DOI: 10.6060/tcct.2017607.5462

УДК: 547.592.661.7

# СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-5-АРИЛАЛКИЛАЦЕТОФЕНОНА НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА С КОМПОНЕНТАМИ ФРАКЦИИ 130-190°С ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

## Э.А. Меджидов, М.М. Чалышкан, Р.З. Багирзаде, Ф.В. Кулиев, Ч.К. Расулов

Эмин Абдулмеджид оглу Меджидов, Мехмет Мустафа оглу Чалышкан, Рена Закир кызы Багирзаде, Фуад Вагифович Кулиев, Чингиз Князь оглы Расулов \*

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, пр. Г.Джавида, 113, Баку, Az1143, Азербайджан

E-mail: iradam@rambler.ru, rchk49@mail.ru \*

Приведены результаты арилалкилирования фенола компонентами фракции 130-190 °С продуктов пиролиза в присутствии катализатора КУ-23 и влияния различных параметров на выход и селективность целевого продукта. Найдены оптимальные условия синтеза n-арилалкилфенола. Температуру реакции варьировали в интервале от 80 до 140 °C. время реакции от 2 до 8 ч, мольное соотношение фенола к фракции 130-190 °C жидкого продуктов пиролиза (ФЖПП) от 1:1 до 1:3 моль/моль, количество катализатора от 4 до 15 %. Выявлено, что взаимодействие фенола с ФЖПП в присутствии катализатора КУ-23 протекает с образованием п-замещенного арилалкилфенола. Определено, что в реакцию арилалкилирования фенола с ФЖПП входят в основном четыре компонента фракции. Хроматографические исследования ФЖПП до и после реакции арилалкилирования фенола показали, что в основном (91,5%) в реакцию вступают непредельные углеводороды (стирол, а-метилстирол, винилталуол, инден). При этом, концентрация стирола в **ФЖПП** после реакции уменьшается от 33,65 % до 3,78 %, т.е. полученный п-арилалкилфенол на 95,0 % состоит из п-α-метилбензилфенола. Поскольку в составе ФЖПП из непредельных углеводородов в основном содержатся 33,65 % стирол, 6,15 % сметилстирол, 7,02 % винилтолуол, 4,85 % инден, реакция алкилирования протекает с ними. Показано, что при оптимальном режиме выход целевого п-арилалкилфенола составляет 74,7 % от теории, а селективность -92,3 %. На основе п-арилалкилфенола и уксусной кислоты синтезирован и испытан в качестве фотостабилизатора полистирола 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенон. Определены физико-химические показатели синтезированного п-арилалкилфенола и 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона. Предложено использование арилалкилацетофенона в качестве ингибитора, повышающего антиокислительную стабильность полистирола (ПС), используемого в условиях воздействия как теплового, так и солнечного излучения.

**Ключевые слова:** фенол, арилалкилирование, пиролиз, 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенон, уксусная кислота

UDC: 547.592.661.7

## SINTESIS OF 2-HIDROXY-5-ARYLALKYLACETOFENONE ON THE BASIS OF PRODUCT OF PHENOL REACTION WITH THE COMPONENTS OF FRACTION 130-190 °C PIROLYSIS PRODUCTS

## E.A. Majidov, M.M. Chalyshkan, R.Z. Bagirzade, F.V. Kuliev, Ch.K. Rasulov

Emin A. Majidov, Mekhmet M. Chalyshkan, Rena Z. Bagirzade, Fuad V. Kuliev, Chingiz K. Rasulov \* Institute of Petrochemical Processes named after Y.H. Mammadaliyev of Azerbaijan National Academy of Sciences, G. Dzhavid ave., 113, Baku, AZ1143, Azerbajan E-mail: iradam@rambler.ru, rchk49@mail.ru \*

The results of arylalkylation of phenol with components of fraction 130-190 °C of pyrolysis products in the presence of KU-23 catalyst and the influence of various parameters on the yield and selectivity of the desired product are presented. Optimal conditions for the synthesis of p-arylalkylphenol are found. The reaction temperature was varied from 80 to 140 °C, the reaction time was 2 to 8 hours, the molar ratio of phenol to the fraction of 130-190 °C of pyrolysis products was from 1:1 to 1:3 mol/mol, the amount of catalyst from 4 to 15 %. It was found that the interaction of phenol with FLPP in the presence of KU-23 catalyst proceeds with the formation of p-substituted arylalkylphenol. It was determined that the reaction of arylalkylation of phenol with FLPP proceeds mainly with four components of the fraction. Chromatographic studies of FLPP before and after the phenol arylalkylation reaction showed that, mainly (91.5%), unsaturated hydrocarbons enter the reaction (styrene, α-methylstyrene, vinyltoluene, indene). In this case, the concentration of styrene in the FLPP after the reaction decreases from 33.65% to 3.78%, i.e. an obtained p-arylalkylphenol consisted of 95.0% p-a-methylbenzylphenol. Insofar as from unsaturated hydrocarbons FLPP mainly consists of 33.65% styrene, 6.15% a-methyl-styrene, 7.02% vinyltoluene, 4.85% indene, the reaction of the alkylation going with them. It is shown that under optimal conditions, the yield of the target p-arylalkylphenol is 74.7% of the theory, and the selectivity is 92.3%. On the basis of p-arylalkylphenol and acetic acid, 2-hydroxy-5-arylalkylacetophenon was synthesized and tested as a photostabilizer of polystyrene. It is shown that under optimal conditions, the yield of the target p-arylalkylphenol is 74.7% of the theory, and the selectivity is 92.3%. Physicochemical parameters of synthesized p-arylalkylphenol and 2-hydroxy-5-arylalkylacetophenone were determined. The use of arylalkylacetophenone as an inhibitor that increases the antioxidant stability of the polystyrene, used under both thermal and solar radiation, is proposed.

**Key words:** phenol arylalkylation, pyrolysis, 2-hydroxy-5-arylalkylacetophenone, acetic acid

## Для цитирования:

Меджидов Э.А., Чалышкан М.М., Багирзаде Р.З., Кулиев Ф.В., Расулов Ч.К. Синтез 2-гидрокси-5-арилалкилацето-фенона на основе продукта взаимодействия фенола с компонентами фракции 130-190 °C продуктов пиролиза бензина. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 57–65.

### For citation:

Majidov E.A., Chalyshkan M.M., Bagirzade R.Z., Kuliev F.V., Rasulov Ch.K. Sintesis of 2-hidroxy-5-arylalkylacetofenone on the basis of product of phenol reaction with the components of fraction 130-190 °C pirolysis products. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 57–65.

В настоящее время интенсивное развитие промышленности полимерных материалов, используемых в различных отраслях народного хозяйства, способствует увеличению производства различных вспомогательных продуктов, без которых невозможна переработка полимеров в изделия, а также эксплуатация этих изделий.

К таким продуктам относятся в первую очередь стабилизаторы, предохраняющие полимеры от разрушения под действием тепла, света, радиации, озона и т.д.

Среди химических добавок важное место занимают производные алкилфенолов. Около 70-75% химических добавок синтезируют на основе

алкилфенолов, полученных каталитическим алкилированием фенола с различными алкилирующими агентами [1-10]. В настоящее время в промышленности основная проблема связана с нехваткой алкилирующих агентов.

На пиролизных установках нефтеперерабатывающих предприятий производится огромное количество не нашедших до сих пор эффективного применения жидких продуктов пиролиза бензина. Привлечение жидкого продукта пиролиза бензина в орбиту нефтехимического синтеза с экологической, научной и практической точки зрения является весьма актуальной задачей.

В настоящей статье приводятся результаты арилалкилирования фенола фракцией 130-190 °C жидких продуктов пиролиза бензина с применением катализатора КУ-23 и получения 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона на основе продукта арилалкилирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения n-арилалкилфенола использованы реактивы: свежеперегнанный фенол, фракция жидких продуктов пиролиза (ФЖПП) со следующими параметрами: температура кипения 130-190 °C,  $n_D^{20}$  – 1,5156,  $\rho_4^{20}$  – 0,8583, моль-масса – 120, содержание непредельных углеводородов до 40%.

В качестве катализатора использовали катионит КУ-23 (ГОСТ 20298-74) представляющий собой сферические зерна с высокой степенью прочности и высоким средне эффективным радиусом пор макропористой структуры.

Подготовка катализатора КУ-23 к работе заключается в удалении воды при температуре не выше 110 °С (КУ-23, модификации 10/60, содержит 55-70 мас. % воды, термически устойчив при 150-170 °С). Во время работы КУ-23 постепенно дезактивируется за счет отщепления сульфо группы под воздействием температуры и забивки пор смолистыми веществами. Благодаря макропористой структуре эффективность катионита КУ-23 выше, чем КУ-2 за счет улучшенных кинетических свойств. Для регенерации катализатора использовали 2-4%-ную соляную кислоту (4,5-4,0 объема кислоты на 1 объем катализатора).

Арилалкилирование фенола ФЖПП осуществляли по следующей методике. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой загружали фенол и КУ-23, нагревали до заданной температуры реакции и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли ФЖПП в течении 30 мин, после чего перемешивание и нагревание продолжалось еще в течение 2-8 ч.

Продукты реакции отделяли от катализатора фильтрованием в горячем виде (50-60  $^{\circ}$ C), а затем ректифицировали.

При атмосферном давлении отгоняли не вошедшие в реакцию ФЖПП и фенол (температура <200 °C), а затем под низким давлением (10 мм рт. ст.) выделяли целевой продукт реакции, определяли его чистоту и физико-химические показатели. Состав и структуру продуктов определяли с помощью хроматографического и спектральных методов анализа.

Процесс ацилирования *п*-арилалкилфенола с ледяной уксусной кислотой осуществляли в трехгорлой колбе, в которую помещали рассчитанные количества ледяной уксусной кислоты, безводного ZnCl<sub>2</sub> и нагревали. При температуре 85 °C в смесь по порциям добавляли *п*-арилалкилфенол и температуру реакции поднимали до 150 °C. Перемешивание продолжали 30-35 мин. Потом смесь продуктов охлаждали, промывали водным раствором соляной кислоты, затем ректифицировали при низком давлении (10 мм рт.ст.). Целевой продукт промывали этанолом, а затем определяли химическую структуру и физико-химические показатели.

Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности (длина колонки 2 м, твердый носитель-хроматон N-AW-DMC, промытый кислотой и силанизированным диметилхлорсиланом, фракция 0,2±0,25 мм; неподвижная фаза – 5 %-й метилсилоксановый эластомер SE-30; начальная температура колонки 50 °C, конечная температура – 280 °C; скорость программирования 10 °C/мин, скорость газа-носителя (гелий) – 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 суммы площадей пиков к 100%.

ИК спектры записывали на спектрометре ИК-Фурье ALPHA («BRUKER», Германия) в диапазоне волновых чисел 600-4000 см $^{-1}$ . Спектры  $^{1}$ H ЯМР снимали на импульсном Фурье спектрометре («BRUKER», Германия) при рабочей частоте 300,18 МГц в растворах дейтерированного бензола при комнатной температуре.

Химические сдвиги сигналов (в м.д.) приведены относительно тетраметилсилана. Относительное содержание протонов в различных структурных фрагментах определяли интегрированием площадей пиков в соответствующих областях спектра.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие фенола с ФЖПП в присутствии катализатора КУ-23 протекает с образованием *п*-замещенного арилалкилфенола. Поскольку в составе ФЖПП в основном содержится 33% стирола, реакцию арилалкилирования фенола можно проиллюстрировать следующим образом:

В арилалкилировании участвуют также α-метилстирол, винилтолуол и инден.

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход *n*-арилалкилфенолов, изучали влияние температуры, времени реакции, мольного соотношения исходных компонентов и количества катализатора.

Температуру реакции варьировали в интервале от 80 до 140 °C, время реакции от 2 до 8 ч., мольное соотношение фенола к ФЖПП от 1:1 до 1:3 моль/моль, количество катализатора от 4 до 15%.

В табл. 1 приведены результаты опытов по арилалкилированию фенола ФЖПП. Как видно из приведенных данных, при 120 °C и продолжитель-

ности опыта 6 ч достигается наибольший выход целевого продукта – 74,7% от теоретического на взятый фенол при селективности 92,3%. Повышение температуры до 140 °C приводит к уменьшению выхода целевого продукта до 67,8%. Селективность процесса при этом составляет 83,1%.

При увеличении продолжительности реакции от 2 до 6 ч выход целевого продукта увеличивается от 54,7 до 74,7%. Дальнейшее увеличение времени реакции не дает положительного результата, выход не меняется.

При увеличении соотношения фенол:  $\Phi$ ЖПП от 1:1 до 1:3 выход n-арилалкилфенола возрастает от 45,4 до 74,7%. Увеличение концентрации в смеси фенола или ФЖПП не дает эффективных результатов.

Оптимальный выход целевого продукта достигается при количестве катализатора 10% на взятый фенол. Количества катализатора до 7% недостаточно для протекания реакции, так как при этом выход целевого продукта составляет 51,7-60,3%. Увеличение количества катализатора до 15% незначительно увеличивает выход – 75,2%, при этом селективность составляет 92,7%.

Таблица 1

Результаты реакции арилалкилирования фенола ФЖПП Table 1. Results of arylalkylation reaction of phenol and FZHPP

|            | Взято, г         |      | Условия реакции |          |                 | Получено, г     |                   |           |      |         |       |        |                              |                                     |          |           |
|------------|------------------|------|-----------------|----------|-----------------|-----------------|-------------------|-----------|------|---------|-------|--------|------------------------------|-------------------------------------|----------|-----------|
| опыта      | Фенол            | ФЖПП | ွင              | Время, ч | Кол. кат.,<br>% | Возврат<br>ФЖПП | Возврат<br>фенола | ЦП        | ПП   | Остаток | Всего | Потери | Выход ЦП от теории на взятый | Селектив-<br>ность по<br>арилалкил- |          |           |
| $N_{ m 0}$ | ₹   <del>0</del> | Φ 6  | Φ               | Ŷ        | Темп.,          | Bpe             | Кол               | Bos<br>D3 | Воз  | ,       |       | Oc     |                              | Пс                                  | фенол, % | фенолу, % |
| 1          | 47               | 180  | 80              | 6        | 10              | 148,5           | 14,6              | 55,1      | 5,0  | 2,5     | 225,7 | 1,3    | 51,6                         | 87,7                                |          |           |
| 2          | 47               | 180  | 100             | 6        | 10              | 139,1           | 9,8               | 70,9      | 3,4  | 2,0     | 225,2 | 1,8    | 66,3                         | 93,5                                |          |           |
| 3          | 47               | 180  | 120             | 6        | 10              | 129,4           | 8,6               | 80,0      | 3,8  | 3,2     | 225,0 | 2,0    | 74,7                         | 92,3                                |          |           |
| 4          | 47               | 180  | 130             | 6        | 10              | 130,0           | 7,8               | 76,6      | 5,8  | 4,6     | 224,8 | 2,2    | 71,6                         | 88,3                                |          |           |
| 5          | 47               | 180  | 140             | 6        | 10              | 130,4           | 7,0               | 72,5      | 8,4  | 6,4     | 224,7 | 2,3    | 67,8                         | 83,1                                |          |           |
| 6          | 47               | 180  | 120             | 2        | 10              | 148,4           | 15,6              | 58,5      | 2,0  | 1,7     | 226,2 | 1,6    | 54,7                         | 94,3                                |          |           |
| 7          | 47               | 180  | 120             | 4        | 10              | 145,5           | 10,5              | 65,6      | 2,5  | 2,4     | 225,5 | 1,5    | 61,3                         | 92,8                                |          |           |
| 8          | 47               | 180  | 120             | 6        | 10              | 129,4           | 8,6               | 80,0      | 3,8  | 3,2     | 225,0 | 2,0    | 74,7                         | 92,3                                |          |           |
| 9          | 47               | 180  | 120             | 8        | 10              | 125,2           | 6,4               | 81,0      | 6,8  | 4,7     | 224,1 | 2,9    | 75,7                         | 87,6                                |          |           |
| 10         | 47               | 60   | 120             | 6        | 10              | 14,7            | 18,4              | 46,6      | 14,7 | 11,6    | 106,0 | 1,0    | 45,4                         | 64,3                                |          |           |
| 11         | 47               | 120  | 120             | 6        | 10              | 76,2            | 17,6              | 61,5      | 6,4  | 3,6     | 165,3 | 1,7    | 57,5                         | 85,7                                |          |           |
| 12         | 47               | 180  | 120             | 6        | 10              | 129,4           | 8,6               | 80,0      | 3,8  | 3,2     | 225,0 | 2,0    | 74,7                         | 92,3                                |          |           |
| 13         | 47               | 240  | 120             | 6        | 10              | 188,6           | 7,5               | 81,4      | 3,0  | 2,2     | 282,7 | 4,3    | 76,1                         | 94,2                                |          |           |
| 14         | 47               | 180  | 120             | 6        | 4               | 149,7           | 18,3              | 55,3      | 1,3  | 1,0     | 225,6 | 1,4    | 51,7                         | 96,0                                |          |           |
| 15         | 47               | 180  | 120             | 6        | 7               | 144,0           | 13,2              | 64,5      | 2,3  | 1,1     | 225,1 | 1,9    | 60,3                         | 94,6                                |          |           |
| 16.        | 47               | 180  | 120             | 6        | 10              | 129,4           | 8,6               | 80,0      | 3,8  | 3,2     | 225,0 | 2,0    | 74,7                         | 92,3                                |          |           |
| 17.        | 47               | 180  | 120             | 6        | 15              | 130,8           | 7,0               | 80,5      | 2,8  | 3,2     | 224,3 | 2,7    | 75,2                         | 92,7                                |          |           |

Примечание: ЦП- целевой продукт, ПП- промежуточный продукт

Note: ЦП-target product, ПП- intermediate product

Таким образом, найдены оптимальные условия получения n-арилалкилфенола: температура 120 °C, продолжительность реакции 5 ч, мольное соотношение фенол: ФЖПП, равное 1:3, и количество катализатора — 10% в расчете на взятый фенол. В указанных оптимальных условиях выход целевого n-арилалкилфенола составляет 74,7% от теоретического на взятый фенол, а селективность — 92,3% по n-арилалкилфенолу.

В табл. 2 представлен углеводородный состав ФЖПП до и после реакции арилалкилирования.

Таблица 2

Углеводородный состав фракции 130–190 °C жидкого продукта пиролиза до и после реакции арилалкилирования фенола

Table 2. Hydrocarbon composition of 130–190 °C fraction of liquid pyrolysis product before and after the reaction of phenol arylalkylation

| detion of phenoral ylunkylution |         |            |  |  |  |  |  |  |  |
|---------------------------------|---------|------------|--|--|--|--|--|--|--|
| Углеводороды                    | ФЖПП до | ФЖПП после |  |  |  |  |  |  |  |
| $\sum C_6$                      | 1,32    | 3,84       |  |  |  |  |  |  |  |
| $\sum \mathrm{C}_7$             | 0,62    | 2,72       |  |  |  |  |  |  |  |
| бензол                          | 5,14    | 10,27      |  |  |  |  |  |  |  |
| $\sum \mathrm{C}_8$             | 1,30    | 4,14       |  |  |  |  |  |  |  |
| толуол                          | 4,38    | 8,84       |  |  |  |  |  |  |  |
| $\sum C_9$                      | 3,42    | 7,19       |  |  |  |  |  |  |  |
| этилбензол                      | 3,04    | 6,67       |  |  |  |  |  |  |  |

| 8,62  | 11,24   |
|-------|---|
| 4,91  | 8,13  |
| 7,31  | 10,71   |
| 6,20  | 12,83   |
| 33,65 | 3,78  |
| 6,15  | 1,45  |
| 7,02  | 1,47  |
| -     | 2,64  |
| 4,85  | 0,31  |
| 2,07  | 3,77  |
|       | 4,91<br>7,31<br>6,20<br>33,65<br>6,15<br>7,02 |

Хроматографические исследования ФЖПП до и после реакции арилалкилирования фенола по-казали, что в основном (91,5%) в реакцию вступают непредельные углеводороды (стирол,  $\alpha$ -метилстирол, винилталуол, инден). При этом концентрация стирола в ФЖПП после реакции уменьшается от 33,65% до 3,78%, т.е. полученный n-арилалкилфенол на 95,0% состоит из n- $\alpha$ -метилбензилфенола.

Поскольку в составе ФЖПП из непредельных углеводородов в основном содержатся 33,65% стирол, 6,15% α-метилстирол, 7,02% винилтолуол, 4,85% инден, реакция алкилирования протекает с ними:

Взаимодействие фенола с ФЖПП в присутствии КУ-23 протекает с образованием n-замещенных арилалкилфенолов.

Из алкилата ректификацией выделена n-арилалкилфенольная фракция и определены ее физикохимические показатели (табл. 3).

По приведенным показателям выделенная фракция соответствует n- $\alpha$ -метилбензилфенолу.

Реакцию ацилирования *п*-арилалкилфенола с ледяной уксусной кислотой (УК) можно иллюстрировать следующим образом:

OH OH 
$$ZnCl_2$$
  $CH_3$ 

В качестве катализатора использовали безводный  $ZnCl_2$ .

На рис. 1 приведены результаты опытов по ацилированию n-арилалкилфенолов с уксусной кислотой в присутствии катализатора  $ZnCl_2$ .

#### Таблица 3

Физико-химические показатели *n*-арилалкилфенольной фракции *Table 3*. Physical and chemical characteristics of the *n*-arylalkylphenol fraction

| 1 word of 1 hypical and chemical characteristics of the war yamiyiphenor ir action |                      |                 |                |      |                   |     |         |       |                          |         |
|--|----------------------|-----------------|----------------|------|-------------------|-----|---------|-------|--------------------------|---------|
| 05   | Темп.<br>кипения при | $n_{ m D}^{20}$ | $ ho_4{}^{40}$ | М.м. | Элементный анализ |     |         | из, % | Функциональный состав, % |         |
| Образец  | 10 мм.рт.ст,         |                 |                |      | вычислено         |     | найдено |       | ОН                       |         |
|  | C                    |                 |                |      | C                 | Н   | C       | Н     | Вычислено                | Найдено |
| <i>n</i> -арилалкил-<br>фенол  | 160-180              | 1,5730          | 0,9825         | 200  | 84,8              | 7,1 | 84,6    | 7,3   | 8,6                      | 8,8     |

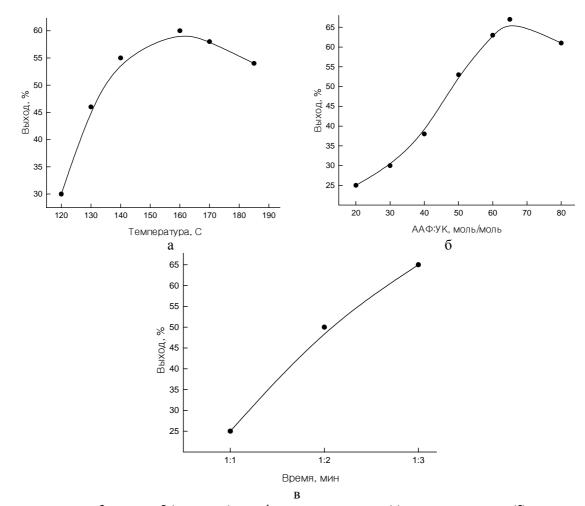


Рис. 1. Зависимость выхода 2-гидрокси-5-(арилалкил)-ацетофенона от температуры (a), от времени реакции (б) и мольного соотношении исходных компонентов (в)

Fig. 1. Dependence of 2-hydroxy-5- (arylalkyl) acetophenone yield on the temperature (a), the reaction time ( $\delta$ ) and the molar ratio of the starting components (B)

Видно, что при температуре 160 °C достигается наибольший выход целевого продукта – 2-гидрокси-5-(арилалкил)-ацетофенона (60,4%). Повышение температуры до 170-180 °C приводит к снижению выхода целевого продукта до 57,3-54,6%. Определено, что с увеличением температуры протекают реакции деацилирования и переацилирования. При увеличении продолжительности процесса

с 20 до 60 мин наблюдается увеличение выхода целевого продукта от 33,7 до 60,4 % в первые 60-65 мин, затем выход уменьшается до 56,7%. Это свидетельствует о том, что длительное пребывание полученных продуктов в зоне реакции создает условия для вхождения второй молекулы уксусной кислоты в ароматическое кольцо с получением дизамещенного продукта, что подтверждается экспериментальными данными. Выход 2-гидрокси-5-арил-

алкилацетофенона достигает 60,4% при мольном соотношении n-арилалкилфенол: УК, равном 1:3 моль/моль.

Таким образом, оптимальными условиями получения 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона являются: температура реакции  $160\,^{\circ}$ С, продолжительность  $65\,$  мин и мольное соотношение n-арилалкилфенол: УК, равное 1:3.

При этих условиях выход целевого продукта составляет 60,4% от теоретического на взятый n-арилалкилфенол.

Идентификацию синтезированного продукта проводили методом ИК и  $^1$ Н ЯМР спектроскопии.

ИК спектр 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона приведен на рис. 2.

ИК спектр поглощения ацетофенона содержит полосы в области 1512-1596, 1611 см $^{-1}$  (бензольное кольцо); 750, 667 см $^{-1}$  (монозамещенное

бензольное кольцо); 1064, 1086, 1113, 1180, 3350 см<sup>-1</sup> (ОН-группа); 1365,01462, 2872, 2931, 2957 см<sup>-1</sup> (деформационные и валентные колебания связь С-Н соответственно группам СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>); 3066 см<sup>-1</sup> (С–Н связи –НС=СН- группы); 1231 см<sup>-1</sup> (связь С–С в группе Ar–C(O)–С–); 1733 см<sup>-1</sup> (связь С=О).

В спектре  $^1$ Н ЯМР 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона присутствуют синглет  $CH_2$ -группы в области 1,20 м.д., синглет в области 5-6 м.д. (ОНгруппа), сдвигающийся при разбавлении в сильное поле, и мультиплет 1,4-замещенного бензольного кольца, соответствующий приближенно спектру вида AB со средним химическим сдвигом 6,87 м.д. и константой  $\upsilon$ , равной  $8,5\pm0,5$   $\Gamma$ ц. Соотношение интенсивностей приведенных четырех сигналов составляет 3:10:1:4 соответственно.

В табл. 4 приведены физико-химические характеристики 2-гидрокси-5-арилалкилфенона ( $AA\Phi$ ).

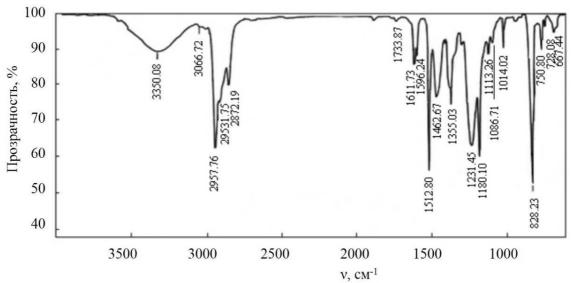


Рис. 2. ИК спектры 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона Fig. 2. IR spectra of 2-hydroxy-5-alkylarylacetophenone

Таблица 4

Физико-химические характеристики 2-гидрокси-5-арилалкилфенона *Table 4.* Physico-chemical properties of 2-hydroxy-5-arylalkylphenone

|                   | Темп. кипения при<br>10 мм.рт.ст., °С | ${n_{ m D}}^{20}$ | $ ho_4^{40}$ | Мол.  | Элементный анализ, % |     |         |     |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|--------------|-------|----------------------|-----|---------|-----|
| Наименование      |                                       |                   |              |       | Вычислено            |     | Найдено |     |
|                   |                                       |                   |              | масса | C                    | Н   | С       | Н   |
| $C$ $C$ $C$ $H_3$ | 192-200                               | 1,4775            | 1,0751       | 241   | 79,7                 | 7,1 | 79,3    | 6,8 |

Для изучения ингибирующего действия ААФ при фотоокислении полистирола (ПС) исследованы следующие системы: "ПС+ААФ" и "ПС+2,4,6-три-*трет*-бутилфенол". Образцы готовили в виде пленок толщиной 30 мкм из бензольного раствора с добавлением 0,5 масс. ААФ и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола. Последний взяли в качестве эталона. Пленки образцов подвергали фотооблучению стандартным осветителем с ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 в качестве источника света (расстояние между лампой и образцом составляет 0,2 м). Применение кварцевой оптики в водяном фильтре исключает дополнительный нагрев образца и расширяет диапазон фотооблучения. Для имитации солнечного излучения использовали светофильтр БС-4.

Структуру синтезированного ацетофенона, а также степень окисления пленок ПС в отсутствии и в присутствии ингибиторов определяли методом ИК-спектроскопии.

В процессе фотоокисления пленок ПС наблюдается пик при 1730 см<sup>-1</sup>, ответственный за валентные колебания карбонильной группы, который растет с увеличением времени фотооблучения.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Коренев К.Д., Заворотный В.А., Лагутина Т.А.** К поиску катализатора для алкили-рования фенолов олефинами. *Химия и технология топлив и масел.* 2003. № 1. С. 61–65.
- Бидман Т.А., Пашков Г.Л. Патент РФ № 2174506. Способ получения 4-алкилфенолов МПК7СО7С39/06 // РЖХ 02.10-19Н70П, 2001.
- Малиновский А.С., Солодовников А.Б., Чекмарев В.А. Патент РФ № 2176633. Способ выделения паратретбутилфенола из реакционной смеси. МПК7 СО7 С37/74 // РЖХ 02.10-19Н71П, 2001.
- Расулов Ч.К., Меджидов Э.А., Ибрагимов Х.Д. Исследование реакции взаимодействия фенола с фракцией 130-190°С жидких продуктов пиролиза в присутствии катализатора КУ-23 на непрерывно действующей установке. Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. Вып. 1. С. 36-41.
- 5. **Чукичева И.Ю., Федорова И.В., Шумова О.А.** Алкилирование *п*-крезола камфеном под действием алюминийсодержащих катализаторов. *Химия растител. сырья.* 2010. № 4. С. 63–66.
- 6. Дюбченко О.И., Никулина В.В., Марков А.Ф. Синтез, токсические и гепато-протекторные свойства водорастворимых производных на основе аминоалкил-фенолов. Xum.-фарм. журн. 2006. Т. 40. № 4. С. 117–121.
- Prosenko A.E., Dyubchenko O.I., Terakh E.I. Synthesis and research anti-oxidizing properties of alkyl-derivatives of

При фотоокислении пленки "ПС+ $AA\Phi$ " с увеличением времени фотооблучения (до 8 ч) изменение интенсивности в пике при 1730 см<sup>-1</sup> не наблюдается.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что синтезированное нами соединение —  $AA\Phi$  может быть использовано в качестве ингибитора, повышающего антиокислительную стабильность  $\Pi C$ , используемого в условиях воздействия как теплового, так и солнечного излучения.

## выводы

Изучены реакции арилалкилирования фенола компонентами фракции 130-190 °C продуктов пиролиза бензина в присутствии катализатора КУ-23. Установлено, что при оптимальном режиме выход целевого n-арилалкилфенола составляет 74,7% от теории, а селективность — 92,3%.

На основе *п*-арилалкилфенола и уксусной кислоты синтезирован и испытан в качестве фотостабилизатора полистирола 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенон.

### REFERENCES

- Korenev K D., Zavorotniy V.A., Lagutina T.A. To search for a catalyst for the alkylation of phenols with olefins. *Khim.* i tekhnol. Topliv i Masel.. 2003. N 1. P. 61–65 (in Russian).
- Bidman T.A., Pashkov G.L. RF Patent N 2174506. The method of obtaining 4-alkylphenols IPC7CO7C39/06 // RJCh 02.10-19N70P, 2001 (in Russian).
- 3. **Malinovski A.S., Solodovnikov A.B., Chekmarev V.A.** RF Patent N 2176633. The metod of extraction of para-tert butyl phenol from the reaction mixture. IPC7 CO7 C37/74 // RJCh 02.10-19N71P, 2001 (in Russian).
- Rasulov Ch.K., Medzhidov E.A., Ibrahimov Kh.D. Research of the reaction of phenol with 130-190 °C liquid pyrolysis products in the presence of Ky-23 catalyst at continuously working setup. *Zhurn. Prikl. Khim.* 2013. V. 86. N 1. P. 36-41 (in Russian).
- Chukicheva I.Yu., Fedorova I.V., Shumova O.A. Alkylation of p-cresol with camphene under influence of aluminium-containing catalysts. *Khim. Rast. Syr'ya.* 2010. N 4. P. 63–66 (in Russian).
- 6. **Dyubcheno O.I., Nikulina V.V., Markov A.F.** Synthesis, toxic and hepato-protective properties of water-soluble derivatives on the basis of aminoalkyl-phenols. *Khim.-Farm. Zhurn.* 2006. V. 40. N 4. P. 117–121 (in Russian).
- Prosenko A.E., Dyubchenko O.I., Terakh E.I. Synthesis and research anti-oxidizing properties of alkyl-derivatives of hydroxybenzyl-aminododecylsulfids. *Petrochemistry*. 2006. V. 46. N 4. P. 310–315.

- hydroxybenzyl-aminododecylsulfids. *Petrochemistry*. 2006. V. 46. N 4. P. 310–315.
- Ramishvili S.M., Knyazeva E.E., Yushenko V.V. Alkylation of phenol with dimethyl-carbo-nates and methanol on modified zeolites and metoporous materials. *Petrochemistry*. 2005. V. 45. N 3. P. 219–234.
- Agayev A.A., Mutallimova K.M., Nazarova M.K. Comparative methylation of naphthols and phenol in the presence of solid catalysts. *J. Chem. Problems*. 2008. N 4. P. 714–718.
- Majidov E.A., Jafarov R.P., Azimova R.K. Research of mechanism and kinetics of reaction catalytic arylalkylation of phenol 130-190°C fraction of liquid product of pyrolysis. *Science and World*. 2014. V. III. N 5(9). P. 111–117.
- Ramishvili S.M., Knyazeva E.E., Yushenko V.V. Alkylation of phenol with dimethyl-carbo-nates and methanol on modified zeolites and metoporous materials. *Petrochemistry*. 2005. V. 45. N 3. P. 219–234.
- 9. **Agayev A.A., Mutallimova K.M., Nazarova M.K.** Comparative methylation of naphthols and phenol in the presence of solid catalysts. *J. Chem. Problems*. 2008. N 4. P. 714–718.
- Majidov E.A., Jafarov R.P., Azimova R.K. Research of mechanism and kinetics of reaction catalytic arylalkylation of phenol 130-190°C fraction of liquid product of pyrolysis. *Science and World*. 2014. V. III. N 5(9). P. 111–117.

Поступила в редакцию 29.08.2016 Принята к опубликованию 15.05.2017

Received 29.08.2016 Accepted 15.05.2017