Ро.5.66

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1985, 34, 1

https://doi.org/10.3176/chem.1985.1.01

УДК 662.749.41

Линда ПОБУЛЬ, И. КЛЕСМЕНТ

СОСТАВ ФЕНОЛОВ ТЯЖЕЛОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОКИСЛЕНИЯ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Смола, получаемая при низкотемпературной деструкции кукерсита, характеризуется высоким содержанием фенолов (25—30%), в основном, высококипящих. Большую часть этих фенолов составляют 5-алкилрезорцины (5—10% от смолы), которые, в результате наличия двух гидроксильных групп, являются более кислыми и полярными, чем остальные фенолы, что позволяет их выделять из суммарной смолы или суммарных фенолов. По высококипящим фенолам имеются только самые общие данные [1], причем не вполне достоверные; строго установлено только наличие гомологического ряда 5-алкилрезорцинов [2].

При подходящем методе выделения алкилрезорцины могут стать ценным сырьем для получения поверхностно-активных веществ и других продуктов. Основная проблема — чистота продуктов. В полупромышленном масштабе испытано выделение алкилрезорцинов из генераторной смолы методом парциального дефенолирования. Процесс проводился в противотоке с двумя растворителями (водная щелочь и бензол) в четыре ступени [3]. Установлено, что выделенные алкилрезорцины содержат еще довольно много других неизвестных соединений.

Для исследования структуры органических соединений весьма часто применяется окислительная деструкция. Целью настоящей работы является, с одной стороны, изучение механизма деструкции алкилрезорцинов в щелочном растворе перманганата калия [4], а с другой — исследование состава алкилрезорцинов, выделенных парциальным дефенолированием. Известно, что фенольное ядро в условиях деструктивной гидрогенизации [5] или низкотемпературного окисления [6] легко разрушается, особенно при наличии двух гидроксильных групп. Механизм этой реакции пока мало изучался.

Объектами исследования служили 4-гексилрезорцин и концентрат алкилрезорцинов, выделенные из дистиллированной фракции 215—350 °C генераторной смолы методом парциального дефенолирования с 10%-ным раствором NaOH в противотоке с бензолом в пяти ступенях на полупромышленной установке ПО «Сланцехим» им. В. И. Ленина в Кохтла-Ярве [1]. Фенолы имели следующую характеристику [7]: d_4^{20} — 1,051; содержание нейтральных масел — 7,4 вес. %; молекулярная масса — 227; содержание OH-групп — 13,8 вес. %. Проба содержала 70,3% 5-алкилрезорцинов с 1—17 атомами углерода в *н*-алкильной цепи. Наивысшую концентрацию (9—11,5%) имели компоненты с 5—8 атомами углерода (см. рис. 1).

Сланцевые алкилрезорцины, а также 4-гексилрезорцин окисляли в 1%-ном водном растворе KOH при комнатной температуре, чтобы предупредить быстрое окисление фенолов. С алкилрезорцинами проводили два опыта; первый прекратили после того, как реакция окисления замедлилась. В течение первого часа прибавляли 97% от общего количества

TALLINN

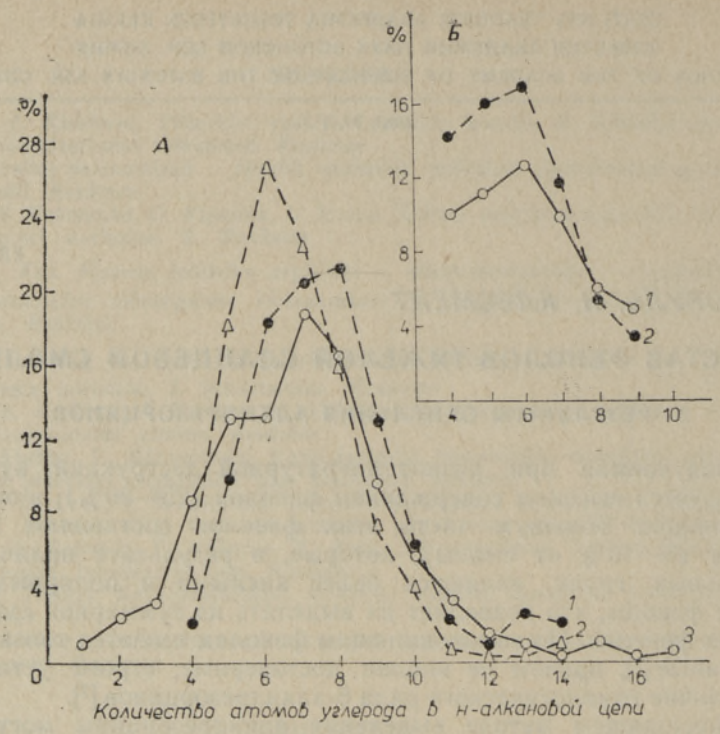

Рис. 1. Состав монокарбоновых (А) и дикарбоновых кислот (Б), полученных при окислении смеси алкилрезорцинов. Опыты продолжительностью 2 (*1*) и 40 ч (*2*); распределение алкилрезорцинов по длине боковой цепи в исходной смеси [7] (*3*).

$KMnO_4$, в течение следующего — остальное. Раствор окисления оставался при этом темно-бурым. В другом опыте $KMnO_4$ прибавляли до обесцвечивания раствора (продолжительность окисления 40 ч). Окисление 4-гексилрезорцина проводили аналогично. Диокись марганца, образующуюся в процессе окисления, отделяли фильтрованием. Фильтрат упаривали и подкисляли хлористоводородной кислотой. Образовавшиеся кислоты экстрагировали последовательно *н*-гексаном, этиловым эфиром и ацетоном. Выходы экстрактов представлены в табл. 1.

Состав кислот определяли методом газовой хроматографии. Экстракты, выделенные *н*-гексаном, анализировали непосредственно (внутренний стандарт — масляная кислота) и в виде метиловых эфиров, остальные экстракты — только в виде эфиров.

Таблица 1

Выход продуктов окисления алкилрезорцинов и относительный состав экстрактов

Резорцин	Продолжительность окисления, ч	Расход $KMnO_4$, г/г резорцина	Выход экстрактов, вес. % от исходного вещества			Относительный состав экстрактов, вес. %		
			в гексане	в эфире	в ацетоне	гексановый	эфирный	ацетоновый
4-Гексилрезорцин	0,5	5,45	26,4	49,5	13,6	23,1	65,1	11,8
Сланцевые алкилрезорцины	2	4,36	10,7	55,8	10,6	29,3	55,0	15,7
	40	5,66	14,8	41,8	7,6	13,9	72,4	13,7

При окислении длинноцепочечных алкиларомати́ческих соединений происходит преимущественно β-расщепление алкильной цепи с образованием кислот типа бензойной, α-связь в такой молекуле самая крепкая. В случае же фенолов эта закономерность недействительна: С—С-связи в их ядрах ослаблены гидроксильными группами, которые находятся в кето-енольной таутомерии с карбонильными группами.

4-Гексилрезорцин разрушается при окислении легко, основными продуктами *н*-гексанового экстракта являются монокарбоновые кислоты C_6 и C_7 с преобладанием C_6. Это подтверждает, что, окисляясь, ядро резорцина разрушается. При этом образуются в большом количестве (7% от эфирного экстракта) еще две кислоты, идентифицировать которые не удалось. Судя по их газохроматографической характеристике, это не алифатические дикарбоновые кислоты, которые часто образуются при окислении алифатических структур, а кислоты с карбонильной группой или ароматической структуры.

Дикарбоновые кислоты C_4—C_6 образуются в незначительном количестве. По структуре 4-гексилрезорцина половина его углерода находится в *н*-алкильной боковой цепи, но при окислении только 30% углерода превращается в соединения, поддающиеся газохроматографическому анализу.

Как выше указано, со сланцевыми алкилрезорцинами было проведено два опыта. Удлинение продолжительности опыта с 2 до 40 ч вызывало увеличение расхода перманганата на 30%. Это показывает, что основные процессы окислительной деструкции завершаются уже в течение первых двух часов. Гексановый экстракт состоит из монокарбоновых кислот, состав которых показан на рис. 1. При кратковременном окислении образуются кислоты, из которых наивысшую концентрацию имеет C_8. В ходе длительного окисления первично образовавшиеся кислоты реагируют далее, их углеродные цепи укорачиваются. Количество монокарбоновых кислот (определенное внутренним стандартом) было небольшим — только 7—15% от исходного вещества, хотя углерод в боковых цепях исходных алкилрезорцинов составлял более половины их общего углерода.

В эфирных экстрактах идентифицированы еще алифатические дикарбоновые кислоты C_2—C_9, состав которых и количественное отношение к монокарбоновым показаны на рис. 1. Судя по составу, основным источником их образования были тоже боковые цепи алкилрезорцинов; обнаружено также небольшое количество ароматических кислот (см. рис. 2).

Как обычно в продуктах сапропелитового происхождения, преобладает *о*-фталевая кислота, но присутствуют и нафталинмоно- и дикарбоновые кислоты, которые при окислении керогенов и сланцевых смол не образуются. Циклизация в условиях окисления вряд ли возможна. Следовательно, указанные ароматические кислоты происходят из той части смеси, которая газохроматографическим анализом не обнаруживается — из полициклических двухосновных фенолов. Наличие диоксинафталинов в высококипящих фракциях сланцевой смолы установлено уже давно [8], но нафталинкарбоновые кислоты могут образовываться только из трициклических фенолов или из других производных нафталина (кроме нафтолов).

Из сказанного ясно, что делать какие-либо выводы относительно количественного содержания составляющих алкилрезорцины соединений еще рано, этому препятствуют малое число идентифицированных продуктов и большая скорость реагирования резорцинов.

Из-за отсутствия эталонов возникают трудности и при анализе ароматических кислот. В высокопревращенных топливах (каменных углях и битумах, выделенных из нефтяных песков) присутствуют также полициклические конденсированные ароматические структуры, механизм

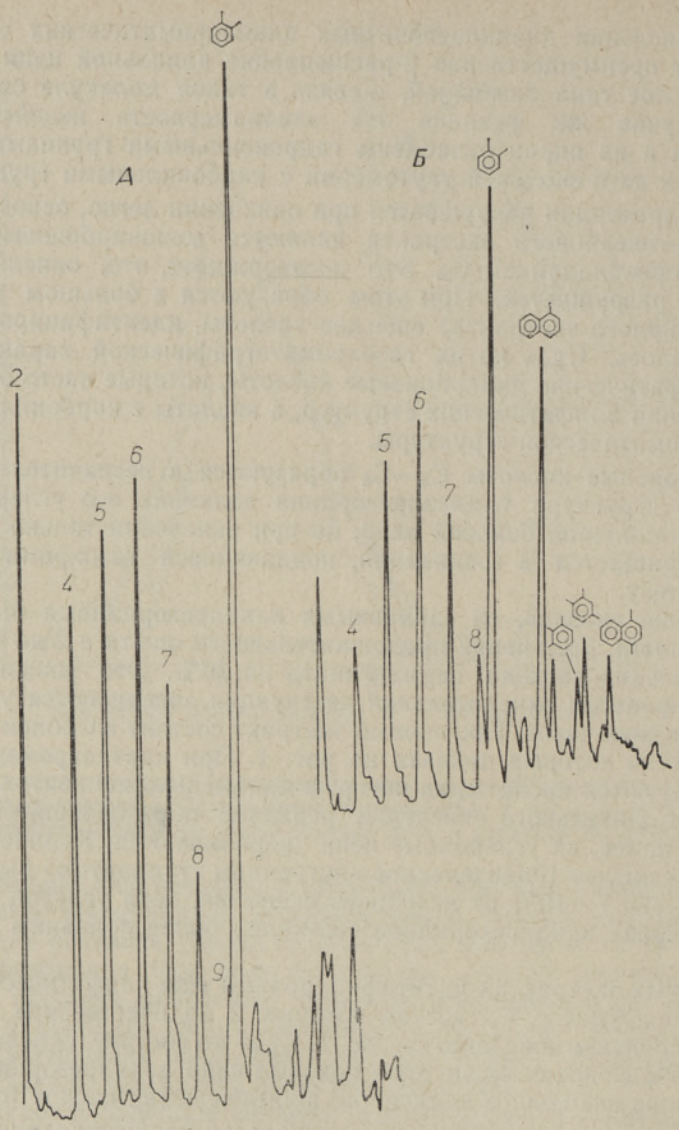

Рис. 2. Хроматограммы метиловых эфиров кислот эфирного экстракта, выделенного из продуктов окисления алкилрезорцинов (40-часовой опыт). Условия хроматографирования: 1,6% LAC 2-R-446 на хезасорбе AW, 0,10—0,25 мм, 1 м×3 мм (А); 1,2% AL+0,3% дистеарата PEG на инертоне AW-HMDS (Б).

окислительной деструкции которых неизвестен, но следует ожидать образования также нафталинкарбоновых кислот.

Для исследования процесса окисления полициклических ароматических соединений (метилнафталинов) деструкцию проводили щелочным раствором $KMnO_4$ (табл. 2) при 90°, так как при комнатной температуре деструкция не протекала. Чтобы исходные соединения (нерастворимые в воде) не улетучивались с водяным паром, опыты проводили в закрытых стеклянными пробками колбах, периодически их взбалтывая. Весовой выход продуктов окисления превышал расчетный, следовательно, образуются кислоты с бóльшим содержанием кислорода, чем в нафталинкарбоновых. Кислоты выделяли из сухого остатка выпаренного водного раствора экстракцией эфиром и ацетоном. В эфире растворялось основное количество (85%) продуктов окисления.

Таблица 2

Балансы окисления метилнафталинов и элементный состав кислот, вес. %

Показатели	1-Метилнафталин	2,7-Диметилнафталин	2,3-Диметилнафталин	1,4-Диметилнафталин
Выход от расчетного	128	104	99	112
Расход оксиданта от расчетного	230	190	167	194
Элементный состав:				
С	50,4	47,8	—	49,0
Н	3,7	2,7	—	3,1
Н/С	0,88	0,68	—	0,96
нерастворимого продукта метилирования				
С	83,7	85,0	—	80,0
Н	13,5	14,1	—	12,0
Н/С	2,00	1,99	—	1,90

Таблица 3

Состав кислот, образовавшихся при окислении метилнафталинов

Кислоты	1-Метилнафталин	2,7-Диметилнафталин	2,3-Диметилнафталин	1,4-Диметилнафталин
Бензойные:				
1,2-дикарбоновая	12,0	—	16,7	9,1
1-метил-2,3-дикарбоновая	25,4	—	—	—
1,2,3-трикарбоновая	14,8	30,2	—	—
1,2,4-трикарбоновая	14,2	—	—	—
1,2,3,4-тетракарбоновая	—	—	42,6	82,4
Нафтойные:				
1-монокарбоновая	33,6	—	—	—
2,7-дикарбоновая	—	69,8	—	—
2,3-дикарбоновая	—	—	9,5	—
1,4-дикарбоновая	—	—	—	8,5
2-метил-3-монокарбоновая	—	—	31,2	—
Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0

Выделенные кислоты метилировали диазометаном, при этом во всех эфирных растворах образовывалась белая, медленно оседавшая взвесь. Этот осадок оказался нерастворимым в органических растворителях, его элементный состав (атомное Н/С 1,9—2,0) соответствует составу алифатических углеводородов; в ИК-спектрах функциональные группы кислорода и ароматические структуры отсутствуют. Очевидно, это вещество является высокомолекулярным полимером, который образовался из реактива метилирования — диазометана.

Хроматограммы продуктов окисления метилнафталинов состоят из нескольких компонентов, часть которых неизвестна. При расчете выходов (табл. 3) выясняется, что наивысшее количество нафталиндикарбоновой кислоты образуется при окислении 2,7-диметилнафталина (заместители находятся в раздельных циклах), при окислении же 2,3- и 1,4-изомеров выход нафталиндикарбоновых кислот не превышает 10%. В наибольшем количестве образуется тетракарбоновая кислота. Следовательно, разрушение незамещенного цикла нафталина проходит легко. Видимо, в некоторых случаях С—С-связь расщепляется также с присоединением водорода или изомеризацией, иначе объяснить образование некоторых продуктов окисления нельзя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Лилле Ю. Э.* Газовая хроматография алкилрезорцинов и состав сланцевых фенолов. — В кн.: Переработка сланцевых смол и фенолов. Тр. Ин-та сланцев, вып. 21. Таллин, 1976, 67—90.
2. *Лилле Ю. Э.* Исследования в области алкилрезорцинов. Автореф. докт. дис. Таллин, 1973, 47.
3. *Вийрес А. Х., Клесмент И. Р.* Выделение алкилрезорцинов из фракции сланцевой смолы методом противоточной экстракции двумя растворителями. — В кн.: Переработка сланцевых смол и фенолов. Тр. Ин-та сланцев, вып. 21. Таллин, 1976, 98—100.
4. *Побуль Л., Клесмент И., Арро Я.* Исследование тяжелой смолы полукоксования сланца-кукерсита. 2. Окисление перманганатом калия. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 3, 202—207.
5. *Наппа Л., Клесмент И., Винк Н.* Состав фенолов тяжелой сланцевой смолы. 1. Результаты гидрогенизации и конверсии. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 1, 1—8.
6. *Randall, R. B., Menger, M. D., Groocock, C. M.* The alkaline permanganate oxidation of organic substances selected for their bearing upon the chemical constitution of coal. — Proc. Royal Soc., 1938, A165, N 992, 432.
7. *Ласн И. М.* Исследование каталитического деалкилирования 5-алкилрезорцинов смолы сланца-кукерсита. Автореф. канд. дис. Таллин, 1983, 21.
8. *Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Мурд А. Г.* О содержании диоксинафталинов в фенолах сланцевой смолы полукоксования. — В кн.: Добыча и переработка горючих сланцев. Тр. Ин-та сланцев, вып. 17. Л., 1968, 147—155.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/V 1984

Linda POBUL, I. KLESMENT

PÕLEVKIVI RASKÕLI FENOOLIDE KOOSTIS

2. Alküülresortsiinide oksüdeerimise tulemused

On uuritud põlevkiviõli 5-alküülresortsiinide, 4-heksüülresortsiini ja mõningate alküülnaftaleenide destruktsiooni, mis kulgeb kaaliumpermanganaadi mõjul. Fenooli tuum laguneb, kõrvalahel eraldub alifaatse mono- või dikarboksüülhappena. Osaliselt eraldub koos kõrvalahelaga ka üks tuuma süsinikuaatom. Raskõli alküülresortsiinidest tekib ka väike hulk aromaatseid happeid. Alküülnaftaleenide oksüdeerimisel laguneb esmajoones tsükkel, millel ei ole kõrvalahelaid, ja moodustub mitu aromaatset hapet.

Linda POBUL, I. KLESMENT

COMPOSITION OF HEAVY SHALE OIL PHENOLS

2. Oxidation of alkyl resorcinols

The potassium permanganate influenced destruction of 5-alkyl resorcinols, 4-hexyl resorcinol and alkyl naphthalenes has been investigated. The phenol nucleus is decomposed, the side chain splitting off as an aliphatic mono- or decarboxylic acid. One carbon atom of the nucleus is also partly split off. The alkyl resorcinols of heavy shale oil yield small quantities of aromatic acids. Oxidation of alkyl naphthalenes results firstly in the decomposition of the ring having no side chains, and secondly in the formation of several aromatic acids.