

УДК 547.56.561

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Н. М. КАРАВАЕВ, К. Д. КОРЕНЕВ,
Ю. Д. КАЗНАЧЕЕВ, Е. И. КАЗАКОВ

О СТРОЕНИИ И СОСТАВЕ ОКТИЛФЕНОЛОВ

Познание структуры алкилфенолов важно как для исследования механизма их образования и превращений ⁽¹⁾, так и для регулирования свойств многочисленных производных ⁽²⁾. Однако сведения о строении фенолов, замещенных алкильной группой с шестью и более углеродными атомами, немногочисленны ⁽³⁻⁵⁾.

Нами на примере различных октилфенолов сделана попытка выработать общий путь разделения и идентификации алкилфенольных соединений. Октилфенолы получали взаимодействием фенола с *n*-октенами-1 и -2, дизобутиленом (смесью главным образом 2,4,4- trimетилпентенов-1 и -2), а также октанолами-1 и -2 и 2-этилгексанолом-1* в присутствии катионита КУ-2 по методике ⁽⁶⁾. Продукты синтеза отделяли от катализатора и дистиллировали с отбором ряда узких фракций (трех – пяти), соответствующих по температуре кипения (120–145°/3 мм рт.ст.), молекулярному весу (криоскопически 206) и элементарному составу монооктилфенолам.

Эти фракции разделяли на группы *o*- и *n*-изомеров тонкослойной хроматографией (т.с.х.) на незакрепленном слое Al_2O_3 III–IV степени активности в системе растворителей бензол – изопропанол в соотношении 95:5. Элюированные эфиром группы *o*- и *n*-октилфенолов вновь распределяли на пластинке с Al_2O_3 в системе растворителей бензол – метанол – изопропанол в соотношении 96:3:1. Границу разделения индивидуальных компонентов слегка намечали проявлением в парах иода, соответствующие полоски Al_2O_3 снимали с пластинки, экстрагировали октилфенолы эфиром и анализировали их газожидкостной хроматографией (г.ж.х.).

Анализ методом г.ж.х. выполняли на хроматографе УХ-2 при температуре 190° и расходе гелия 300 мл / мин в стальной колонке длиной 1 м, диаметром 6 мм, заполненной хромосорбом *W* с неподвижной фазой апнезон *L*. При недостаточно четком т.с.х. разделении некоторых октилфенолов эта задача решалась с помощью препаративной г.ж.х. в указанных выше условиях (вводимая проба 80–100 мг). Индивидуальность каждого вещества проверяли методами т.с.х. и г.ж.х.

Полученные *o*- и *n*-октилфенолы и образующиеся в ряде случаев октилфениловые эфиры представлены в табл. 1. *o*- и *n*-замещение октилфенолов подтверждается характерным рисунком и.к. спектров в области 728–765 и 810–835 cm^{-1} соответственно ⁽⁷⁾. Октилфениловые эфиры дают сильную полосу около 1250 cm^{-1} и не поглощают в области 3200–3600 cm^{-1} ⁽⁸⁾. В табл. 1 приведены также химические сдвиги протонов CH_3 –, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}-$ групп, которые однозначно доказывают взаиморасположение последних ⁽⁹⁾ и тем самым строение алкилфенолов. Спектры я.м.р. 10–15% растворов октилфенолов в CCl_4 были сняты на приборе «Brucker» (100 МГц / сек) при 30° с гексаметилдисилоксаном в качестве эталона.

По данным табл. 1 можно проследить взаимосвязь строения и свойств октилфенолов. Так, для *o*-изомеров значения $R_{\text{отн}}$ возрастают с повыше-

* В качестве алкилирующих агентов применялись вещества с хроматографической чистотой не ниже 95%.

Строение и свойства индивидуальных октилфенолов *

Таблица 1

№ соединения	Строение октилфенолов	Химические сдвиги (в м.д.) протонов в спектрах я.м.р. групп а — е						Свойства октилфенолов **	
		а	б	в	г	д	е	R_f отн	V_{OTN}
I	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{a} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$	Триплет средн. 0,84	Сигналы с центром 1,45	Триплет средн. 2,38	—	Сигналы 6,42—7,05	Синглеть 4,37	1,255	51,6
II(IX)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{г} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{г} \end{array}$	Искаженный триплет средн. 0,77 (0,80)	Сигналы с центром 1,32 (1,41)	Квинтет с центром 2,94 (2,93)	Дублет 1,08; 1,15 (1,11; 1,29)	Сигналы 6,49—6,95 (6,47—6,95)	Синглеть 4,37 (4,45)	1,375 (1,185)	44,2 (71,5)
III(X)	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{г} \end{array}$	Искаженный триплет средн. 0,76 (0,81)	Квадруплет с центром 1,51 (1,53)	Квинтет с центром 2,74 (2,81)	Сигналы 0,57; 0,64 (0,59; 0,68) и интенс. триплет, средн. 0,74 (0,71)	Сигналы 6,48—6,96 (6,15—6,90)	Синглеть 4,42 (4,35)	1,423 (1,198)	40,7 (66,1)
I (XII)	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{б} (\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3 \quad \text{а} \\ \\ \text{a} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \end{array}$	Интенсивн. искаженный триплет средн. 0,76 (0,78)	Сигналы с центром 1,32 (1,28)	Квинтет с центром 2,72 (2,70)	—	Сигналы 6,45—6,96 (7,10—6,85)	Синглеть 4,30 (4,25)	1,445 (1,170)	39,0 (60,2)
V(XII)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \quad \text{г} \\ \\ \text{а} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \quad \text{е} \end{array}$	Искаженный триплет средн. 0,80 (0,76)	Квартет с центром 1,54 (1,46)	—	Интенсивн. синглеть 1,22 (1,20)	Сигналы 6,15—6,96 (6,21—6,80)	Синглеть 4,56 (4,26)	1,460 (1,183)	37,1 (56,8)
VI(XIII)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{г} \\ \\ \text{а} \quad \text{CH}_3 \quad \text{а} \quad \text{CH}_3 \quad \text{а} \quad \text{д} \quad \text{е} \end{array}$	Искаженный триплет средн. 0,81 (0,79)	Квадруплет с центром 1,48 (1,44)	—	Синглеть 1,14 (1,12) и сигналы 0,65; 0,70 (0,59; 0,68)	Сигналы 6,24—6,84 (6,11—6,78)	Синглеть 4,60 (4,54)	1,470 (1,181)	35,8 (54,7)
VII(XIV)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{а} \quad \text{CH}_3 \quad \text{а} \quad \text{CH}_3 \quad \text{г} \quad \text{д} \quad \text{е} \end{array}$	Интенсивн. синглеть 0,62 (0,60)	Дублет 1,10; 1,15 (1,09; 1,42)	—	Интенсивн. синглеть 1,23 (1,21)	Сигналы 6,50—7,02 (6,43—7,00)	Синглеть 5,08 (4,96)	1,478 (1,193)	27,3 (46,3)
VIII(XV)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \\ \\ \text{в} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{г} \end{array}$	Интенсивн. сигналы 0,63 (0,61) 0,67 (0,65) 0,73 (0,70)	Сигналы 0,53; 0,61 (0,52; 0,59)	Квинтет с центром 1,65 (1,58) и дублет 1,17; 1,21 (1,15; 1,18)	Синглеть 1,13 (1,11)	Сигналы 6,45—7,13 (6,38—7,08)	Синглеть 5,95 (5,75)	1,495 (1,157)	47,3 (44,8)
XVI	$\begin{array}{c} \text{a} \quad \text{б} \quad \text{в} \quad \text{д} \\ \\ \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Триплет средн. 0,79	Сигналы с центром 1,39	Триплет средн. 2,38	—	Сигналы 6,25—6,91	—	1,542 Средн. 1,536	15,4 —
XVII	Смесь изо- C_8H_11 , — $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ ***	—	—	—	—	—	—	—	—

* Номера и константы *n*-октилфенолов приведены в скобках.** R_f отн фенола 0,415; V_{OTN} фенола 6,85.

*** Группа эфирных (по и.к. спектрам) соединений, которые из-за малого количества не разделяли.

Таблица 2

Содержание компонентов в продуктах алкилирования с применением различных агентов (в вес. %)

№	Октен-1	Октанол-1	Октен-2	Октанол-2	Диизобутилен	2-Этилгексанол-1
<i>o-Изомеры</i>						
I	—	—	—	—	—	4,8
II	37,2	30,8	30,3	21,9	—	—
III	25,3	16,4	14,7	35,4	—	—
IV	—	—	7,1	—	—	—
V	—	—	5,0	—	—	—
VI	—	—	—	—	—	50,0
VII	—	—	—	—	4,8	—
VIII	—	—	—	—	3,3	—
<i>n-Изомеры</i>						
IX	16,5	20,0	18,2	14,7	—	—
X	14,8	10,2	9,2	19,3	—	—
XI	—	—	—	5,3	—	—
XII	—	—	—	4,2	—	—
XIII	—	—	—	—	—	40,2
XIV	—	—	—	—	41,2	—
XV	—	—	—	—	38,0	—
XVI	—	15,9	—	—	—	—
XVII	—	2,1	—	4,4	—	—
<i>Неидентифицированные*</i>						
	6,2	5,6	6,0	5,3	12,7	5,0

* Группа пиков, которые из-за малого количества каждого из них (около 1%) не выделяли из продуктов алкилирования.

нием степени экранирования фенольного гидроксила, что, согласно ранее найденным закономерностям для более простых фенолов (¹⁰), должно означать антибатное снижение полярности и кислотности у сравниваемых *o*-октилфенолов. По нашим данным, степень экранирования фенольного гидроксила увеличивается с перемещением ароматического ядра к центру алкильной цепи, причем близость боковой CH_3 -группы вызывает наибольшие изменения $R_{\text{отн}}$ (сравните, например, I и II, III и V), а конфигурация остальной части алкильной цепи влияет незначительно (сравните, например, V и VII, VI и VIII). Для *n*-октилфенолов изменения $R_{\text{отн}}$ неадекватны, ибо в этом случае экранирующий эффект алкильной группы слабо выражен и гораздо большее значение имеет ее геометрическая структура и вклад ее индукционного эффекта в общую полярность молекулы.

При г.ж.х. в выбранных условиях относительные объемы удерживания $V_{\text{отн}}$ уменьшаются с ростом разветвленности алкильной группы как для орто-, так и для параалкилфенолов, что объясняется, по-видимому, снижением их температуры кипения.

Кроме того, в случае ортоизомеров увеличение степени экранирования фенольного гидроксила, как отмечалось выше, уменьшает их полярность и вызывает резкое снижение $V_{\text{отн}}$ у *o*-октилфенолов по сравнению с параизомерами. Найденный факт позволил установить качественный состав продуктов алкилирования фенола октенами и октанолами путем их прямого анализа методом г.ж.х. (табл. 2).

Как видно из табл. 2, строение основных продуктов алкилирования фенола соответствует ожидаемому, согласно карбоний-ионной теории (^{1, 4}), например, при взаимодействии фенола с октеном-1 образуются глав-

ным образом метилгептил- и этилгексилфенолы (II и III, IX и X), фено-ла с октанолом-1 — те же октилфенолы и побочно октилфениловые эфиры (XVI и XVII). Однако в ряде случаев нами выделены не описанные прежде октилфенолы. Так, при алкилировании октеном-2 получены *o*- и *n*-(1,1-диметилгексил)-фенолы (V и XII), дизобутиленом — *o*- и *n*-(1,1-метил-этил-2-метил-бутил)-фенолы (VIII и XV), 2-этилгексанолом-1 — нормаль-ный *o*-октилфенол (I). Образование этих продуктов также можно объяс-нить, если принять возможность фрагментации карбоний-ионов, в том числе с перестройкой углеродного скелета, обнаруженной ранее (11).

В принятых условиях алкилирующие агенты нормального строения дают преимущественно *o*-изомеры, а разветвленный дизобутилен — *n*-октилфенолы, что подтверждает наши данные об *o*-эффекте в реакции алкилирования (12).

Выполненное исследование открывает путь для количественного изу-чения механизма реакции алкилирования фенола высшими олефинами и спиртами, изыскания оптимальных условий получения алкилфенолов заданного состава, а также оценки свойств высших алкилфенолов как хи-мического сырья.

Институт горючих ископаемых
Москва

Поступило
26 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. Н. Цветков, К. Д. Коренев и др., Хим. пром., **243**, 322 (1966). ² К. Д. Коренев, Е. И. Казаков и др., Химические продукты на основе высших алкил-фенолов, М., 1972. ³ Ю. Д. Казначеев, А. С. Подберезина, Л. А. Хейфиц, Журн. орг. хим., **5**, 464 (1969). ⁴ Л. А. Потоловский, Н. М. Кукуй и др., Нефтехимия, 334 (1972). ⁵ С. П. Старков, С. К. Старкова и др., Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., **15**, 1186 (1972). ⁶ С. А. Дмитриев, Н. М. Караваев и др., ДАН, **170**, 1337 (1966). ⁷ D. D. Shrewsbury, Spectrochim. acta, **16**, 1924 (1960). ⁸ О. Н. Цветков, К. Д. Коренев и др., ДАН, **162**, 833 (1965). ⁹ Дж. Попл, В. Шнейдер, Г. Бернштейн, Спектры ядерного магнит-ного резонанса высокого разрешения, М., 1962. ¹⁰ F. Caujolle, Q. Q. Dang, F. Faugeron, C. R., С 267, № 22, 1499 (1968). ¹¹ Б. В. Иоффе, Б. В. Столяров, Журн. орг. хим., **1**, 1893 (1965). ¹² Н. М. Караваев, С. А. Дмитриев и др., ДАН, **173**, 832 (1967).