kurganovaea@yustu.ru

Ключевые слова:

циклогексилбензол,
жидкофазное окисление,
третичный гидропероксид
циклогексилбензола,
вторичный гидропероксид
циклогексилбензола

Изучен состав продуктов жидкофазного окисления циклогексилбензола. В результате исследований было доказано наличие третичного и вторичного гидропероксида в продуктах окисления циклогексилбензола. Определение гидропероксидов проводили непосредственно с применением ЯМР¹H-спектроскопии и косвенным путем по продуктам их восстановления до кетонов и спиртов. Сравнение интегральных интенсивностей сигналов протонов третичного и вторичного гидропероксида циклогексилбензола позволяет считать, что содержание последнего составляет примерно 15-20% от общего количества гидропероксида, присутствующего в продуктах окисления циклогексилбензола. На основании полученных экспериментальных данных и представлений о механизме жидкофазного окисления алкилзамещенных ароматических и циклоалифатических углеводородов представлена общая схема окислительных превращений циклогексилбензола. Установлено, что при повышении конверсии циклогексилбензола до 40-50%, селективность процесса окисления значительно снижается.

Введение

Фенол и циклогексанон являются крупнотоннажными продуктами основного органического и нефтехимического синтеза, потребность в которых с каждым годом возрастает в связи с увеличением производства различных полимерных материалов. В настоящее время основными потребителями фенола являются производства пластических масс, синтетических волокон, эпоксидных смол, алкилфенолов, синтетических красителей, присадок к топливам и маслам, электроизоляционных лаков и пластификаторов. Кроме того, фенол используется для получения лекарственных препаратов, поверхностно-активных веществ, антисептиков, ядохимикатов и парфюмерных



продуктов [1]. Циклогексанон широко применяется в производстве адипиновой кислоты, капролактама (в качестве полупродукта). Также он используется как растворитель смол, жиров, масел, восков, ацетатов и нитратов [2].

Основными промышленными методами получения фенола и циклогексанона является соответственно процессы аэробного жидкофазного окисления кумола [3, 4] и циклогексана [2]. Технология окисления циклогексана отличается простотой и одностадийностью. В то же время, несмотря на отмеченные преимущества, этот процесс имеет ряд существенных недостатков. Так, например, при окислении циклогексана (температура 120-160 °С, давление воздуха 1-2 МПа, в присутствии кобальтсодержащих катализаторов) конверсия циклогексана не превышает 3-5%, селективность образования целевых продуктов 70-75%, а соотношение циклогексанона и циклогексанола в получаемом оксидате близко к 1:1 [5]. Традиционно большие затраты на утилизацию побочных продуктов, выделение и очистку циклогексанона в значительной степени снижают рентабельность этого производства.

Альтернативой отдельным методам получения фенола и циклогексанона является процесс их совместного синтеза, базирующийся на жидкофазном инициированном окислении циклогексилбензола (ЦГБ) до гидропероксида (ГП). Исследования в данной области проводятся как российскими, так и зарубежными учеными, что подтверждает важность и перспективность разработки нового метода совместного получения фенола и циклогексанона [6-10].

Наличие в молекуле ЦГБ третичной и большого количества вторичных С-Н-связей предполагает возможность образования при его окислении двух типов гидропероксидов, а также ряда кислородсодержащих соединений. Сведения о характере и составе образующихся при окислении ЦГБ продуктов носит ограниченный характер. В то же время, они в значительной степени определяют дальнейшую возможность окислительных превращений ЦГБ в химической технологии. Таким образом, изучение состава продуктов жидкофазного окисления циклогексилбензола является важной и актуальной задачей.

Основная часть

Несмотря на то, что жидкофазное окисление ЦГБ в гидропероксид протекает с высокой селективностью (95-98%) использования кислорода, тем не менее, при кислотном разложении гидропероксида ЦГБ, содержащегося в продуктах окисления, выход фенола оказывается несколько ниже (на 15-20%) теоретически возможного. Изменения режима окисления ЦГБ до гидропероксида не позволяют повысить выход фенола на заключительной стадии процесса. В то же время при кислотном разложении *трет*-гидропероксида (*трет*-ГП) ЦГБ, полученного синтетическим путем, выход фенола является количественным. Приведенные выше факты неоспоримо свидетельствуют о наличии в продуктах окисления циклогексилбензола двух типов гидропероксидов – третичных и вторичных.

Для проверки данного предположения был изучен характер первичных продуктов окисления ЦГБ (I), а также продуктов их восстановления до кетонов и спиртов.



Содержание третичного (II) и вторичного (III) гидропероксида ЦГБ определили непосредственно в продуктах окисления ЦГБ с применением ЯМР¹H-спектроскопии или косвенным путем по продуктам их восстановления до кетонов и спиртов с помощью ИК-спектроскопии с использованием ряда веществ известной структуры, полученных встречаемыми синтезами.

Установлено, что спектр ЯМР¹H продуктов селективного окисления ЦГБ до ГП отличается от спектра *трет*-ГП ЦГБ (II), полученного окислением перекисью водорода 1-фенилциклогексанола (V). Отличие заключается в наличии на спектре продуктов окисления ЦГБ сигнала 3.75 м.д., характерного для протона СНО вторичного гидропероксида (*втор*-ГП). Сравнение интегральных интенсивностей сигналов протонов вторичного и третичного гидропероксида ЦГБ позволяет считать, что содержание *втор*-ГП ЦГБ (III) составляет примерно 15-20% от общего количества гидропероксида, присутствующего в продуктах окисления ЦГБ.

Дополнительные подтверждения структуры гидропероксида, возникающего при окислении ЦГБ, были получены в результате анализа кетонов и спиртов, образующихся при восстановлении гидропероксидов FeSO₄ [11] или водородом в присутствии Pd/Al₂O₃ [12] (рис. 1).

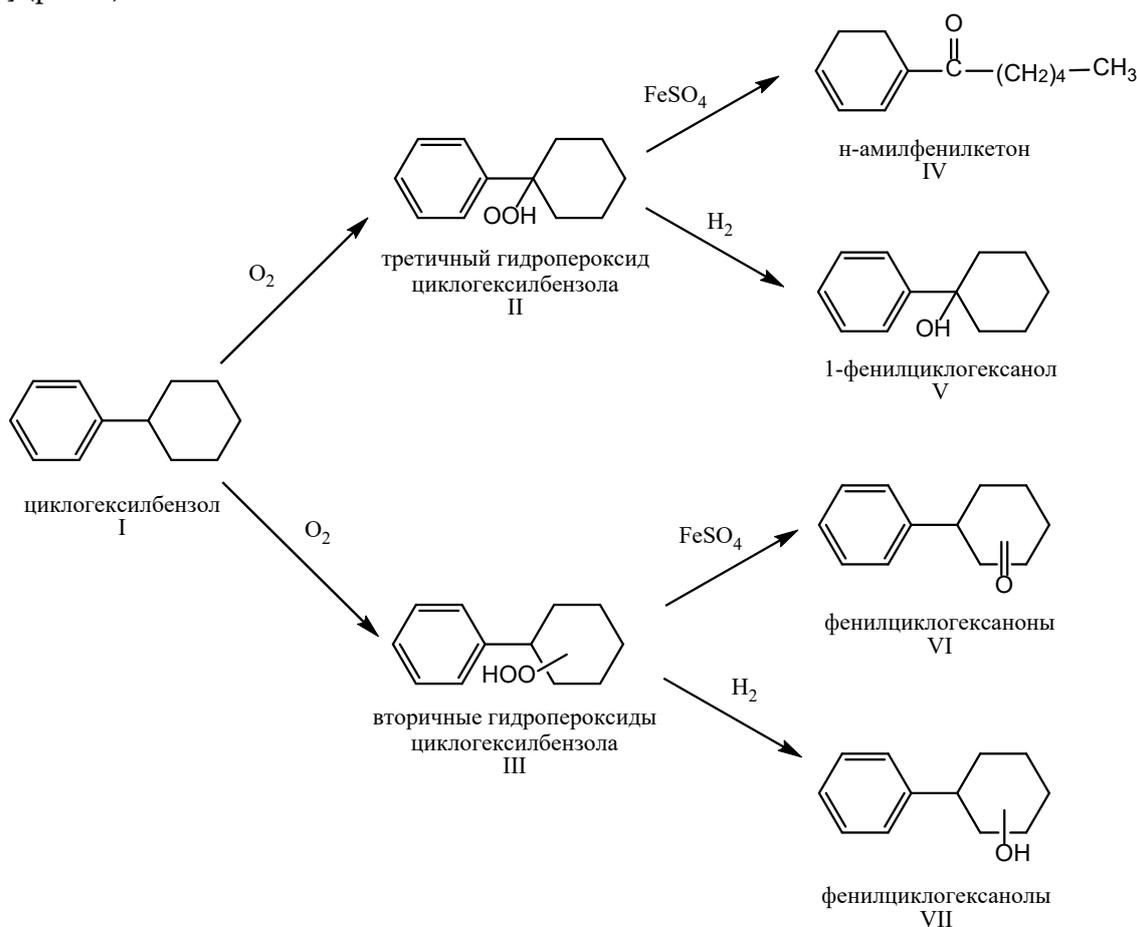


Рис. 1. Направление восстановления гидропероксидов циклогексилбензола



Анализ ИК-спектра продуктов жидкофазного окисления ЦГБ (селективность образования гидропероксидов 100%, глубина окисления 10%) показал, что в нем имеются лишь полосы поглощения групп $>C=O$, характерные для *n*-амилфенилкетона и 2-фенилциклогексанона. Доля последнего составляет 10-12% от общего содержания кетонов.

Восстановление *трет*-ГП ЦГБ (II) $FeSO_4$ связано с разрывом C–C-связи циклогексанового кольца, что приводит к образованию амилфенилкетона (V), который был выделен и идентифицирован. Восстановление *втор*-ГП ЦГБ (III) $FeSO_4$ должно привести к образованию 2-фенилциклогексанона (VI).

При анализе ИК-спектров амилфенилкетона (IV) и 2-фенилциклогексанона (VI) было установлено, что валентные колебания группы $>C=O$ соединений (IV) и (VI) имеют значения 1683 и 1704 cm^{-1} соответственно, что позволяет определить наличие и соотношение этих кетонов как в искусственной смеси, так и в продуктах восстановления окисленного ЦГБ. Содержание амилфенилкетона (V) и 2-фенилциклогексанона (VI) в продуктах окисления ЦГБ, обработанных $FeSO_4$, составляет 5.2 и 1.2% соответственно, что также свидетельствует о том, что 15-20% общего количества гидропероксидов приходится на долю вторичного гидропероксида ЦГБ (III).

В результате восстановления гидропероксидов щелочью, трифенилфосфином или водородом в присутствии катализатора гидрирования образуются спирты, соответствующие структуре исходного гидропероксида. Удобным методом анализа таких соединений является их способность взаимодействовать с азотистой кислотой с образованием алкилнитрилов, имеющих максимум поглощения в области 320-400 нм. Анализ спиртов, образующихся при восстановлении продуктов окисления ЦГБ, показал, что суммарное содержание спиртов на 15% больше содержания 1-фенилциклогексанола (V).

Таким образом, снижение выхода фенола (XV) при кислотном разложении продуктов окисления ЦГБ связано с одновременным образованием в процессе окисления ЦГБ третичного (II) и вторичного (III) гидропероксида. Содержание последнего составляет 15-20% от общего количества гидропероксида.

Результаты исследования термического распада гидропероксидов циклоалкилбензолов в интервале температур 125-150 °C показали, что наиболее вероятной причиной появления *n*-алкилфенилкетонов в продуктах окисления циклоалкилбензолов является распад *трет*-ГП, который сопровождается разрывом связи $C_{тр.}-C_{втор.}$ в алициклическом кольце с промежуточным образованием 5-бензоилпентильного радикала [13]. Дальнейшее превращение этого кеторадикала и приводит к получению *n*-амилфенилкетона (IV).

Окисление *n*-амилфенилкетона через α -кетогидропероксид, приводит к образованию бензойной и валерьяновой кислот, которые катализируют распад *трет*-ГП ЦГБ до циклогексанона (XIV) и фенола (XV). Фенол же, как известно, является одним из основных факторов замедления реакции окисления вплоть до ее прекращения. Окислительные превращения кеторадикала приводят к получению δ -бензолвалериановой кислоты (XIII). Последняя может служить дополнительным источником для появления в продуктах реакции фенола, адипиновой, глутаровой и бензойной кислот [14].



Термический распад *втор*-ГП сопровождается образованием 2-фенилциклоалканонов. Окисление 2-фенилциклогексанона и 2-фенилциклогексанола по аналогии с метилциклогексаноном и метилциклогексаноном приводит к получению α -фениладипиновой кислоты. В результате декарбоксилирования α -фениладипиновой кислоты возможно образование низших моно- и дикарбоновых кислот [15]. Так при окислении ЦГБ среди летучих с водяным паром продуктов кислого характера были обнаружены (% мас.): бензойная (40-50), валериановая (20-25), муравьиная (8-12), уксусная (7-10) и пропионовая (8-12) кислоты. Среди нелетучих с водяным паром кислот были найдены (% мас.): δ -бензоилвалериановая (55-60), глутаровая (25-30), щавелевая (2-4), адипиновая (7-10) и α -фениладипиновая (2-4) кислоты. Анализ кислот проводился с помощью газожидкостной хроматографии.

Полученные экспериментальные данные по составу продуктов окисления циклоалкилбензолов, а также существующие в настоящее время представления о механизме жидкофазного окисления алкилзамещенных ароматических и циклоалифатических углеводородов, позволяют представить схему окислительных превращений циклоалкилбензолов, которая рассмотрена на примере циклогексилбензола (рис. 2).

Все приведенные в схеме соединения были обнаружены в продуктах окисления ЦГБ при высокой конверсии последнего 40-45%, которой соответствует достаточно низкая селективность процесса. На сложный характер продуктов окисления циклогексилбензола при больших глубинах его окисления указывалось в работе [16]. При селективном окислении циклогексилбензола фенол, циклоалканоны и фенилциклоалканоны в продуктах реакции практически отсутствуют.

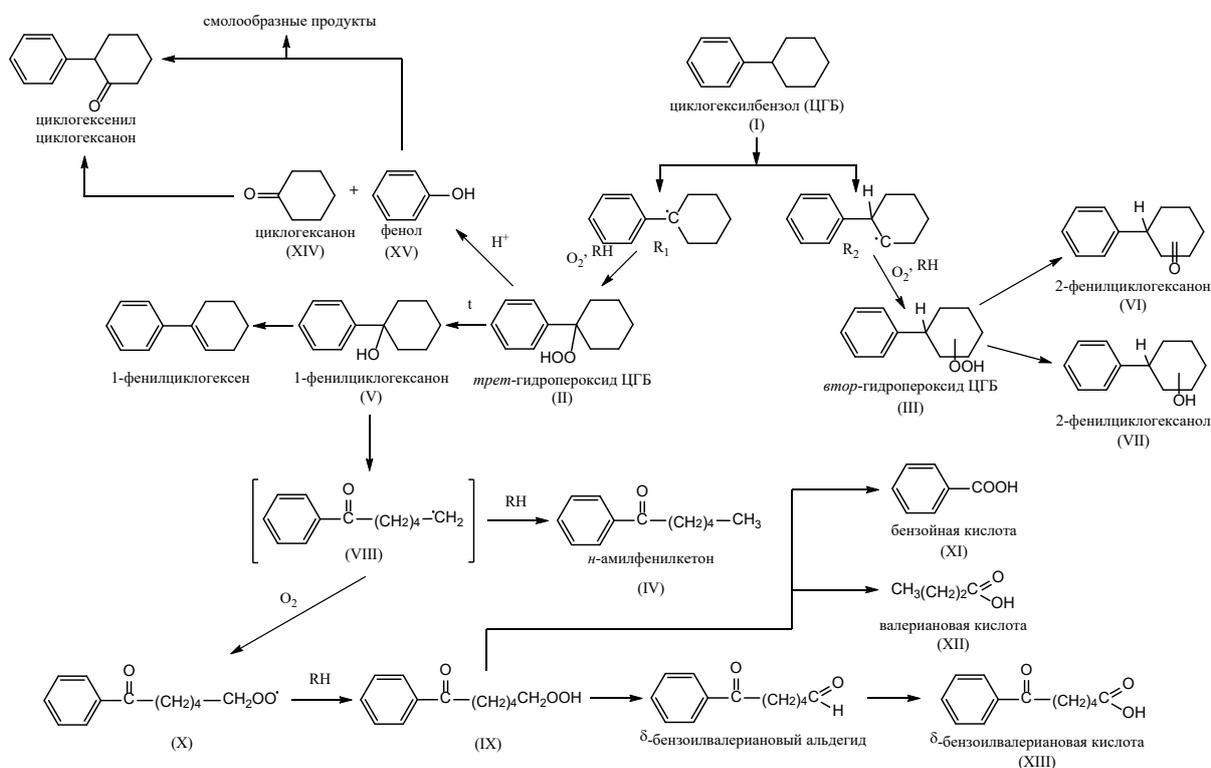


Рис. 2. Схема окислительных превращений циклогексилбензола



Экспериментальная часть

Циклогексилбензол (I) получали алкилированием бензола циклогексанолом в присутствии концентрированной серной кислоты. Мольное соотношение углеводород: серная кислота : циклогексанол составляло 3:1:3, температуре 5-10 °С, время реакции 1 ч. Целевой продукт выделяли из продуктов алкилирования ректификацией под вакуумом.

Жидкофазное окисление ЦГБ осуществляли на кинетической установке [17] при 120 °С в присутствии 1% от массы гидропероксида циклогексилбензола.

1-Фенилциклогексанол (V) синтезировали из фенилмагнийбромида и циклогексанола по реакции Гриньяра [18, 19]. $T_{пл} = 61.5$ °С (из петролейного эфира). Найдено, %: С – 81.80; Н – 9.14 $C_{12}H_{16}O$. Вычислено, %: С – 81.79; Н – 9.15.

Третичный гидропероксид ЦГБ (II) получали окислением перекисью водорода 1-фенилциклогексанола (V) [20]. Продукты реакции отмывали водой, 1%-ным раствором соды, снова водой до нейтральной среды и сушили в вакууме.

2-Фенилциклогексанон (VI) получали из 1-хлорциклогексанола и фенилмагнийбромида по реакции Гриньяра [21]. $T_{пл} = 57$ °С. Найдено, %: С – 82.98; Н – 8.26 $C_{12}H_{14}O$. Вычислено, %: С – 82.72; Н – 8.10.

n-Амилфенилкетон (IV) получали восстановлением третичного гидропероксида ЦГБ (II) 1М раствором сернокислого железа. Продукт промывали 4 %-ным раствором NaOH, водой, сушили и разгоняли под вакуумом. $T_{кип} = 101$ °С (3 мм рт. ст.). Найдено, %: С – 81.65; Н – 9.08 $C_{12}H_{16}O$. Вычислено, %: С – 81.77; Н – 9.15. Восстановление оксидата ЦГБ сернокислым железом проводили по аналогичной методике.

Восстановление оксидата ЦГБ до спиртов проводили водородом при комнатной температуре в присутствии 2% Pd/C в количестве 4% от массы реакционной смеси на установке, аналогичной установке, используемой при окислении ЦГБ.

Методы анализа. Спектры ЯМР 1H записаны на спектрометре NMReady-60PRO (60МГц) относительно внутреннего эталона – гексаметилдисилоксана. Средняя квадратичная ошибка измерений $\pm 0,02$ м. д. ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе ИК Фурье RX-1. Спектры записывались в области 4000-400 cm^{-1} , в виде микрослоя между стеклами из KBr или в кювете из KBr.

Выводы

В результате проведенных исследований удалось установить, что реакция жидкофазного окисления циклоалкилбензолов отличается высокой степенью селективности в отношении образования гидропероксида – 95% и более. Окислительным превращениям в молекуле циклоалкилбензолов одновременно подвергаются третичные и вторичные С–Н-связи, что приводит к получению соответственно третичной и вторичных гидропероксидов. При этом окислению, в основном, подвергаются вторичные CH_2 -связи циклоалкильных заместителей в положении 2 (β) по отношению к фенильной С–Н-связи.



Литература

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Фурман М.С., Гольдман А.М. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана. М.: Химия, 1967. 240 с.
3. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Наука. 1963. 200 с.
4. Закошанский В.М. Фенол и ацетон: Анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций. СПб: Химиздат, 2009. С. 149-189.
5. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Альянс, 2013. 588 с.
6. Завгородний С.В., Насыр И.А. Синтез и автоокисление метилциклогексилбензола. *Украинский химический журнал*. 1964. Т. 30. № 8. С. 862-868.
7. Arends I.W.C.E, Sasidharan M., Kühnle A., Duda M., Jost C., Sheldon R.A. Selective catalytic oxidation of cyclohexylbenzene to cyclohexylbenzene-1-hydroperoxide: a coproduct-free route to phenol. *Tetrahedron*. 2002. Vol. 58. N 44. P. 9055-9061. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)01131-6.
8. Aoki Y., Sakaguchi S., Ishii Y. One-pot synthesis of phenol and cyclohexanone from cyclohexylbenzene catalyzed by N-Hydroxyphthalimide (NHPI). *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61, N 22. P. 5219-5222. DOI: 10.1016/j.tet.2005.03.079.
9. Rong H. Yuhua S., Haixia C., Qiumin G., Mohong L., Mingshi L. Synthesis of Phenol and Cyclohexanone from Catalytic Oxidation of Cyclohexylbenzene. *Petrochemical Technology*. 2012. Vol. 41. N 9. P. 1023-1027.
10. Курганова Е.А., Сапунов В.Н., Кошель Г.Н., Фролов А.С. Селективное аэробное окисление циклогексил- и втор-алкиларенов до гидропероксидов в присутствии N-гидроксифталимида. *Известия академии наук. Серия химическая*. 2016. № 9. С. 2115-2128.
11. Хавкинс Э. Органические перекиси, их получение и реакции. Пер. с англ.; под ред. Л.Ф. Эфрома. М-Л.: Химия, 1964. 536 с.
12. Sneering P., Stenberg V. The quantitative determination of hydroperoxides, alcohols and ketones in hydrocarbon solvents. *Annal. Lett*. 1971. Vol.4. P. 458-490.
13. Hey D.H., Stirling G.J.M., Williams G.H. The decomposition of 1-phenylcyclohexylperoxides. *J. Chem. Soc.* 1957. P. 1054-1060.
14. Rieche A. Über Peroxyde der Äther, der Carbonyl - Verbindungen und die Ozonide. *Angewan. Chem*. 1958. Vol. 70. N 9. P. 251-278. DOI: 10.1002/ange.19580700902.
15. Селиванов Н.Т., Потехин В.М., Проскуряков В.А. Изучение состава продуктов окисления метилциклогексана кислородом воздуха. *Журнал прикладной химии*, 1971. Т. 44. С. 394-399.
16. Эвентова М.С., Мейланова Д.Ш. Высокотемпературное окисление фенилциклогексана. *Вестник МГУ. Серия физ.-мат. и естест. наук*. 1955. № 10. С.103-106.
17. Sapunov V.N., Kurganova E.A., Koshel G.N. Kinetics and Mechanism of Cumene Oxidation Initiated by N-Hydroxyphthalimide. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2018. Vol.50. N 1. P. 3-14. DOI: 10.1002/kin.21135.
18. Сосновских В.Я. Реакция Гриньяра. *Соросовский образовательный журнал*. 1999. № 6. С. 47-53.
19. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М.: Химия, 1976. 528 с.
20. Бельский М.С., Воробьева В.А., Чернышьева Л.И. Получение алкилароматических гидроперекисей окислением диметилфенилкарбинола и диоксидиизопропилбензолов. *Химическая промышленность*. 1972. № 1. С. 24-26.
21. Newman N.S., Farman M.D. The synthesis of hydroaromatic compounds containing angular groups. *Journal of the American Chemical Society*. 1944. Vol. 66. N 9. P. 1550-1552. DOI: 10.1021/ja01237a042

Поступила в редакцию 14.09.2020

Принята к опубликованию 19.10.2020