ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 628.34+541.128+547.56

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА В РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

С. А. АРУТЮНЯН

Государственный экономический университет Армении, Ереван

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 30 VII 2007

Изучено алкилирование фенола в разбавленных водных растворах в условиях межфазного катализа. Алкилирование проведено доступным алкилгалогенидом – амилбромидом. Наибольшую каталитическую активность проявляет катамин-АБ, широко используемый в промышленности ПАВ. Метод может быть предложен для очистки загрязненных вод от фенольных соединений.

Табл.1, библ. ссылок 4.

Метод межфазного катализа (МФК) предложен для извлечения фенольных соединений из сточных вод [1]. Известно, что загрязненные фенольными соединениями сточные воды являются одним из распространенных промышленных отходов и, в основном, образуются в коксохимической и нефтехимической индустрии, в производстве полимерных веществ и т. д. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фенола в атмосферном воздухе составляет 0,003 *мг/м*^{3}, а в воде водоемов – 0,002 *мг/л* [2].

Ранее было установлено, что фенол успешно алкилируется алкилгалогенидами в условиях МФК [3,4]. Настоящая работа посвящена изучению алкилирования фенола в разбавленных водных растворах, приближенных к содержанию исследуемого вещества в фенольных сточных водах.

Экспериментальная часть

ГЖХ проведено на хроматографе “ЛХМ-8МД” модели 3 с детектором по теплопроводности: колонка из нержавеющей стали размерами 2000(3 *мм*, наполнитель – 70% силиконового эластомера Е-301 на хезосорбе AW-HMDS (0,25-0,36 *мм*), газ-носитель – гелий, скорость 70-80 *мл/мин*, температура 180-220^{0}С.

ТСХ проведено на пластинках “Silufol UV-254” в системе растворителей бутанол: этанол: вода: уксусная кислота, 7:5:2:2, проявление – парами йода.

Алкилирование в присутствии мономерных и полимерных четвертичных аммониевых солей. Опыт без катализатора и с катализаторами I-IV проводили следующим образом: смесь 1 *г* (0,01 *моля*) фенола, 1,8 *г* (0,012 *моля*) амилбромида, 0,8 *г* (0,0143 *моля*) КОН в 1*л* воде и катализатора (0,001 *моля*) интенсивно перемешивали в колбе на кипящей водяной бане. Через каждый час приостанавливали перемешивание и после расслаивания отбирали, по возможности, из органической части 10-20 *мл* пробы, дополнительно экстрагировали органическую часть эфиром, сушили над сульфатом магния и хроматографировали.

Таблица

$C_6H_5OH + C_5H_{11}Br$ ----- $C_6H_5OC_5H_{11}$
Алкилирование фенола в разбавленном водном растворе в условиях МФК при 90-95°С.

Катализатор	Выход амилфенилового эфира					
	1 *ч*		2 *ч*		3 *ч*	
	по ГЖХ	титрация Hal^-	по ГЖХ	титрация Hal^-	по ГЖХ	титрация Hal^-
без катализатора	–	13	–	–	–	29
ТЭБАХ I	30	33	54	55	68	72
катамин-АБ						
II	35	38	67	71	76	80
III	28	–	–	–	59	62
IV	–	14	–	40	53	57

Сравнением с известным образцом методом внутренней нормализации определяли выход продукта. В водном слое титрованием определяли количество образовавшегося Br^-. Остановка мешалки длилась 25-35 *с*. Реакцию проводили в течение 3 *ч*, затем реакционную колбу охлаждали и экстрагированием эфиром, отделяли органической слой. После ГЖХ и титрации перегонкой под вакуумом выделяли чистый амилфениловый эфир: R_f 0,47 (гептан-гексан, 1:1), т. кип. 120-121°С /22*мм*, n_D^{20} 1,4911, d_4^{20} 0,9189 [3].

Обсуждение результатов

Результаты алкилирования фенола амилбромидом приведены в таблице.

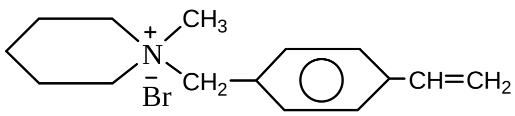
Как видно из данных таблицы, во всех случаях имеет место катализ реакции алкилирования, хотя скорость значительно низка по сравнению с алкилированием в обычных неразбавленных растворах [3,4]. Так, если в обычных межфазнокаталитических условиях “жидкость–жидкость” алкилирование в присутствии катамина-АБ полностью завершается за 30 *мин*, то в этом случае 80% выход амилфенилового эфира получается за 3 *ч*.

За ходом реакции следили по ГЖХ. Через каждый час пробу, органическую часть экстрагировали эфиром и хроматографировали. В водном слое титрованием определяли количество образовавшегося аниона брома – Br^-. Следует отметить, что выходы амилфенилового эфира, определенные по ГЖХ и титрованием бром-аниона, хорошо согласуются. Это дало основание определить выходы также титрованием бром-аниона.

В качестве катализаторов использованы триэтилбензиламмонийхлорид (товарное название – ТЭБАХ) – I, катамин АБ (смесь диметилбензилалкил/C_{10}-C_{18}/аммоний хлоридов) – II, а также N-(*п*-винилбензил)-N(метилпиперидиний бромид) – III и его полимер – IV.

1. $(C_2H_5)_3\overset{+}{\underset{\bar{C}l}{N}}CH_2C_6H_5$ I ;

2. $(CH_3)_2\overset{+}{\underset{\bar{C}l}{N}}(CH_2C_6H_5)(C_{10}H_{21}-C_{18}H_{37})$ II ;

3. 

III ;

4. Полимер от соли III IV ;

Как и следовало ожидать [3], катамин-АБ проявляет высокую каталитическую активность. Каталитические свойства полимерного катализатора проявляются через 2 *ч* после начала реакции. Возможность легкой регенерации полимерного катализатора делает его использование технологически целесообразным [4].

На нашя взглядия настоящимя способомя алкилированияя разбавленныхя водныхя растворовяфенолаявяусловияхямежфазногоякатализаяможнояпровестиятакжеяочисткуя загрязненны. вод о2 фенольны. соединений. Водорас2воримые фенолы превращаютсяявяэфирыияекоторыеявыделяютсяяобычнымяэкстрагированиемэя

я

ՖԵՆՈԼԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԼԿԻԼՈՒՄԸ ՆՈՍՐ ՋՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ

Ս. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Հոսքաջրերից ֆենոլային միացությունների կլանման համար առաջարկված է միջֆազային եղանակը: Որպես միջֆազային կատալիզատորներ օգտագործվել են տրիէթիլբեզիլամոնիումի քլորիդը, կատամին–АБ-ն, ինչպես նաև պ-վինիլբենզիլպիպե-րիդինիումը և նրա պոլիմերը: Ցույց է տրվել, որ ամենաբարձր կատալիտիկ ակտիվությունը ցուցաբերում է կատամին-АБ-ն: Չնայած այն հանգամանքին, որ պակաս ակտիվ է պոլիմերային ամոնիումային աղը, այնուամենայնիվ նրա օգտագործումն առավել շահավետ է:

THE ALKYLATION OF PHENOL IN DILUTED WATER SOLUTIONS

S. H. HARUTYUNYAN

The phase transfer method it is offered for phenolic compounds extraction from sewage. Polluted by phenolic compounds sewage are one of the widespread industrial wastes and, in general are formed in the cokechwemical and petrochemical the industries, in manufactures of polymeric substances, etc.

It has been earlier established, that phenol alkylated by alkylahogenids successfully in conditions of phase transfer catalysis /PTC/. At the present work is devoted to studying phenol alkylation in the strong diluted water solutions approached to the contents of researched substance in phenolic sewage.

As PTC catalysts was used triethylbenzylammoniumchloride / the commodity name - TEBACH-1, catamin-АБ /mix of dimethylbenzylalkyl/$_{C10-C18}$/ ammonium of chlorides, is issued by the industry / - П, and also N-/p-vinylbenzyl/N-methylpiperidine bromide / - III and its polymer – IY.

Catamin–АБ shows high catalytic. activity. The catalytic properties of polymeric catalysts are shown at two hours after the beginning of reaction. However, the opportunity of easy regeneration of the polymeric catalyst makes technologically reasonable its use.

The present way for alkylation in higher diluted water solutions of phenols in conditions of PTC it is possible to carry out sewage treatment from phenolic connections also. Water-soluble phenols turn to ethers which are allocated by usual extraction.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Торосян Г.О., Паравян С.Л., Галоян А.М.* // Известия строителей Армении, 1998, т. 3 (20), с. 38.

[2] *Гадаскина Л.Д., Филипов В.А.* Превращение и определение промышленных органических ядов. Л., 1971, с. 123.

[3] *Паравян С.Л., Торосян Г.О., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №9, с. 708.

[4] *Торосян Г.О., Паравян С.Л., Мкртчян А.Т., Погосян Г.М., Бабаян А.Т.* // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №10, с. 640.