УДК 622.24

АМИННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСИЛФЕНОЛОВ

AMINE DERIVATIVES OF STERICALLY HINDERED METHYLCYCLOHEXYLPHENOLS

Нагиева Мехрибан Видади
кандидат химических наук
ведущий научный сотрудник,
Институт нефтхимических процессов
имени академика Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики
mehri.nagieva@gmail.com

Расулов Чингиз Княз оглы
доктор химических наук,
профессор,
заведующий лабораторией,
Институт нефтхимических процессов
имени академика Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики
rchk49@mail.ru

Гурбанова Ульвия Ровшан
аспирантка,
младший научный сотрудник,
Институт нефтхимических процессов
имени академика Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики
ulviyyagurbanova01@gmail.com

Гаджиева Гюльсум Фариз
научный сотрудник,
Институт нефтхимических процессов
имени академика Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики
glsm.hcyv@mail.ru

Nagieva Mehriban Vidadi
Candidate of Chemical Sciences
Leading Researcher,
Institute of Petrochemical Processes named
After Academician Yu.G. Mamedaliyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan
mehri.nagieva@gmail.com

Rasulov Chingiz Knyaz
Doctor of Chemical Sciences,
Professor,
Head of Laboratory,
Institute of Petrochemical Processes named
After Academician Yu.G. Mamedaliyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan
rchk49@mail.ru

Gurbanova Ulviya Rovshan
Postgraduate Student,
Junior Researcher,
Institute of Petrochemical Processes named
After Academician Yu.G. Mamedaliyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan
ulviyyagurbanova01@gmail.com

Gadzhieva Gulsum Fariz
Researcher,
Institute of Petrochemical Processes named
After Academician Yu.G. Mamedaliyev
Ministry of Science and Education
of the Republic of Azerbaijan
glsm.hcyv@mail.ru

Аннотация. Проведены исследования в области синтеза пространственно-затруднённых циклоалкилфенолов, которые были подвергнуты реакциям аминометилирования с получением оснований Манниха. Процесс включал две стадии: (1) о,о-циклоалкилирование фенола 1(3)-метилциклогексенами в присутствии фенолята алюминия, что позволило получить 2,6-ди-[1(3)-метилциклогексил]фенолы с выходом 44.3–47.1 %, селективность процесса составила 67.4–71.2 % по целевому продукту; (2) аминометилирование синтезированных алкилфенолов формальдегидом и анилином, выход синтезированных оснований Манниха составил 68.4–73.2 % от теоретического. Синтезированные соединения были испытаны в качестве химических добавок различного назначения.

Ключевые слова: фенол, метилциклогексен, циклоалкилирование, пространственно-затруднённые фенолы, аминометилирование, основания Манниха.

Annotation. Research was conducted on the synthesis of space-confined cycloalkylphenols, which were subjected to amine methylation reactions to produce Mannich bases. The process included two stages: (1) o,o-cycloalkylation of phenol with 1(3)-methylcyclohexenes in the presence of aluminum phenolate, which allowed to obtain 2,6-di-[1(3)-methylcyclohexyl]phenols with a yield of 44.3–47.1 %, the selectivity of the process was 67.4–71.2 % for the target product; (2) aminomethylation of synthesized alkylphenols with formaldehyde and aniline, the yield of synthesized Mannich bases was 68.4–73.2 % of the theoretical value. The synthesized compounds were tested as chemical additives for various purposes.

Keywords: phenol, methylcyclohexene, cycloalkylation, sterically hindered phenols, aminomethylation, Mannich bases.

Пространсвенно-затрудненные фенолы, имеющие в структуре аминные фрагменты, предотвращают процесс «вырожденного разветвления» цепи окисления полимера и в значительной степени усиливают действия антиоксидантов фенольного типа [1–3].

Представленная работа посвящена синтезу пространственно-затрудненных циклоалкилфенолов и получению на их основе аминометилированых производных оснований Манниха.

Синтез аминных производных пространственно-затрудненных фенолов осуществляли в две стадии.

I стадия – о,о-циклоалкилирование фенола 1(3)-метилциклогексенами

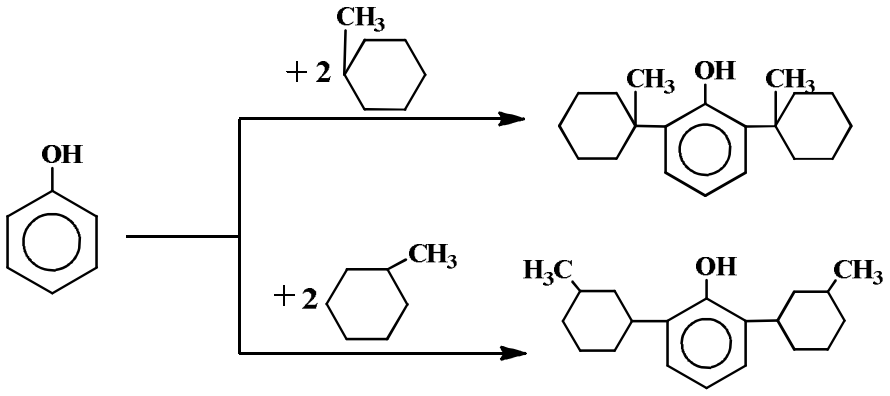
В качестве исходного сырья были использованы фенол, 1-метилциклогексен и 3-метилциклогексен [4].

Перед проведением эксперимента использованный фенол (Ф) предварительно подвергался перегонке для очистки.

1-Метилциклогексен (1-МЦГ) получали путем конденсации изопрена с этиленом по Дильсу-Альдеру: темп.кип.109–111 °С; n_D^{20}1,4500; ρ_4^{20}0,8200; м.м. 96.

3-Метилциклогексен (3-МЦГ) получали взаимодействием пиперилена с этиленом по Дильсу-Альдеру: темп.кип.102–103 °С; n_D^{20}1,4460; ρ_4^{20} 0,8120; т.к. 96.

о,о-Циклоалкилирование фенола 1(3)-метилциклогексенами проводили во вращающемся автоклаве объемом 1.0 л. В подготовленный чистый автоклав загружали свежеперегнанный фенол и алюминий в нужном соотношении. Реакцию проводили в атмосфере азота при условиях: температура 180°С, продолжительность 4 часа. После чего автоклав охлаждали, добавляли в рассчитанном количестве метилциклен и в атмосфере азота осуществляли реакции циклоалкилирования.

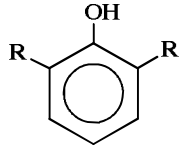
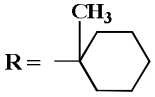
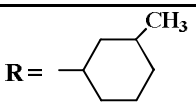


Циклоалкилированием фенола 1(3)-метилциклогексенами в присутствии катализатора фенолята алюминия были получены 2,6-ди-[1(3)-метилциклогексил]фенолы с выходом 44.3–47.1 % на взятый фенол, селективность процесса составила 67.4–71.2 % по целевому продукту.

2,6-Ди-(1(3)-метилциклогексил)фенолы характеризуются следующими особенностями в ИК спектре: полосы валентных колебаний связей С-Н при 2920 и 2850 см$^{-1}$; полосы при 1108 и 1345 см$^{-1}$, соответствующие деформационным колебаниям группы CH_2 в цикле, полоса при 3100–3500 см$^{-1}$ соответствующая ОН группе фенола.

^{1}Н ЯМР спектр этих соединений показывает: пики, обусловленные метиловыми группами, расположенные около 0.9–1.0 ppm, протонные сигналы, характерные для метилциклоалкил заместителей, могут появляться в области от 1.5 до 2.5 ppm в зависимости от положения заместителя.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики и элементный состав 2,6-ди-[1(3)-метилциклогексил]фенолов

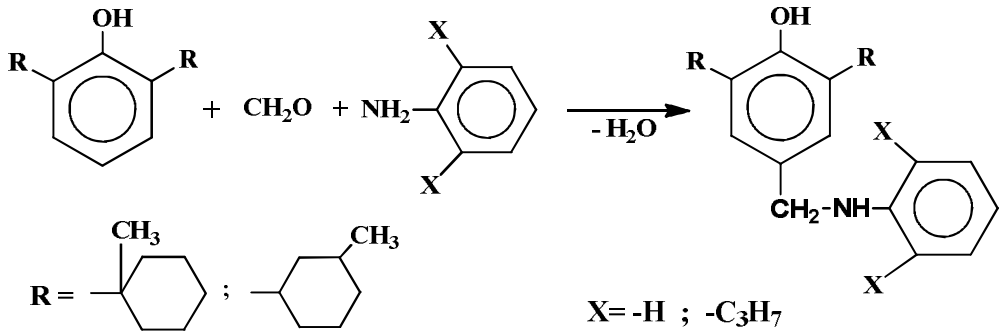
	Ткип ºС/20 мм. рт.ст.	n_D^{20}	ρ_4^{40}	Мол. масса		Элементный состав, %			
						выч.		найд.	
				выч.	найд.	С	Н	С	Н
	232–235	1.5460	1.0046	286	287	83.91	10.48	83.60	10.40
	224–226	1.5455	1.0040	286	286	83.91	10.48	83.55	10.15

После завершения эксперимента автоклав был охлажден, из него извлечены продукты реакции, а также проведена деструкция катализатора фенолята алюминия. Разложение катализатора после процесса алкилирования можно осуществить с использованием щелочи или воды. Применение кислот не рекомендуется, так как это может привести к коррозии, а также вызвать сильную изомеризацию о-производных в п-производные и возможное деалкилирование циклоалкилфенолов при дальнейшей переработке. Использование щелочи для разрушения катализатора ведет к образованию фенольных сточных вод, которые требуют тщательной очистки. Для разрушения катализатора нами использована вода.

$$(OC_6H_5)_3Al + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3C_6H_5OH.$$

Образующийся гидрат оксида алюминия выпадает в виде мелкодисперсного осадка, который затем отделяется от алкилата с помощью фильтрации. Далее алкилат подвергался атмосферно-вакуумной ректификации: сначала при атмосферном давлении выделялись не прореагировавшие циклоолефины, а затем, под вакуумом, разделялись непрореагировавший фенол и другие продукты реакции.

II стадия – аминометилирование 2,6-ди-[1(3)-метилциклогексил)фенолов с формальдегидом и анилином осуществляли по схеме:



В результате реакций аминометилирования 2,6-ди-[1(3)-метилциклогексил]фенолов формальдегидом и анилином были синтезированы 4-гидрокси-3,5-метилциклогексилбензилфениламины – основания Манниха, выход которых составил 68.4-73.2% теории.

Синтезированные основания Манниха были испытаны в качестве химических добавок различного назначения.

Список литературы:

1. Реакции алкилирования фенола: синтез и применение пара-нонилфенола с использованием катализатора Сеокар-2 / П.А. Агаева [и др.]; Бакинская Высшая Нефтяная Школа // Устойчивое развитие окружающей среды: переход к зеленой энергии. Международная научная конференция. – 2024. – С. 348–351.

2. Зиятдинова Г.К. Природные фенольные антиоксиданты / Г.К. Зиятдинова, К.К. Будников // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – № 8. – С. 1258–1276.

3. Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности реакции аминометилирования их аминоэтилнонилимидазолином / З.З. Агамалиев [и др.] // Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – № 2. – С. 17–24.

4. Синтез алкилфенолов и применение их в реакциях аминометилирования / Ч.К. Расулов [и др.]. – Баку : «Муаллим», 2021. – 197 с.

List of references:

1. Phenol Alkylation Reactions: Synthesis and Application of Para-Nonylphenol Using Seokar-2 Catalyst / P.A. Agaeva [et al.]; Baku Higher Oil School // Sustainable Development of the Environment: Transition to Green Energy. International Scientific Conference. – 2024. – P. 348–351.

2. Ziyatdinova G.K. Natural Phenolic Antioxidants / G.K. Ziyatdinova, K.K. Budnikov // Uspekhi Chemii. – 2015. – Vol. 84. – № 8. – P. 1258–1276.

3. Synthesis of sterically hindered methylcycloalkylphenols and some features of their aminomethylation reaction with aminoethylnonylimidazoline / Z.Z. Agamaliev [et al.] // Chemistry and chemical technology. – 2019. – Vol. 62. – № 2. – P. 17–24.

4. Synthesis of alkylphenols and their use in aminomethylation reactions / Ch.K. Rasulov [et al.]. – Baku : «Muallim», 2021. – 197 p.