

Ч. К. Расулов (д.х.н., проф., зав. лаб.), И. Г. Аюбов (д.х.н., доц., гл.н.с.)*,
Г. Д. Гасанова (к.х.н., докторант), М. В. Нагиева (к.х.н., докторант),
Г. З. Гейдарли (докторант), А. Х. Мовсумова (докторант)

ЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджана,
лаборатория «Химия и технология циклоалкилфенолов», *лаборатория «Циклоолефины»
Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: rchk49@mail.ru

Ch. Q. Rasulov, I. H. Ayyubov, G. D. Gasanova, M. V. Naghiyeva, G. Z. Heydarli, A. Kh. Movsumova

CYCLOALKYLPHENOLS: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION FIELDS

¹ Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: rchk49@mail.ru

Циклоалкилфенолы находят широкое применение в качестве сырья при производстве различных промышленных продуктов, таких как поверхностно-активные вещества, моющие средства, фенольные смолы, полимерные добавки и смазочные материалы. Текущий мировой спрос на эти органические соединения оценивается примерно в 400 000 т/год. Разработка эффективных и экологически рациональных методик получения циклоалкилфенолов, использование эффективных катализаторов в этих реакциях и определение оптимальных условий проведения этих процессов является актуальными задачами нефтехимического и органического синтеза на современном этапе. В представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в области циклоалкилирования фенолов и их производных, а также показаны результаты собственных исследований авторов статьи.

Ключевые слова: алкилфенолы; катализаторы алкилирования; фенолы; циклоалкилирование; циклодимеры; циклоалкилфенолы

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда развития науки Азербайджана, грант №AEF-MGC-2024-2(50)-16/11/4-M-11.

Циклоалкилфенолы, как и все алкильные производные фенолов, обладают весьма широким спектром практического применения, в связи с чем усовершенствование уже известных процессов их получения, а также разработка новых эффективных методик синтеза циклоалкилфенолов являются актуальными задачами современного нефтехимического и органического синтеза. В на-

Cyclo(alkyl)phenols are widely used as raw materials in the production of various industrial products such as surfactants, detergents, phenolic resins, polymer additives and lubricants. The current global demand for these organic compounds is estimated at approximately 400 000 tons/year. Given their high importance in terms of practical application, the development of effective and environmentally friendly methods for obtaining cycloalkylphenols, the use of effective catalysts in these reactions and the determination of optimal conditions for carrying out these processes are urgent tasks of petrochemical and organic synthesis at the present stage. In the presented work, we review the results of studies in the field of cycloalkylation of phenols and their derivatives, and also show the results of our own studies.

Key words: alkylation catalysts; alkylphenols; cycloalkylation; cycloalkylphenols; cyclodimers; phenols

The work was carried out with the financial support of the Azerbaijan Science Development Fund, grant no.AEF-MGC-2024-2(50)-16/11/4-M-11

стоящем обзоре рассмотрены основные результаты исследований в области синтеза, изучения свойств и определения областей применения циклоалкилфенолов, в том числе показаны результаты наших собственных исследований. Так, в работе ¹ разработана кинетическая модель реакции циклоалкилирования фенола циклогексеном. Определены значения энергии активации и константы скоростей отдельных стадий. Показано, что

Дата поступления 28.12.24

предложенная модель адекватно описывает экспериментальные данные. Авторы отмечают, что целью кинетического исследования реакции циклоалкилирования фенола циклогексеном является установление наиболее вероятного механизма ее протекания и построение на этой основе адекватной кинетической модели.

Изучены реакции циклоалкилирования фенола этиловыми эфирами циклогексен- и 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты в присутствии катализатора КУ-23². Было установлено, что при температуре 110–120 °С, продолжительности реакции 4–5 ч, мольном соотношении фенола к эфиру 1:1 моль/моль и количестве катализатора 7–10 % выход этилового эфира 4-(4-гидроксифенил)-циклогексанкарбоновой кислоты и этилового эфира 4-(4-гидроксифенил)-4-метилциклогексанкарбоновой кислоты составляют 72.4 и 76.5 % соответственно, от теории на взятый фенол, а селективность – 92.7 и 94.4 % по целевому продукту.

В работе³ среди химических добавок к полимерным материалам в качестве антиоксидантов важное место отводится производным фенолов, так как в основном они являются нетоксичными и неокрашенными препаратами. Недостатками современных химических добавок можно назвать их низкую термостабильность при высоких температурах, недостаточную совместимость и плохую растворимость в полимерах, каучуках, маслах и др. Фактор растворимости влияет на ряд физико-химических характеристик используемого объекта. Так, при добавлении плохо растворимой химической добавки в полимер в ходе эксплуатации она поднимается на поверхность объекта, тем самым обуславливая растрескивание полимера. Актуальным является поиск и синтез новых химических добавок, обеспечивающих лучшую растворимость и совместимость в используемом объекте. С этой целью была осуществлена реакция циклоалкилирования фенола циклическим эфиром. Структура и состав целевого продукта метилового эфира 4-метил-4'-(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновой кислоты определялись с помощью спектральных методов и хроматографического анализа. На основании экспериментальных данных разработана регрессионная математическая модель процесса синтеза метилового эфира 4-метил-4'-(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновой кислоты, отражающая влияние основных технологических факторов (температуры, продолжительности реакции, количества катализатора, мольного соотношения исходных компонентов) на выход и селективность целевого продукта. Проведен статистический анализ полученной модели, доказана адекватность модели экспериментальным данным. Найдены оптимальные

значения выходных переменных (температура 120 °С, продолжительность реакции 4 ч, количество катализатора 10% и мольное соотношение исходных компонентов фенола и эфира 1:1), при которых достигается максимальное значение выхода метилового эфира 4-метил-4'-(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновой кислоты. Выход целевого продукта на взятый фенол составил 81%, а селективность реакции 92% по целевому продукту.

Исследована реакция алкилирования фенола в присутствии катализатора КУ-23 продуктами димеризации С₄-фракции (после выделения дивинила), полученной в процессе пиролиза низкооктановых бензинов⁴. Реакции алкилирования осуществлялись на установке периодического действия. В результате реакции алкилирования было выявлено действие температуры, мольного соотношения первичных компонентов, время реакции и количества катализатора на выход и селективность целевого продукта. Установлено, что при условиях реакции алкилирования фенола с продуктами димеризации процесса пиролиза С₄-фракции в присутствии катализатора КУ-23: температуры 120 °С, соотношении фенола к фракции 1:2 моль, продолжительности реакции 5 ч и количестве катализатора 10% выход целевого продукта по отношению к взятому фенолу составил 80.4%, а селективность по продукту – 95.7%.

В работе⁵ представлены результаты исследования реакции алкилирования фенола винилциклогексеном в присутствии катионита КУ-23 на установке периодического действия. Установлено, что при оптимальном режиме выход целевого продукта – (4-гидроксифенилметилциклогексен-3-ил)метана составляет 76.2% от теории на взятый фенол, а селективность – 96.4%. Спектральными и физико-химическими методами установлена структура *пара*-циклогексенил-этилфенола.

Исследованы реакции циклоалкилирования фенола 3-винилциклогексеном в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2М, на лабораторной установке периодического действия и аминометилирования полученного *n*-(циклогексен-3-ил-этил)фенола формальдегидом и анилинами⁶. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения фенол:винилциклогексен и количества катализатора на выход и селективность процесса циклоалкилирования фенола винилциклогексеном, в результате чего найдены оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта. Полученные продукты были испытаны в качестве антиоксидантов к дизельному топливу и показали удовлетворительные результаты, что свидетельствует об эффективности их применения.

В работе ⁷ приведены результаты циклоалкилирования фенола 1-метилциклопентеном, 1- и 3-метилциклогексеном в присутствии фосфорсодержащего цеолита Y в качестве катализатора. Установлены оптимальные условия реакции в зависимости от температуры, времени, соотношения реагирующих компонентов и количества катализатора, при которых достигнуты максимальные выходы иско- мых *para*-замещенных циклоалкилфенолов

Показано, что алкил- и циклоалкилфенолы являются исходным сырьем для синтеза высоко- эффективных антиоксидантов, полимеров, приса- док к маслам, пленкообразователей, лакокрасоч- ных покрытий, вулканизирующих агентов, лекар- ственных препаратов и других химических доба- вок ⁸. Эффективность действия их в значительной степени зависит от природы и положения заместителей в бензольном кольце. В данной работе приведены результаты изучения реакции взаимо- действия фенола с 1-метилциклопентеном, 1- и 3-метилциклогексенами с применением в качестве катализатора Цеолита-Y, пропитанного фосфор- ной кислотой на непрерывно действующей уста- новке. Установлено, что применение такого ката- лизатора позволяет получать продукты с выходом в пределах 71.4–76.5 % от теоретического.

В работе ⁹ приводятся результаты исследова- ний реакции взаимодействия фенола с циклогек- сеном в присутствии катализатора КУ-23 и изуче- ния влияния на выход и селективность целевого продукта от различных параметров. В результате исследования реакции циклоалкилирования фе- нола в присутствии катализатора КУ-23 цикло- гексеном найдены оптимальные условия реакции, при которых выход целевого продукта составляет 76.7%, а его селективность 92.3%.

Проведены систематические исследования реакции циклоалкилирования фенола, гидрохино- на, резорцина, пирокатехина, *o*-крезола циклогекса- нолом ¹⁰. Определены оптимальные условия осуще- ствления реакции: молярное соотношение фенол- циклогексанол:*o*-фосфорная кислота составляло 1.5:1:4.2; температура 130 °C, время реакции 3 ч, по- зволяющие достигать полную конверсию циклогек- санола и выход циклогексилзамещенных фенолов при этом составляет 70–90 %. Авторам работы впер- вые изучена реакция ароматизации циклогексилфе- нолов в бифенилолы. Установлено, что данный про- цесс может быть реализован с использованием про- мышленных катализаторов платформинга (Pd/C) при температуре 270–370 °C при полной конверсии углеводородов и выходом бифениолов 56–80 %. Идентифицированы промежуточные, побочные и конечные продукты реакции, разработаны методы выделения бифениолов, обеспечивающие сте- пень чистоты 99.5–99.9 %.

Приведены результаты циклоалкилирова- ния фенола 1-метилциклопентеном и 1-метил- циклогексеном в присутствии цеолита, пропитан- ного фосфорной кислотой ¹¹. Найдены оптималь- ные условия синтеза *n*-(1-метилциклоалкил)-фе- нолов. Показано, что при оптимальном режиме выход целевых продуктов составляет 86.4–89.6 % от теории. Спектральными и химическими мето- дами установлена структура *n*-(1-метилциклоал- кил)-фенолов. Циклоалкилирование фенола цик- лическими соединениями с применением в каче- стве катализаторов уксусной и серной кислот, фтористого бора, хлористого алюминия, КУ-2 и КУ-23 отличается низким выходом целевого про- дукта, многостадийностью процессов, токсичнос- тью применяемых катализаторов и т.д. Авторы на- стоящей статьи приводят результаты циклоалки- лирования фенола 1-метилциклопентеном и 1-ме- тилциклогексеном с применением в качестве катализатора цеолита Y, пропитанного *o*-фосфор- ной кислотой (цеолит-P).

Исследована реакция циклоалкилирования фенола с циклогексеном в присутствии катализа- тора цеолита-Y, пропитанного ортофосфорной кислотой ¹². В ходе проведенных исследований были изучены зависимости выхода и селективно- сти *n*-циклогексилфенола от некоторых перемен- ных (температуры, времени реакции, мольного соотношения исходных компонентов и количества катализатора). Составлено обобщенное уравнение зависимости выходного параметра оптимизации од- новременно от всех входных переменных.

Изучена реакция циклоалкилирования про- изводных бензола и фенола ¹³. Исследовано влия- ние различных факторов на протекание процесса, выбраны условия, обеспечивающие выход цикло- гексильных производных 55–98 %. Показано, что циклогексильные производные бензола, фенола и их гомологов являются источником для получе- ния разнообразных продуктов органического и нефтехимического синтеза: бифениолов, нафте- новых, карбоновых и оксикарбоновых кислот би- фенила и терфенила. Разработан эффективный метод получения циклогексилзамещенных бензо- ла, метилбензолов и фенолов алкилированием со- ответствующих углеводородов циклогексано- лом в присутствии катализаторов. Установлено, что при использовании пиро- или ортофосфорной кислот в качестве катализатора реакция циклоал- килирования бензола и его алкильных производ- ных протекала с выходом целевых продуктов 5 -10 %. В то же время в присутствии концентрирован- ной серной кислоты выход циклогексильных про- изводных метилбензолов составил 75-95 % на за- груженный циклогексанол. За основу проведения реакции было взято молярное соотношение ме-

тилбензол : циклогексанол : серная кислота 3:1:3. Показано, что изменение молярного соотношения реагентов в сторону увеличения доли циклогексанола ведет к образованию дициклогексильных производных. Уменьшение доли серной кислоты резко снижает выход продуктов, а при уменьшении массовой доли серной кислоты с 95 до 80 % циклогексильные производные толуола и ксилола вообще не образуются. В тоже время увеличение доли серной кислоты, повышение температуры и времени реакции приводило к образованию сульфокислот.

Изобретение ¹⁴ относится к области получения арилалкилированных и диалкилированных фенольных соединений, производные которых находят широкое применение, например, в качестве антиокислителей. Авторы сообщают, что известные способы синтеза таких соединений заключаются в реакциях соответствующих олефинов с фенолами в присутствии хлористого алюминия, фтористого бора, серной или фосфорной кислоты, хлористого водорода или бромистого водорода. Применение таких катализаторов приводит к получению целевых продуктов с низким выходом, что связано с образованием побочных продуктов, полимеризацией применяемых непредельных углеводородов и некоторыми другими факторами. Кроме того, часто продукты, полученные в присутствии указанных катализаторов, имеют желтоватый цвет (наличие примесей), что мешает их применению в качестве антиокислителей и для других целей. В присутствии этих катализаторов при арилалкилировании и циклоалкилировании фенолов образуется либо смесь *o*- и *n*-изомеров с преобладанием *n*-изомера, либо практически один *n*-изомер. Предлагаемый авторами способ отличается от известного тем, что с целью увеличения селективности процесса и расширения ассортимента катализаторов алкилирования, в качестве катализаторов применяют неорганические соединения фосфора. Это позволяет получать соответствующие замещенные фенолы с высоким выходом и хорошего качества, а в отдельных случаях с преобладанием *o*-изомера. Катализаторами реакции являются PCl_5 , PCl_3 , POCl_3 , PF_3 , PBr_3 , PBr_5 , POBr_3 , полифосфорные кислоты. В качестве алкилирующего агента применяют стирол, α -метилстирол, *n*-изопропилстирол, аллилбензол, винилнафталин, циклогексен, метилциклогексен, циклооктен, метилциклогексен, циклооктен, циклодецен, винилциклогексан, *n*-фенилэтиловый спирт. Исходными соединениями могут быть фенол, крезолы, этил-, *n*-бутил-, *трет*-бутилфенолы, ксиленолы и другие алкилфенолы, а также нафтолы.

Сообщается, что алкилфенольные антиоксиданты являются одним из распространенных видов химических добавок к моторным маслам, ди-

зельным топливам, что обусловлено широким спектром их эксплуатационных свойств, относительно доступностью исходного сырья и достаточно простой технологией производства по сравнению с другими видами антиоксидантов ¹⁵. Применение антиоксидантов экономически выгодно, и в технически развитых странах их выработка опережает в своем развитии другие химические производства. В работе представлены результаты реакции циклоалкилирования фенола этиловыми эфирами циклогексен- и 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты в присутствии катализатора цеолит-У, пропитанного ортофосфорной кислотой, и реакций получения аминометилированных производных синтезированных этиловых эфиров циклогексанкарбоновых кислот. Получение аминометилированных производных этиловых эфиров циклогексанкарбоновых кислот осуществляли в две стадии, и для осуществления реакции циклоалкилирования фенола этиловым эфиром циклогексенкарбоновой кислоты в присутствии катализатора цеолита-У, пропитанного ортофосфорной кислотой, оптимальными условиями были определены: температура 120 °С, продолжительность реакции 5 ч, мольное соотношение фенола к эфиру 1:1 и количество катализатора 10% на взятый фенол. При этом выход целевых продуктов составил 74.7% от теории на взятый фенол, а селективность – 93.8% по целевым продуктам.

В патенте ¹⁶ сообщается, что ранее был известен способ получения циклоалкил- и арилалкилфенолов алкилированием соответствующего фенола непредельными углеводородами при температуре до 350 °С и давлении до 50 атм в присутствии протонных и апротонных кислот с последующим выделением целевого продукта. Предложенный способ отличается от известного тем, что в качестве катализатора используют алюмосиликатные катализаторы, что позволяет вести процесс целенаправленно. Катализаторы в качестве основных компонентов содержат SiO_2 , Al_2O_3 и MgO и примеси оксидов металлов I, II, III групп периодической системы, например K_2O . В качестве алкилируемых соединений могут применяться фенол, *o*-, *m*-крезолы, этил-, изопропил-, *трет*-бутилфенолы, ксиленолы, а также нафтолы: метил-, этил-, изопропил-, *трет*-бутилнафтолы, гидрохинон, резорцин. Циклоалкилирование проводят циклогексеном, метилциклогексеном и винилциклогексаном, арилалкилирование стиролом и α -метилстиролом, а также димером и тримером стирола. Эти алкилирующие реагенты в процессе реакции могут использоваться в чистом виде, либо в смеси с другими соединениями нейтрального характера (не вступающими в реакцию с фенолами, олефинами и катализатором), например алканами,

циклоалканами. При необходимости для предотвращения полимеризации олефинов, применяемых при алкилировании олефинов, к ним добавляют ингибиторы фенольного типа (например, резорцин, гидрохинон, *трет*-бутилрезорцин и др.)

В работе ¹⁷ изучено циклоалкилирование фенола циклогексеном в присутствии полифосфорной кислоты. Авторы исследовали влияние различных условий реакции (температуры, продолжительности реакции, концентрации фосфорной кислоты, мольного соотношения реагентов и др.) на выход целевого продукта. Показано, что в условиях реакции образуются 2- и 4-циклогексилфенолы, а также небольшое количество дизамещенных 2,4- и 2,6-циклогексилфенолов.

В другой работе ¹⁸ сообщается об изучении реакции взаимодействия фенола цикlopentanолом в присутствии катионообменной смолы КУ-2. Авторы отмечают, что оптимальными условиями реакции являются: содержание катионообменника 50%, температура реакции 120 °С и продолжительность 4 ч. При этих условиях выход целевого продукта составляет 95%. Авторами был детально изучен состав и структура синтезированных продуктов.

Изучена реакция алкилирования и циклоалкилирования фенола циклогексенами и метилциклогексенами циклодимером изопрена и пиперилена в присутствии катализатора КУ-23 и цеолита Y, модифицированного *орто*-фосфорной кислотой ¹⁹. Авторы отмечают, что с помощью указанных реакций можно получить соответствующие алкил- и циклоалкилфенолы с высокими выходами и селективностями.

В работе ²⁰ изучено циклоалкилирование фенола, *n*-метилфенола и *n*-гексилфенола 1-метилциклопентеном и 1- и 3-метилциклогексеном в присутствии H-формы катализатора КУ-23.

В работе ²¹ приводится синтез 2-пиперидинометил-4-метилциклоалкилфенолов, полученных в результате аминометилирования *n*-[1(3)-циклоалкил]фенолов пиперидином. Авторы отмечают, что *n*-[1(3)-циклоалкил]фенолы были получены в ходе каталитического циклоалкилирования фенола 1-метилциклопентеном, 1-и 3-метилциклогексенами. Реакции аминометилирования *n*-циклоалкилфенолов проводили взаимодействием 30%-го формальдегида и пиперидина в присутствии растворителя. Реакция осуществлялась при 30 °С в течение 2 ч. Было установлено, что выходы полученных целевых продуктов составили 68,8–75,6 % по взятому *n*-(метилциклоалкил)фенолу. Химические структуры 2-пиперидинометил-4-метилциклоалкилфенолов были подтверждены методами ИК, ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопией, определены физико химические характеристики синтезированных аддуктов.

В работе ²² приведены результаты циклоалкилирования фенола дипреном, дипентеном и их смесью в присутствии фенолята алюминия (катализатора) и изучено влияние различных параметров на выход целевого продукта. Было выявлено, что для обеспечения максимального выхода 2,6-ди-[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-фенолов необходимы следующие условия: температура реакции – 300–350 °С, продолжительность реакции – 7–8 ч, мольное соотношение фенола и метилциклоалкена - 1 : 2, количество катализатора – 20–25 % в расчете на фенол. При этом выход целевых продуктов составляет 40,4–43,3 % на взятый фенол. Взаимодействием 2,6-ди-[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-фенолов с формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином получены основания Манниха с теоретическим выходом 61,3–69,8 %.

В патенте ²³ сообщается о синтезе новых композиционных веществ, а именно бис(2-гидрокси-3-а-алкилциклоалкил-S-метилфенил)метанов, в которых циклоалкильная группа представляет собой циклопентильную, метилциклопентильную, циклогексильную или метилциклогексильную группу, и алкильный заместитель имеет не более 4-х атомов углерода и присоединен к атому углерода, соединенному с фенильным радикалом. Авторы отмечают, что эти соединения являются ценными противозастойными веществами для тех масел, жиров и восков, которые имеют тенденцию к ухудшению в присутствии кислорода и ценных промежуточных соединений для производства других соединений, в том числе других противостарителей, например солей металлов вышеуказанных соединений.

В работе ²⁴ осуществлен синтез 2-циклоалкил-4-хлорфенола с высоким выходом алкилированием *n*-хлорфенола цикlopentanолом и циклогексанолом в присутствии катализатора перхлорной кислоты. Авторы изучили влияние различных параметров реакции (температура, мольное соотношение *n*-хлорфенол:циклопентанол(циклогексанол), продолжительность реакции, количество катализатора) на выход целевого продукта. Температуру реакции варьировали в интервале 100–140 °С, мольное соотношение реагентов от 4:1 до 8:1, продолжительность реакции составила от 2 до 4-х ч, количество катализатора от 2 до 5 % мол. в расчете на *n*-хлорфенол. Отмечается, что в результате реакции образуется 2-циклогексил-4-хлорфенол. Показано, что выход 2-циклогексил-4-хлорфенола возрастает с повышением температуры, мольного соотношения реагентов, количества катализатора и продолжительности реакции. Наивысший выход целевого продукта наблюдается при условиях: температура 140 °С, мольное соотношение *n*-хлорфенол:циклогексанол 8:1, количество

катализатора 5% мол., продолжительность реакции 2 ч. Аналогичные результаты наблюдались при использовании циклопентанола, в результате чего образуется 2-циклопентил-4-хлорфенол.

В патенте ²⁵ описан способ получения циклогексилфенолов, согласно которому хлорциклогексан реагирует с фенолом при температуре от 150 до 350 °С. Реакция может проводиться непрерывно или периодически в любом подходящем устройстве под атмосферным давлением или под повышенным или пониженным давлением в жидкой или газообразной фазе. По окончании реакции реакционную смесь охлаждают, отфильтровывают от катализатора и нерастворимых материалов, если они присутствуют, и затем подвергают дробной перегонке для отделения непрореагировавшего фенола, циклогексилфенолов и высших продуктов их конденсации.

В работе ²⁶ исследовано прямое алкилирование ароматических углеводородов и их производных, в частности, фенолов, первичными и вторичными алкилгалидами, в частности циклическими алкилгалидами. В качестве последних были использованы циклобутилбромид, циклопентилхлорид, циклогексилбромид, циклогептилхлорид, циклододецилхлорид, норборнилхлорид. Показано, что выходы синтезированных при этом циклоалкилфенольных соединений соответственно составляют 75, 78, 90, 84, 65 и 42 %.

В работе ²⁷ изучено циклоалкилирование фенола пяти- и шестичленными алкил- и алкенилцикленами в присутствии катионита КУ-23. Применение катионита КУ-23 позволяет получить целевой продукт с выходом 90–95 % мас. Установлено, что двойная связь в циклене находится в геминальном положении. Авторы показали, что в результате реакции с высоким выходом были получены алкилциклоалкилфенолы.

В патенте ²⁸ описан новый способ записи и воспроизведения информации посредством нагрева и материала на основе пространственно-затрудненных фенолов. Авторы отмечают, что в обычной термографии термочувствительный лист вводят в контакт лицом к лицу с графическим оригиналом, который несет изображение, сформированное из поглощающего инфракрасное излучение материала. Когда оригинал подвергается воздействию инфракрасного излучения, его части изображения избирательно нагреваются и вызывают проявление на соседнем термочувствительном листе цветного рисунка, соответствующего оригиналу. В другом типе записи и воспроизведения информации, связанной с нагревом, цветообразующий компонент копировального листа становится неактивным и не подлежит передаче под воздействием тепла под воздействи-

ем коротковолнового излучения. Цветообразующее соединение, оставленное в неэкспонированных или менее открытых частях, переносится теплом на лист рецептора, на котором оно вызывает образование цвета. Этот последний тип системы обладает тем преимуществом, что конечная копия не чувствительна к теплу, поскольку реакционная способность цветообразующего компонента была разрушена из-за излучения коротковолнового излучения. Именно на этот тип системы направлено настоящее изобретение. Настоящее изобретение основано на открытии того факта, что формирование термического цвета с помощью светочувствительных восстановителей, применяемых в последней системе, и восстанавливаемой соли тяжелого металла, такого как «серебряное мыло», может быть улучшено за счет присутствия вспомогательного восстановителя, являющегося стерически затрудненным фенолом, например, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксиметилфенол. Указанное стерически затрудненное производное фенола сохраняет свои восстанавливающие свойства даже после воздействия ультрафиолетового излучения. Могут быть использованы достаточно низкие концентрации настоящего восстановителя, так что он будет восстанавливать металлическое серебро при нормальной температуре реакции только в присутствии светочувствительного восстановителя. Авторы показали, что изображения из металлического серебра, полученные с помощью настоящего восстановителя, используемого в качестве вспомогательного восстановителя, имеют заметно улучшенную плотность цвета по сравнению с изображениями, полученными без указанного восстановителя. Вышеупомянутое стерически затрудненное производное фенола можно использовать в любом известном термочувствительном копирующем материале или материале, получающем изображение, в количестве, подходящем для получения желаемого восстановительного эффекта, например, в присутствии других восстановителей и в сочетании с восстанавливаемыми соединениями, например соли серебра или другие соли тяжелых металлов, включенные в связующее. Например, упомянутый стерически затрудненный фенол можно использовать в сочетании с органическими восстановителями, содержащими активный атом водорода, связанный с О, N или С, например, с О-алкил- или циклоалкилфенолами, ди- и тригидроксиарил-, аминфенолом, производные аминафтаола, *n*-фенилендиамин и гидроксиламина и др.

В другом патенте ²⁹ описан способ получения новых антивозрастных агентов для органических полимеров на основе солей стерически затрудненных фенольных соединений, содержащих по

меньшей мере две ОН-группы. Процесс старения в органических полимерах или резиновых вулканизатах может проявляться в отверждении и охрупчивании полимеров, их размягчении, потере упругих свойств и прочностных свойств, растрескивании, изменении поверхности, электрических свойств, появлении неприятных запахов. В качестве ингибиторов старения обычно используют моно- или олигофункциональные вторичные ароматические амины, моно- или олигофункциональные замещенные фенолы. или гетероциклические соединения. Однако известные противовозрастные агенты все еще нуждаются в улучшении, особенно в том, что касается их эффекта защиты от старения, особенно при высокотемпературной нагрузке полимеров, в частности резиновых вулканизатов. Авторы отмечают, что известные антивозрастные агенты по своему действию значительно расслабляются, когда полимеры, подлежащие защите, подвергаются воздействию более высоких температур. Кроме того, желательно, чтобы применяемые противовозрастные агенты, не обесцвечивались, и в резиновых смесях вместе с пероксидными или серными сшивателями их можно было использовать. Показано, что антивозрастные агенты на основе солей затрудненных фенольных соединений, содержащих по

меньшей мере две ОН-группы заметно повышают устойчивость к старению органических полимеров, в частности, каучуковых эластомеров, без воздействия на них. Примерами подходящих солей основных металлов являются: оксиды, гидроксиды, алкоголяты, карбонаты, бикарбонаты и/или гидриды металлов. Особо предпочтительным является использование гидроксидов натрия, калия, кальция, гидрида кальция, метоксида натрия, этанолата натрия, карбоната натрия и/или карбоната калия в качестве основных соединений металлов.

В одной из наших работ ³⁰ были обобщены результаты исследований в области алкилирования фенолов циклическими олефинами и показаны основные направления применения синтезированных циклоалкилфенолов.

Таким образом, реакция циклоалкилирования фенолов по-прежнему находится в центре внимания ученых, и имеются достаточно широкие перспективы для проведения дальнейших систематических исследований в этой области органической химии. Поиск новых эффективных катализаторов, а также определение новых областей применения циклоалкилфенолов являются весьма актуальными для нефтехимического синтеза.

Литература

1. Багирзаде Р.З., Джафаров Р.П., Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К., Кулиев Ф.В. Кинетические закономерности и механизм реакции циклоалкилирования фенола циклогексеном // Азерб. Хим. Журнал. – 2018. – №1. – С.68-72.
2. Нагиева М.В., Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Алекперова И.И. Взаимодействие фенола с этиловыми эфирами циклогексен- и 4-метилциклогексенкарбоновой кислоты в присутствии катализатора КУ-23 // НефтеГазоХимия – 2018. – №1. – С.78-83.
3. Нагиева М.В., Джафаров Р.П., Расулов Ч.К., Назаров И.Г. Оптимизация процесса синтеза метилового эфира 4-метил-4'-(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновой кислоты // Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического Университета. Сер. Химическая технология и биотехнология. – 2018. – №4. – С.152-158.
4. Mirzoyev V.H. Some features of alkylation reaction of phenol with dimerization products of C₄-fraction of pyrolysis process // Kimiya Problemeri. – 2017. – №4. – Рр.183-189.
5. Мирзоев В.Г. Некоторые особенности реакции взаимодействия фенола с винилциклогексеном в присутствии катализатора КУ-23 // Азерб. Хим. Журнал. – 2018. – №3. – С.116-119.
6. Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К., Алиева С.Г., Кулиева Э.М. Синтез и исследование антиокислительных свойств аминометилированных производных п-(циклогексен-3-ил-этил)фенола // Kimiya Problemeri. – 2019. – V.17, №3. – Рр.386-392.
7. Азимова Р.К., Абасов С.И., Расулов Ч.К., Азизов А.Г. Некоторые особенности реакции циклоалки-

References

1. Bagirzade R.Z., Jafarov R.P., Mirzoev V.G., Rasulov Ch.K., Kuliev F.V. *Kineticheskiye zakonomernosti i mekhanizm reaksii tsikloalkilirovaniya fenola tsiklogeksenom* [Kinetic regularities and mechanism of the reaction of phenol cycloalkylation with cyclohexene]. *Azerb. Khim. Zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2018, no.1, pp.68-72.
2. Nagiyeva M.V., Rasulov Ch.K., Agamaliyev Z.Z., Alekperova I.I. *Vzaimodeystviye fenola s etilovymi efirami tsiklogeksen- i 4-metiltsiklogeksenkarbovoy kisloty v prisutstvi katalizatora KU-23* [Interaction of phenol with ethyl esters of cyclohexene- and 4-methylcyclohexenecarboxylic acid in the presence of the catalyst KU-23]. *NefteGazoKhimiya* [Oil and Gas Chemistry], 2018, no.1, pp.78-83.
3. Nagiyeva M.V., Dzhaifarov R.P., Rasulov Ch.K., Nazarov I.G. *Optimizatsiya protsessa sinteza metilovogo efira 4-metil-4' (4-gidroksifenil)tsiklogeksankarbonovoy kisloty* [Optimization of the synthesis process of methyl ester of 4-methyl-4'-(4-hydroxyphenyl)cyclohexanecarboxylic acid]. *Vestnik Permskogo Natsional'nogo Issledovatel'skogo Politekhnikeskogo Universiteta. Ser. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya* [Bulletin of Perm National Research Polytechnic University. Ser. Chemical technology and biotechnology], 2018, no.4, pp.152-158.
4. Mirzoev V.G. [Some features of alkylation reaction of phenol with dimerization products of C₄-fraction of pyrolysis process]. *Kimiya Problemeri*, 2017, no.4, pp.183-189.
5. Mirzoev V.G. [Some features of the reaction of phenol with vinylcyclohexene in the presence of KU-23 catalyst]. *Azerb. Khim. Zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2018, no.3, pp.116-119.

- лирования фенола метилцикленами в присутствии фосфорсодержащего цеолита // *Азерб. Хим. Журнал.* – 2011. – №4. – С.30-36.
8. Зейналова Л.Б., Азимова Р.К., Мирзоев В.Г., Абасов С.И., Азизов А.Г., Расулов Ч.К. Циклоалкилирование фенола метилцикленами в присутствии фосфорной кислоты // *Украинский Химический Журнал.* – 2008. – Т.74, №4. – С.119-122.
9. Багирзаде Р.З., Мете Чалышган. Некоторые особенности реакции циклоалкилирования фенола циклогексеном в присутствии катализатора КУ-23 // *Известия Международного Университета Алатоо.* – 2016. – №2. – С.383-387.
10. Koshel' G.N., Koshel' S.G., Postnova M.V., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Belysheva M.S., Yun'kova T.A. Liquid-Phase Catalytic Oxidation Of Methyl Derivatives Of Biphenyl // *Kinetics and Catalysis.* – 2004. – Т.45, №6. – С.821-825.
11. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Зейналова Л.Б., Азимова Р.К., Абасов С.И., Рашидова А.А. Взаимодействие фенола с 1-метилциклоалкенами в присутствии фосфорсодержащего цеолита Y // *Нефтехимия.* – 2007. – Т.47, №6. – С.442-444.
12. Аскерзаде С.М., Багирзаде Р.З., Джафаров Р.П., Кулиев Ф.В., Расулов Ч.К. Оптимизация процесса циклоалкилирования фенола циклогексеном в присутствии фосфорсодержащего цеолита // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2017. – №10. – С.37-39.
13. Лебедева Н.В., Постнова М.В., Курганова Е.А., Смирнова Е.В., Юнькова Т.А., Кошель Г.Н. Получение циклогексильных производных ароматических углеводородов и синтеза на их основе // *Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология.* – 2008. – Т.51, №4. – С.31-33.
14. Патент 255288А1 СССР. Способ получения арилалкил и циклоалкилфенолов / Курашев М.В., Мамедалиев Г.М., Паушкин Я.М., Семенцова Л.Г. / Оpubл. 13.02.1968.
15. Naghiyeva M. V. Синтез этиловых эфиров 4(4-гидроксифенил)- и 4'-метил-4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновых кислот и их аминометилированных производных // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология».* – 2020. – Т.63, №4. – С.22-27.
16. А.с. №1170630/23-4 СССР. Способ получения одноатомных циклоалкил- или арилалкилфенолов / Наметкин Н.С., Курашев М.В., Мамедалиев Г.М., Исмаилов Р.Г., Паушкин Я.М., Иванюков Д.В. // Оpubл. 12.01.1969.
17. Козлов Н.С., Клейн А.Г., Галишевский Ю.А. Циклоалкилирование фенола циклогексеном в присутствии полифосфорной кислоты // *Нефтехимия.* – 1974. – Т.14, №4. – С.244-250.
18. Исагульянцев В.А., Любова Т.А. Циклоалкилирование фенола цикlopentанолом // *Химия и технология топлив и масел.* – 1970. – №6. – С.98-100.
19. Мирзоев В.Г., Аббасов В.М., Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Багирзаде Р.З., Меджидов Э.А. Селективное каталитическое алкилирование и циклоалкилирование фенола алкил- и алкенилциклогексенами // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки.* – 2017. – Т.18, №4. – С.341-350.
20. Рустамов С.Т., Азимова Р.К., Набиев Ф.А., Азизов А.Г., Расулов Ч.К. Взаимодействие фенолов с метилциклоалкенами в присутствии катализатора КУ-23 // *ЖПХ.* – 2011. – Т.84, №12. – С.2016-2021.
6. Mirzoev V.G., Rasulov Ch.K., Alieva S.G., Kulieva E.M. *Sintez i issledovaniye antiokislitel'nykh svoystv aminometilirovannykh proizvodnykh p-(tsiklogeksen-3-il-etil)fenola* [Synthesis and study of antioxidant properties of aminomethylated derivatives of p-(cyclohexen-3-yl-ethyl)phenol]. *Kimiya Problemeri*, 2019, no.3, pp.386-392.
7. Azimova R.K., Abasov S.I., Rasulov Ch.K., Azizov A.G. *Nekotoryye osobennosti reaktsii tsikloalkilirovaniya fenola metiltsiklenami v prisutstvii fosforsoderzhashchego tseolita* [Some features of the phenol cycloalkylation reaction with methyl cyclenes in the presence of phosphorus-containing zeolite] *Azerb. Khim. Zhurnal* [Azerbaijan Chemical Journal], 2011, no.4, pp.30-36.
8. Zeynalova L.B., Azimova R.K., Mirzoev V.G., Abasov S.I., Azizov A.G., Rasulov Ch.K. *Tsikloalkilirovaniye metiltsiklenami v prisutstvii fosforsoderzhashchego tseolita* [Cycloalkylation of phenol with methylcyclenes in the presence of phosphoric acid]. *Ukrainskiy Khimicheskiy Zhurnal* [Ukrainian Chemical Journal], 2008, vol. 74, no.4, pp.119-122.
9. Bagirzadeh R.Z., Mete Chalyshgan. *Nekotoryye osobennosti reaktsii tsikloalkilirovaniya fenola tsiklogeksenom v prisutstvii katalizatora KU-23* [Some features of the phenol cycloalkylation reaction with cyclohexene in the presence of KU-23 catalyst]. *Izvestiya Mezhdunarodnogo Universiteta Alatoo* [Bulletin of the Alatoo International University], 2016, no.2, pp.383-387.
10. Koshel' G.N., Koshel' S.G., Postnova M.V., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Belysheva M.S., Yun'kova T.A. [Liquid-Phase Catalytic Oxidation Of Methyl Derivatives Of Biphenyl]. *Kinetics and Catalysis*, 2004, vol.45, no.6, pp.821-825.
11. Rasulov C.K., Azizov A.G., Zeinalova L.B., Azimova R.K., Abasova S.I., Rashidova A.A. [The reaction of phenol with 1-methylcycloalkenes in the presence of phosphorus-containing zeolite Y]. *Petroleum Chemistry*, 2007, vol.47, no.6, pp. 409-411.
12. Askerzade S.M., Bagirzade R.Z., Dzhaferov R.P., Kuliev F.V., Rasulov Ch.K. *Optimizatsiya protsesssa tsikloalkilirovaniya fenola tsiklogeksenom v prisutstvii fosforsoderzhashchego tseolita* [Optimization of the process of phenol cycloalkylation with cyclohexene in the presence of phosphorus-containing zeolite]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemistry], 2017, no.10, pp.37-39.
13. Lebedeva N.V., Postnova M.V., Kurganova E.A., Smirnova E.V., Yunkova T.A., Koshel G.N. *Polucheniye tsiklogeksil'nykh proizvodnykh aromaticheskikh uglevodородov i sintezy na ikh osnove* [Obtaining cyclohexyl derivatives of aromatic hydrocarbons and syntheses based on them]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2008, vol.51, no.4, pp.31-33.
14. Kurashov M.V., Mammadaliyeva G.M., Paushkin Y.M., Sementsova L.G. *Sposob polucheniya arilalkil i tsikloalkilfenolov* [Method for obtaining arylalkyl and cycloalkylphenols]. Patent no.255288A1 USSR, 1968.
15. Naghiyeva M.V. *Sintez etilovykh efirov 4(4-gidroksifenil)- i 4'-metil-4(4-gidroksifenil)tsiklogeksanarbonovykh kislot i ikh aminometilirovannykh proizvodnykh* [Synthesis of ethyl esters of 4(4-hydroxyphenyl)- and 4'-methyl-4(4-hydroxyphenyl)-cyclohexanecarboxylic acids and their aminomethylated derivatives] *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [News of higher

21. Гусейнова Г.А. Некоторые особенности реакции взаимодействия 1-метилциклоалкилфенолов с пиперидином // *Kimiya Problemeri*. – 2020. – №2. – С.151-156.
22. Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Нагиева М.В., Амиров Ф.А. Некоторые особенности реакции аминометилирования пространственно затрудненных циклоалкилфенолов аминоэтилнонилимидоазолином // *Мир нефтепродуктов*. – 2019. – №3. – С.20-25.
23. Patent US №2734924A. Cycloalkylated bis-phenol derivatives / Johnson F. // 1956.
24. Ashaduzzaman M., Dipti S., Manoranjan S. Synthesis of 2-cycloalkyl-4-chlorophenols // *Dhaka University Journal of Science*. – 2012. – V.60, №2. – Pp.199-202.
25. Patent US №1862075A. Manufacture of cyclohexylphenols / Johnson F. // 1960.
26. Yoshikai N., Gao K. Cobalt-catalyzed direct alkylation of arenes with primary and secondary alkyl halides // *Pure and Applied Chemistry*. – 2014. – V.86, №3. – Pp.5005-5014.
27. Садыхов Ш.Г., Бабилов А.Ф., Яшкин В.П., Садыхов И.Ш., Зейналова Л.Б., Шахтактинская А.Т. Реакция фенола с алкил- и алкенилцикленами в присутствии катализатора КУ-23 // *Нефтехимия*. – 1996. – Т.36, №2. – С.155-165.
28. Patent US №4001026A. Method and materials for thermoplastic recording / Mentink L., Lagneaux D., Gimenez J. // 1972.
29. Patent EP №1311604B1. Antioxidant agent based on phenolic salts / Arnoldi E., Billigen H-P., Hagemann J. // 2000.
30. Rasulov Ch.K., Rustamov S.T., Naghiyeva M.V., Gasanova G.J., Heydarli G.Z. Alkylation of phenol and its homologues by cyclic olefins // *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. – 2025. – V.25, №1. – С.112-130.
- educational institutions. Series: Chemistry and chemical technology], 2020, vol.63, no.4, pp.22-27.
16. Nametkin N.S., Kurashev M.V., Mammadaliyev G.M., Ismayilov R.G., Paushkin Y.M., Ivanyukov D.V. *Sposob polucheniya odnoatomnykh tsikloalkil- ili arilalkilfenolov* [Method for obtaining monoatomic cycloalkyl- or arylalkylphenols]. Author's certificate no.1170630/23-4 USSR, 1969.
17. Kozlov N.S., Klein A.G., Galishevsky Yu.A. *Tsikloalkilirovaniye fenola tsiklogeksenom v prisutstvii polifosfornoy kisloty* [Cycloalkylation of phenol with cyclohexene in the presence of polyphosphoric acid]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 1974, vol.14, no.4, pp.244-250
18. Isagulyantsev V.A., Lyubova T.A. [Cycloalkylation of phenol with cyclopentanol] *Chemistry and technology of fuels and oils*, 1970, no.6, pp.98-100
19. Mirzoev V.G., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Agamaliyev Z.Z., Bagirzade R.Z., Medzhidov E.A. *Selektivnoye kataliticheskoye alkilirovaniye i tsikloalkilirovaniye fenola alkil- i alkeniltsiklogeksenami* [Selective catalytic alkylation and cycloalkylation of phenol with alkyl- and alkenylcyclohexenes]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2017, vol.18, no.4, pp.341-350.
20. Rustamov S.T., Azimova R.K., Nabiev F.A., Azizov A.G., Rasulov Ch.K. *Vzaimodeystviye fenolov s metiltsikloalkilnami v prisutstvii katalizatora KU-23* [Reaction of phenols with methylcycloalkenes in the presence of catalyst KU-23]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2011, vol.84, no.12, pp.2016-2021.
21. Guseinova G.A. *Nekotoryye osobennosti reaktsii vzaimodeystviya 1-metiltsikloalkilfenolov s piperidinom* [Some features of the reaction of interaction of 1-methylcycloalkylphenols with piperidine]. *Kimiya Problemeri*, 2020, no.2, pp.151-156.
22. Rasulov Ch.K., Agamaliyev Z.Z., Nagieva M.V., Amirov F.A. *Nekotoryye osobennosti reaktsii aminometilirovaniya prostranstvenno zatrudnennykh tsikloalkilfenolov aminosilnolimidoazolinom* [Some features of the aminomethylation reaction of sterically hindered cycloalkylphenols with aminoethylnonylimidazoline]. *Mir nefteproduktov* [World of Oil Products], 2019, no.3, pp.20-25.
23. Johnson F. [Cycloalkylated bis-phenol derivatives]. Patent no.2734924A USA, 1956.
24. Ashaduzzaman M., Dipti S., Manoranjan S. [Synthesis of 2-cycloalkyl-4-chlorophenols]. *Dhaka University Journal of Science*, 2012, vol.60, no.2, pp.199-202.
25. Johnson F. [Manufacture of cyclohexylphenols]. Patent no.1862075A USA, 1960.
26. Yoshikai N., Gao K. [Cobalt-catalyzed direct alkylation of arenes with primary and secondary alkyl halides]. *Pure and Applied Chemistry*, 2014, vol.86, no.3, pp.5005-5014.
27. Sadykhov Sh.G., Babikov A.F., Yashkin V.P., Sadykhov I.Sh., Zeynalova L.B., Shakhtaktinskaya A.T. *Reaktsiya fenola s alkil- i alkeniltsiklenami v prisutstvii katalizatora KU-23* [Reaction of phenol with alkyl and alkenyl cyclohexenes in the presence of the KU-23 catalyst]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 1996, vol.36, no.2, pp.155-165.
28. Mentink L., Lagneaux D. [Method and materials for thermoplastic recording]. Patent no.4001026A USA, 1972.
29. Arnoldi E., Billigen H-P., Hagemann J. [Antioxidant agent based on phenolic salts]. Patent no.1311604B1 EP, 2000.
30. Rasulov Ch.K., Rustamov S.T., Naghiyeva M.V., Gasanova G.J., Heydarli G.Z. [Alkylation of phenol and its homologues by cyclic olefins]. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, 2025, vol.25, no.1, pp.264-277.