

УДК 547.425:547.464:547.569

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.4.7

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА С ОЛИГОМЕРАМИ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА КУ-23

© Г. Д. Гасанова

Институт Нефтехимических процессов
Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики
Азербайджанская республика, AZ1025 г. Баку, пр. Ходжалы, 30.

Email: lemanabdullayeva2701@gmail.com

Алкилирование представляет собой процесс введения алкильного заместителя в молекулу органического соединения. Типичными алкилирующими агентами являются алкилгалогениды, алкены, эпоксисоединения, спирты, реже альдегиды, кетоны, эфиры, сульфиды, диазоалканы. Катализаторами алкилирования являются минеральные кислоты, кислоты Льюиса, а также цеолиты. Алкилирование широко применяется в химической и нефтехимической промышленности. Эта реакция лежит в основе получения целого ряда важных химических реагентов, в том числе пластификаторов, стабилизаторов, добавок к полимерным материалам, поверхностно-активных веществ, а также фармацевтических препаратов. Несмотря на то, что изучение реакции алкилирования фенола берет свое начало еще в первой половине прошлого столетия, разработка новых эффективных каталитических систем, поиск более оптимальных условий для проведения этих реакций все еще не теряет своей актуальности. В статье представлены результаты исследования реакции алкилирования фенола олигомерами этилена в присутствии катализатора катионита КУ-23 на установке периодического действия. Показана химическая схема реакции и механизм ее протекания. Изучено влияние различных факторов реакции, таких как температура, продолжительность опыта, мольное соотношение исходных реагентов, навеска катализатора на выход и селективность полученных продуктов. На основе полученных результатов установлено, что при оптимальном режиме выход целевого продукта пара-алкил фенола составляет 74.2% от теории на взятый фенол, а селективность 88.4%. Спектральными и химическими методами установлена структура пара-алкилфенола.

Ключевые слова: фенол, олигомер этилена, катализатор, алкилирование, *n*-алкилфенол.

Введение

Алкилирование фенола в кислой среде является типичной реакцией электрофильного замещения и практически всегда первоначально алкилирующий агент направляется в *пара*-положение.

Пара-алкилфенолы широко применяются в качестве промежуточных продуктов для синтеза антиоксидантов, присадок, стабилизаторов и других химических добавок к полимерным материалам, синтетическим каучукам, маслам и топливам [1–5].

С этой точки зрения, получение алкилфенолов является весьма важной задачей, т.к. изменяя алкильную группу в *пара*-положении, можно получать конечные продукты с различными качествами и свойствами [6–11].

В настоящей статье приводятся результаты алкилирования фенола олигомерами этилена с применением в качестве катализатора КУ-23.

Экспериментальная часть

Исходными продуктами для осуществления реакции алкилирования служил фенол (Ф) и олигомер этилена (ОЭ). В качестве катализатора для реакции алкилирования фенола исследовали КУ-23.

Фенол использовался в форме реактивного препарата, который предварительно перед опытами был перегнан.

Олигомер этилена получен олигомеризацией этилена [12], после чего четкой ректификацией на колонке была выделена узкая фракция. Для реакции алкилирования были взяты олигомеры этилена фракции C₈–C₁₀, с температурой кипения 150–170 °С, показателем преломления n_D^{20} 1.4981, плотностью ρ_4^{20} 0.9073 и молекулярной массой 120.

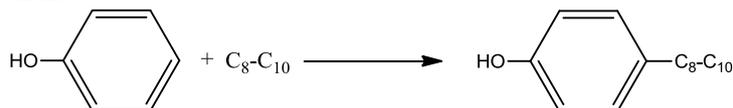
Алкилирование фенола олигомерами этилена осуществляли на лабораторной установке периодического действия. Продукты реакции отделяли от катализатора фильтрованием в горячем виде (40–50 °С) и подвергали ректификации. Сначала атмосферной разгонкой отгоняли непрореагировавший в реакции олигомер этилена, а затем под вакуумом (5 мм.рт.ст.) выделяли непрореагировавший фенол и целевой продукт реакции. Чистоту веществ определяли физико-химическими показателями, структуры подтверждали спектральными методами анализа.

Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Длина колонки – 2м, твердый носитель – хроматон N-AW-DMC, промытая кислотой и силанизированная диметилхлорсиланом фракция 0.2+0.25 мм. Неподвижная фаза – 5%-ный метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки 50 °С, конечная – 280 °С, скорость программирования – 10 °С в мин, скорость газо-носителя гелия – 50 мл/мин, температура испарителя – 355 °С, температура детектора 300 °С, скорость диаграммной ленты – 60 мм/ч. Для расчета использовали метод внутренней нормализации, основанный на приведении к 100%-ной сумме площадей пиков.

ИК-спектры записывали на спектрометре марки “ALPHA-FURIE” немецкой фирмы “Bruker”.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие фенола с ОЭ в присутствии катализатора КУ-23 протекает с образованием *para*-замещенного фенола по схеме:



С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход *n*-алкилфенола, изучали влияние температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения фенола к ОЭ и количества катализатора на выход и состав продукта реакции.

Температуру реакции изменяли в интервале 60–120 °С, продолжительность реакции от 2 до 8 ч., мольное соотношение фенола к ОЭ взяты в интервале 0.5–1:3 моль/моль и количество катализатора КУ-23 варьировали в пределах от 5 до 20% в расчете на исходный фенол.

Результаты реакции алкилирования фенола винилциклогексеном представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Результаты реакции алкилирования фенола олигомерами этилена в присутствии катализатора КУ-23

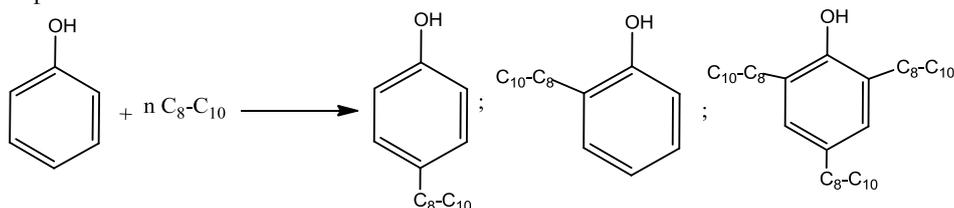
Взято, вес.		Условия реакции			Получено, г.							Выход от теор., %	Селективность, %
Фенол, г	ОЭ	Т-ра, °С	Продолж, ч.	Кат. КУ-23, %	Возврат фенола	Возврат ОЭ	Целевой прод.	Промежуточный прод.	Остаток	Всего	Потери		
47	60	60	5	10	25.2	39.3	38.8	1.4	0.6	105.3	1.7	36.3	94.8
47	60	80	5	10	20.4	29.8	50.8	2.3	1.3	104.6	2.4	47.5	93.0
47	60	90	5	10	16.4	22.1	60.8	2.9	2.0	104.2	2.8	56.8	91.5
47	60	110	5	10	5.8	7.3	79.4	7.6	3.2	103.7	3.3	74.2	88.4
47	60	120	5	10	7.5	11.2	73.4	6.2	4.7	103.0	4.0	68.6	86.7
47	60	110	2	10	13.8	18.7	34.7	1.2	1.0	105.5	1.5	32.4	94.4
47	60	110	3	10	15.1	28.6	52.5	2.8	1.8	104.8	2.2	49.1	91.8
47	60	110	5	10	5.8	7.7	72.4	7.6	3.2	103.7	3.3	74.2	88.4
47	60	110	7	10	8.1	14.6	70.9	4.4	5.3	103.3	3.7	65.3	87.7
47	30	110	5	10	21.7	8.4	40.5	2.3	2.1	75.0	2.0	75.7	90.1
47	60	110	5	10	5.8	7.7	79.4	7.6	3.2	103.7	3.3	74.2	88.4
47	90	110	5	10	7.3	38.7	74.2	6.3	6.8	133.3	3.7	69.3	85.2
47	120	110	5	10	5.9	79.2	65.3	5.2	7.2	102.8	4.2	61.0	83.9
47	60	110	5	5	15.7	22.7	62.8	2.5	2.2	104.9	2.1	58.7	92.5
47	60	110	5	10	5.8	7.7	79.4	7.6	3.2	103.7	3.3	74.2	88.4
47	60	110	5	15	4.2	6.3	81.6	6.0	5.3	103.4	3.6	76.3	87.0
47	60	110	5	20	1.8	2.7	82.9	7.3	8.5	103.2	3.8	77.5	84.3

Из данных *табл. 1* видно, что при температуре 100 °С достигается наибольший выход целевого продукта в количестве 74.2% от теории на взятый фенол. При повышении температуры реакции до 120 °С выход целевого продукта остается примерно на том же уровне, но селективность уменьшается до 93.6% от теории. Оптимальный выход целевого продукта получается при продолжительности реакции 5 ч. Время реакции 2–3 ч. недостаточно для протекания реакции, т.к. при этом выход целевого продукта составляет 32.4–49.1%. Для повышения конверсии ОЭ, как показывают данные таблицы, необходимо брать соотношение фенола к ОЭ, равное 1:1. При повышении концентрации ОЭ в смеси исходных компонентов увеличивается выход *n*-алкилфенола приблизительно на 2–3%, но при этом падает селективность процесса. Это объясняется повышением в алкилате концентрации других изомеров. Интерес представляют данные, полученные при изучении влияния количества катализатора на выход целевого продукта. Оптимальный выход *n*-алкилзамещенного фенола достигается при количестве катализатора КУ-23 10%. Увеличение количества катализатора до 15–20% лишь незначительно способствует повышению выхода целевого продукта. С экономической точки зрения не имеет смысла увеличивать количество катализатора на 10%, чтобы увеличить выход продукта на 3–5%.

Таким образом, оптимальными условиями получения целевого продукта – *para*-алкилфенола являются: температура реакции 110 °С, продолжительность опыта – 5 ч., мольное соотношение фенола к ОЭ – 1:1 моль/моль и коли-

чество катализатора КУ-23 – 10% в расчете на взятый фенол. При этих условиях выход 4-(гидрокси-фенилметилциклогексен-3-ил)метана составляет 74.2% от теории на взятый фенол, а селективность – 88.4%.

Из продуктов реакции алкилирования фенола ОЭ были выделены 2-моно-, 2,4- и 2,6-ди- и 2,4,6-тризамещенные алкилфенолы:



Все выделенные продукты реакции охарактеризованы: определены их физико-химические показатели (табл. 2) и подтверждены строения.

Идентификацию синтезированного *n*-алкилфенола проводили методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. В ЯМР-спектре присутствует синглет CH_3 группы в области 1.20 м.д., уширенный синглет насыщенного углеводородного кольца ($\delta = 1.77$ м.д.), синглет ОН-группы в области 5–6 м.д., сдвигающийся при разбавлении в сильное поле, и мультиплет 1,4-замещенного бензольного кольца, соответствующий приближению к спектру вида АВ со средним химическим сдвигом 6.87 м.д. и константой ν , равной 8.5 ± 0.5 Гц.

ИК-спектр синтезированного *n*-алкилфенола содержит полосы в области 1505 , 1592 – 1610 cm^{-1} (бензольное кольцо), 3010 , 3030 cm^{-1} (валентные колебания $=\text{CH}_2$), ОН-группа определяется полосой при 1240 cm^{-1} и в области 3100 – 3500 cm^{-1} . Гем-замещенное алкильное кольцо подтверждено полосами поглощения валентных колебаний связи С-Н при 2920 cm^{-1} и 2845 cm^{-1} , а также полосами при 1108 , 1345 cm^{-1} . Метильная группа характеризуется деформационными колебаниями при 1370 и 1460 cm^{-1} .

Таблица 2

Физико-химические показатели *n*-алкил(C_8 - C_{10})фенола

Структурная формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ (мм.рт.ст.)	n_D^{20}	ρ_4^{20}	Молекулярная масса	
				Выч.	Найд.
	140–150	1.5030	0.9221	215	215

Анализируя экспериментальные данные, можно заключить, что КУ-23 по сравнению с известными катализаторами является более эффективным катализатором для осуществления реакции алкилирования фенола олигомерами этилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент 2174506. Россия. 2001. Способ получения 4-алкилфенолов / Т. А. Бидман, Г. Л. Пашков // РЖХим. 2001. 19Н70П.
2. Патент 2233262. Россия. 2003. Способ получения *орто*-терпенофенолов / А. В. Кучин, И. Ю. Чукичева // РЖХим. 2003. 19Н90П.
3. Корнев К. Д., Заворотный В. А., Лагутина Т. А. К поиску катализатора для алкилирования фенола олефинами // Химия и технология топлив и масел. 2003. №1. С. 61–67.
4. Расулов Ч. К., Азизов А. Г., Мирзоев В. Г. и др. Каталитическое арилирование и алкилирование фенола компонентами фракции 130–170 °С продуктов пиролиза // Нефтехимия. 2009. Т. 49. №5. С. 397–400.
5. Расулов Ч. К., Ибрагимов Х. Д., Меджидов Э. А. Исследование реакции взаимодействия фенола с фракцией 130–190 °С жидких продуктов пиролиза в присутствии катализатора КУ-23 // Журнал Прикл. Химии. 2013. Т. 86. Вып. 1. С. 36–41.
6. Расулов Ч. К., Азизов А. Г., Азимова Р. К. и др. Взаимодействие фенолов с метилциклоалкенами в присутствии катализатора КУ-23 // Журнал Прикл. Химии. 2011. Т. 84. Вып. 12. С. 2016–2021.
7. Мирзоев В. Г., Азизов А. Г., Расулов Ч. К. // Тезисы докл. X Межд. конф. по химии и физико-химии олигомеров, г. Волгоград, 7–11 сент. 2009. С. 70.
8. Расулов Ч. К., Зейналова Л. Б., Азимова Р. К. и др. Исследование ингибирующей активности этиловых эфиров при фотоокислении нефтяных люминофоров // Журнал Прикл. Химии. 2011. Т. 84. Вып. 2. С. 260–264.
9. Расулов Ч. К., Азизов А. Г., Азимова Р. К. и др. Взаимодействие фенола с 1-метилциклоалкенами в присутствии фосфорсодержащего цеолита Y // Нефтехимия. 2007. Т. 47. №6. С. 442–444.
10. Гасанова Г. Д. Алкилфенольные субстраты в реакции аминотетраметилрования // Вестник Башкирского гос. пед. ун-та. 2020. №4. С. 5–11.
11. Гасанова Г. Д. Фенолсодержащие основания Манниха: синтез и их биологическая активность // Вестник Башкирского гос. пед. ун-та. 2021. №1. С. 45–53.
12. Мехтиев С. Д. В кн. Пяти и шестичленные алициклические углеводороды. Баку: изд. «Элм». 1982. С. 155.

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.4.7

**STUDYING THE REACTION OF PHENOL
INTERACTION WITH ETHYLENE OLIGOMERS
IN THE PRESENCE OF KU-23 CATALYST**

© **G. D. Gasanova**

*Institute of Petrochemical Processes of
the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan
30 Khojaly Pr., AZ1025 Baku, Republic of Azerbaijan.*

Email: lemanabdullayeva2701@gmail.com

Alkylation is the process of introducing an alkyl substituent into the molecule of an organic compound. Typical alkylating agents are alkyl halides, alkenes, epoxy compounds, alcohols, and less commonly aldehydes, ketones, ethers, sulfides and diazoalkanes. Alkylation catalysts include mineral acids, Lewis acids, and zeolites. Alkylation is widely used in the chemical and petrochemical industries. This reaction underlies the production of a number of important chemical reagents, including plasticizers, stabilizers, additives for polymeric materials, surfactants and pharmaceuticals. Despite the fact that the study of the phenol alkylation reaction dates back to the first half of the last century, the development of new effective catalytic systems and the search for more optimal conditions for carrying out these reactions still remain relevant. The article presents the results of a study of the alkylation reaction of phenol with ethylene oligomers in the presence of a KU-23 cation exchange catalyst in a batch plant. The chemical scheme of the reaction and the mechanism of its occurrence are shown. The influence of various reaction factors, such as temperature, duration of the experiment, molar ratio of the starting reagents and catalyst weight, on the yield and selectivity of the resulting products was studied. On the basis of the obtained results, it was established that under optimal conditions, the yield of the target product para-alkyl phenol is 74.2% of theory for the phenol taken, and the selectivity is 88.4%. The structure of para-alkylphenol was established by spectral and chemical methods.

Keywords: phenol, ethylene oligomer, catalyst, alkylation, p-alkylphenol.

Received 08.12.2023 г.