

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

2-ГИДРОКСИ-5[1(3)-МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛ]-БЕНЗИЛАМИНОЭТИЛНОНИЛИМИДАЗОЛИНОВ

Ч.К. Расулов, З.З. Агамалиев, М.В. Нагиева, Г.Д. Гасанова, Ф.И. Гасимова

Чингиз Князь оглы Расулов, Заур Забил оглы Агамалиев*, Мехрибан Видади кызы Нагиева, Гюльшан Джаббар кызы Гасанова, Фатма Иса кызы Гасимова

Институт нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, пр. Ходжалы, 30, Баку, Азербайджанская Республика, AZ1025

E-mail: rchk49@mail.ru, zaur_agamaliyev@hotmail.ru*, mehri.nagieva@mail.ru, gulwen.hesenova@inbox.ru, fatimahuseynova89@gmail.com

Приведены результаты циклоалкилирования фенола 1-метилциклопентеном, 1(3)-метилциклогексенами в присутствии катализатора КУ-23 и влияния различных параметров на выход целевого продукта. Температуру реакции варьировали в интервале от 80 до 140 °С, время реакции от 2 до 8 ч, мольное соотношение фенола к циклену от 1:2 до 2:1 моль/моль, количество катализатора от 5 до 15%. Выявлено, что для получения максимального выхода пара-[1(3)-метилциклоалкил] фенолов необходимы следующие условия: температура 110-120 °С, продолжительность 5-6 ч, мольное соотношение фенола к 1(3)-метилциклоалкену 1:1 моль/моль и количество катализатора 10% в расчете на взятый фенол. При этом выход целевых продуктов – пара-[1(3)-метилциклоалкил] фенолов составляет 68,6-73,5% на взятый фенол, селективность 91,8-94,3% по целевому продукту. Хроматографические исследования продуктов реакции циклоалкилирования фенола 1(3)-метилциклоалкенами в присутствии катализатора КУ-23 показали, что в алкилате в основном содержатся парациклоалкилзамещенные фенолы (89,6-94,1%). После ректификации алкилата при низком давлении (10 мм рт.ст.) целевые продукты получали с чистотой 97,6-98,2%. Определены их физико-химические характеристики. Полученные пара-[1(3)-метилциклоалкил]-фенолы подвергали аминометилированию формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином в соотношении 1:2:2. В результате получены основания Манниха с выходом 68,3-76,7% от теории. Синтезированные метилциклоалкилбензиламиноэтилнонилимидазолины были испытаны в качестве антиоксидантов моторного масла М-8. Исследовали устойчивость к окислению масла без добавки и с добавками антиоксидантов ИХП-21, известных бензилфениламинов и предлагаемые нами соединения. Добавление к базовому маслу полученных соединений приводит к усилению его антиокислительных свойств, при их применении нарастание вязкости составляет 14,07-15,28%, а осадок – 0,45-0,57%.

Ключевые слова: фенол, метилциклоалкен, катализатор, пара-(метилциклоалкил)-фенолы, аминоэтилнонилимидазолин, формальдегид, аминометилирование

SYNTHESIS AND PROPERTIES

OF 2-HYDROXY-5[1(3)-METHYLCYCLOALKYL]-BENZYLAMINOETHYLNONYLIMIDAZOLINES

Ch.K. Rasulov, Z.Z. Aghamaliyev, M.V. Nagiyeva, G.D. Gasanova, F.I. Gasimova

Chingiz K. Rasulov, Zaur Z. Aghamaliyev*, Mekhriban V. Nagiyeva, Gulshan D. Gasanova, Fatma I. Gasimova
Academician Y.H. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes of NAS of Azerbaijan, Khodzhalay ave.,
30, Baku, AZ1025, Azerbaijan Republic

E-mail: rchk49@mail.ru, zaur_agamaliyev@hotmail.ru*, mehri.nagieva@mail.ru, gulwen.hesenova@inbox.ru, fatimahuseynova89@gmail.com

The paper deals with the results of cycloalkylation of phenol with 1-methylcyclopentene, 1(3)-methylcyclohexene in the presence of KU-23 catalyst and influence of various parameters on

the yield of the target product. The reaction temperature was varied from 80 to 140 °C, the reaction time - from 2 to 8 h, molar ratio of phenol to cyclene – from 1:2 to 2:1 mol/mol, the catalyst amount – from 5 to 15%. Maximum yield of para-[1(3)-methylcycloalkyl] phenols is obtained under the following conditions: temperature – 110-120 °C, duration – 5-6 h, molar ratio of phenol to 1(3)-methylcycloalkene – 1:1 mol/mol and the catalyst amount is 10% based on taken phenol. Simultaneously, the yield of the target products – para-[1(3)-methylcycloalkyl] phenols is 68.6-73.5% per taken phenol, the selectivity is 91.8-94.3% on the target product. As a result of the chromatographic studies of the products of phenol cycloalkylation with 1(3)-methylcycloalkenes in the presence of KU-23 catalyst it becomes clear that the alkylate mainly contains paracycloalkyl-substituted phenols (89.6-94.1%). After rectification of the alkylate at low pressure (10 mm Hg), the target products were obtained with a purity of 97.6-98.2% and their physico-chemical properties were determined. The resulting para-[1(3)-methylcycloalkyl] phenols were aminomethylated by formaldehyde and aminoethylnonylimidazoline at the ratio of 1:2:2. As a result, Mannich bases were obtained with yield of 68.3-76.7% from theory. The synthesized methylcycloalkylbenzylaminoethylnonylimidazolines were tested as antioxidants of M-8 engine oil. The oxidation resistance of the oil has been investigated without the addition and with the addition of ИХП-21 antioxidants, known benzylphenylamines and the compounds of the invention. Addition of the obtained compounds to the base oil leads to enhancement of its antioxidant properties, at application of which viscosity increase is 14.07-15.28%, and precipitate - 0.45-0.57%.

Key words: phenol, methylcycloalkene, catalyst, para-(methylcycloalkyl)-phenols, aminoethylnonylimidazoline, formaldehyde, aminomethylation

Для цитирования:

Расулов Ч.К., Агамалиев З.З., Нагиева М.В., Гасанова Г.Д., Гасымова Ф.И. Синтез и свойства 2-гидрокси-5[1(3)-метилциклоалкил]-бензиламиноэтилнонилимидазолинов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 79–84

For citation:

Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Nagiyeva M.V., Gasanova G.D., Gasimova F.I. Synthesis and properties of 2-hydroxy-5[1(3)-methylcycloalkyl]-benzylaminoethylnonylimidazolines. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 4. P. 79–84

ВВЕДЕНИЕ

Имеющиеся литературные материалы последнего десятилетия показывают, что химические добавки, полученные на основе алкилфенолов, успешно применяют в различных областях промышленности. Их используют в качестве исходных соединений при получении эффективных антиоксидантов, стабилизаторов, присадок и т.д. для полиолефинов, синтетических каучуков, масел и топлив [1-10]. В последнее время их широко применяют как лиганды к каталитическим прекурсорам для процесса олигомеризации этилена, а также в виде лекарственных препаратов против вредителей и болезней растений в сельском хозяйстве [11-20].

В работе приводятся результаты синтеза *para*-[1(3)метилциклоалкил]фенолов и на их основе 2-гидрокси-5(метилциклоалкил)-бензиламиноэтилнонилимидазолинов аминометилированием *para*-[1(3)-метилциклоалкил]-фенолов с формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином и результаты испытаний полученных продуктов в качестве антиоксидантов моторного масла М-8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез имидазолиновых производных *para*-[1(3)метилциклоалкил]-фенолов осуществляли в две стадии.

I стадия – циклоалкилирование фенола 1(3)-метилциклоалкенами.

Для получения *para*-(метилциклоалкил)-фенолов использованы свежеперегранный фенол, 1-метилциклопентен (1-МЦП) с температурой кипения 74-75,5 °С, n_D^{20} 1,4347, ρ_4^{20} 0,0782, м.м. 82, чистотой 98,0%, 1-метилциклогексен (1-МЦГ) с температурой кипения 110-111 °С, n_D^{20} 1,4500, ρ_4^{20} 0,8200, м.м. 96, чистотой 99,8%, 3-метилциклогексен (3-МЦГ) с температурой кипения 103-104 °С, n_D^{20} 1,4530; ρ_4^{20} 0,8142, чистотой 98,6%.

В качестве катализатора использовали катионит КУ-23(ГОСТ 20298-74).

В трехгорлую колбу загружали в рассчитанном количестве фенол и КУ-23. При 45 °С с перемешиванием по каплям добавляли метилциклен. По окончании добавления осуществляли процесс циклоалкилирования в течение 2-8 ч при температуре реакции 70-130 °С. Затем алкилат отделяли от катализатора и подвергали атмосферно-вакуумной

ректификации: при этом сначала при атмосферном давлении выделяли непрореагировавшие циклоолефины, а затем под вакуумом – непрореагировавший фенол и продукты реакции [3].

II стадия – аминотетилирование *para*-[1(3)-метилциклоалкил]-фенолов формальдегидом и аминоэтилнонимидазолином.

В качестве исходного сырья использованы *para*-[1(3)-метилциклоалкил]-фенолы, формальдегид и аминоэтилнонимидазолин.

2-Гидрокси-5-[1(3)-метилциклоалкил]бензиламиноэтилнонимидазолины получали взаимодействием *para*-метилциклоалкилфенолов с формальдегидом и амином в соотношении 1:2:2 по известной методике [3].

Синтез 2-гидрокси-5(1-метилциклопентил)бензиламиноэтилнонимидазолина (IV)

В колбу помещают 44,0 г *para*-(1-метилциклопентил)-фенола, 60,0 г аминоэтилнонимидазолина, 44,0 г бензола и при 40 °С с перемешиванием из капельной воронки добавляют 25,0 г 30%-ного раствора формальдегида. Далее эксперимент осуществляют по вышеуказанной методике. Выход целевого продукта составляет 72,4% от теории.

Синтез 2-гидрокси-5(1-метилциклогексил)бензиламиноэтилнонимидазолина (V)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 47,5 г *para*-(1-метилциклогексил)-фенола, 60,0 г аминоэтилнонимидазолина, 47,5 г бензола и при постоянном перемешивании при температуре 40 °С добавляют 25,0 г 30%-ного раствора формальдегида. Далее эксперимент осуществляют по вышеуказанной методике. Целевой продукт получили с выходом 76,7% ректификацией под вакуумом.

Синтез 2-гидрокси-5(3-метилциклогексил)бензиламиноэтилнонимидазолина (VI)

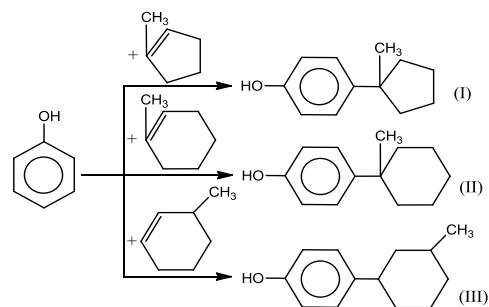
Синтез проводили аналогично предыдущему. Целевой продукт получили ректификацией под вакуумом с выходом 68,3%.

Структуру синтезированных продуктов определяли методом ИК и ¹H ЯМР спектроскопии. ИК спектры образцов регистрировали на ИК Фурье спектрометре ALPNA (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹ [3]. Спектры ¹H ЯМР снимали на приборе «Bruker-300» (Германия) при комнатной температуре CCl₄ с внутренним стандартом – тетраметилсилоксаном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I стадия. Осуществлены исследования реакции циклоалкилирования фенола 1-метилцикло-

пентеном, 1-метилциклогексеном и 3-метилциклогексеном в присутствии катализатора КУ-23.



На рисунке даются для примера кривые зависимости выхода *para*-(1-метилциклопентил)-фенола от температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения исходных компонентов и количества катализатора [3].

Как видно из рис. а, максимальный выход *para*-(1-метилциклопентил)-фенола – 68,6% от теории на взятый фенол получается при температуре реакции 110 °С. При температурах 70, 90 °С выход целевого продукта составляет всего лишь 32,3-50,7% соответственно. Увеличение времени реакции от 2 ч до 6 ч приводит к повышению выхода целевого продукта от 30,1 до 68,6%; дальнейшее увеличение продолжительности опыта не способствует подъему выхода целевого продукта реакции, так как при нахождении исходных компонентов в зоне реакции 8 ч выход уменьшается до 43,0% [3]. Результаты экспериментов показывают, что мольное отношение фенола к 1-МЦП-у 1:1 моль/моль являлось оптимальным [3]. Как видно из рис. в, с увеличением концентрации 1-МЦП-а в исходной смеси уменьшается количество *para*-(1-метилциклопентил)-фенола в алкilate до 26,4%. Надо отметить, что с увеличением концентрации исходного фенола увеличивается выход до 74,3%. Из рисунка видно, что при количестве катализатора 10% выход целевого продукта является оптимальным – 68,6%.

Таким образом, для получения максимального выхода *para*-(1-метилциклопентил)-фенола необходимы следующие условия: температура 110 °С, продолжительность 6 ч, мольное отношение фенола к 1-МЦП-у 1:1 моль/моль и количество катализатора 10% в расчете на взятый фенол. При этом выход *para*-(1-метилциклопентил)-фенола составляет 68,6% на взятый фенол, а селективность – 91,8% по целевому продукту.

После выделения *para*-(1-метилциклопентил)-фенола ректификацией при низком давлении (10 мм рт.ст.) определены его химическое строение и физико-химические показатели [3].

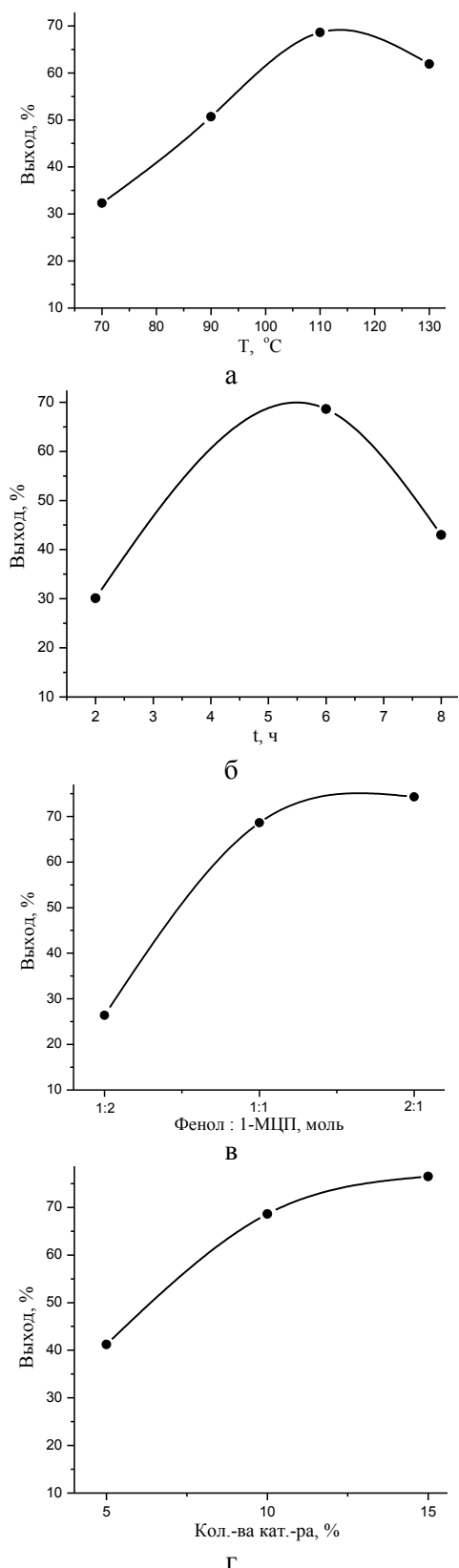


Рис. Зависимость выхода пара-(1-метилциклопентил)-фенола от температуры (а), продолжительности (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)

Fig. Dependence of the yield of para-(1-methylcyclopentyl)phenol on temperature (a), duration (б), molar ratio of initial components (в) and the catalyst amount (г)

Идентификацию синтезированных продуктов проводили методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. В ЯМР спектре *para*-(1-метилциклопентил)-фенола присутствуют синглет CH_3 -группы в области 1,22 ppm, уширенный синглет насыщенного углеводородного кольца ($\delta = 1,77$ ppm), синглет в области ОН-группы 5-6 ppm, сдвигающийся при разбавлении в сильное поле, и мультиплет 1,4-замещенного бензольного кольца, соответствующий приблизительно спектру вида АВ со средним химическим сдвигом 6,87 ppm и константой ν , равной $8,5 \pm 0,5$ Гц.

ИК спектр *para*-(1-метилциклопентил)-фенола содержит полосы поглощения в области 825, 1240, 1510, 1592-1610 cm^{-1} , характерные для паразамещенного бензольного кольца, и полосу с максимумом при 3220 cm^{-1} (ассоциированная ОН-группа).

Пятичленный гемм-замещенный цикл характеризуется полосами поглощения в области 2920, 2850 cm^{-1} (валентные колебания ОН-групп) и 1440 cm^{-1} (деформационные колебания CH_2 -групп). Метильной группе соответствуют полосы при 1365 и 2940 cm^{-1} .

Аналогичным образом осуществлена реакция циклоалкилирования фенола 1- и 3-метилциклогексенами. Установлено, что при температуре 120 °С, продолжительности 5-6 ч, мольном соотношении фенола к 1(3)-метилциклогексенам 1:1 моль/моль и количестве катализатора 10% выход *para*-[1(3)-метилциклогексил]-фенолов составляет 69,8-73,5% от теории на взятый фенол, а селективность 93,7-94,3% по целевому продукту.

ИК и ^1H ЯМР спектры соединения (II) и (III) аналогичны спектрам соединения (I), однако в спектрах ИК циклогексановое кольцо охарактеризовано полосами валентных колебаний связей С-Н при 2920 и 2850 cm^{-1} , а также полосами при 1108, 1345 cm^{-1} , характеризующими деформационные колебания группы CH_2 в цикле [3].

Таблица 1

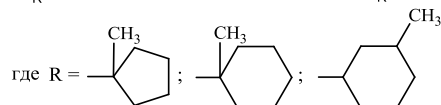
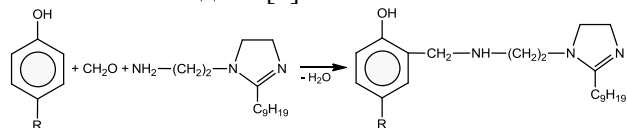
Физико-химические показатели *para*-[1(3)-метилциклоалкил]фенолов
Table 1. Physico-chemical properties of *para*-[1(3)-methylcycloalkyl]-phenols

Соединения	Темп. кип., °С (10 мм рт.ст.)	Темп. плав., °С	М. м.	Вычислено, %	
				С	Н
I	145-148	88	176	81,8 82,3	9,1 8,4
II	161-164	96	190	82,1 82,4	9,5 8,8
III	158-159	91	190	82,1 82,5	9,5 9,1

Хроматографические исследования продуктов реакции циклоалкилирования фенола 1(3)-метилциклоалкенами показали, что в алкилате в основном (89,6-94,1%) содержатся *para*-[1(3)-метилциклоалкил]фенолы [3].

Физико-химические характеристики *para*-метилциклоалкилфенолов даны в табл. 1.

II стадия. Аминометилирование *para*-[1(3)-метилциклоалкил]-фенолов с формальдегидом и аминоэтилнонимидазолином осуществляли по известной методике [3].



Из данных ИК и ¹H ЯМР спектров, видно, что спектры соединения (IV) идентичны спектрам (I). Однако, в ИК спектре (IV) NH- группа наблюдаются в области 3050 см⁻¹; C=N 920, 976 см⁻¹; C-N 1094, 1100, 1120, 1300 см⁻¹, а в ЯМР спектре NH-группе соответствует резонансный сигнал при δ = 3,60 ppm, а протонам CH₂-радикала δ = 4,75 ppm.

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики синтезированных соединений.

Синтезированные метилциклоалкилбензиламиноэтилнонимидазолины были испытаны в качестве антиоксидантов (АО) моторного масла М-8. Исследовали устойчивость к окислению масла без добавки и с добавками АО ИХП-21, известных бензилфениламинов и предлагаемые нами соединения.

Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 2

Физико-химические показатели 2-гидрокси-5[1(3)-метилциклоалкил]-бензиламиноэтилнонимидазолинов
Table 2. Physico-chemical characteristics of 2-hydroxy-5[1(3)-methylcycloalkyl]-benzylaminoethylonilimidazolines

Метилциклоалкил-бензиламино-этилнонимидазолины	T _{кип.} , °C (666,5 Па)	n _D ²⁰	ρ ₄ ⁴⁰	М.м.	Найдено, %		
					Вычислено, %		
					C	H	N
IV (C ₂₇ H ₄₆ N ₃ O)	196-202	1,5814	1,1081	427	<u>75,9</u> 75,4	<u>10,5</u> 9,7	<u>9,8</u> 9,2
V (C ₂₈ H ₄₈ N ₃ O)	211-216	1,6107	1,1230	441	<u>76,2</u> 75,6	<u>10,7</u> 10,2	<u>9,5</u> 8,8
VI (C ₂₈ H ₄₈ N ₃ O)	207-212	1,5965	1,1147	441	<u>76,2</u> 75,4	<u>10,7</u> 9,9	<u>9,5</u> 8,7

Таблица 3

Результаты испытаний 2-гидрокси-5[1(3)-метилциклоалкил]-бензиламиноэтилнонимидазолинов в качестве АО моторного масла М-8 (T = 200 °C, τ = 20 ч, количество АО – 0,5 %)

Table 3. Test results of 2-hydroxy-5 [1 (3) methylcycloalkyl]-benzylaminoethylonilimidazolines as AO of motor oil M-8 (T = 200 °C, τ = 20 h, the amount of AO - 0.5%)

П/п	Антиоксидант	Количество осадка, %	Вязкость при 100 °C, мм ² /с ⁻¹		Нарастание вязкости, %
			до окисления	после окисления	
1	М-8 (без добавления АО)	4,47	7,95	9,23	16,10
2	Масло + ИХП-21	1,36	7,97	9,24	15,93
3	Масло +	0,72	7,98	9,20	15,29
4	Масло + соединение (IV)	0,53	7,95	9,17	15,34
5	Масло + соединение (V)	0,57	7,92	9,13	15,28
6	Масло + соединение (VI)	0,45	7,96	9,08	14,07

Как видно из табл. 3, добавление к базовому маслу полученных соединений приводит к усилению его антиокислительных свойств. Наилучший эффект наблюдается в присутствии соединений IV-VI, при

применении которых нарастание вязкости составляет 14,07-15,28%, а осадок – 0,45-0,57% и они могут быть использованы в качестве эффективных антиокислительных присадок к моторному маслу М-8.

ВЫВОДЫ

Циклоалкилированием фенола в присутствии катализатора КУ-23 1(3)-метилциклоалканилами получены *para*-[1(3)-метилциклоалкил]-фенолы с выходом 68,6-73,5% на взятый фенол, селективностью 91,8-94,3% по целевому продукту.

Аминометилированием *para*-[1(3)-метилциклоалкил]-фенолов формальдегидом и аминоэтилонилимидазолином получены 2-гидрокси-5(метилциклоалкил)бензиламиноэтилонилимидазолины с выходом 68,3-76,7% и испытаны в качестве эффективных присадок к моторному маслу М-8.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Chukicheva I.Yu., Sukrusheva O.V., Kutchin A.V.** Alkylation of isobornylphenols with styrene in the presence of p-toluenesulfonic acid. *Russ. J. gen. chem.* 2015. V. 85. N 6. P. 1397-1400. DOI: 10.1134/S1070363215060079.
 2. **Babiak M., Kosno J.** Imidazolines as modifiers of asphalts used in production of hydroinsulating materials. *Przemysl Chemiczny.* 2016. V. 95. N 4. P. 820-823. DOI: 10.15199/62.2016.4.21.
 3. **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 аминоэтилонилимидазолином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 17-24. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5786.
 4. **Ashworth I.W., Chan L.C., Cox B.G., McFarlane I. M., Phillips A.R.** Understanding the alkylation of a phenol by 1-(3-chloropropyl)pyrrolidine: Evidence for the intermediacy of an azetidinium ion. *J. org. chem.* 2019. V. 84. N 8. P. 4754-4762. DOI: 10.1021/acs.joc.8b02458.
 5. **Maglinao R.L., Resurrection E.P., Kumar S., Maglinao A.L., Capareda S., Moser B.R.** Hydrodeoxygenation-alkylation pathway for the synthesis of a sustainable lubricant improver from plant oils and lignin-derived phenols. *Indust. & eng. Chem. res.* 2019. V. 58. N 10. P. 4317-4330. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b05188.
 6. **Roman G.** Novel phenolic 1-aryl-3-arylamino-1-propanones: synthesis and characterization. *Acta chemica IASI.* 2017. V. 25. N 2. P. 179-194. DOI: 10.1515/achi-2017-0015.
 7. **Saharan R., Halder G., Barman S.** Synthesis of ethyl phenol over modified HZSM-5 catalyst in a fixed bed reactor. *Internat. j. chem. reactor eng.* 2019. V. 17. N 7. P. 1-12. DOI: 10.1515/ijcre-2018-0224.
 8. **Mirzayev V.H.** Some Peculiarities of alkylation Reactions of phenol with C4-fraction dimerization products of pyrolysis process. *Elixir Appl. Chem.* 2017. V. 109. P. 47926-47928.
 9. **Radhika N.P., Selvin R., Kakkar R., Roselin L.S.** Nanocrystalline hierarchical ZSM-5: An efficient catalyst for the alkylation of phenol with cyclohexene. *J. nanosci. nanotechnol.* 2018. V. 18. N 8. P. 5404-5413. DOI: 10.1166/jnn.2018.15390.
 10. **Amirifrouzkouhi H., Kharat A.N.** Application of ionic liquids as recyclable green catalysts for selective alkylation of phenol. *Separat. Purificat. technology.* 2018. V. 196. P. 132-139. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.065.
 11. **Karakhanov E.A., Gotszyun M., Kryazheva I.S., Talanova M.Yu., Terenina M.V.** Alkylation of phenol with olefins in the presence of catalysts based on mesoporous aromatic frameworks. *Russ. Chem. bull.* 2017. V. 66. N 1. P.39-46. DOI: 10.1007/s11172-017-1697-8.
 12. **Zhao Z.C., Shi H., Wan C., Hu M.Y., Liu Y., Mei D., Camaioni D.M., Hu J.Z., Lercher J.A.** Mechanism of phenol alkylation in Zeolite H-BEA using in situ solid-state NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. soc.* 2017. V. 139. N 27. P.9178-9185. DOI: 10.1021/jacs.7b02153.
 13. **Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Abasov S.I.** Cycloalkylation of para-cresol with 1-methylcycloalkenes in the presence of phosphorous-containing zeolite. *Proc. Petrochem. oil-refining.* 2017. V. 18. N 1. P. 80-87.
 14. **Venkatesha N.J., Bhat Y.S., Prakash Jai B.S.** Re-usability of zeolites and modified clays for alkylation of cyclohexanol a contrast study. *RSC Adv.* 2015. N 5. P. 69348-69355. DOI: 10.1039/c5ra09692h.
 15. **Kotov S.V., Tyshchenko V.A., Zerzeva I.M., Tarasov A.V., Timofeeva G.V., Kotova N.S.** Influence of alkylation parameters, feedstock composition, and catalyst type on the ortho/para ratio of resulting alkylphenols. *Petrol. chem.* 2017. V. 57. N 3. P. 257-261. DOI: 10.1134/S0965544117020165.
 16. **Yan L., Liu X.X., Fu Y.** N-Alkylation of amines with phenols over highly active heterogeneous palladium hydride catalysts. *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 111. P. 109702-109705. DOI: 10.1039/c6ra22383d.
 17. **Gonzalez M.A., Resasco D.E.** Reaktion Rathüays in the Liquid Phase alkylation of biomass-derived phenolic compounds. *Am. Inst. Chem. Eng.* 2015. V. 61. P. 598-609. DOI: 10.1002/aic.14658.
 18. **Nesterova T.N., Chernyshov D.A., Shalkin V.A.** Sulfonic acid cation exchange resins in the synthesis of straight chain alkylphenols. *Catal. Ind.* 2016. V. 8. N 1. P. 16-22. DOI: 10.1134/S2070050416010086.
 19. **Jiang T.S., Cheng J.L., Liu W.P., Fu L., Zhou X., Zhao Q., Yin H.** Sulfuric acid functional zirconium (or aluminum) incorporated mesoporous MCM-48 solid acid catalysts for alkylation of phenol with tert-butyl alcohol. *J. solid state chem.* 2014. V. 218. P. 71-80. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.06.021.
 20. **Нагиева М.В.** Синтез этиловых эфиров 4(4-гидроксифенил)- и 4'-метил-4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбонновых кислот и их аминометилированных производных. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 22-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6096.
- Нагиева М.В.** Синтез этил эфир 4(4-гидроксифенил)- и 4'-метил-4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбонных кислот и их аминометилированных производных. *Изв. вузов. Учен. Завед. Хим. Хим. Технол. [ChemChemTech].* 2020. V. 63. N 4. P. 22-27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6096.

Поступила в редакцию (Received) 25.05.2020

Принята к опубликованию (Accepted) 25.02.2021