

**ГИДРОПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 2,4,6-ТРИМЕТИЛФЕНОЛА****А.С. Фролов, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, А.С. Данилова, В.С. Кабанова, А.М. Мартьянова**

Екатерина Анатольевна Курганова (ORCID 0000-0002-0087-1784)\*, Александр Сергеевич Фролов (ORCID 0000-0002-0491-7452), Георгий Николаевич Кошель (ORCID 0000-0002-1020-4643), Виктория Сергеевна Кабанова (ORCID 0000-0001-6635-6315), Анна Максимовна Мартьянова (ORCID 0000-0001-9130-9190)

Кафедра Общей и физической химии, Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский просп., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023  
E-mail: kurganovaea@ystu.ru \*, frolovas@ystu.ru, koshelgn@ystu.ru, viktoriya.kabanova.1999@mail.ru, annam99@yandex.ru

Ангелина Сергеевна Данилова (ORCID 0000-0002-7766-8565)

Межфакультетская лаборатория физико-химических методов исследования, Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет, Московский просп., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023  
E-mail: danilovaas@ystu.ru

*В статье приведены результаты разработки гидропероксидного метода синтеза 2,4,6-триметилфенола (мезитола) на основе доступного нефтехимического сырья. 2,4,6-триметилфенол используется в производстве синтетического витамина Е и при получении полимерных материалов, обладающих высокой термостойкостью и термопластичностью. Алкилированием мезитилена изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты получен изопропилмезитилен с выходом на загруженный спирт 75,8 %. Изучено влияние температуры, соотношения реагентов и продолжительности реакции на процесс алкилирования. Структура соединения подтверждена методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. Исследовано окисление изопропилмезитилена в интервале температур 120-150 °С в течение 30-90 мин. Установлено, что в отсутствие катализаторов процесс окисления данного углеводорода практически не протекает даже при температуре 140 °С. Решить проблему окисления изопропилмезитилена до третичного гидропероксида удалось при использовании в качестве катализатора N-гидроксифталимид. Исследования показали, что при температуре 140 °С в присутствии этого катализатора максимальное содержание гидропероксида изопропилмезитилена в продуктах окисления составляет 8,4 мас. %, при селективности его образования 95%. При повышении температуры до 150 °С наблюдается термический распад гидропероксида. Низкая реакционная способность этого углеводорода может быть объяснена стерическими затруднениями и нарушением компланарности молекулы и радикала, образующегося в процессе окисления. Кислотным разложением полученного гидропероксида изопропилмезитилена синтезированы 2,4,6-триметилфенол и ацетон с выходом 75-85%. Описанный в настоящей работе гидропероксидный метод получения мезитола совместно с ацетоном может быть применен к синтезу широкого круга замещенных алкилфенолов.*

**Ключевые слова:** мезитол, мезитилен, алкилирование, окисление, N-гидроксифталимид, ацетон

**Для цитирования:**

Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Данилова А.С., Кабанова В.С., Мартьянова А.М. Гидропероксидный метод синтеза 2,4,6-триметилфенола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 71–78. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6570.

**For citation:**

Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel G.N., Danilova A.S., Kabanova V.S., Martyanova A.M. Hydroperoxide method of 2,4,6-trimethylphenol synthesis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 71–78. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6570.

## HYDROPEROXIDE METHOD OF 2,4,6-TRIMETHYLPHENOL SYNTHESIS

A.S. Frolov, E.A. Kurganova, G.N. Koshel, A.S. Danilova, V.S. Kabanova, A.M. Martyanova

Ekaterina A. Kurganova (ORCID 0000-0002-0087-1784)\*, Aleksandr S. Frolov (ORCID 0000-0002-0491-7452), Georgy N. Koshel (ORCID 0000-0002-1020-4643), Victoria S. Kabanova (ORCID 0000-0001-6635-6315), Anna M. Martyanova (ORCID 0000-0001-9130-9190)

Department of General and Physical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, 150023, Russia

E-mail: kurganovaea@ystu.ru \*, frolovas@ystu.ru, koshelgn@ystu.ru, viktoriya.kabanova.1999@mail.ru, annam99@yandex.ru

Angelina S. Danilova (ORCID 0000-0002-7766-8565)

Interfaculty Laboratory of Physical and Chemical Methods of Research, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Yaroslavl State Technical University, Moskovsky ave., 88, Yaroslavl, 150023, Russia

E-mail: danilovaas@ystu.ru

*The article presents the results of the development of a hydroperoxide method for the synthesis of 2,4,6-trimethylphenol (mesitol) based on available petrochemical raw materials. 2,4,6-trimethylphenol is used in the production of synthetic vitamin E and in the production of polymeric materials with high thermal stability and thermoplasticity. Alkylation of mesitylene with isopropyl alcohol in the presence of sulfuric acid gave isopropyl mesitylene with a yield of 75.8% for the loaded alcohol. The effect of temperature, the ratio of reagents and the duration of the reaction on the alkylation process has been studied. The structure of the compound was confirmed by IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The oxidation of isopropyl mesitylene was investigated in the temperature range 120-150 °C for 30-90 minutes. It was found that, in the absence of catalysts, the oxidation process of this hydrocarbon practically does not proceed even at a temperature of 140 °C. The problem of the oxidation of isopropyl mesitylene to tertiary hydroperoxide was solved using N-hydroxyphthalimide as a catalyst. Studies have shown that at a temperature of 140 °C in the presence of this catalyst, the maximum content of isopropyl mesitylene hydroperoxide in the oxidation products is 8.4 wt. %, with a selectivity of its formation of 95%. When the temperature rises to 150 °C, thermal decomposition of the hydroperoxide is observed. The low reactivity of this hydrocarbon can be explained by steric hindrances and violation of the coplanarity of the molecule and the radical formed during oxidation. Acid decomposition of the obtained isopropyl mesitylene hydroperoxide 2,4,6-trimethylphenol and acetone were synthesized with a yield of 75-85%. The hydroperoxide method described in this work for the preparation of mesitol together with acetone can be applied to the synthesis of a wide range of substituted alkylphenols.*

**Key words:** mesitol, mesitylene, alkylation, oxidation, N-hydroxyphthalimide, acetone

### ВВЕДЕНИЕ

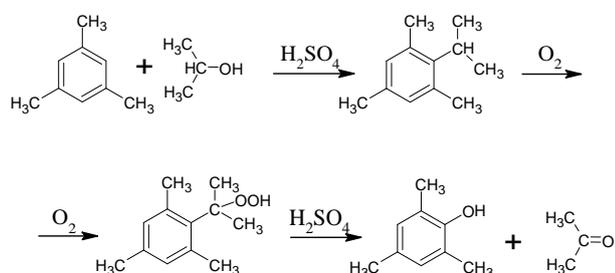
2,4,6-Триметилфенол, являясь ценным продуктом нефтехимического синтеза, широко применяется в производстве синтетического витамина Е [1], в качестве антиоксиданта в продуктах питания, кормах и косметике [2, 3], в фармацевтической и агрохимической отраслях [4], как регулятор молекулярной массы в производстве полифениленоксида [5, 6].

Основным источником промышленного получения триметилфенолов являются фенольные фракции, образующиеся при переработке твердых топлив и отходов нефтехимических производств,

однако содержание 2,4,6-триметилфенола в них невелико (менее 0,5 мас. %), а выделение затруднено [7]. Известные синтетические методы получения 2,4,6-триметилфенола (алкилирование фенола или 2,6-ксиленола [2, 3, 8-11], гидроксילирование мезитилена [12, 13], сульфатный метод [14]) не нашли своего применения, так как имеют ряд существенных недостатков – многостадийность, низкие выходы целевых продуктов, трудность получения или выделения триметилфенолов, высокая себестоимость. Все это в значительной степени ограничивает их промышленное распространение и таким образом сдерживает организацию выпуска крайне важных материалов, обладающих комплексом ценных свойств.

В этой связи, поиск и разработка приемлемого для технического использования метода получения триметилфенола, базирующегося на использовании доступного нефтехимического сырья и хорошо апробированных технологиях является актуальной задачей.

Наиболее перспективным и экономически предпочтительным способом является гидропероксидный метод получения 2,4,6-триметилфенола, который во многом аналогичен хорошо известной кумольной технологии получения фенола и ацетона [15-17]. Процесс включает стадии получения изопропилмезитилена (ИПМ), жидкофазное окисление его до гидропероксида (ГП ИПМ) и последующее кислотное разложение ГП до мезитола и ацетона. Схему химических превращений для получения мезитола и ацетона можно представить следующим образом:



В научно-технической литературе сведения об этом направлении синтеза 2,4,6-триметилфенола отсутствуют.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакцию алкилирования мезитилена изопропиловым спиртом (ИПС) проводили в колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой. В качестве катализатора использовали концентрированную серную кислоту. В колбу загружали мезитилен и серную кислоту и при температуре 30 °С в течение 1 ч прибавляли изопропиловый спирт. Реакционную смесь выдерживали при этой температуре 4 ч. Затем в делительной воронке отделяли сернокислотный слой от углеводородного. Последний промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, сушили над хлористым кальцием в течение 12 ч, целевой продукт очищали ректификацией под вакуумом. Структуру полученного ИПМ подтверждали методом ГЖХ, <sup>1</sup>H-ЯМР и ИК-спектроскопии.

Окисление изопропилмезитилена проводили при атмосферном давлении на установке проточно-замкнутого типа (рис. 1), которая позволяет измерять количество поглощенного в ходе реакции

кислорода. После каждого опыта рассчитывали селективность процесса, как отношение количества кислорода необходимого для получения ГП, к общему количеству поглощенного кислорода.

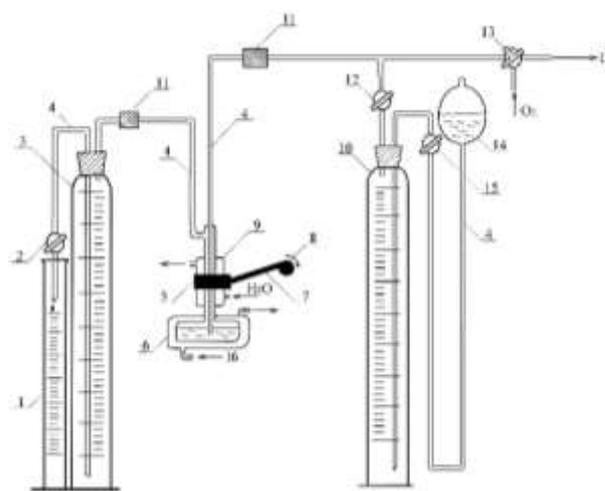


Рис. 1. Схема кинетической установки для жидкофазного окисления ИПМ кислородом воздуха. 1 – мерный цилиндр; 2, 12, 15 – краны; 3, 10 – газовые бюретки; 4 – соединительный шланг; 5 – держатель для реактора; 6 – реактор; 7 – шатун; 8 – шкив электродвигателя; 9 – холодильник; 11 – хлоркальциевая трубка; 13 – трехходовой кран; 14 – напорная склянка; 16 – термостат; 17 – вакуумная установка

Fig. 1. Scheme of the kinetic setup for the liquid-phase oxidation of IPM: 1, measuring cylinders; 2, 12, and 15, valves; 3 and 10, gas burettes; 4, connecting hose; 5, holder for reactor; 6, reactor; 7, connecting rod; 8, pulley of electroengine; 9, refrigerator; 11, calcium chloride tube; 13, three-way cock; 14, pressure bottle; 16, thermostat; and 17, vacuum setup

Содержание гидропероксида в продуктах окисления определяли с использованием йодометрического титрования [18].

Кислотное разложение гидропероксида проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром. Оксидат ИПМ, содержащий ГП этого углеводорода, нагревали до заданной температуры, которую поддерживали с помощью водяной бани, после достижения нужной температуры в реакционную массу добавляли расчетное количество 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Через каждые 30 мин отбирали пробы (в количестве 0,2-0,3 г) для анализа на содержание ГП, реакцию вели до его полного исчерпания. 2,4,6-триметилфенол был выделен из продуктов разложения методом вакуумной ректификации.

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хроматек-кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5, длиной 30 м, диаметром 0,32 мм,

заполнена 5% фенил- 95% диметилполисилоксаном. Газ-носитель – азот, расход 2 см<sup>3</sup>/мин. Программированный подъем температуры – от 80 до 200 °С со скоростью 8 °С/мин.

ИК-спектроскопический анализ проводили на приборе ИК Фурье RX-1. Спектры записывались в области 4000-400 см<sup>-1</sup>, в виде микрослоя между стеклами из бромида калия и в кювете с d = 0,0011 см, кювета выполнена из бромида калия.

<sup>1</sup>H ЯМР спектры записаны с использованием ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400 (400,4 МГц). В качестве растворителя использована смесь ДМСО-d<sub>6</sub>-CCl<sub>4</sub>. В качестве внутреннего эталона использовался тетраметилсилан

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Достаточно приемлемым, экономически обоснованным и быстро реализуемым техническим методом осуществления первой стадии предлагаемого процесса – получения ИПМ – может служить алкилирование мезитилена изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты.

Таблица 1

**Влияние температуры и продолжительности реакции на процесс алкилирования мезитилена изопропиловым спиртом. Мольное соотношение мезитилен : ИПС : серная кислота 3 : 1 : 3**

**Table 1. Influence of temperature and reaction time on the process of alkylation of mesitylene with isopropyl alcohol. Molar ratio of mesitylene : IPA : sulfuric acid 3 : 1 : 3**

Температура, °С	Время, ч	Содержание в продуктах реакции, мас. %		
		мезитилен	ИПМ	побочные продукты
20	1	86,8	9,3	3,9
20	2	75,2	21,6	3,2
20	3	70,6	25,9	3,5
20	4	60,9	33,5	5,6
23	4	61,4	26,0	12,6
25	6	50,0	33,1	16,9
30	3	52,3	38,0	9,7
30	4	50,0	40,0	10,0
20*	4	67,6	25,4	7,0

Примечание: \*мольное соотношение мезитилен : ИПС : серная кислота 2 : 1 : 2

Note: \* molar ratio mesitylene: IPA: sulfuric acid 2 : 1 : 2

Алкилирование мезитилена концентрированной серной кислотой было проведено при мольном соотношении мезитилен : изопропиловый спирт : кислота равном 3:1:3 в интервале температур от 20 до 30 °С. Понижение температуры является нецелесообразным ввиду низкой скорости процесса. При температуре выше 30 °С наблюдается достаточно резкое снижение селективности.

Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Условиями, обеспечивающими максимальный выход целевого продукта в процессе алкилирования мезитилена ИПС в присутствии серной кислоты, можно считать температуру 30 °С, время реакции 4 ч при мольном соотношении углеводород:ИПС:серная кислота 3:1:3.

В выбранных условиях был проведен укрупненный эксперимент по алкилированию мезитилена изопропиловым спиртом, по результатам которого был составлен материальный баланс, представленный в табл. 2.

Таблица 2

**Материальный баланс алкилирования мезитилена изопропиловым спиртом. Мольное соотношение мезитилен: ИПС: серная кислота 3 : 1 : 3, температура реакции 30 °С, время реакции 4 ч**

**Table 2. Material balance of mesitylene alkylation with IPA. Molar ratio of mesitylene: IPA: sulfuric acid 3: 1: 3, reaction temperature 30 °С, reaction time 4 h**

Вещество	Загружено		Получено	
	г	мас. %	г	мас. %
Мезитилен	441,2	50,4	316,5	36,2
ИПС	74,2	8,5	–	–
Серная кислота	359,5	41,1	359,5	41,1
ИПМ	–	–	152,0	17,4
Побочные продукты	–	–	28,9	3,3
Потери	–	–	18,0	2,0
Всего	874,9	100,0	874,9	100,0

Выход ИПМ на загруженный ИПС составил 75,8%. ИПМ (ρ<sub>4</sub><sup>20</sup>, г/см<sup>3</sup> 0,86775 n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5072) был выделен из продуктов вакуумной ректификацией. Структура полученного продукта подтверждена методами ГЖХ, ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии.

На ИК спектре были обнаружены характеристические полосы: валентные колебания С=С-связей бензольного кольца характеризуются полосами 1612, 1509, 1480 см<sup>-1</sup>. Наличие метильных групп в этом соединении подтверждается полосами деформационных симметричных колебаний 1384, 1362 см<sup>-1</sup> и деформационных асимметричных колебаний 1463, 1451 см<sup>-1</sup>. Замещение 1,2,3,5 подтверждается наличием полосы 850 см<sup>-1</sup>. Наличие изопропиловой группы подтверждается полосами поглощения 1384 и 1362 см<sup>-1</sup>.

На спектре <sup>1</sup>H ЯМР (400 МГц) ИПМ наблюдаются следующие сигналы: (δ, м.д., J, Гц): 1,24 (d, 6H, 1'-CH<sub>3</sub>, 1''-CH<sub>3</sub>, J=8.0), 2,15 (s, 3H, 4-CH<sub>3</sub>), 2,25 (s, 6H, 2-CH<sub>3</sub>, 6-CH<sub>3</sub>), 3,30 (s, 1H, 1-CH), 6,73 (s, 2H, Ar).

Ключевой стадией синтеза мезитола является жидкофазное окисление ИПМ до гидропероксида. Окисление ИПМ было изучено в интервале температур 120-150 °С в течение 30-90 мин в присутствии N-гидроксифталимида (N-ГФИ).

Как видно из табл. 3, окисление ИПМ в отсутствие катализаторов практически не протекает даже при 140 °С. Не удается окислить ИПМ и с применением солей металлов переменной валентности.

Решить проблему окисления ИПМ до третичного гидропероксида удалось при использовании в качестве катализатора *N*-гидроксифталимида, который ранее был успешно применен для интенсификации процессов гидропероксидного окисления изопропилбензола и его алкильных производных [19-21].

В табл. 3 приведены результаты изучения влияния температуры, продолжительности реакции и концентрации *N*-ГФИ на процесс жидкофазного окисления ИПМ до гидропероксида. Из таблицы видно, что с увеличением температуры от 120 до 140 °С за 90 мин реакции наблюдается увеличение содержания ГП с 1,4 до 8,4 мас. %, однако при 150 °С наблюдается его термический распад. Максимальное содержание ГП ИПМ в продуктах окисления составило 8,4 мас. %, при селективности его образования 95%.

Увеличение содержания *N*-ГФИ от 1,5 до 2,0 мас. % приводит к повышению содержания ГП ИПМ. Из этого можно сделать вывод, что *N*-ГФИ способен стабилизировать ГП, исключая его преждевременный распад при высокой температуре. Этот фактор в свою очередь приводит к повышению конверсии ИПМ в процессе окисления и содержания его ГП.

На основании представленных экспериментальных данных можно рекомендовать следующие условия проведения процесса аэробного жидкофазного окисления ИПМ: катализатор *N*-ГФИ в количестве 2,0 мас. % от взятого на окисление ИПМ, температура 140 °С, время 90 мин. Рекомендуемые условия позволяют получить оксидат с содержанием ГП ИПМ 8,4 мас. % при селективности образования третичного ГП не ниже 95%.

Относительно невысокая реакционная способность ИПМ в процессе его жидкофазного окисления очевидно связана с особенностями его строения.

Данный факт можно объяснить наличием 2-х метильных групп рядом с изопропильной в молекуле ИПМ. Экранирующий эффект 2-х метильных групп вызывает блокировку доступа кислорода к третичному атому углерода изопропильной группы. Данное обстоятельство приводит к стерическим затруднениям при взаимодействии углеводородного радикала с кислородом и при дальнейшей реакции пероксидного радикала с молекулой углеводорода по третичной С–Н-связи. Атака кис-

лорода идет по углероду метильной группы, в результате образуется первичный ГП, который нестабилен и разлагается еще в процессе окисления.

Следует отметить, что на реакционную способность изопропильных производных ароматических соединений оказывают влияние два обстоятельства, связанных со стерическими факторами, а также с нарушением компланарности молекулы и радикала, образующегося в процессе окисления. Известно, что изопропилбензольный радикал является компланарной системой, поскольку β- и α-углеродные атомы изопропильной группы, а также бензольное кольцо располагаются в одной плоскости.

**Таблица 3**  
Влияние концентрации катализатора (*N*-ГФИ), температуры и продолжительности реакции на конверсию ИПМ и селективность образования его ГП  
**Table 3. Influence of the concentration of the catalyst (*N*-HPF), temperature and reaction time on the conversion of IPM and the selectivity of the formation of its HP**

Т, °С	Время, мин	Содержание		S, %	К, %
		<i>N</i> -ГФИ, % масс.	ГП ИПМ, % масс.		
120	90	2,0	1,4	98	1,4
120	180	1,5	1,9	97	2,0
130	90	2,0	4,5	97	4,6
130	180	1,5	5,8	95	6,1
140	90	0,0	0,4	85	0,5
140	60	2,0	6,8	97	7,0
140	90	0,0	0,4	85	0,5
140	90	1,5	3,0	97	3,1
140	90	2,0	8,4	95	8,8
140	90	2,5	9,0	95	9,5
140	90	3,0	8,5	94	9,0
140	180	1,5	2,6	94	2,8
150	30	2,0	7,7	95	8,1
150	60	2,0	6,6	94	7,0
150	150	1,5	2,0	93	2,2

Примечания: S – Селективность образования ГП ИПМ

К – Конверсия ИПМ

Notes: S – Selectivity of formation of HP IPM

K – IPM Conversion

Компланарное расположение обеспечивает стабилизацию образующегося радикала за счет сопряжения неспаренного р<sub>z</sub>-электрона с π-электронами бензольного кольца: р, π-сопряжение, которое стабилизирует образующийся радикал бензильного типа в ИПБ-радикале. Следовательно, такой радикал способен продолжать цепь окисления [22-24]. Наличие метильных заместителей в молекуле ИПМ нарушает ее компланарность и, соответственно, радикала, возникающего в процессе окисления (рис. 2).

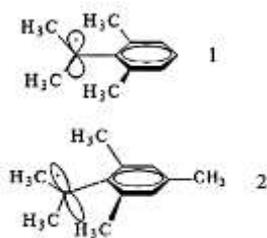


Рис. 2 – Структура изопропилароматических радикалов: 1 – изопропилбензольный радикал; 2 – радикал ИПМ

Fig. 2 – The structure of isopropylaromatic radicals: 1 – isopropylbenzene radical; 2 – IPM radical

Данные обстоятельства приводят к уменьшению реакционной способности ИПМ в процессе жидкофазного окисления.

Тем не менее, невысокая (менее 10%) конверсия ИПМ на стадии окисления не может быть ограничительной мерой в промышленной реализации в связи с высокой селективностью образования гидропероксида и возможностью выделения непрореагировавшего углеводорода для направления его в рецикл. В промышленности известны примеры успешной реализации окислительных процессов с низкой конверсией, например, окисление циклогексана [25].

Кислотным разложением полученного ГП ИПМ синтезированы 2,4,6-триметилфенол ( $T_{\text{плав}} = 71-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ , литературные данные  $70-74\text{ }^{\circ}\text{C}$  [24]) и ацетон с выходом 75-85%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Матвеева О.В., Лакина Н.В., Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Долуда В.Ю.** Биокаталитическое окисление триметилфенола до полупродукта витамина Е. *Вестн. Твер. гос. техн. ун-та*. 2021. Вып. 12. С. 125-130.
2. **Fiege H., Voges H.W., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch H.-J., Garbe D., Paulus W.** Phenol derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry V. 26. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim. 2012. P. 521–581. DOI: 10.1002/14356007.a19\_313.
3. **Tabanelli T., Cocchi S., Gumina B., Izzo L., Mella M., Passeri S., Cavani F., Lucarelli C., Schütz J., Bonrath W., Netscher T.** Mg/Ga mixed-oxide catalysts for phenol methylation: Outstanding performance in 2,4,6-trimethylphenol synthesis with co-feeding of water. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 552. P. 86-97. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.001.
4. **Sun X., Judeh Z.M.A., Ali B.F., Alshahateet S.F.** A facile synthesis of 3,5-dimethyl-4-hydroxybenzaldehyde via copper-mediated selective oxidation of 2,4,6-trimethylphenol. *Catal. Today*. 2008. V. 131. N 1-4. P. 423-426. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.10.062.
5. **Firlik S., Wielgosz Z., Pawlowski S., Tokarz L., Stasinski J., Suwala K.** Influence of 2,4,6-trimethylphenol on the yield of synthesis and properties of poly(phenylene oxide). *Polimery*. 2014. N 59. P. 201. DOI: 10.14314/polimery.2014.201.

#### ВЫВОДЫ

Разработаны научные основы гидропероксидного метода синтеза 2,4,6-триметилфенола на основе доступного нефтехимического сырья.

Изучена реакция алкилирования мезитилена изопропиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты. Выбраны условия, позволяющие синтезировать изопропилмезитилена с высоким выходом.

Установлено, что использование *N*-гидроксифталимида в процессе аэробного жидкофазного окисления синтезированного изопропилмезитилена позволяет повысить скорость реакции и получить оксидат с содержанием 8,4% масс. третичного гидропероксида при селективности его образования не ниже 95%.

Исследованы основные закономерности кислотного разложения гидропероксида изопропилмезитилена. Синтезирован 2,4,6-триметилфенол и ацетон.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### REFERENCES

1. **Matveeva O.V., Lakina N.V., Sulman E.M., Matveeva V.G., Doluda V.Yu.** Biocatalytic oxidation of trimethylphenol to vitamin E intermediate. *Vest. Tver State Tekh.l University*. 2021. N 12. P. 125-130 (in Russian).
2. **Fiege H., Voges H.W., Hamamoto T., Umemura S., Iwata T., Miki H., Fujita Y., Buysch H.-J., Garbe D., Paulus W.** Phenol derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry V. 26. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim. 2012. P. 521–581. DOI: 10.1002/14356007.a19\_313.
3. **Tabanelli T., Cocchi S., Gumina B., Izzo L., Mella M., Passeri S., Cavani F., Lucarelli C., Schütz J., Bonrath W., Netscher T.** Mg/Ga mixed-oxide catalysts for phenol methylation: Outstanding performance in 2,4,6-trimethylphenol synthesis with co-feeding of water. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 552. P. 86-97. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.001.
4. **Sun X., Judeh Z.M.A., Ali B.F., Alshahateet S.F.** A facile synthesis of 3,5-dimethyl-4-hydroxybenzaldehyde via copper-mediated selective oxidation of 2,4,6-trimethylphenol. *Catal. Today*. 2008. V. 131. N 1-4. P. 423-426. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.10.062.
5. **Firlik S., Wielgosz Z., Pawlowski S., Tokarz L., Stasinski J., Suwala K.** Influence of 2,4,6-trimethylphenol on the yield of synthesis and properties of poly(phenylene oxide). *Polimery*. 2014. N 59. P. 201. DOI: 10.14314/polimery.2014.201.

6. **Колчина Г.Ю., Тухватуллин Р.Ф., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.** Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам. *НефтеГазоХимия*. 2017. № 1. С. 10-13.
7. **Байкенов М.И., Амерханова Ш.К., Байкенова Г.Г., Шляпов Р.М., Туктыбаева А.Е.** Экстракционно-кавитационное извлечение фенолов из каменноугольной смолы. *Химия твердого топлива*. 2013. № 1. С. 28-34. DOI: 10.7868/S0023117712060035.
8. **Агаев А.А., Мурадов М.М., Ширинова Х.Н., Гараева И.Э.** Кинетическая модель процесса получения смеси 2,4,6- и 2,3,6-триметилфенолов алкилированием 2,6-диметилфенола метанолом. *Sci. Europe*. 2018. N 24. V. 1. С. 15-18.
9. **Lysik P., Górska A., Szarlik S.** Gas-Phase Methylation of Phenol over Iron–Chromium Catalyst Ind. *Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 45. P. 17558–17562. DOI: 10.1021/ie5028952.
10. **Леванова С.В., Лыжникова Т.А., Сушкова С.В.** Особенности алкилирования фенола высшими альфа-олефинами на макропористых сульфокатионитах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 60-65. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6180.
11. **Reddy A.S., Gopinath C.S., Chilukuri S.** Selective ortho-methylation of phenol with methanol over copper manganese mixed-oxide spinel catalysts. *J. Catal.* 2006. V. 243. N 2. P. 278-291. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.07.014.
12. **Ogata Y., Sawaki Y., Tomizawa K., Ohno T.** Aromatic hydroxylation with peroxyphosphoric acid. *Tetrahedron*. 1981. V. 37. N 8. P. 1485-1486. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)92087-3.
13. **Dennig A., Weingartner A.M., Kardashliev T., Müller C.A., Tassano E., Schürmann M., Ruff A.J., Schwaneberg U.** An Enzymatic Route to  $\alpha$ -Tocopherol Synthons: Aromatic Hydroxylation of Pseudocumene and Mesitylene with P450 BM3. *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. N 71. P. 17981-17991. DOI: 10.1002/chem.201703647.
14. **Горелик, М.В., Эфрос Л.С.** Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия. 1992. 640 с.
15. **Zakoshansky V.M.** The Cumene Process for Phenol-Acetone Production. *Petrol. Chem.* 2007. V. 47. N 4. P. 273-284. DOI: 10.1134/S096554410704007X.
16. **Лебедев Н.Н.** Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1988. 589 с.
17. **Stahl S.S., Alsters P.L.** Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2016. 429 p. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527690121>
18. **Антоновский В.Л., Бузланова М.М.** Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия. 1978. 309 с.
19. **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. *Изв. АН. Сер. хим.* 2016. № 2. С. 2115-2128. DOI: 10.1007/s11172-016-1560-3.
20. **Sapunov V.N., Kurganova E.A., Koshel G.N.** Kinetics and Mechanism of Cumene Oxidation Initiated by N-Hydroxyphthalimide. *Int. J. Chem. Kinet.* 2018. V. 50. N 1. P. 3-14. DOI: 10.1002/kin.21135.
6. **Kolchina G.Yu., Tuhvatullin R.F., Babaev E.R., Movsumzade E.M.** Sterically hindered phenols as antioxidant, anticorrosion and antimicrobial additives to mineral lubricating oils. *NeftGazoKhimiya*. 2017. N 1. P. 10-13 (in Russian).
7. **Baykenov M.I., Amerkhanova Sh.K., Baykenova G.G., Shlyapov R.M., Tuktybaeva A.E.** Extraction-cavitation extraction of phenols from coal tar. *Khim. Tverdogo Topliva*. 2013. N 1. P. 28-34 (in Russian). DOI: 10.7868/S0023117712060035.
8. **Agayev A.A., Muradov M.M., Shirinova K.N., Garayeva I.Q.** The kinetic model of the process of obtaining a mixture of 2,4,6- and 2,3,6- trimethylphenol by alkylation of dimethylphenol with methanol. *Sci. Europe*. 2018. N 24. V. 1. P. 15-18 (in Russian).
9. **Lysik P., Górska A., Szarlik S.** Gas-Phase Methylation of Phenol over Iron–Chromium Catalyst Ind. *Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. N 45. P. 17558–17562. DOI: 10.1021/ie5028952.
10. **Levanova S.V., Lyzhnikova T.A., Sushkova S.V.** Features of phenol alkylation with higher alpha - olefins on macroporous sulfocationites, *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 8. P. 60-65 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6180.
11. **Reddy A.S., Gopinath C.S., Chilukuri S.** Selective ortho-methylation of phenol with methanol over copper manganese mixed-oxide spinel catalysts. *J. Catal.* 2006. V. 243. N 2. P. 278-291. DOI: 10.1016/j.jcat.2006.07.014.
12. **Ogata Y., Sawaki Y., Tomizawa K., Ohno T.** Aromatic hydroxylation with peroxyphosphoric acid. *Tetrahedron*. 1981. V. 37. N 8. P. 1485-1486. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)92087-3.
13. **Dennig A., Weingartner A.M., Kardashliev T., Müller C.A., Tassano E., Schürmann M., Ruff A.J., Schwaneberg U.** An Enzymatic Route to  $\alpha$ -Tocopherol Synthons: Aromatic Hydroxylation of Pseudocumene and Mesitylene with P450 BM3. *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. N 71. P. 17981-17991. DOI: 10.1002/chem.201703647.
14. **Gorelik, M.V., Efros L.S.** Fundamentals of chemistry and technology of aromatic compounds. М.: Khimiya. 1992. 640 p. (in Russian).
15. **Zakoshansky V.M.** The Cumene Process for Phenol-Acetone Production. *Petrol. Chem.* 2007. V. 47. N 4. P. 273-284. DOI: 10.1134/S096554410704007X.
16. **Lebedev N.N.** Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. М.: Khimiya. 1988. 589 p. (in Russian).
17. **Stahl S.S., Alsters P.L.** Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2016. 429 p. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527690121>
18. **Antonovsky V.L., Buzlanova M.M.** Analytical chemistry of organic peroxidic compounds. М.: Khimiya. 1978. 309 p. (in Russian).
19. **Kurganova E.A., Sapunov V.N., Koshel G.N., Frolov A.S.,** Selective aerobic oxidation of cyclohexyl- and sec-alkylarenes to hydroperoxides in the presence of N-hydroxyphthalimide. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2016. V. 65. N 9. P. 2115-2128 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-016-1560-3.

21. **Курганова Е.А., Фролов А.С., Коршунова А.И., Кошель Г.Н., Яркина Е.М.** Гидропероксидный метод синтеза п-трет-бутилфенола. *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 10. С. 1951-1956. DOI: 10.1007/s11172-021-3302-4.
22. **Соколов В.З., Харлампович Г.Д.** Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия. 1980. 335 с.
23. **Кошель Г.Н., Глазырина И.И., Фарберов М.И., Шутова И.В.** Влияние конформационных факторов на характер образования гидроперекисей фенилциклогексана. *Журн. Орг. Химии.* 1978. Т. 14. С. 534-538.
24. **Степин С.Г.** Кинетические закономерности жидкофазного окисления ацетиленовых спиртов. *Вестн. фармаци.* 2016. № 3 (73). С. 29-35. DOI: 10.17816/RJLS18174.
25. **Roduner E., Kaim W., Sarkar B., Urlacher V.B., Pleiss J., Gläser R., Einicke W-D., Sprenger G.A., Beifuß U., Klemm E., Liebner C., Hieronymus H., Hsu S.-F., Plietker B., Laschat S.** Selective Catalytic Oxidation of C-H Bonds with Molecular Oxygen. *ChemCatChem.* 2015. V. 5. N 1. P. 82–112. DOI: 10.1002/cctc.201200266.
20. **Sapunov V.N., Kurganova E.A., Koshel G.N.** Kinetics and Mechanism of Cumene Oxidation Initiated by N-Hydroxyphthalimide. *Int. J. Chem. Kinet.* 2018. V. 50. N 1. P. 3-14. DOI: 10.1002/kin.21135.
21. **Kurganova E.A., Frolov A.S., Korshunova A.I., Koshel' G.N., Yarkina E.M.** Hydroperoxide method for the synthesis of p-tert-butylphenol. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2021. V. 70. N 10. P. 1951-1956 (in Russian). DOI: 10.1007/s11172-021-3302-4.
22. **Sokolov V.Z., Kharlampovich G.D.** Production and use of aromatic hydrocarbons. М.: Khimiya. 1980. 335 p. (in Russian).
23. **Koshel G.N., Glazyrina I.I., Farberov M.I., Shutova I.V.** Influence of conformational factors on the nature of the formation of phenylcyclohexane hydroperoxides. *Zhurn. Org. Khim.* 1978. V. 14. P. 534-538 (in Russian).
24. **Stepin S.G.** Kinetic laws of liquid-phase oxidation of acetylene alcohols. *Vestn. Farmatsii.* 2016. N 3. P. 29-35 (in Russian). DOI: 10.17816/RJLS18174.
25. **Roduner E., Kaim W., Sarkar B., Urlacher V.B., Pleiss J., Gläser R., Einicke W-D., Sprenger G.A., Beifuß U., Klemm E., Liebner C., Hieronymus H., Hsu S.-F., Plietker B., Laschat S.** Selective Catalytic Oxidation of C-H Bonds with Molecular Oxygen. *ChemCatChem.* 2015. V. 5. N 1. P. 82–112. DOI: 10.1002/cctc.201200266.

*Поступила в редакцию 12.01.2022  
Принята к опубликованию 25.04.2022*

*Received 12.01.2022  
Accepted 25.04.2022*