

Л.Б. Зейналова, Р.К. Азимова, В.Г. Мирзоев, С.И. Абасов, А.Г. Азизов, Ч.К. Расулов

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА МЕТИЛЦИКЛЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Исследовано циклоалкилирование фенола пяти- и шестичленными метилцикленами в присутствии катализатора-цеолита, пропитанного фосфорной кислотой, на непрерывно действующей установке. Применение такого катализатора позволяет получать продукты с выходом в пределах 71.4—76.5 % от теоретического.

Алкил-, циклоалкилфенолы являются исходным сырьем для синтеза высокоэффективных антиоксидантов, полимеров, присадок к маслам, пленкообразователей лакокрасочных покрытий, вулканизирующих агентов, лекарственных препаратов и других химических добавок [1—12]. Эффективность действия их в значительной степени зависит от природы и положения заместителей в бензольном кольце.

В настоящей статье приведены результаты изучения взаимодействия фенола с 1-метилциклопентеном, 1- и 3-метилциклогексенами с применением в качестве катализатора Цеолита-У, пропитанного *o*-фосфорной кислотой (Цеолит-Р).

Для получения *n*-(метилциклоалкил)-фенолов использовали свежеперегранный фенол, 1-метилциклопентен (1-МЦП) с температурой кипения 74—75.5 °С, n_D^{20} 1.4347, ρ_4^{20} 0.7782, молекулярной массой 82, чистотой 98 %, 1-метилциклогексен (1-МЦГ) с температурой кипения 110—111 °С, n_D^{20} 1.4500, ρ_4^{20} 0.8200, молекулярной массой 96, чистотой 99.8 %, 3-метилциклогексен (3-МЦГ) с температурой кипения 103—104 °С, n_D^{20} 1.4530, ρ_4^{20} 0.8142, молекулярной массой 96, чистотой 98.6 %.

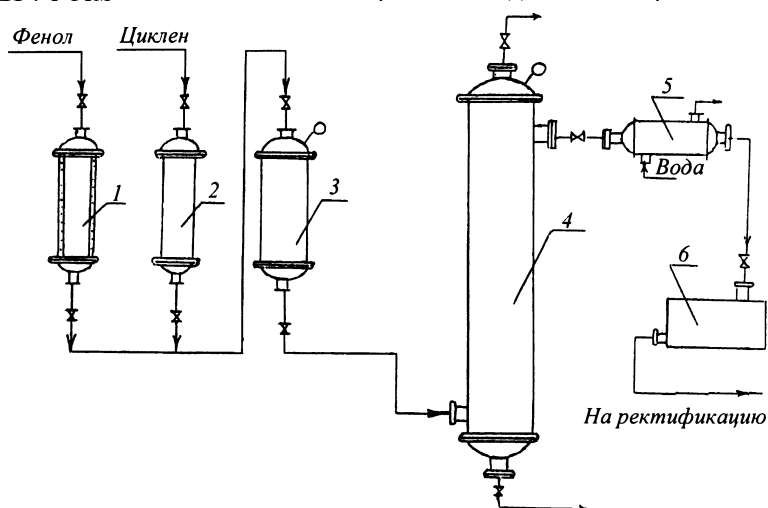
Катализатор готовили, тщательно смешивая алюмогель с катализатором крекинга — Цеолитом типа У ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4.8, степень ионного обмена — 97 %). Полученную массу формовали, продавливая через фильеру (диаметр 1.6 мм), гранулировали и прокаливали. Затем катализатор пропитывали 10 %-м раствором *o*-фосфорной кислоты (в пересчете на P_2O_5), выпаривали, сушили в печи при 100 °С и прокаливали с непрерывным подъемом температуры от 200 до 600 °С.

Алкилирование фенола метилцикленами осуществляли на лабораторной непрерывно действующей установке. Принципиальная технологическая схе-

ма установки приведена на рисунке. Фенол из емкости 1 и метилциклен из емкости 2 в нужном соотношении подаются в смеситель 3. В емкости фенола температура поддерживается 45 °С. После смешения фенола с метилцикленом в смесителе реакционная смесь подается в низ реактора 4. Реакционная смесь, пройдя через слой катализатора, после охлаждения в холодильнике 5, собирается в емкость 6. Полученный алкилат из емкости 6 направляется на ректификацию.

При ректификации сначала при атмосферном давлении отгоняли не вошедшие в реакцию метилциклен (до 200 °С), а затем под вакуумом (10 мм рт.ст.) выделяли фенол и целевые продукты реакции, определяли их чистоту, физико-химические показатели, подтверждали структуру спектральными методами.

Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Длина колонки — 2 м, твердый носитель — хроматон — N-AW-DMC, промытый кислотой и силанизированный диметилхлорсиланом,



Принципиальная технологическая схема каталитического алкилирования фенола метилцикленами: 1 — емкость для фенола; 2 — емкость для метилциклена; 3 — смеситель; 4 — реактор; 5 — холодильник; 6 — емкость для алкилата.

фракция 0.2 ± 0.25 мм. Неподвижная фаза — 5 %-й метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки 50°C , конечная — 280°C , скорость программирования — 10°C в мин, скорость газа-носителя гелия — 50 мл/мин, температура испарителя — 355°C , температура детектора 300°C , скорость диаграммной ленты — 60 мм/ч. Для расчета использовали метод внутренней нормализации, основанный на приведении к 100 % суммы площадей пиков.

ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20. Спектры ПМР снимали на приборе Вариан T-60 CCl_4 с внутренним стандартом — тетраметилсилоксаном.

Взаимодействие фенола с метилцикленами в присутствии катализатора Цеолит-Р протекает с образованием *o*-, 2,4-ди- и *n*-замещенных алкилфенов (см. схему ниже).

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход *n*-метилциклоалкилфенолов, изучали влияние температуры, мольного соотношения исходных компонентов и объемной скорости на выход и селективность целевых циклоалкилфенолов.

Температуру реакции варьировали в интервале от 60 до 130°C , мольное соотношение фенола к метилциклону — от 2:1 до 1:2 моль, а объемной скорости — от 0.3 до 0.7 ч^{-1} .

Для примера в табл. 1 приведены результаты опытов по алкилированию фенола 1-МЦП в присутствии катализатора Цеолит-Р.

Из табл. 1 видно, что при температуре 80°C и объемной скорости 0.5 ч^{-1} достигается наибольший выход целевого продукта — 71.4 % при селективности 97.6 %. Повышение температуры до 100

Т а б л и ц а 1

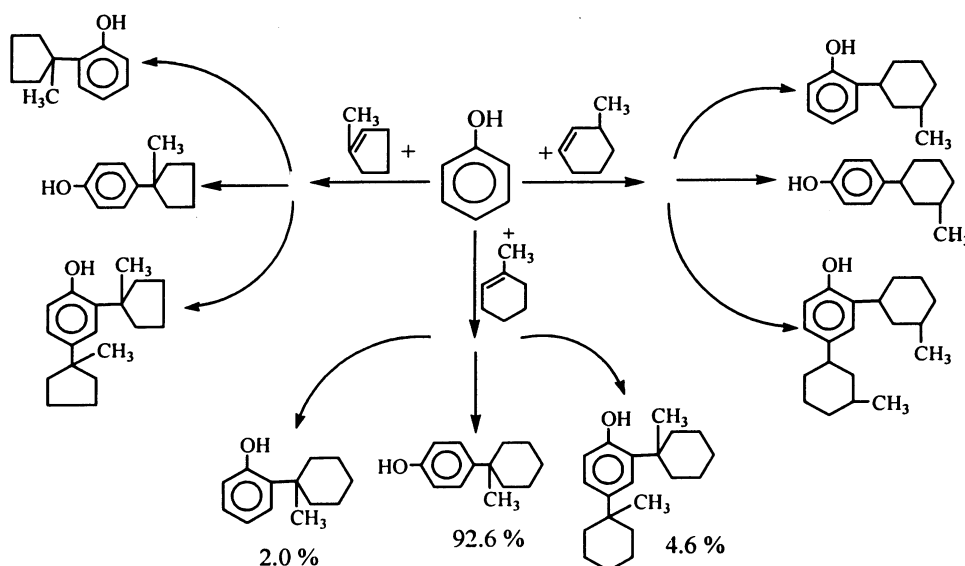
Результаты взаимодействия фенола с 1-МЦП на лабораторной непрерывно действующей установке

| Условия реакции * | | Выход <i>n</i> -(1-МЦП)-фенола, % | Селективность по циклоалкилфенолу, % |
|-------------------|-------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| <i>T</i> , °C | Фенол 1-МЦП, моль | | |
| 70 | 1:1 | 62.3 | 96.4 |
| 80 | 1:1 | 71.4 | 97.6 |
| 90 | 1:1 | 70.6 | 92.3 |
| 100 | 1:1 | 67.9 | 88.1 |
| 80 | 2:1 | 68.2 | 89.4 |
| 80 | 1:1 | 71.4 | 97.6 |
| 80 | 1:2 | 69.4 | 85.7 |
| 80 | 1:1 | 70.3 | 91.4 |
| 80 | 1:1 | 71.4 | 97.6 |
| 80 | 1:1 | 68.7 | 97.8 |

* Объемная скорость — 0.5 ч^{-1} .

$^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению выхода целевого продукта до 67.9 % и селективности — до 88.1 % при объемной скорости 0.5 ч^{-1} . При увеличении соотношения фенол : 1-МЦП от 2:1 до 1:2 выход *n*-(1-МЦП)-фенола повышается от 68.2 до 71.4 %. Дальнейшее увеличение количества фенола или 1-МЦП не дает положительных результатов и выход целевого продукта остается на том же уровне. При изменении объемной скорости от 0.3 до 0.7 ч^{-1} наблюдается увеличение селективности незначительно, но при этом уменьшается выход от 71.4 до 68.7 %.

Таким образом, оптимальными условиями получения *n*-(1-МЦП)-фенола являются: температу-



ра 80 °С, мольное соотношение фенол : 1-МЦП, равное 1:1, и объемная скорость 0.5 ч⁻¹. При этих условиях выход целевого продукта составляет 71.4 % от теоретического, а селективность — 97.6 % по *n*-циклоалкилфенолу.

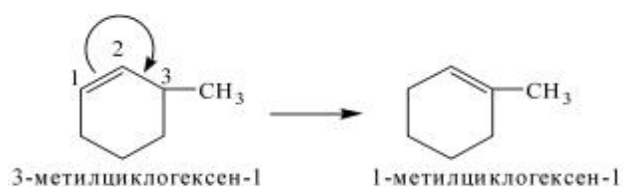
n-(1-МЦП)-фенол имеет температуру кипения 145—148 °С (при 10 мм рт.ст.) и температуру плавления после перекристаллизации из гексана 90 °С.

Аналогичные результаты получены для *n*-(1-метилциклогексил)- и *n*-(3-метил-циклогексил)-фенола. При оптимальном режиме выход *n*-(1-МЦГ)- и *n*-(3-МЦГ)-фенолов составляет 76.5 и 68.3 % соответственно.

Хроматографическим анализом установлено, что при использовании метилциклогексена, получаемого на основе фракции С₅ пиролиза бензина и содержащего в своем составе α- и β-метилциклогексены, образуется циклоалкилфенол, в основном представленный суммой 2-, 4- и 2,4-α-метил- или β-метил-циклогексилфенолов.

Полученные результаты убеждают в том, что β-метилциклогексен-(3-метил-циклогексен-1) менее реакционноспособен, чем α-метилциклогексен-(1-метилциклогексен-1), за счет удаления электронодонорной группы —СН₃ от кратной связи циклогексенового кольца. Однако главная причина значительного роста выхода *n*-(1-МЦГ)-фенола заключается, вероятно, в том, что на кислотном катализаторе происходит одновременно и изомеризация двойной связи в циклогексеновом кольце из положения 3 в наиболее устойчивое положение 1 (гемм), что и приводит к увеличению выхода *n*-(1-МЦГ)-фенола (схема приведена далее).

В табл. 2 представлены физико-химические характеристики синтезированных *n*-(3-метил-



циклоалкил)-фенолов.

Идентификацию синтезированных продуктов проводили методами ПМР- и ИК-спектроскопии. В ПМР-спектре *n*-(1-метилциклопентил)-фенола присутствует синглет СН₃-группы в области 1.22 м.д., уширенный синглет насыщенного углеводородного кольца (δ=1.77 м.д.), синглет в области ОН-группы 5—6 м.д., сдвигающийся при разбавлении в сильное поле и мультиплет 1,4-замещенного бензольного кольца, приближенно соответствующий спектру вида АВ со средним химическим сдвигом 6.87 м.д. и константой *v*, равной 8.5 ± 0.5 Гц.

Соотношение интенсивностей приведенных четырех сигналов равно 3:8:1:4 соответственно.

ИК-спектр этого соединения — *n*-(1-метилциклопентил)-фенола — содержит полосы поглощения в области 825, 1240, 1510, 1592—1610 см⁻¹, характерные для пара-замещенного бензольного кольца и полосу с максимумом при 3220 см⁻¹ (ассоциированная ОН-группа).

Пятичленный гемм-замещенный цикл характеризуется полосами поглощения в области 2920, 2850 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп) и 1440 см⁻¹ (деформационные колебания СН₂-групп). Метильной группе соответствуют полосы при 1365 и 2940 см⁻¹.

Спектр ПМР *n*-(1-метилциклогексил)-фенола содержит четыре сигнала, соотношение интенсивностей которых равно 3:10:1:4.

Т а б л и ц а 2

Физико-химические характеристики *n*-(метилциклоалкил)-фенолов

| Структурные формулы | $T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/10$ мм рт.ст. | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | Молекулярная масса | | Элементный состав, % | | | |
|---------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------|---------|----------------------|-----|---------|-----|
| | | | Вычислено | Найдено | Вычислено | | Найдено | |
| | | | | | С | Н | С | Н |
| | 145–148 | 90 | 176 | 176 | 81.8 | 9.1 | 82.3 | 8.4 |
| | 161–164 | 96 | 190 | 190 | 82.1 | 9.5 | 82.4 | 8.8 |
| | 158–159 | 90.5 | 190 | 190 | 82.1 | 9.5 | 82.5 | 9.1 |

Синглет в області 1.12 м.д. обусловлен протоном CH_3 -групи, присоединенной к четвертичному углеродному атому. Мультиплет с большим пиком ($\delta=1.77$ м.д.) 1.5 м.д. характерен для насыщенного углеводородного кольца. ОН-група подтверждена синглетом в області 5—6 м.д., 1,4-замещенное бензольное кольцо — мультиплетом, соответствующим спектру вида АА ВВ или приближенному виду АВ со средним химическим сдвигом в області 6.90 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия, равной 8.5 ± 0.5 Гц).

ИК-спектр поглощения пара-(1-метилциклогексил)-фенола содержит полосы в області 1505, 1592—1610 см^{-1} (бензольное кольцо), 3010, 3030 см^{-1} (валентные колебания $=\text{CH}_2$), 825 см^{-1} (неплоские деформационные колебания $=\text{CH}_2$); ОН-група определяется полосой при 1240 см^{-1} и в області 3100—3500 см^{-1} . Гемм-замещение циклогексанового кольца подтверждено полосами валентных колебаний С—Н при 2920 и 2845 см^{-1} , а также полосами при 1108, 1345 см^{-1} , характеризующими δ_{CH_2} в цикле. Метильная группа характеризуется деформационными колебаниями при 1370 и 1460 см^{-1} .

ИК- и ПМР-спектры *n*-(3-МЦГ)-фенола идентичны спектрам *n*-(1-МЦГ)-фенола.

Как видно из табл. 2, найденные молекулярный вес, элементный состав синтезированных соединений соответствуют вычисленным.

Анализируя экспериментальные данные, можно заключить, что Цеолит-Р в сравнении с известными катализаторами [3, 8] является более эффективным для осуществления реакции циклоалкилирования фенола 1-МЦП, 1-МЦГ и 3-МЦГ.

РЕЗЮМЕ. Досліджено циклоалкілювання фенолу п'яти- і шестичленними метилцикленами в присутності

катализатора-цеоліта, просякненого фосфорною кислотою, на безперервно діючій установці. Застосування такого катализатора дозволяє отримувати продукти з виходом в межах 71.4—76.5 % від теоретичного.

SUMMARY. The investigation of cycloalkylation reactions of phenol with five- and six-chained methylcyclens in the persistently operation unit in the presence of zeolite-Y catalyst, saturated with ortho-phosphatic acid, and finding out of the influences of different parameters on the yield and selectivity of the purposed products are studied in the article.

1. Пат. 2174506, Россия. -Опубл. РЖХим. -2001. -19Н70П.
2. Пат. 2233262, Россия. -Опубл. РЖХим. -2003. -19Н98П.
3. Садыгов Ш.Г., Бабиков А.Б., Зейналова Л.Б. и др. // Нефтехимия. -1996. -36, № 2. -С. 158—168.
4. Расулов Ч.К., Набиев Ф.А., Бабаева Р.К. и др. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. -2001. -№ 2. -С. 37—39.
5. Pat. 6448453, USA.
6. Корнев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.И., Лагутина Т.А. // Химия и технол. топлив и масел. -2003. -№ 1. -С. 61—64.
7. Фарзалиев В.М., Аллахвердиев М.А., Алиев Ш.Р. и др. // Журн. прикл. химии. -2003. -76, вып. 8. -С. 1321—1323.
8. Расулов Ч.К., Зейналова Л.Б., Бабаева Р.К. и др. // Азерб. хим. журн. -2006. -№ 3. -С. 114—117.
9. Пат. 1376511, Россия.
10. Дюбченко О.И., Никулина В.В., Терах Е.И. и др. // Нефтехимия. -2005. -45, № 5. -С. 1—5.
11. Марков А.Ф., Просенко А.Е., Шварц Я.Ш. и др. // Хим.-фарм. журн. -2006. -40, № 4. -С. 117—121.
12. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Зейналова Л.Б., Азимова Р.К. // Материалы VI международ. конф. "Химия нефти и газа". -Томск, сент. 2006. -С. 455. 456.

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку

Поступила 07.05.2007

УДК 541.128.13

В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, І.І. Макаруч, О.О. Мацьків

ОКИСНЕНИЯ СПИРТІВ СИВУШНОЇ ОЛІЇ

Вивчено окиснення спиртів сивушної олії до кисневмісних сполук — пропіонового, ізомасляного, метакрилового, ізовалеріанового альдегідів, окиснення пропіонового та ізомасляного альдегідів у відповідні кислоти і одержано метакрилати на основі ізобутилового спирту. Досліджено окиснювальне перетворення спиртів сивушної олії (*n*-пропілового, ізобутилового, ізоамілового) та ізомасляного альдегіду на цінний продукт хімічної промисловості — метилметакрилат. Обрано високоактивні катализатори процесів та визначено оптимальні умови їх здійснення.

© В.М. Жизневський, В.В. Гуменецкий, І.І. Макаруч, О.О. Мацьків, 2008