



Научная статья

УДК 66.094.3

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-2-8-16

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФТАЛИМИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В. С. Кабанова¹, Е. А. Курганова¹, А. С. Фролов¹, В. В. Плахтинский¹,
В. А. Шакун²

Виктория Сергеевна Кабанова, аспирант; Екатерина Анатольевна Курганова, д-р хим. наук, профессор; Александр Сергеевич Фролов, канд. хим. наук, доцент; Владимир Владимирович Плахтинский, д-р хим. наук, профессор; Владимир Андреевич Шакун, канд. хим. наук, доцент.

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия, kabanovavs@ystu.ru

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия, shakyh@mail.ru

Ключевые слова:
изопропилбензол,
втор-бутилбензол,
гидропероксид,
N-гидроксифталимид,
фталимидные
катализаторы,
квантово-химические
расчеты

Аннотация. Рассчитаны энергии однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата и радикала фталиimidного катализатора квантово-химическим методом Хартри-Фока (PM7). Установлено, что производные N-гидроксифталимида, содержащие в своей структуре электронодонорные заместители, характеризуются низкими численными значениями $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ и обладают высокой каталитической активностью. Применение таких соединений позволяет существенно интенсифицировать процесс аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов с сохранением высоких показателей конверсии исходного сырья и селективности образования его гидропероксида. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментально полученными, на основании чего сделан вывод о возможности применения предлагаемого метода для оценки каталитической активности фталиimidных соединений применительно к широкому спектру ароматических углеводородов.

Для цитирования:

Кабанова В.С., Курганова Е.А., Фролов А.С., Плахтинский В.В., Шакун В.А. Прогнозирование каталитической активности фталиimidных соединений в процессе жидкофазного аэробного окисления алкилароматических углеводородов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 8-16. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5176/view>

Введение

Аэробное жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов является ключевой стадией «Кумольной» технологии получения фенола и его алкильных производных совместно с различными кетонами [1, 2], «Халкон-процесса» совместного синтеза оксида пропилена и стирола [3, 4], окислительных превращений циклогексана в



ценные продукты [5, 6], а также ряда других процессов получения кислородсодержащих органических соединений многоцелевого назначения.

В промышленности окисление ароматических углеводородов до соответствующих гидропероксидов или кислот проводится в присутствии солей металлов переменной валентности, таких как кобальт, марганец, медь, никель и др. [7]. Основным недостатком применения таких каталитических систем является их низкая эффективность, связанная прежде всего с незначительным повышением скорости процесса по сравнению с окислением, когда в качестве инициаторов реакции выступают сами гидропероксиды или другие добавки, например, азобисизобутиронитрил (АИБН). Более того, использование солей металлов в больших количествах, как правило, вызывает преждевременный распад целевых продуктов реакции, что в свою очередь снижает селективность процесса [8].

С целью устранения данных недостатков учеными [9-11] предложено использование перспективной в настоящее время технологии «органокатализа». В последние годы большое внимание привлекает к себе *N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ) по причине его нетоксичности, простоте получения из фталевого ангидрида и гидроксиламина, а также высокой активности по отношению к различным типам органических субстратов [12, 13]. Установлено, что применение данного соединения в качестве катализатора позволяет повысить конверсию окисляемого углеводорода в 2-3 раза при селективности образования его гидропероксида свыше 90% [2, 14].

Интенсификация процесса становится возможной благодаря вовлечению *N*-гидроксифталимид в цепь свободно-радикальных превращений исходного углеводорода, когда в результате отрыва *H*-атома *O*-*H*-связь в молекуле *N*-ГФИ разрывается с образованием *N*-оксифталимидного радикала (*N*-ОФИР), который проявляет электрофильный характер и может вновь превращаться в молекулу *N*-ГФИ, образуя при этом углеводородный радикал. Последний при взаимодействии с молекулярным кислородом генерирует гидропероксидный радикал, инициирующий цепную реакцию и завершающий процесс каталитического окисления углеводородов (рис. 1).

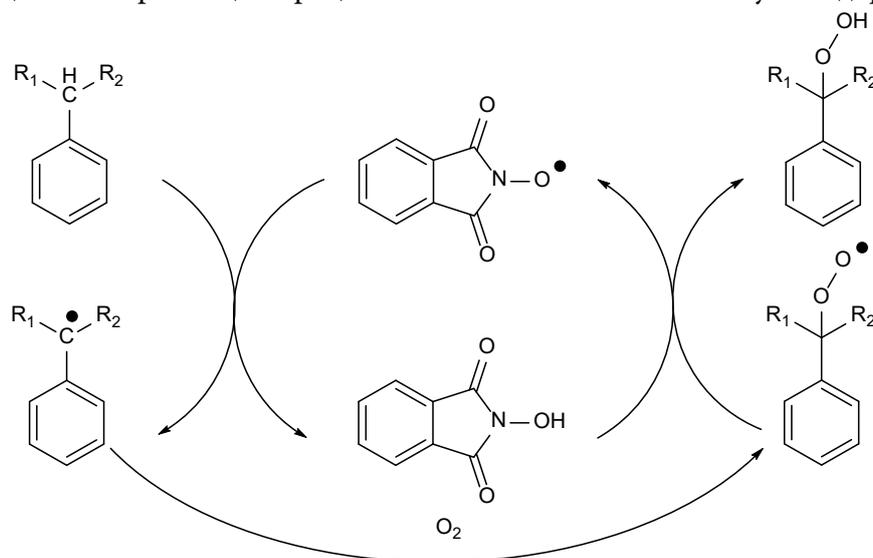


Рис. 1. Схема каталитического окисления ароматических углеводородов в присутствии *N*-гидроксифталимид



Однако, несмотря на высокую эффективность *N*-гидроксифталимида в реакции окисления алкилароматических углеводородов, препятствием, сдерживающим его применение в данных процессах, является ограниченная растворимость *N*-ГФИ в углеводородах. Для решения этой проблемы внимание ученых уделено вопросам синтеза производных *N*-гидроксифталимида, обладающих по сравнению с ним большей растворимостью.

В настоящей работе рассматриваются перспективы использования *N*-гидроксифталимида и его производных в процессе аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов до их гидропероксидов. На основе имеющейся информации в научно-технической литературе [2, 15] предполагается, что данные соединения обладают определенной эффективностью в отношении окислительных превращений углеводородов. Определение их каталитической активности и целесообразности использования в изучаемых процессах было проведено с помощью квантово-химических расчетов.

Основная часть

В качестве исходных веществ в работе были использованы: изопропилбензол (кумол) фирмы Alfa Aesar; 4-изопропил-*o*-ксилол, чистотой не менее 99% по данным газожидкостной хроматографии, полученный по методике [15]; *n*-трет-бутилкумол, полученный по методике [16] с содержанием основного вещества не менее 99%; втор-бутилбензол с содержанием основного вещества 99,3% [17], а также *N*-гидроксифталимид [18] и его производные, синтезированные на базе Ярославского государственного технического университета.

Аэробное жидкофазное окисление углеводородов проводили на установке проточно-замкнутого типа в стеклянном реакторе объемом 10 см³ при атмосферном давлении (рис. 2), по методике [19].

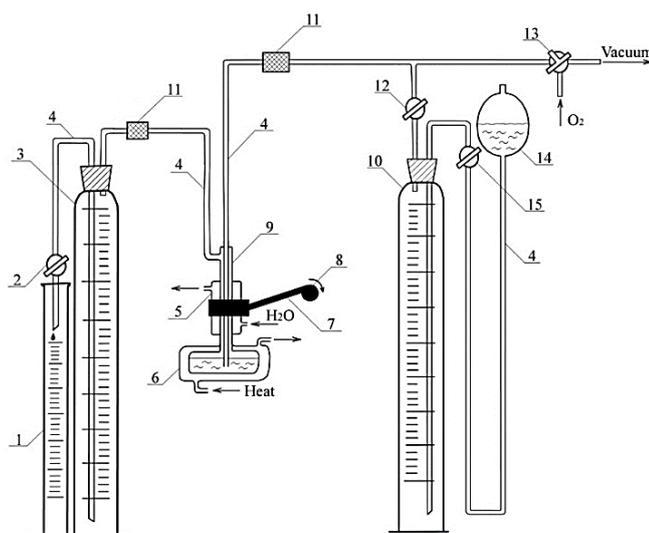


Рис. 2. Схема установки жидкофазного аэробного окисления алкилароматических углеводородов: 1 – мерный цилиндр; 2, 12, 15 – краны; 3, 10 – газовые бюретки; 4 – соединительный шланг; 5 – держатель для реактора; 6 – реактор; 7 – шкив электродвигателя; 8 – шатун; 9 – холодильник; 11 – хлоркальциевая трубка; 13 – трехходовой кран; 14 – напорная склянка

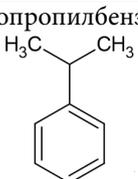
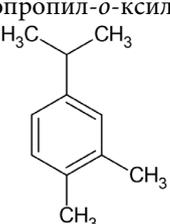


В реактор при заданной температуре загружали рассчитанное количество углеводорода и катализатора, подавали кислород и вели процесс при непрерывном перемешивании. Преимуществами такой установки являются использование малых количеств исходного углеводорода, осуществление процесса в кинетическом режиме, а также возможность проводить замер количества поглощенного в ходе реакции кислорода. По окончании реакции оксидат анализировали методом йодометрического титрования [20] на предмет содержания в нем третичного гидропероксида соответствующего углеводорода.

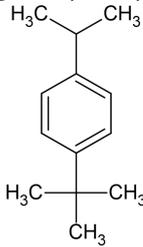
Для определения каталитической эффективности *N*-гидроксифталимида и некоторых его производных (*N,N*-дигидроксипиромеллитимид, *N*-гидроксифталонимид и др.) в процессах окисления углеводородов исследователями предложен расчет свободной энергии Гиббса, энтальпии реагентов, переходных состояний и продуктов реакции [21, 22], а также прочности NO-H-связи в молекуле *N*-ГФИ [23]. Показано, что активность катализатора снижается с увеличением прочности NO-H-связи. В качестве альтернативы в настоящей работе предлагается метод оценки каталитической активности фталимидных соединений посредством расчета энергии однократно занятых молекулярных орбиталей (ОЗМО). Квантово-химические расчеты были выполнены с применением программного комплекса MOPAC 2016 [24]. Оптимизация геометрии молекул и их радикалов проводилась квантово-химическим методом PM7 (полуэмпирический неограниченный метод Хартри-Фока).

Первоначально предлагаемый метод квантово-химического расчета каталитической активности *N*-гидроксифталимида и его производных был применен при изучении окислительной способности кумола, 4-изопропил-*o*-ксилола и *n*-*трет*-бутилкумола. В результате изучения некоторых технологических параметров на процесс окисления указанных углеводородов были получены следующие экспериментальные данные (табл. 1).

Таблица 1. Результаты изучения закономерностей процесса окисления изопропилбензола, 4-изопропил-*o*-ксилола и *n*-*трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида и его производных. Температура 120 °С. Содержание катализатора 2 % мас. от загрузки углеводорода

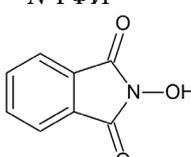
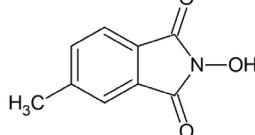
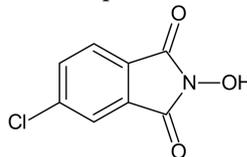
| Углеводород и его структура | Катализатор | Время, мин | Содержание ГП в продуктах реакции, % мас. |
|--|------------------------|------------|---|
|  Изопропилбензол | <i>N</i> -ГФИ | 150 | 47,9 |
| | 4-метил- <i>N</i> -ГФИ | 120 | 48,6 |
| | 4-хлор- <i>N</i> -ГФИ | 120 | 20,4 |
|  4-Изопропил- <i>o</i> -ксилол | <i>N</i> -ГФИ | 90 | 14,9 |
| | 4-метил- <i>N</i> -ГФИ | | 21,7 |
| | 4-хлор- <i>N</i> -ГФИ | | 11,0 |



| Углеводород и его структура | Катализатор | Время, мин | Содержание ГП в продуктах реакции, % мас. |
|--|------------------------|------------|---|
| <i>n</i> -трет-Бутилкумол  | <i>N</i> -ГФИ | 75 | 31,9 |
| | 4-метил- <i>N</i> -ГФИ | 30 | 35,1 |
| | 4-хлор- <i>N</i> -ГФИ | 40 | 14,0 |

Как видно из данных, представленных в табл. 1, наиболее эффективными катализаторами аэробного окисления исследуемых углеводородов являются *N*-гидроксифталиимид и 4-метил-*N*-гидроксифталиимид, позволяющие существенно интенсифицировать данный процесс. С целью обоснования полученных результатов для каждого из исследуемых углеводородов и фталиимидных катализаторов квантово-химическим методом PM7 была рассчитана величина $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$, представляющая собой разность энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата ($E_{\text{ОЗМО}}(\text{R}^\bullet)$) и радикала катализатора ($E_{\text{ОЗМО}}(\text{r}^\bullet)$) (табл. 2).

Таблица 2. Значения $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ в зависимости от структуры фталиимидного катализатора и углеводорода

| Катализатор и его структура | $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$, эВ | | |
|---|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | Изопропилбензол | 4-Изопропил- <i>o</i> -ксилол | <i>n</i> -трет-Бутилкумол |
| <i>N</i> -ГФИ  | 1,45 | 1,90 | 2,30 |
| 4-метил- <i>N</i> -ГФИ  | 1,37 | 1,83 | 2,00 |
| 4-хлор- <i>N</i> -ГФИ  | 1,61 | 2,08 | 2,60 |

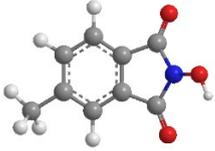
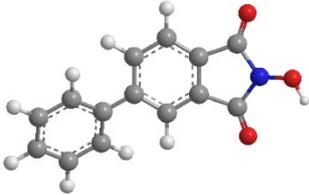
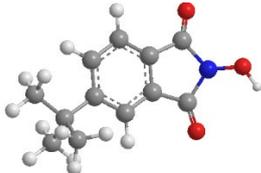
Установлено, что исследуемые фталиимидные соединения обладают каталитической активностью при аэробном жидкофазном окислении изопропилбензола, 4-изопропил-*o*-ксилола и *n*-трет-бутилкумола, поскольку рассчитанные значения $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ находятся в интервале от 0 до 4 эВ [25, 26], при этом чем меньше численное значение величины $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$, тем легче происходит захват углеводородного радикала, а следовательно, эффективнее протекает инициирование цепи в ходе окислительных превращений углеводорода [17].

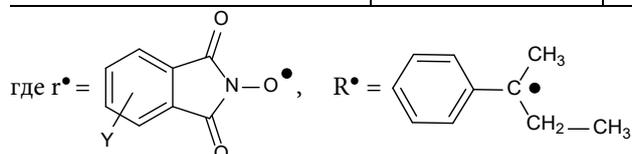


Как видно из данных, представленных в табл. 1 и 2, *N*-гидроксифталимид и его производные, содержащие в бензольном кольце электронодонорные заместители (например, 4-метил-*N*-гидроксифталимид), обладают большей каталитической активностью по сравнению с соединениями, содержащими в своей структуре электроноакцепторные заместители (4-хлор-*N*-гидроксифталимид).

В связи с этим, для интенсификации процесса аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола [17] – ключевой стадии совместного получения фенола и метилэтилкетона – предложено применение производных *N*-гидроксифталимида, содержащих в ароматическом кольце электронодонорные группы, в силу их высокой эффективности в реакции окисления. В качестве таких соединений были синтезированы и использованы 4-метил-*N*-гидроксифталимид, 4-фенил-*N*-гидроксифталимид и 4-*трет*-бутил-*N*-гидроксифталимид (табл. 3).

Таблица 3. Содержание гидропероксида в продуктах реакции и $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ в зависимости от структуры фталимидного соединения для реакции аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола. Температура 140 °С, содержание катализатора 2 % мас. от загрузки углеводорода, время реакции 40 мин

| Катализатор | Содержание ГП в продуктах реакции, % мас. | $E_{\text{ОЗМО}}(r^\bullet)$, эВ | $E_{\text{ОЗМО}}(R^\bullet)$, эВ | $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$, эВ |
|---|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| <i>N</i> -ГФИ  | 32,4 | -9,68 | -8,00 | 1,68 |
| 4-метил- <i>N</i> -ГФИ  | 39,4 | -9,61 | | 1,61 |
| 4-фенил- <i>N</i> -ГФИ  | 35,9 | -9,63 | | 1,63 |
| 4- <i>трет</i> -бутил- <i>N</i> -ГФИ  | 40,1 | -9,56 | | 1,56 |





Очевидно, что метильный и *трет*-бутильный производные *N*-гидроксифталимида, характеризующиеся низкими значениями разности энергий ОЗМО, обладают высокой каталитической активностью по сравнению с *N*-гидроксифталимидом, что хорошо согласуется с экспериментально полученными данными (рис. 3).

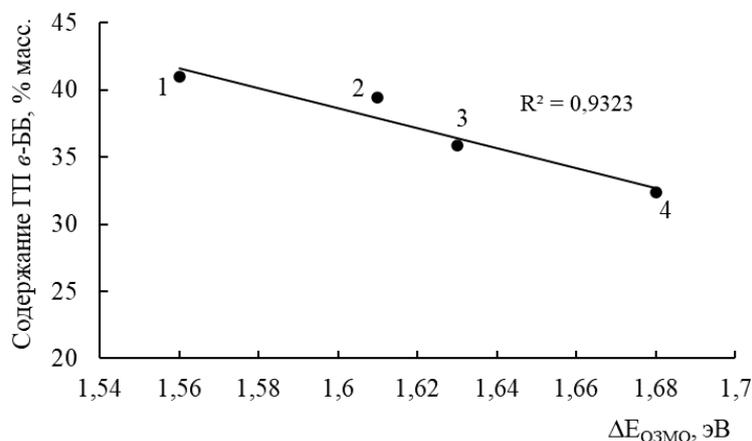
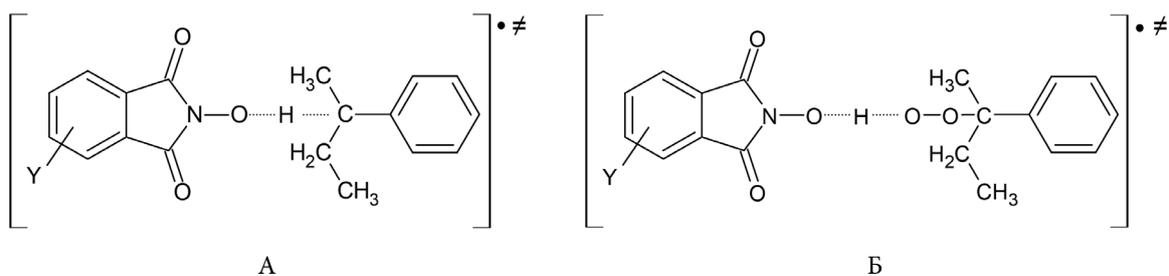


Рис. 3. Корреляционная зависимость между $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ и содержанием гидропероксида в продуктах жидкофазного аэробного окисления *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида и его электронодонорных производных: 1 – 4-*трет*-бутил-*N*-гидроксифталимид, 2 – 4-метил-*N*-гидроксифталимид, 3 – 4-фенил-*N*-гидроксифталимид, 4 – *N*-гидроксифталимид. Температура 140 °С, содержание катализатора 2 % мас.

Различная реакционная способность *N*-гидроксифталимида и его производных объясняется исходя из возможности образования предреакционных комплексов между молекулой углеводорода и *N*-оксифталиимидного радикала (А), а также между пероксирадикалом углеводорода и молекулой катализатора (Б):



Электронодонорный заместитель, содержащийся в ароматическом ядре *N*-оксифталиимидного радикала, повышает спиновую плотность на атоме кислорода, в результате чего реакционная способность данного радикала и стабильность его комплекса возрастает. В то же время электроноакцепторные заместители в ароматическом кольце снижают спиновую плотность на атоме кислорода и стабильность комплекса.

Однако, несмотря на высокую каталитическую активность производных *N*-гидроксифталимида, содержащих электронодонорные заместители, предпочтительнее проводить окисление алкилароматических углеводородов до их гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида в силу доступности исходного сырья, низкой стоимости и относительно простой технологии его получения.



Выводы

Применение *N*-гидроксифталимида и его производных позволяет существенно интенсифицировать процесс аэробного окисления ароматических углеводородов. Установлено, что фталимидные катализаторы, содержащие в своей структуре электронодонорные заместители, обладают более высокой каталитической активностью по сравнению с электроноакцепторными группами. Изложенные в работе выводы о влиянии строения производных *N*-гидроксифталимида на процесс окисления согласуются с полученными экспериментальными данными. Проведенные квантово-химические расчеты энергий однократно занятых молекулярных орбиталей углеводородного радикала и радикала катализатора могут быть применены для определения каталитической активности фталимидных соединений в процессах жидкофазного аэробного окисления алкилароматических углеводородов.

Список источников

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
2. Курганова Е.А., Кабанова В.С., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Смурова А.А., Баёв Е.И. Гидропероксидный способ синтеза фенола и его алкильных производных совместно с кетонами алифатического и алициклического ряда // *Neftegaz.RU*. 2023. Т. 137, № 5. С. 34-40.
3. Курганова Е.А., Баёв Е.И., Фролов А.С., Кабанова В.С., Кошель Г.Н., Петухов А.А. Закономерности аэробного окисления этилбензола до гидропероксида в присутствии фталимидных катализаторов // *От химии к технологии шаг за шагом*. 2023. Т. 4, вып. 2. С. 8-16. URL: <https://doi.org/10.52957/2782-1900-2024-4-2-8-16>
4. Серебряков Б.Р., Масагутов Р.М., Правдин В.Г. Новые процессы органического синтеза. М.: Химия, 1989. 400 с.
5. Фролов А.С., Курганова Е.А., Яркина Е.М., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н., Каленова А.С. Интенсификация процесса жидкофазного окисления циклогексана // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13, № 4. С. 50-57. URL: <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-4-50-57>
6. Yun Hong, Dalei Sun, Yanxiong Fang. The highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol over VAlPO_4 berlinite by oxygen under atmospheric pressure // *Chemistry Central Journal*. 2018. Vol. 36, no. 12. URL: <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0405-6>
7. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
8. Назимок В.Ф., Овчинников В.И., Потехин В.М. Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов. М.: Химия, 1987. 240 с.
9. Aoki Y., Sakaguchi S., Ishii Y. One-pot synthesis of phenol and cyclohexanone from cyclohexylbenzene catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide (NHPI) // *Tetrahedron*. 2005. Vol. 61, no. 22. P. 5219–5222. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.03.079>
10. Orłinska B., Zawadiak J. Aerobic oxidation of isopropylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2013. Vol. 110, no. 1. P. 15–30. URL: <https://doi.org/10.1007/s11144-013-0581-2>
11. Sawatari N., Yokota T., Sakaguchi S., Ishii Y. Alkane oxidation with air catalyzed by lipophilic *N*-hydroxyphthalimides without any solvent // *J. Org. Chem*. 2001. Vol. 66, no. 23. P. 7889–7891. URL: <https://doi.org/10.1021/jo0158276>
12. Recupero, F., Punta C. Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide // *Chemical Reviews*. 2007. Vol. 107. P. 3800-3842. URL: <https://doi.org/10.1021/cr040170k>



13. Galli C., Gentili P., Lanzalunga O. Hydrogen Abstraction and Electron Transfer with Aminoxyl Radicals: Synthetic and Mechanistic Issues // *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. Vol. 47, no. 26. P. 4790-4796. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.200704292>
14. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Екимова И.Д., Лебедева Н.В., Кошель С.Г., Плахтинский В.В. Интенсификация процесса окисления изопропилбензола // *Катализ в промышленности*. 2010. № 3. С. 26-29.
15. Фролов А.С. Гидропероксидный метод получения ксиленолов совместно с ацетоном: дис. ... канд. хим. наук. Ярославль. 2016. 124 с.
16. Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Шакун В.А., Спиридонов С.А. Синтез пара-трет-бутилкумола // *Тонкие химические технологии*. 2020. Т. 16, № 1. С. 26-35. URL: <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-26-35>
17. Кабанова В.С., Фролов А.С., Курганова Е.А., Сапунов В.Н., Кошель Г.Н., Баёв Е.И. Исследование кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления втор-бутилбензола в присутствии N-гидроксифталимида // *Катализ в промышленности*. 2024. Т. 24, № 3. С. 39-49. URL: <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2024-3-39-49>
18. Fieser L.F., Fieser M. Reagents for Organic Synthesis. Wiley: New York, 1967. 1457 p.
19. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N. Nesterova T.N. Liquid-phase oxidation of isopropyl-meta-xylene to tertiary hydroperoxide // *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 1. P. 16-22. URL: <https://doi.org/10.1134/s1070427214070088>
20. Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М: Химия, 1978. 309 с.
21. Кошель Г.Н., Соловьев М.Е., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Фролов А.С. Квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления углеводородов в присутствии N-гидроксифталимида // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 2. С. 302-304.
22. Yufei Yang, Jieyi Ma, Junyan Wu, Weixia Zhu, Yadong Zhang. Experimental and theoretical study on N-hydroxyphthalimide and its derivatives catalyzed aerobic oxidation of cyclohexylbenzene // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2022. Vol. 44, no. 1. P. 124-130. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.06.017>
23. Novikova K.V., Kompanets M.O., Kushch O.V., Kobzev S.P. Substituted N-hydroxyphthalimides as oxidation catalysts // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 2011. Vol. 103, no. 1. P. 31-40. URL: <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0289-0>
24. МОРАС 2016: [сайт]. URL: <http://openmopac.net/МОРАС2016.html> .
25. Пат. № 2186767 РФ. Способ получения гидропероксидов / Мацуи С., Курода Х., Хирокане Н., Макио Х., Такаи Т., Като К., Фудзита Т., Камимура Макото. Оpubл. 2002.
26. Matsui S., Fujita T. New cumene-oxidation systems: O₂ activator effects and radical stabilizer effects // *Catalysis Today*. 2001. Vol. 71. P. 145-152.

Поступила в редакцию 31.05.2024

Одобрена после рецензирования 05.06.2024

Принята к опубликованию 10.06.2024