

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЦИКЛОЛЕФИНАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ [Et₃NH]⁺[Al₂Cl₇]⁻

© 2019 г. Р. И. Аминов*, А. С. Мазитова, Р. И. Хуснутдинов

*Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, пр. Октября 141, Уфа, 450075 Россия
e-mail: inklab4@gmail.com

Поступило в Редакцию 19 апреля 2019 г.

После доработки 19 апреля 2019 г.

Принято к печати 25 апреля 2019 г.

Впервые осуществлено алкилирование бензола моно- и бициклическими олефинами под действием неорганической ионной жидкости [Et₃NH]⁺[Al₂Cl₇]⁻ с образованием циклоалкилпроизводных бензола с выходом 58–98%. Установлено, что с увеличением размера цикла олефина повышается селективность реакции по моноциклоалкилпроизводным.

Ключевые слова: алкилирование, катализ, циклоолефины, бензол, ионные жидкости

DOI: 10.1134/S0044460X19110015

Одной из важных реакций ароматических соединений является алкилирование олефинами. Классическим катализатором алкилирования является безводный хлорид алюминия. В частности, AlCl₃ используется в промышленном синтезе этил- и изопропилбензолов. Так, процесс алкилирования бензола пропиленом в присутствии AlCl₃ проходит при повышенной температуре 130–140°C, что способствует протеканию побочных реакций олиго- и полимеризации олефина.

В последние годы установлено, что альтернативой AlCl₃ в реакциях алкилирования, ацилирования могут служить ионные жидкости на его основе, так как фактически алюминатная ионная жидкость – это кислота Льюиса, иммобилизованная в фазе ионной жидкости [1–9].

Согласно литературным данным, алкилирование бензола циклоолефинами изучено мало, в большинстве случаев реакции проводят с использованием таких катализаторов, как AlCl₃, BF₃/H₃PO₄ [10], Pt-Ag [11], Sc(OTf)₃ [12], в больших концентрациях (0.2–0.4 моль относительно субстрата).

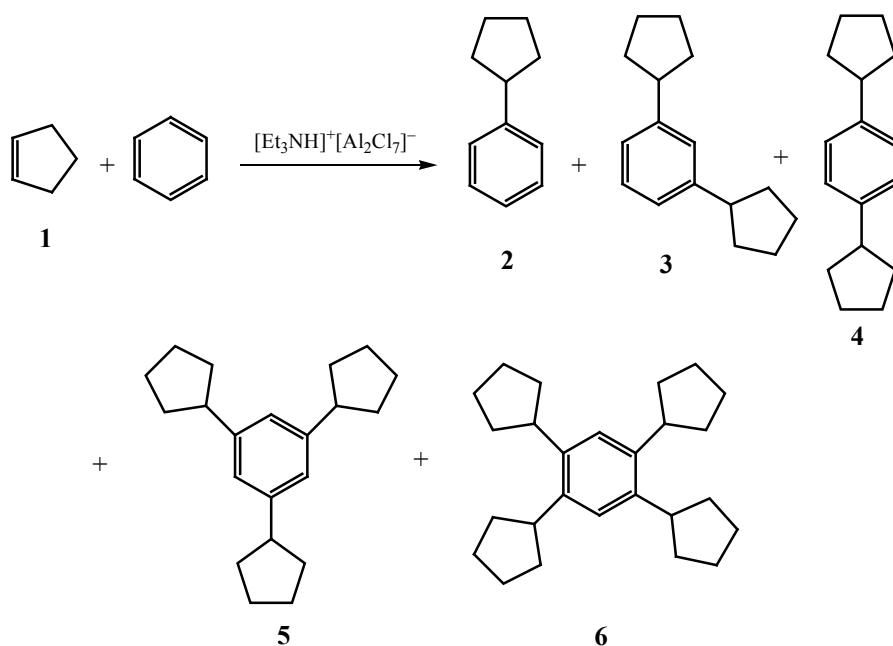
Наиболее часто используемый катализатор AlCl₃ имеет несколько недостатков: низкая растворимость в углеводородах, осмоление олефина

и сложность выделения целевых продуктов из-за необходимости разложения и нейтрализации реакционной массы, что приводит к снижению выхода циклоалкилбензолов. Например, в случае алкилирования бензола циклопентеном в присутствии AlCl₃ выход циклопентилбензола не превышает 70% [10].

В настоящей работе установлено, что неорганическая ионная жидкость [Et₃NH]⁺[Al₂Cl₇]⁻ является эффективным катализатором алкилирования бензола моноциклическими (циклопентен, циклогексен, циклооктен, циклододецен) и бициклическим (норборнен) олефинами с образованием моно-, ди-, три- и тетрациклоалкилпроизводных бензола в зависимости от природы субстрата, условий реакции и мольного соотношения исходных реагентов и катализатора.

Основные закономерности алкилирования бензола с помощью циклоолефинов под действием неорганической ионной жидкости [Et₃NH]⁺[Al₂Cl₇]⁻ изучены на примере циклопентена **1**. Алкилирование проводили при 0–40°C в течение 0.5–8 ч при мольном соотношении [1]:[ионная жидкость]:[бензол] = (10–30):1:(30–90). Продуктами реакции являются циклопентилбен-

Схема 1.



зол **2**, 1,3- (**3**) и 1,4-дициклопентилбензолы (**4**), 1,3,5-трициклопентилбензол **5**, а также 1,2,4,5-тетрациклопентилбензол **6** (схема 1), соотношение которых зависит от условий реакции и концентрации исходных реагентов.

Установлено, что при проведении реакции при 0°C в течение 8 ч при мольном соотношении олефина **1** к ионной жидкости, равном 10:1, наблюдается максимальный выход циклопентилбензола **2**, 93% (табл. 1, оп. № 3). При увеличении концентрации циклопентена **1** $\{[\mathbf{1}]:[\text{ионная жидкость}] = (10-100):1\}$ происходит снижение выхода циклопентилбензола **2** до 13% и увеличение выхода тетрациклопентилбензола **6**. Максимальный вы-

ход (69%) соединения **6** наблюдается при мольном соотношении $[\mathbf{1}]:[\text{ионная жидкость}] = 100:1$ (табл. 1, оп. № 5). Следует особо отметить, что данные о синтезе и физико-химических свойствах 1,2,4,5-тетрациклопентилбензола **6** в литературе отсутствуют.

На следующем этапе работы мы исследовали алкилирование бензола с помощью циклогексена **7** под действием $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ (схема 2). Максимальный выход циклогексилбензола **8** (58%) был достигнут при проведении реакции при 20°C в течение 8 ч при мольном соотношении циклогексена **7** к ионной жидкости, равном 100:1 (табл. 2, оп. № 9). Кроме циклогексилбензола **8**, в реакци-

Схема 2.

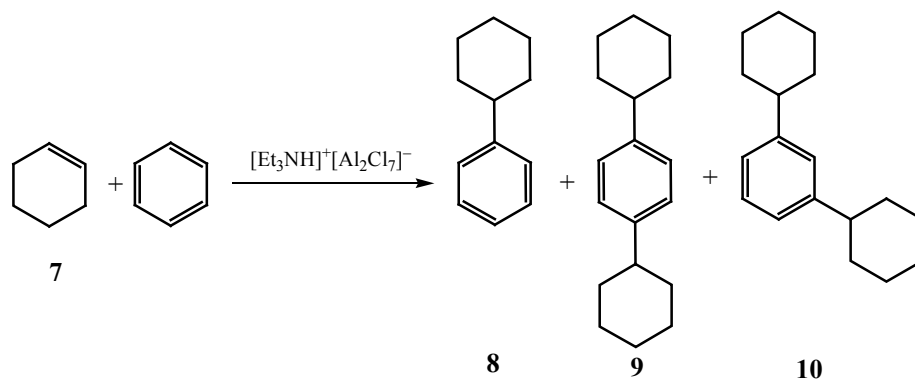


Таблица 1. Алкилирование бензола циклопентеном под действием $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$

№ опыта	Соотношение [1]:[ионная жидкость]	T, °C	Время, ч	Выход, % ^a			
				2	3+4	5	6
1	2:1	0	0.5	79	20	1	–
2	2:1	0	1.0	95	5	–	–
3	2:1	0	8.0	98	2	–	–
4	10:1	0	0.5	49	23	28	–
5	10:1	0	1.0	52	22	26	–
6	10:1	0	2.0	61	19	20	–
7	10:1	0	8.0	93	6	1	–
8	10:1	20	0.5	46	35	19	–
9	10:1	20	1.0	49	33	18	–
10	10:1	20	2.0	53	32	15	–
11	10:1	20	8.0	56	31	13	–
12	10:1	40	0.5	66	23	11	–
13	10:1	40	1.0	93	7	–	–
14	10:1	40	2.0	98	2	–	–
15	10:1	40	8.0	99	1	–	–
16	100:1	0	0.5	6	10	23	61
17	100:1	0	1.0	8	7	22	63
18	100:1	0	2.0	11	4	21	64
19	100:1	0	8.0	13	5	13	69

^a Определяли с помощью ГЖХ-анализа с использованием *n*-бутилбензола в качестве внутреннего стандарта.

онной смеси присутствуют 1,4- (**9**) и 1,3- дициклогексилбензолы (**10**), общий выход которых составляет 42%. Высокий выход бензолов **9** и **10** (72%) был достигнут при выдерживании реакционной массы при 0°C в течение 30 мин (табл. 2, оп. № 10).

Дальнейшими исследованиями, установлено, что ионная жидкость $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ может служить эффективным катализатором при алкилиро-

вании бензола циклооктеном **11** (схема 3). Реакция циклооктена **11** с бензолом отличается высокой селективностью по [1+1]-аддукту **12**. Оптимальными условиями алкилирования бензола циклооктеном **11** являются: температура – 20°C, время реакции – 0.5 ч, мольное соотношение [углеводород **11**]:[ионная жидкость] = 30:1 (табл. 3, оп. № 2). В этих условиях выход соединения **12** составил 82%.

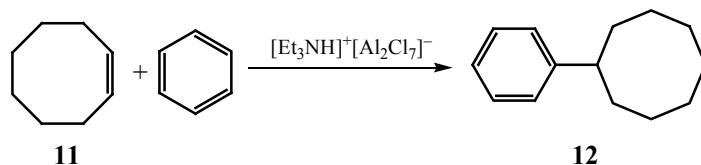
Схема 3.

Таблица 2. Алкилирование бензола циклогексеном под действием $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$

№ опыта	Соотношение [7]:[ионная жидкость]	T, °C	Время, ч	Выход, % ^a	
				8	9+10
1	10:1	20	3.0	44	66
2	10:1	20	8.0	47	53
3	30:1	20	1.0	30	70
4	30:1	20	2.0	45	55
5	30:1	20	8.0	56	44
6	30:1	0	0.5	38	62
7	30:1	0	1.5	42	58
8	30:1	0	8.0	45	55
9	100:1	20	8.0	58	42
10	100:1	0	0.5	28	72
11	100:1	0	2.0	45	55
12	100:1	0	3.0	54	46
13	100:1	0	8.0	57	43

^a По данным ГЖХ-анализа.

При уменьшении соотношения [11]:[ионная жидкость] = (10–200):1 наблюдается снижение выхода соединения **12** до 12 % из-за осмоления и образования побочных продуктов.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют примеры синтеза циклооктилбензола **12** прямой реакцией циклооктена с бензолом.

Очень активно реагирует с бензолом в присутствии $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ циклододецен **13** (схема 4). Реакции проходят при 20–40°C в течение 6–8 ч

Таблица 3. Алкилирование бензола циклооктеном под действием $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$

№ опыта	Соотношение [11]:[ионная жидкость]	T, °C	Время, ч	Выход 12 , %
1	10:1	20	8.0	72
2	30:1	20	0.5	82
3	30:1	20	1.0	65
4	30:1	20	3.0	60
5	30:1	20	6.0	57
6	30:1	20	8.0	31
7	50:1	0	0.5	33
8	50:1	0–5	1.0	38
9	50:1	0–5	2.0	44
10	100:1	20	0.5	55
11	100:1	20	1.5	48
12	100:1	20	2.0	43
13	100:1	0	0.5	19
14	100:1	0	1.5	21
15	100:1	0	8.0	29
16	100:1	40	8.0	20
17	200:1	20	2.0	12

при мольном соотношении [циклододецен]:[ионная жидкость]:[бензол] = (10–30):1:(30–90) (табл. 4).

Максимальный выход (98%) циклододецилбензола **14** наблюдается при проведении реакции при 40°C в течение 6 ч при мольном соотношении [13]:[ионная жидкость] = 20:1 (табл. 4, оп. № 5). При уменьшении количества ионной жидкости {[ионная жидкость]:[13] = 1:(50–100)} происходит снижение выхода соединения **14**, а при увеличе-

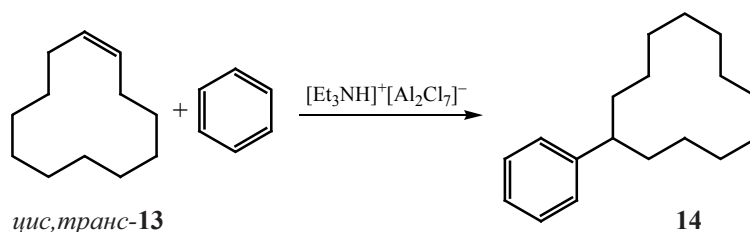
Схема 4.

Таблица 4. Алкилирование бензола циклододецемом под действием $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$

№ опыта	Соотношение [13]: [ионная жидкость]	T, °C	Время, ч	Выход 14, %
1	10:1	20	8	55 ^a
2	10:1	40	8	62 ^a
3	20:1	20	8	94
4	20:1	20	16	95
5	20:1	40	6	98
6	20:1	40	8	83 ^a
7	50:1	20	8	30
8	50:1	40	8	25
9	100:1	20	8	15
10	100:1	40	8	20
11	100:1	80	8	22

^a Осмоление.

нии (1:10) возрастает выход смолообразных продуктов.

Описанный в литературе синтез циклододецилбензола **14** основан на алкилировании бензола циклододецилмезилатом, который получают в 3 стадии из циклододецена (эпоксидирование, гидрирование, метансульфонирование) [13].

Таким образом, экспериментально установлено, что при алкилировании бензола под действием ионной жидкости с увеличением размера цикла олефина наблюдается повышение селективности реакции по моноциклоалкилпроизводным, что, возможно, связано со стерическими факторами.

В дальнейшем было интересно выяснить, как поведут себя в аналогичной реакции бициклические олефины. Установлено, что при взаимодействии бицикло[2.2.1]гепт-2-ена (норборнена) **15** с бензолом под действием неорганической ионной жидкости $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ образуется 2-норборнилбензол **16** (схема 5). Максимальный выход соединения **16** составляет 78% при проведении реакции при 20°C в течение 6 ч (табл. 5).

Далее мы попытались осуществить алкилирование циклопентеном нафталина, антрацена и пиридина под действием $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$. Однако

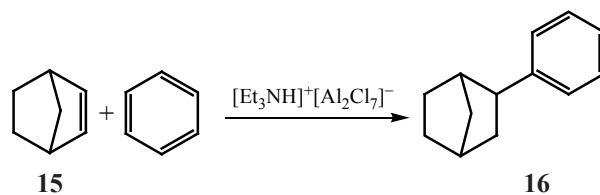
Таблица 5. Алкилирование бензола норборненом под действием $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$

№ опыта	Соотношение [15]: [ионная жидкость]	T, °C	Время, ч	Выход 16, %
1	10:1	20	0.03	53 ^a
2	10:1	20	0.50	53 ^a
3	10:1	20	6.00	78 ^a
4	10:1	40	8.00	47 ^a
5	50:1	20	8.00	44 ^a
6	50:1	0	0.50	46
7	50:1	0	1.00	78
8	50:1	0	8.00	49 ^a
9	100:1	0	0.50	55
10	100:1	0	1.00	46
11	100:1	0	8.00	40 ^a

^a Образование побочных продуктов.

алкилирование нафталина и антрацена при 20–40°C в течение 8 ч не проходит. Образование незначительных количеств (~10%) циклопентилнафталина и циклопентилантрацена наблюдается в жестких условиях (120°C, 10 ч). При этом 50% циклопентена превращается в димеры, тримеры и высшие олигомеры, что затрудняет выделение целевых циклоалкилпроизводных нафталина и антрацена. Попытка алкилирования пиридина была также неудачной из-за образования комплекса с катализатором и его дезактивации.

Таким образом, впервые осуществлено алкилирование бензола с помощью циклопентена, циклогексена, циклооктена, циклододецена и норборнена под действием неорганической ионной жидкости $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ с образованием циклоалкилпроизводных бензола с выходом 58–98%.

Схема 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C зарегистрированы на приборе Bruker Avance-III 400 Ascend [400 (^1H) и 100 МГц (^{13}C)] в CDCl_3 . Масс-спектры сняты на приборе Shimadzu GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка SPB-5 30 м \times 0.25 мм, газ носитель – гелий, температура программирования от 40 до 300°C со скоростью 8 град/мин, температура испарения – 280°C, температура ионного источника – 200°C, энергия ионизации – 70 эВ). Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-9A, GC-2014 [колонка 2 м \times 3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS, температурный режим от 50 до 270°C со скоростью 8 град/мин, газ-носитель – гелий (47 мл/мин)], внутренний стандарт *n*-бутилбензол. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе Carlo Erba 1106.

Хлоралюминантную ионную жидкость получали по известной методике [14, 15].

Общая методика алкилирования бензола с помощью циклических олефинов под действием неорганической ионной жидкости $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$. В стеклянный реактор ($V = 50$ мл) под аргоном загружали 2–100 ммоль циклического олефина и 1 ммоль неорганической ионной жидкости $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$. Реакцию проводили в бензоле при постоянном перемешивании при 0–40°C в течение 0.5–8 ч. После окончания реакции смесь фильтровали через слой оксида алюминия. Растворитель отгоняли, жидкие продукты реакции выделяли из реакционной массы вакуумной перегонкой, твердые – перекристаллизацией.

Циклопентилбензол (2) [16]. Выход 94%, т. кип. 51–52°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.66–1.79 м (4H, $\text{C}^{3,4}\text{H}_2$), 1.87–2.00 м (4H, $\text{C}^{2,5}\text{H}_2$), 3.01–3.18 м (1H, C^1H), 7.23–7.44 м (5H, C^{7-11}H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 27.72 ($\text{C}^{3,4}$), 32.82 ($\text{C}^{2,5}$), 42.88 (C^1), 126.31 (C^9), 127.58 ($\text{C}^{7,11}$), 128.41 ($\text{C}^{8,10}$), 145.82 (C^6). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 146(55) [M] $^+$, 145 (3), 131 (11), 118 (22), 117 (100), 116 (6), 115 (20), 104 (99), 91 (47), 78 (13).

1,3-Дициклопентилбензол (3) и 1,4-дициклопентилбензол (4). Выход 31%, т. кип. 111–116°C (0.8 мм рт. ст.).

1,3-Дициклопентилбензол (3). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.61–1.69 м (8H, $\text{C}^{3,4,14,15}\text{H}_2$), 1.84–1.88 м (8H, $\text{C}^{2,5,13,16}\text{H}_2$), 3.10–3.23 м (2H, $\text{C}^{1,12}\text{H}$), 6.84–7.39 м (4H, $\text{C}^{7,9,10,11}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 28.27 ($\text{C}^{3,4,14,15}$), 32.43 ($\text{C}^{2,5,13,16}$), 42.37 ($\text{C}^{1,12}$), 124.96 (C^7), 125.18 ($\text{C}^{9,11}$), 128.51 (C^{10}), 143.21 ($\text{C}^{8,6}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214(66) [M] $^+$, 172(9), 159(9), 146(30), 145(100), 129(16), 128(15), 115(21), 69(18), 41(20).

1,4-Дициклопентилбензол (4). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.84–1.88 м (8H, $\text{C}^{3,4,14,15}\text{H}_2$), 1.98 м (8H, $\text{C}^{2,5,13,16}\text{H}_2$), 2.89–2.98 м (2H, $\text{C}^{1,12}\text{H}$), 6.65–7.48 м (4H, $\text{C}^{7,8,10,11}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 27.72 ($\text{C}^{3,4,14,15}$), 33.38 ($\text{C}^{2,5,13,16}$), 47.71 ($\text{C}^{1,12}$), 127.16 ($\text{C}^{7,8,10,11}$), 142.16 (C^9). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 214(52) [M] $^+$, 172(10), 146(23), 145(100), 129(15), 117(53), 115(17), 91(46), 67(9), 41(14). Найдено, %: C 90.04; H 9.96. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Вычислено, %: C 89.65; H 10.35.

1,3,5-Трициклопентилбензол (5) [17]. Выход 13%, т. кип. 150–156°C (0.5 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.65–1.79 м (12H, $\text{C}^{3,4,14,15,19,20}\text{H}_2$), 1.87–2.07 м (12H, $\text{C}^{2,5,13,16,18,21}\text{H}_2$), 2.89–3.01 м (3H, $\text{C}^{1,12,17}\text{H}$), 6.81 с (3H, $\text{C}^{7,9,11}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 23.83 ($\text{C}^{3,4,14,15,19,20}$), 32.04 ($\text{C}^{2,5,13,16,18,21}$), 41.86 ($\text{C}^{1,12,17}$), 122.53 ($\text{C}^{7,9,11}$), 142.15 ($\text{C}^{6,8,10}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 282(85) [M] $^+$, 227(5), 213(100), 212(6), 214(24), 159(10), 145(39), 91(18), 69(29), 41(20).

1,2,4,5-Тетрациклопентилбензол (6). Выход 68%, т. пл. 259–263°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.63 м (16H, $\text{C}^{3,4,14,15,19,20,24,25}\text{H}_2$), 1.86 м (16H, $\text{C}^{2,5,13,16,18,21,23,26}\text{H}_2$), 2.81 м (4H, $\text{C}^{1,12,17,22}\text{H}$), 6.94 м (2H, $\text{C}^{8,11}\text{H}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 27.48 ($\text{C}^{3,4,14,15,19,20,24,25}$), 33.25 ($\text{C}^{2,5,13,16,18,21,23,26}$), 38.95 ($\text{C}^{1,12,17,22}$), 124.83 ($\text{C}^{8,11}$), 139.80 ($\text{C}^{6,7,9,10}$). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 350(100) [M] $^+$, 321(4), 281(60), 145(17), 129(11), 69(22), 67(12), 41(19). Найдено, %: C 88.94; H 11.06. $\text{C}_{26}\text{H}_{38}$. Вычислено, %: C 89.07; H 10.93.

Циклогексилбензол (8) [13]. Выход 58%, т. кип. 63–65°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.42 м (6H, $\text{C}^{2,4,6}\text{H}_2$), 1.86 м (4H, $\text{C}^{3,5}\text{H}_2$), 2.56 м (1H, C^1H), 7.26 м (5H, C^{8-12}H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 26.55 (C^4), 27.3 ($\text{C}^{3,5}$), 35.1 ($\text{C}^{2,6}$), 45.2 (C^1), 126.1 (C^{10}), 127.3 ($\text{C}^{8,12}$), 128.4 ($\text{C}^{9,11}$), 147.8 (C^7). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 160(49) [M] $^+$, 117(59),

115(14), 105(15), 104(100), 103(8), 91(45), 78(8), 77(6), 41(6).

1,4-Дициклогексилбензол (9) и 1,3-дициклогексилбензол (10) [18]. Выход 42%, т. кип. 133–138°C (0.5 мм рт. ст.).

1,4-Дициклогексилбензол (9). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.35 м (4H, C^{4,16}H₂), 1.57 м (8H, C^{2,6,14,18}H₂), 1.83 м (8H, C^{3,5,15,17}H₂), 2.49 м (2H, C^{1,3}H), 7.14 м (4H, C^{8,9,11,12}H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 26.3 (C^{4,16}), 27.1 (C^{3,5,15,17}), 34.6 (C^{2,6,14,18}), 44.2 (C^{1,13}), 126.5 (C^{8,9,11,12}), 145.3 (C^{7,10}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242(100) [M]⁺, 243(18), 186(19), 173(13), 160(15), 159(67), 129(13), 105(13), 91(44), 41(14).

1,3-Дициклогексилбензол (10). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 7.15 м (4H), 2.49 т (2H, $J = 7.2$ Гц), 1.87 м (8H), 1.55 м (8H), 1.36 м (4H). 1.36 м (4H, C^{4,16}H₂), 1.55 м (8H, C^{2,6,14,18}H₂), 1.87 м (8H, C^{3,5,15,17}H₂), 2.49 т (2H, C^{1,13}H, $J = 7.6$ Гц), 7.15 м (4H, C^{8,10-12}H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 26.77 (C^{4,16}), 27.86 (C^{3,5,15,17}), 35.76 (C^{2,6,14,18}), 43.47 (C^{1,13}), 124.08 (C⁸), 124.74 (C^{10,12}), 128.69 (C¹¹), 144.44 (C^{7,9}). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 242(100) [M]⁺, 186(16), 173(9), 159(61), 129(18), 117(63), 91(47), 83(28), 55(26), 41(12).

Циклооктилбензол (12) [19]. Выход 70%, т. кип. 94–96°C (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.16 м (4H, C^{4,6}H₂), 1.23 м (4H, C^{3,7}H₂), 1.48 м (2H, C⁵H₂), 1.93 м (4H, C^{2,8}H₂), 2.59 м (1H, C¹H), 7.20 м (5H, C¹⁰⁻¹⁴H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 26.49 (C⁵), 26.83 (C^{6,4}), 26.96 (C^{3,7}), 34.62 (C^{2,8}), 37.92 (C¹), 125.45 (C¹²), 126.96 (C^{10,14}), 128.26 (C^{11,13}), 145.96 (C⁹). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 188(80) [M]⁺, 131(31), 118(27), 117(40), 104(100), 92(31), 91(84).

Циклододецилбензол (14) [13]. Выход 98%, т. пл. 42–43°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0.74 м (6H, C^{6,7,8}H₂), 0.95 м (4H, C^{5,9}H₂), 1.10–1.12 м (8H, C^{3,4,10,11}H₂), 1.89 м (4H, C^{2,12}H₂), 2.55 м (1H, C¹H), 7.19–7.22 м (5H, C¹⁴⁻¹⁸H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 22.75 (C⁷), 23.22 (C^{5,9}), 23.51 (C^{6,8}), 23.90 (C^{4,10}), 23.97 (C^{3,11}), 31.59 (C^{2,12}), 47.30 (C¹), 127.32 (C¹⁶), 127.66 (C^{14,18}), 128.08 (C^{15,17}), 144.81 (C¹³). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 244(80) [M]⁺, 131(31), 118(27), 117(40), 104(100), 92(31), 91(84).

2-Норборнилбензол (16) [19]. Выход 78%, т. кип. 123°C (10 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1.21 м (4H, C^{3,7}H₂), 1.56 м (2H, C⁵H₂), 1.78

м (2H, C⁶H₂), 2.20 м (2H, C^{1,4}H), 2.94 м (1H, C²H), 7.09–7.16 м (5H, C⁹⁻¹³H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 28.81 (C⁶), 29.59 (C⁷), 34.54 (C³), 36.34 (C⁴), 39.24 (C⁵), 40.90 (C²), 41.12 (C¹), 126.19 (C¹¹), 127.08 (C^{9,13}), 128.05 (C^{10,12}), 145.77 (C⁸). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 172(38) [M]⁺, 129(11), 117(12), 115(16), 105(20), 104(100), 92(47), 81(32), 79(10), 67(19).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№17-43-020155 р_а) в рамках государственного задания Министерства образования и науки (№ АААА-А19-119022290009-3) и Программы для поддержки молодых российских ученых – стипендия Президента Российской Федерации (СП-1601.2018.1). Исследование структуры синтезированных соединений выполнено с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования «Агидель» (Институт нефтехимии и катализа РАН).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koch V.R., Miller L.L., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. P. 5277. doi 10.1021/ja00433a037
2. Qiao K., Deng Y. // J. Mol. Catal. (A). 2001. Vol. 17. P. 81. doi 10.1016/s1381-1169(01)00107-8
3. Wilkes J.S., Frye J.S., Reynolds G.F. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22. P. 3870. doi 10.1021/ic00168a011
4. Xin H., Wu Q., Han M., Wang D., Jin Y. // Appl. Catal. (A). 2005. Vol. 292. P. 354. doi 10.1016/j.apcata.2005.06.012
5. Sun X.W., Thao S.Q. // Pet. Sci. 2011. Vol. 8. P. 495. doi 10.1007/s12182-011-0167-4
6. Kim D.S., Ahn W.S. // Korean J. Chem. Eng. 2003. Vol. 20. P. 39. doi 10.1007/bf02697182
7. Boon J.A., Levisky J.A., Pflug J.L., Wilkes J.S. // J. Org. Chem. 1986. Vol. 51. P. 480. doi 10.1021/jo00354a013
8. Adams C.J., Earle M.J., Seddon K.R. // Chem. Commun. 1998. P. 2097. doi 10.1039/a805599h
9. Xin-hua Y., Min C., Qi-xun D., Xiao-nong C. // Chem. Eng. J. 2009. Vol. 146. P. 266. doi 10.1016/j.cej.2008.09.022

10. *Zavgorodnii S.B., Ovchinnikov V.G., Ovchinnikova G.K., Mramornova S.A., Bass S.I.* // Нефтехимия 1972. Т. 12. С. 201.
11. *Karshtedt D., Bell A.T., Tilley T.D.* // Organometallics 2004. Vol. 18. P. 4169. doi 10.1021/om0495325
12. *Qiao K., Yokoyama C.* // Chem. Lett. 2004. Vol. 33. P. 472. doi 10.1246/cl.2004.472
13. *Singh R.P., Kamble R.M., Chandra K.L., Saravanan P., Singh V.K.* // Tetrahedron. 2001. Vol. 57. P. 241. doi 10.1016/s0040-4020(00)01005-x
14. *Fang M.-H., Wang L.-S.* // Int. J. Mol. Sci. 2007. Vol. 8. P. 470. doi 10.3390/i8060470
15. *Kumara R., Kumarb A., Khannab A.* // Catal. Ind. 2015. Vol. 7. P. 188. doi 10.1134/S2070050415030095
16. *Bedford R.B., Brenner P.B., Carter E., Carvell T.W., Cogswel, P.M., Gallagher T., Pye D.R.* // Chem. – A Eur. J. 2014. Vol. 20. P. 7935. doi 10.1002/chem.201402174
17. *Salvi L., Davis N.R., Ali S.Z., Buchwald S.L.* // Org. Lett. 2011. Vol. 14. P. 170. doi 10.1021/ol202955h
18. *Kloppenburger L., Jones D., Bunz U.H.F.* // Macromol. 1999. Vol. 32. P. 4194. doi 10.1021/ma9900535
19. *Powell D.A., Fu G.C.* // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. P. 7788. doi 10.1021/ja047433c

Benzene Alkylation by Cycloolefins under Action of $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ Ionic Liquid

R. I. Aminov*, A. S. Mazitova, and R. I. Khusnutdinov

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 141, Ufa, 450075 Russia

**e-mail: inklab4@gmail.com*

Received April 19, 2019; revised April 19, 2019; accepted April 25, 2019

For the first time, benzene was alkylated with mono- and bicyclic olefins under the action of an inorganic ionic liquid $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ with the formation of cycloalkyl derivatives of benzene in 58–98% yield. It was found that with an increase in the size of the olefin cycle, the selectivity towards monocycloalkyl derivatives increases.

Keywords: alkylation, catalysis, cycloolefins, benzene, ionic liquids