

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 3,5-ДИМЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛ-4-ГИДРОКСИФЕНИЛПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

М.В. Нагиева, Ч.К. Расулов

Мехрибан Видади кызы Нагиева (ORCID 0000-0001-7823-0832)*, Чингиз Князь оглы Расулов

Лаборатория Химии и технологии циклоалкилфенолов, Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Ма-
медалиева, пр.Ходжалы, 30, Баку, Азербайджан, AZ1025

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru*, rchk49@mail.ru

*Проведено исследование и разработан метод синтеза пространственно-затруд-
ненных фенолов циклоалкилированием метилового эфира 4-гидроксифенилпропионовой
кислоты 1-метилциклопентеном, 1- и 3-метилциклогексеном в присутствии катализа-
тора КУ-23 (модификация 10/60 (ГОСТ 20298)) с радиусом пор – 250-600 Å. Определены
оптимальные условия проведения циклоалкилирования метилового эфира 4-гидроксифе-
нилпропионовой кислоты метилцикленами в присутствии катализатора КУ-23 (темпе-
ратура 100-110 °С, продолжительность реакции 5-6 ч, мольное соотношение эфира к цик-
лену 1:2, количество катализатора – 10% на взятый эфир), при которых достигаются
наибольшие значения выходов и селективности целевого продукта. При этих условиях вы-
ходы целевых продуктов составляют 69,8-72,5% от теории на взятый эфир, а селектив-
ность – 89,6-94,3% по целевому продукту. Химические структуры синтезированных ме-
тиловых эфиров 3,5-дициклоалкил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты были подтве-
ждены спектральными методами анализа, чистота и фракционный состав – хромато-
графическими методами анализа, для соединений определены физико-химические показа-
тели, молекулярная масса и проведен элементный анализ. Для процессов каталитиче-
ского циклоалкилирования метилового эфира 4-гидроксифенилпропионовой кислоты ме-
тилцикленами составлен материальный баланс. Синтезированные метиловые эфиры 3,5-
дициклоалкил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты были испытаны в качестве стаби-
лизаторов для полиуретанового полимера. Эфиры добавляли во время синтеза полиурета-
нового полимера, затем из смеси полимера и эфира готовили пленки, которые подвергали
свето- и теплостарению при температуре 150 °С в течение 6 ч, облучению УФ-лучами –
40 ч. На основании проведенных испытаний установлено, что метиловый эфир 3,5-ди-(1-
метилциклогексил)-4-гидроксифенилпропионовой кислоты может быть рекомендован к
использованию в качестве термостабилизатора полиуретанового полимера и лицевых по-
крытий для искусственных кож на его основе.*

Ключевые слова: метиловый эфир 4-гидроксифенилпропионовой кислоты, метилциклоалкены,
катализатор, циклоалкилирование, метиловые эфиры 3,5-диметилциклоалкил-4-гидроксифенилпропио-
новой кислоты, стабилизатор

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE METHYL ESTERS OF 3,5-DI-METHYLCYCLOALKYL-4-HYDROXYPHENYLPROPIONIC ACID

M.V. Naghiyeva, Ch.K. Rasulov

Mehriban V. Naghiyeva (ORCID 0000-0001-7823-0832)*, Chingiz K. Rasulov

Laboratory of Chemistry and Technology of Alkylphenols, Institute of Petrochemical Processes named after
Yu.G.Mammadaliyev, Khojaly ave., 30, Baku, AZ1025, Azerbaijan

E-mail: mehri.nagieva@mail.ru*, rchk49@mail.ru

*A study was carried out and a method was developed for the synthesis of sterically hindered
phenols by cycloalkylation of methyl ester of 4-hydroxyphenylpropionic acid with 1-methylcyclo-
pentene, 1- and 3-methylcyclohexene in the presence of a KU-23 catalyst (modification 10/60
(GOST 20298)) with a pore radius of 250-600 Å. The optimal conditions for cycloalkylation of*

methyl ester of 4-hydroxyphenylpropionic acid with methylcycloalkenes in the presence of a KU-23 catalyst (temperature 100-110 °C, reaction time 5-6 h, molar ratio of ether to cyclene 1:2, amount of catalyst 10% per taken ester) were determined. At these conditions, the highest values of yields and selectivity of the target product are achieved. The yields of the target products were 69.8-72.5% of the theory for the taken ester and the selectivity was 89.6-94.3% for the target product. The chemical structures of the synthesized methyl esters of 3,5-di-cycloalkyl-4-hydroxyphenylpropionic acid were confirmed by spectral methods of analysis, the purity and fractional composition – by chromatographic methods of analysis. For the compounds the physicochemical parameters, molecular weight were determined and elemental analysis was carried out. For the processes of catalytic cycloalkylation of methyl ester of 4-hydroxyphenylpropionic acid with methylcycloalkenes the material balance was calculated and compiled. The synthesized methyl esters of 3,5-dicycloalkyl-4-hydroxyphenylpropionic acid were tested as stabilizers for the polyurethane polymer. Esters were added during the synthesis of a polyurethane polymer. Then the membranes were prepared from a mixture of polymer and ester. These membranes were subjected to light and heat aging at a temperature of 150 °C for 6 h, UV irradiation for 40 h. Based on the tests carried out, it was found that methyl ester of 3,5-di-(1-methylcyclohexyl)-4-hydroxyphenylpropionic acid can be recommended for use as a heat stabilizer for polyurethane polymer and face coverings for artificial leather based on it.

Key words: methyl ester of 4-hydroxyphenylpropionic acid, methylcycloalkenes, catalyst, cycloalkylation, methyl esters of 3,5-dimethylcycloalkyl-4-hydroxyphenylpropionic acid, stabilizer

Для цитирования:

Нагиева М.В., Расулов Ч.К. Синтез и свойства метиловых эфиров 3,5-диметилциклоалкил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 85–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6777.

For citation:

Naghiyeva M.V., Rasulov Ch.K. Synthesis and properties of the methyl esters of 3,5-dimethylcycloalkyl-4-hydroxyphenylpropionic acid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 85–93. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6777.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования процесса каталитического алкилирования фенола в настоящее время не потеряли своей актуальности, несмотря на многочисленные работы в этой области, что объясняется широким спектром применения фенолсодержащих соединений [1-7]. Особое внимание следует уделить пространственно-затрудненным фенолам, которые являются высокоэффективными ингибиторами свободно-радикальных процессов, что позволяет их использовать в качестве антиоксидантов различных полимерных материалов, жиров и масел, предохраняющих их от окислительной и термической деструкции [8-15]. Эффективность таких антиоксидантов объясняется наличием заместителей в *o*-положении, которые оптимально экранируют водород гидроксильной группы. В пространственно-затрудненных фенолах, содержащих объемные радикалы в *o*-положении, происходит отклонение гидроксильной группы от плоскости ароматического кольца, тем самым создавая активный центр для подавления пероксидных радикалов.

Опираясь на вышеуказанное, синтез и исследование свойств пространственно-затруднен-

ных фенолов являются актуальной задачей, имеющей как теоретический, так и практический характер [16-20].

Так в статье [21] описан синтез пространственно-затрудненных фенолов, содержащих имидазолиновые фрагменты. В отличие от известных исследований, в представленной статье были приведены результаты синтеза эфирсодержащих пространственно-затрудненных фенолов. Как известно, одной из главных проблем применяемых в современное время стабилизаторов к полимерным материалам является их недостаточная растворимость в используемых объектах, так при недостаточном растворении химической добавки, она за короткое время всплывает на поверхность используемого объекта, что в дальнейшем приводит к его растрескиванию и деструкции. Из литературных источников известно, что присутствие эфирных групп в структуре химических добавок во много раз увеличивает их растворимость в полимерах, маслах и топливах. Это объясняется высокой полярностью этих групп. Полярность химических добавок ускоряет растворимость и совместимость в разных полярных средах.

Целью научных исследований является синтез эфирсодержащих пространственно-затрудненных циклоалкилфенолов, поиск и исследование возможных областей их применения. В настоящей статье приводятся результаты исследования циклоалкилирования метилового эфира 4-гидроксифенилпропионовой кислоты (МЭПК) 1-метилциклопентеном (1-МЦП), 1-метилциклогексеном (1-МЦГ) и 3-метилциклогексеном (3-МЦГ) в присутствии катализатора КУ-23. Синтезированные циклоалкилфенолы испытаны в качестве стабилизаторов для полиуретанового полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных продуктов использовали МЭПК, 1-МЦП, 1-МЦГ и 3-МЦГ.

МЭПК получали взаимодействием фенола с метиловым эфиром акриловой кислоты (МЭАК) в автоклаве объемом 1 л. В автоклав, предварительно очищенный и высушенный, загружали фенол, МЭАК и промышленный модифицированный цеолитсодержащий катализатор. Реакцию проводили при температуре 300 °С в течение 2 ч, мольном соотношении фенола к МЭАК 1:1 в атмосфере азота. По окончании реакции алкилат подвергали ректификации. Выход МЭПК составил 44,4%, со следующими характеристиками: $T_{кип}$ 163 - 165 °С/10 мм рт. ст.; η_D^{20} - 1,4820; ρ_4^{40} - 1,0388. Элементный состав, (%): вычислено, С - 66,7; Н - 6,7; найдено, С - 66,2; Н - 6,0. Брутто формула: $C_{10}H_{12}O_3$; молекулярная масса - 180.

Данные элементного и физико-химического анализов подтверждают правильность предполагаемых структурной формулы и состава.

Таким способом нарабатывали опытную партию эфира, которую использовали в качестве исходного продукта для синтеза сложного эфира пространственно-затрудненного фенола.

1-МЦП получали изомеризацией циклогексена, получаемого гидратацией циклогексанола по известному методу. 1-МЦП имеет следующие характеристики: $T_{кип}$ 75 °С; η_D^{20} - 1,4340; ρ_4^{20} - 0,7778, молекулярная масса - 82.

1-МЦГ получали путем конденсации изопрена с этиленом по реакции Дильса-Альдера: $T_{кип}$ 109-111 °С; η_D^{20} - 1,4500; ρ_4^{20} - 0,8200; молекулярная масса - 96.

3-МЦГ получали взаимодействием пиперидина с этиленом по реакции Дильса-Альдера: $T_{кип}$ 103 °С; η_D^{20} - 1,4458; ρ_4^{20} - 0,8118; молекулярная масса 96.

Для осуществления процесса о,о-циклоалкилирования циклоалкилфенолов в качестве катализатора использовали КУ-23 (модификация 10/60 (ГОСТ 20298)) с радиусом пор - 250-600 Å. Такой размер обеспечивает высокую диффузию реагентов, что в свою очередь позволяет обеспечить высокую скорость превращения исходных соединений в продукты реакции. Катионит стабилен до 170 °С, содержание воды составляет 55-70%, по этой причине непосредственно перед использованием катализатор сушат при температуре 110 °С. В отличие от известного и применяемого в промышленном масштабе катализатора КУ-2, КУ-23 подвергается регенерации, после чего может быть снова применен в реакциях циклоалкилирования.

Плотность (ρ) исходных соединений и продуктов реакции определялась на аппарате «DMA 4500M» фирмы AntonPaar методом ASTM D5002, показатель преломления (η) - рефрактометрическим методом на рефрактометре «AbbeMat 500» фирмы AntonPaar.

Структура и состав продуктов определялись с помощью спектральных методов и хроматографического анализа.

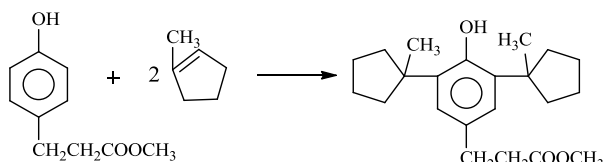
Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Длина колонки - 2 м, твердый носитель-хроматон-N-AW-DMC, промытый кислотой и силанизированный диметилхлорсиланом, фракция 0,2±0,25 мм. Неподвижная фаза-5%-ный метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки 50 °С, конечная - 280 °С, скорость роста температуры 10 °С/мин, скорость газа-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% сумме площадей пиков.

Элементный состав синтезированных соединений определяли с помощью анализатора марки "Leco Europe B.V."

Структуру синтезированных продуктов определяли методом ИК-спектроскопии. ИК спектры образцов регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Alpha (фирма Bruker Германии) в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹. Спектры ¹H ЯМР снимали на приборе «Bruker WP-400» (¹H 400 МГц, внутренний стандарт - тетраметилсилан).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

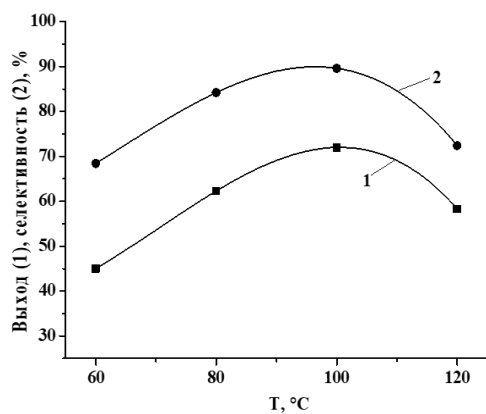
Циклоалкилирование МЭПК 1-метилциклопентеном в присутствии катализатора КУ-23 протекает по следующей схеме:



эфир-I

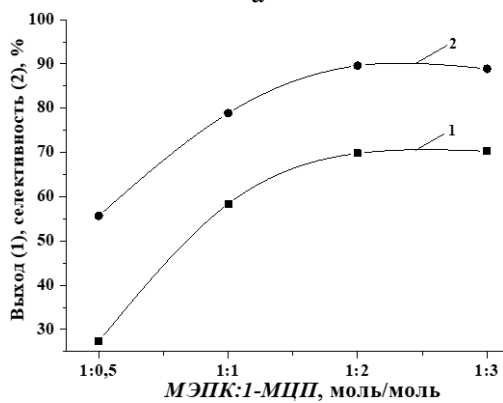
Рис. 1. Взаимодействие метилового эфира 4-гидроксифенилпропионовой кислоты с 1-метилциклопентеном

Fig. 1. Interaction of methyl ester of 4-hydroxyphenylpropionic acid with 1-methylcyclopentene



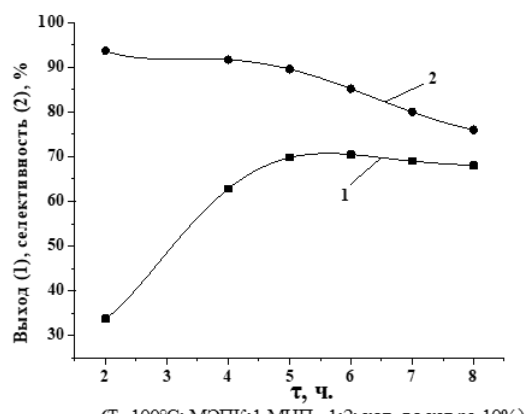
($\tau=5$ ч.; МЭПК:1-МЦП=1:2; кол.-во кат.ра-10%)

а



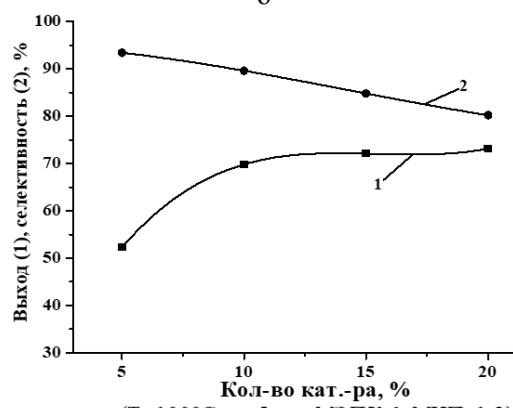
($T=100^{\circ}\text{C}$; $\tau=5$ ч.; кол.-во кат.ра -10%)

в



($T=100^{\circ}\text{C}$; МЭПК:1-МЦП=1:2; кол.-во кат.ра-10%)

б



($T=100^{\circ}\text{C}$; $\tau=5$ ч.; МЭПК:1-МЦП=1:2)

г

Рис. 2. Зависимости выхода (1) и селективности (2) метилового эфира 3,5-ди-(1-метилциклопентил)-4-гидроксифенилпропионовой кислоты от температуры (а), продолжительности реакции (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)

Fig. 2. Dependence of yield (1) and selectivity (2) of methyl ester of 3,5-di-(1-methylcyclopentyl)-4-hydroxyphenylpropionic acid on temperature (a), reaction time (б), molar ratio of initial components (в) and amount of catalyst (г)

Из рис. 1(а) видно, что при увеличении температуры от 60 до 100 °С выход эфира-I увеличивается от 44,8 до 69,8%, а при дальнейшем увеличении температуры до 120 °С выход эфира уменьшается до 58,3%. Низкий выход целевого продукта при 60-90 °С объясняется образованием побочных алкилфениловых эфиров, а с повышением температуры последние перегруппировываются в *орто*-положение (перегруппировка Кляйзена), с образо-

ванием *орто*-замещенного фенола. На рис. 3 приведена перегруппировка Кляйзена.

Варьируанием температуры реакции в интервале 60-120 °С, времени реакции – 2-8 ч, мольного соотношения МЭПК к 1-МЦП от 1:0,5 до 1:3 моль/моль, количество катализатора 5-20% (на взятый МЭПК) был найден оптимальный режим для процесса каталитического циклоалкилирования, обеспечивающий максимальные значения выхода и селективности целевого продукта.

Результаты исследования реакции МЭПК к 1-МЦП приведены на рис. 2.

ванием *орто*-замещенного фенола. На рис. 3 приведена перегруппировка Кляйзена.

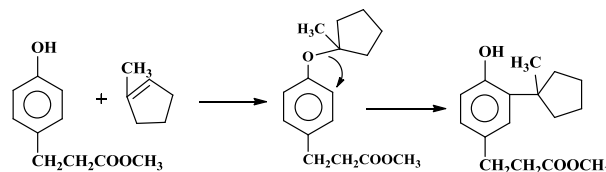


Рис. 3. Перегруппировка Кляйзена

Fig. 3. Claisen rearrangement

Из рис. 1(б) видно, что увеличение продолжительности реакции от 2 до 5 ч способствует увеличению выхода целевого продукта от 35,7 до 69,8%, дальнейшее увеличение времени реакции до 6 ч увеличивает выход эфира-I до 70,1%, но приводит к спаду значения селективности до 85,4%, что объясняется возрастанием количества образовавшихся побочных продуктов, наряду с целевыми продуктами, вследствие увеличения времени контакта сырье – катализатор. Максимальная селективность достигается при 5 ч продолжительности реакции и составляет 89,6%.

Интересные результаты были получены при изучении влияния количества катализатора (рис. 1(г)) на выход и селективность целевых продуктов. При увеличении количества катализатора от 5 до 20% – выход постоянно растет, в то время как селективность падает. При концентрации катализатора 10%, выход и селективность достаточно высокие и равны 69,8 и 89,6% соответственно, поэтому содержание катализатора 10% можно принять за оптимальное значение. Дальнейшее увеличение количества катализатора приводит к незначительному увеличению выхода целевого продукта, но использование такого количества катализатора с экономической точки зрения не выгодно.

На рис. 1(в) показано, что при увеличении соотношения МЭПК к 1-МЦП от 1:0,5 до 1:2 наблюдается резкое увеличение выхода и селективности. Видно, что максимальные значения соответствуют значению отношения МЭПК к 1-МЦП 1:2. Дальнейшее увеличение концентрации 1-МЦП в смеси исходных компонентов приводит к незначительному изменению выхода, что объясняется тем, что *орто*- и *пара*-положения по отношению к гидроксильной группе заняты, и в смеси будет наблюдаться образование неустойчивых алкилфениловых эфиров. На рис. 4 приведены возможные побочные реакции в ходе процесса циклоалкилирования фенола.

Таким образом, найденными оптимальными условиями реакции алкилирования МЭПК 1-метилциклопентеном являются: температура 100 °С, продолжительность опыта 5 ч, мольное соотношение МЭПК:1-МЦП – 1:2 моль/моль, количество катализатора на взятый МЭПК – 10%. При этом режиме выход целевого продукта составляет 69,8% от теории, а селективность 89,6% по целевому продукту.

Физико-химические характеристики и элементный состав метилового эфира 3,5-ди-(1-метилциклопентил)-4-гидроксибензилпропионовой кислоты приведены в табл. 2.

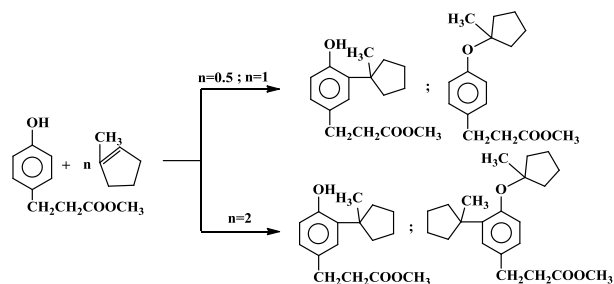


Рис. 4. Возможные побочные реакции
Fig.4. Possible adverse reactions

Химическая структура синтезированного метилового эфира 3,5-ди-(1-метилциклопентил)-4-гидроксибензилпропионовой кислоты была подтверждена спектральными методами анализа. Ниже приведено подробное описание их результатов.

Спектр ^1H ЯМР эфира-I состоит из следующих групп сигналов резонансного поглощения: синглет в области $\delta = 1,0$ ppm соответствует двум метильным группам, а умеренный сигнал в области $\delta = 1,7-1,8$ ppm относится к протонам циклопентанового кольца. Гидроксильный протон проявляется в области $\delta = 6,1$ ppm. Менее интенсивный сигнал в области $\delta = 6,8$ ppm относится к протонам бензольного кольца.

В ИК спектре в области 1760 см^{-1} наблюдается полоса поглощения, соответствующая колебанию $-\text{COO}$ связи; гидроксильная группа проявляется в области $3450-3600\text{ см}^{-1}$; валентные колебания в областях $1380, 1420$ и 1460 см^{-1} относятся к группам CH_3 и CH_2 соответственно; деформационные колебания $\text{C}=\text{C}$ связи бензольного кольца проявляются в области $1560, 1500, 1625\text{ см}^{-1}$, а валентные колебания OH группы бензольного кольца проявляется при 3080 см^{-1} .

Таким образом, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопические данные полностью подтверждают предполагаемую структуру.

Циклоалкилирование МЭПК 1-метилциклогексеном протекает по схеме:

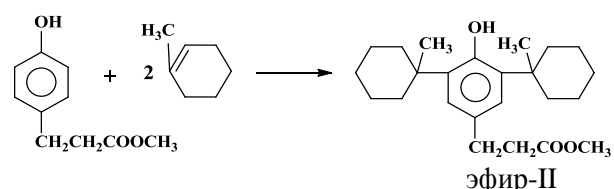


Рис. 5. Взаимодействие метилового эфира 4-гидроксибензилпропионовой кислоты с 1-метилциклогексеном
Fig. 5. Interaction of methyl ester of 4-hydroxyphenylpropionic acid with 1-methylcyclohexene

С целью нахождения оптимального режима для процесса циклоалкилирования МЭПК 1-метилциклогексеном в присутствии катализатора

КУ-23, исследовано влияние температуры реакции, продолжительности опыта, мольного соотношения МЭПК к 1-МЦГ и количества катализатора в расчете на взятый эфир. В результате выявлены оптимальные условия проведения реакции: температура – 110 °С, продолжительность опыта – 6 ч, мольное соотношение МЭПК:1-МЦГ – 1:2, количество катализатора – 10% на взятый эфир. При этих условиях достигаются наибольший выход и селективность целевого продукта – метилового эфира 3,5-ди-(1-метилциклогексил)-4-гидроксифенилпропионовой кислоты (эфир-II). Значения выхода и селективности составляют 72,5 и 94,3% соответственно. Для соединения определены физико-химические показатели и элементный состав, результаты приведены в табл. 2.

Спектры ¹H ЯМР двух синтезированных продуктов (эфир- I и эфир- II) аналогичны. Разница

лишь в том, что в случае циклоалкилирования с использованием 1-МЦГ интенсивный синглет, проявленный в области δ = 1,3-1,7 ppm соответствует протонам циклогексанового кольца. ИК спектры эфира- I и эфира- II идентичны.

O,o-циклоалкилирование МЭПК 3-метилциклогексеном протекает по схеме, с получением метилового эфира 3,5-ди-(3-метилциклогексил)-4-гидроксифенилпропионовой кислоты (эфир-III):

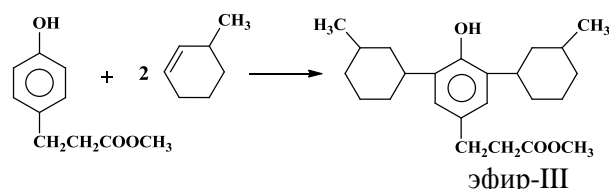


Рис. 6. Реакция аликирования метилового эфира 4-гидроксифенилпропионовой кислоты с 3-метилциклогексеном
Fig. 6. The reaction of alkylation of methyl ester of 4-hydroxyphenylpropionic acid with 3-methylcyclohexene

Таблица 1

Результаты o,o-циклоалкилирования метилового эфира 4-гидроксифенилпропионовой кислоты метилцикленами

Table 1. Results of o,o-cycloalkylation of methyl ester of 4-hydroxyphenylpropionic acid with methylcyclohexenes

	Взято, г		Условия реакции			Получено, г						Выход, от теории, %	Селективность, %
	МЭПК	Метилциклен	Количество катализатора, %	Температура, °С	Продолжительность, ч	Возврат цикленов	Возврат эфира	Побочные продукты	Целевые продукты	Всего	Потери		
	90	81	10	100	5	15,4	22,3	13,2	119,4	170,3	0,7	69,8	89,6
	90	96	10	110	6	16,3	25,7	8,1	134,9	185,0	1,0	72,5	94,3
	90	96	10	110	6	19,4	27,6	12,4	125,4	184,8	1,2	67,4	91,4

Циклоалкилирование МЭПК 3-метилциклогексеном в присутствии катализатора КУ-23 осуществляли в тех же условиях, в которых проводили циклоалкилирование МЭПК 1-метилциклогексеном: температура – 110 °С, продолжительность опыта 6 ч, мольное соотношение МЭПК к 3-МЦГ 1:2 моль/моль и количество катализатора – 10% на взятый эфир. При этих условиях выход целевого продукта составляет 67,4% от теории на взятый МЭПК, а селективность – 91,4%.

ИК- и ¹H ЯМР-спектры эфира-III идентичны эфиру-II.

В табл. 1 приведены данные по проведению циклоалкилирования МЭПК метилцикленами в присутствии катализатора КУ-23.

Синтезированные метиловые эфиры 3,5-ди-(метилциклогексил)-4-гидроксифенилпропионовой кислоты представляют собой вязкие жидкости, которые хорошо растворяются в органических растворителях.

В табл. 2 даются физико-химические характеристики, молекулярная масса и элементный состав синтезированных эфирсодержащих пространственно-затрудненных фенолов.

Синтезированные метиловые эфиры 3,5-дициклоалкил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты – карбоксилсодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов, были испытаны в качестве стабилизаторов для полиуретанового полимера. Испытуемые эфиры добавляли во

время синтеза полиуретанового полимера в количестве 1,5%, при этом одновременно проверяли совместимость их с полимером. Из полученного полимера с синтезированными нами эфирами были изготовлены пленки. Образцы пленок прошли ис-

пытания на свето- и теплостарение при температуре 150 °С, продолжительности окисления 6 ч, и облучении УФ-светом в течение 40 ч. Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Таблица 2

Физико-химические показатели, молекулярная масса и элементный состав метиловых эфиров 3,5-дициклоалкил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты
Table 2. Physico-chemical characteristics, molecular weight and elemental composition of methyl esters of 3,5-dicycloalkyl-4-hydroxyphenylpropionic acid

Эфиры	Т _{кип.} , °С (5 мм рт.ст.)	η_D^{20}	ρ_4^{40}	Мол. масса	Элементный состав, %	
					Вычислено	
					С	Н
эфир-I	208-210	1,5280	1,0110	344	$\frac{76,7}{73,6}$	$\frac{9,3}{8,8}$
эфир-II	217-218	1,5330	1,0145	372	$\frac{77,4}{77,0}$	$\frac{9,6}{9,2}$
эфир-III	212-214	1,5303	1,0136	372	$\frac{77,4}{76,8}$	$\frac{9,6}{9,0}$

Таблица 3

Результаты испытаний приготовленных образцов пленок
Table 3. The results of the test of prepared membrane samples

Наименование образца	Результаты полимеризации	Светостарение (по шкале)	Теплостарение
Образец без добавок	хорошо	2,0	0,57
Образец с тинувином 328-1%+сумилайзер-1,5%	хорошо	6,5	0,83
Образец с добавкой эфир-I-1,5%	хорошо	6,2	0,86
Образец с добавкой эфир-II-1,5%	хорошо	6,8	1,0

Таким образом, были осуществлены реакции *o,o*-циклоалкилирования метилового эфира 4-гидроксифенилпропионовой кислоты метилцикленами в присутствии катализатора КУ-23, для процессов определены оптимальные условия обеспечивающие наибольший выход и селективность це-

левых продуктов. Установлено, что при температуре 100-110 °С, продолжительности реакции 5-6 часов, мольном соотношении эфира к циклену 1:2, количестве катализатора 10% на взятый эфир выход целевых продуктов составляет 67,4-72,5% (на взятый эфир), а селективность – 89,6-94,3% по целевому продукту. Методами спектрального анализа подтверждены структуры синтезированных соединений, определены их физико-химические показатели и элементный состав. Синтезированные карбоксилсодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов, были испытаны в качестве термостабилизатора к полиуретану. В ходе испытаний установлено, что эфир-II может быть использован в качестве термостабилизатора полиуретанового полимера и лицевых покрытий для искусственных кож на его основе.

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.

ЛИТЕРАТУРА

- Anderson K.W., Ikawa T., Tundel R.E., Buchwald S.L. The Selective Reaction of Aryl Halides with KOH: Synthesis of Phenols, Aromatic Ethers, and Benzofurans. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 10694–10695. DOI: 10.1021/ja0639719.
- Eckstein S., Hintermeier P.H., Olarte M.V., Liu Y., Baráth E., Lercher J.A. Elementary steps and reaction pathways in the aqueous phase alkylation of phenol with ethanol. *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 329–336. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.06.002.

REFERENCES

- Anderson K.W., Ikawa T., Tundel R.E., Buchwald S.L. The Selective Reaction of Aryl Halides with KOH: Synthesis of Phenols, Aromatic Ethers, and Benzofurans. *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 10694–10695. DOI: 10.1021/ja0639719.
- Eckstein S., Hintermeier P.H., Olarte M.V., Liu Y., Baráth E., Lercher J.A. Elementary steps and reaction pathways in the aqueous phase alkylation of phenol with ethanol. *J. Catal.* 2017. V. 352. P. 329–336. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.06.002.

3. **Sakurai S., Kano T., Maruoka K.** Cu-catalyzed O-alkylation of phenol derivatives with alkylsilyl peroxides. *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 81-84. DOI: 10.1039/d0cc07305a.
4. **Cuadros S., Rosso C., Barison G., Costa P., Kurbasic M., Bonchio M.** The Photochemical Activity of a Halogen-Bonded Complex Enables the Microfluidic Light-Driven Alkylation of Phenols. *Org. Lett.* 2022. V. 24. P. 2961-2966. DOI: 10.1021/acs.orglett.2c00604.
5. **Xu W., Miller S.J., Agrawal P.K., Jones C.W.** Zeolite topology effects in the alkylation of phenol with propylene. *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 459. P. 114-120. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.03.019.
6. **Rank C.K., Özkaya B., Patureau F.W.** HBF₄- and AgBF₄-Catalyzed ortho-Alkylation of Diarylamines and Phenols. *Org. Lett.* 2017. V. 21. N 17. P. 6830-6834. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02470.
7. **Xie J., Zhuang W., Zhang W., Yan N., Zhou Y., Wang J.** Construction of Acid-Base Synergetic Sites on Mg-bearing BEA Zeolites Triggers the Unexpected Low-Temperature Alkylation of Phenol. *ChemCatChem.* 2017. V. 9. N 6. P. 1076-1083. DOI: 10.1002/cctc.201601127.
8. **Yang Y., Guo W., Zhang L.** Synthesis of mesoporous silica-included heteropolyacids materials and the utilization for the alkylation of phenol with cyclohexene. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. V. 261. P. 214-219. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.11.018.
9. **Chukicheva I.Y., Fedorova I.V., Koroleva A.A., Kuchin A.V.** Alkylation of Phenol And Hydroquinone by Prenol in the Presence of Organoaluminum Catalysts. *Chem. Natural Comp.* 2018. V. 54. N 1. P. 1-6. DOI: 10.1007/s10600-018-2245-y.
10. **Hajipour A.R., Karimi H.** Zirconium phosphate nanoparticles as a remarkable solid acid catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol. *Chin. J. Catal.* 2014. V. 35. N 7. P. 1136-1147. DOI: 10.1016/s1872-2067(14)60060-7.
11. **García-Sánchez T., Mora-Vergara I., Molina-Velasco D.R., Henao-Martínez A.J., Baldovino-Medrano G.V.** Key Factors During the Milling Stage of the Seed-assisted and Solvent-free Synthesis of MFI and Catalytic Behavior in the Alkylation of Phenol with Tert-butyl Alcohol. *ChemCatChem.* 2021. V. 13. N 16. P. 3713-3730. DOI: 10.1002/cctc.202100479.
12. **Wu W., Zeng X., Li H., Lai X., Li F., Guo J.** Synthesis and Characterization of A Novel Macromolecular Hindered Phenol Antioxidant and Its Thermo-Oxidative Aging Resistance for Natural Rubber. *J. Macromolec. Sci. Pt. B.* 2014. V. 53. N 7. P. 1244-1257. DOI: 10.1080/00222348.2014.901871.
13. **Yang T., Xiao P., Zhang J.M., Jia R., Nawaz H., Chen Zh., Zhang J.** Multifunctional cellulose ester containing hindered phenol groups with free-radical-scavenging and UV-resistant activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. N 4. P. 4302-4310. DOI: 10.1021/acsami.8b15642.
14. **Manteghi A., Ahmadi S., Arabi H.** Polyolefin elastomer grafted unsaturated hindered phenol esters: synthesis and antioxidant behavior. *Design. Monom. Polym.* 2016. V. 19. N 6. P. 569-576. DOI: 10.1080/15685551.2016.1187442.
15. **Тухватуллин Р.Ф., Колчина Г.Ю., Movsumzade Э.М., Mamedova П.Ш., Babaev Э.Р.** Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 84-92. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5659.
3. **Sakurai S., Kano T., Maruoka K.** Cu-catalyzed O-alkylation of phenol derivatives with alkylsilyl peroxides. *Chem. Commun.* 2021. V. 57. P. 81-84. DOI: 10.1039/d0cc07305a.
4. **Cuadros S., Rosso C., Barison G., Costa P., Kurbasic M., Bonchio M.** The Photochemical Activity of a Halogen-Bonded Complex Enables the Microfluidic Light-Driven Alkylation of Phenols. *Org. Lett.* 2022. V. 24. P. 2961-2966. DOI: 10.1021/acs.orglett.2c00604.
5. **Xu W., Miller S.J., Agrawal P.K., Jones C.W.** Zeolite topology effects in the alkylation of phenol with propylene. *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 459. P. 114-120. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.03.019.
6. **Rank C.K., Özkaya B., Patureau F.W.** HBF₄- and AgBF₄-Catalyzed ortho-Alkylation of Diarylamines and Phenols. *Org. Lett.* 2017. V. 21. N 17. P. 6830-6834. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02470.
7. **Xie J., Zhuang W., Zhang W., Yan N., Zhou Y., Wang J.** Construction of Acid-Base Synergetic Sites on Mg-bearing BEA Zeolites Triggers the Unexpected Low-Temperature Alkylation of Phenol. *ChemCatChem.* 2017. V. 9. N 6. P. 1076-1083. DOI: 10.1002/cctc.201601127.
8. **Yang Y., Guo W., Zhang L.** Synthesis of mesoporous silica-included heteropolyacids materials and the utilization for the alkylation of phenol with cyclohexene. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. V. 261. P. 214-219. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.11.018.
9. **Chukicheva I.Y., Fedorova I.V., Koroleva A.A., Kuchin A.V.** Alkylation of Phenol And Hydroquinone by Prenol in the Presence of Organoaluminum Catalysts. *Chem. Natural Comp.* 2018. V. 54. N 1. P. 1-6. DOI: 10.1007/s10600-018-2245-y.
10. **Hajipour A.R., Karimi H.** Zirconium phosphate nanoparticles as a remarkable solid acid catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol. *Chin. J. Catal.* 2014. V. 35. N 7. P. 1136-1147. DOI: 10.1016/s1872-2067(14)60060-7.
11. **García-Sánchez T., Mora-Vergara I., Molina-Velasco D.R., Henao-Martínez A.J., Baldovino-Medrano G.V.** Key Factors During the Milling Stage of the Seed-assisted and Solvent-free Synthesis of MFI and Catalytic Behavior in the Alkylation of Phenol with Tert-butyl Alcohol. *ChemCatChem.* 2021. V. 13. N 16. P. 3713-3730. DOI: 10.1002/cctc.202100479.
12. **Wu W., Zeng X., Li H., Lai X., Li F., Guo J.** Synthesis and Characterization of A Novel Macromolecular Hindered Phenol Antioxidant and Its Thermo-Oxidative Aging Resistance for Natural Rubber. *J. Macromolec. Sci. Pt. B.* 2014. V. 53. N 7. P. 1244-1257. DOI: 10.1080/00222348.2014.901871.
13. **Yang T., Xiao P., Zhang J.M., Jia R., Nawaz H., Chen Zh., Zhang J.** Multifunctional cellulose ester containing hindered phenol groups with free-radical-scavenging and UV-resistant activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. N 4. P. 4302-4310. DOI: 10.1021/acsami.8b15642.
14. **Manteghi A., Ahmadi S., Arabi H.** Polyolefin elastomer grafted unsaturated hindered phenol esters: synthesis and antioxidant behavior. *Design. Monom. Polym.* 2016. V. 19. N 6. P. 569-576. DOI: 10.1080/15685551.2016.1187442.
15. **Tukhvatullin R.F., Kolchina G.Yu., Movsumzade E.M., Mamedova P.Sh., Babaev E.R.** Synthesis and study of geometry and electronic density of sterically hindered phenols used as antioxidant additives to lubricating oils. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 4-5. P. 84-92 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5659.

16. **Ma R., Zhang X., Liu C., Wu W.** Hindered phenol-mediated damping of polyacrylate rubber: effect of hydrogen bonding strength on the damping properties. *J. Polym. Eng.* 2019. V. 39. N 7. P. 642–652. DOI: 10.1515/polyeng-2018-0378.
17. **Гейдарли Г.З., Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Салманова Ч.К., Расулов Ч.К.** Синтез 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-метилацетофенонов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 100-106. DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6512.
18. **Zhang G., Li H., Antensteiner M., Chung T.C.M.** Synthesis of Functional Polypropylene Containing Hindered Phenol Stabilizers and Applications in Metallized Polymer Film Capacitors. *Macromolecules.* 2015. V. 48. N 9. P. 2925-2934. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00439.
19. **Turkovic V., Engmann S., Tsierkezos N., Hoppe H., Ritter U., Gobsch G.** Long-Term Stabilization of Organic Solar Cells Using Hindered Phenols as Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. N 21. P. 18525-18537. DOI: 10.1021/am5024989.
20. **Yehye W.A., Rahman N.A., Ariffin A., Abd Hamid S.B., Alhadi A.A., Kadir F.A., Yaeghoobi M.** Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review. *Eur. J. Med. Chem.* 2015. V. 101. P. 295-312. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.06.026.
21. **Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К., Назаров И.Г., Рзаева Н.Ш., Нагиева М.В.** Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности реакции аминометилирования их аминоэтилнонимидазолином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 17-24. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5786.
16. **Ma R., Zhang X., Liu C., Wu W.** Hindered phenol-mediated damping of polyacrylate rubber: effect of hydrogen bonding strength on the damping properties. *J. Polym. Eng.* 2019. V. 39. N 7. P. 642–652. DOI: 10.1515/polyeng-2018-0378.
17. **Haydarli G.Z., Naghiyeva M.V., Aghamaliyev Z.Z., Salmanova Ch.K., Rasulov Ch.K.** Synthesis of 2-hydroxy-3[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-5-methylacetophenones. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 3. P. 100-106 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226503.6512.
18. **Zhang G., Li H., Antensteiner M., Chung T.C.M.** Synthesis of Functional Polypropylene Containing Hindered Phenol Stabilizers and Applications in Metallized Polymer Film Capacitors. *Macromolecules.* 2015. V. 48. N 9. P. 2925-2934. DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00439.
19. **Turkovic V., Engmann S., Tsierkezos N., Hoppe H., Ritter U., Gobsch G.** Long-Term Stabilization of Organic Solar Cells Using Hindered Phenols as Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. N 21. P. 18525-18537. DOI: 10.1021/am5024989.
20. **Yehye W.A., Rahman N.A., Ariffin A., Abd Hamid S.B., Alhadi A.A., Kadir F.A., Yaeghoobi M.** Understanding the chemistry behind the antioxidant activities of butylated hydroxytoluene (BHT): A review. *Eur. J. Med. Chem.* 2015. V. 101. P. 295-312. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.06.026.
21. **Agamaliyev Z.Z., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Nazarov I.G., Rzaeva N.Sh., Naghiyeva M.V.** Synthesis of spatially-hindered methylcycloalkylphenols and some peculiarities of their aminomethylation reactions by aminoethylnonimidazoline. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 2. P. 17-24 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5786.

Поступила в редакцию 30.11.2022

Принята к опубликованию 20.02.2023

Received 30.11.2022

Accepted 20.02.2023