

СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ МЕТИЛЦИКЛОАЛКИЛФЕНОЛОВ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ ИХ АМИНОЭТИЛНОНИЛИМИДАЗОЛИНОМ

З.З. Агамалиев, В.М. Аббасов, Ч.К. Расулов, И.Г. Назаров, Н.Ш. Рзаева, М.В. Нагиева

Заур Забил оглы Агамалиев, Вагиф Магеррам оглы Аббасов, Чингиз Князь оглы Расулов*, Играр Гейрат оглы Назаров, Нигяр Шикар кызы Рзаева, Мехрибан Видади кызы Нагиева

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

E-mail: zaur_agamaliyev@hotmail.com, vagif_abbasov@hotmail.com, rchk49@mail.ru*, niqrrar@gmail.com, nikarzayeva@gmail.com, mehri.nagieva@mail.ru

Приведены результаты циклоалкилирования фенола 1-метилциклопентеном, 1(3)-метилциклогексенами в присутствии катализатора фенолята алюминия и влияния различных параметров на выход целевого продукта. Температуру реакции варьировали в интервале от 220 до 280 °С, время реакции от 1 до 7 ч, мольное соотношение фенола к циклену от 1:1 до 1:3 моль/моль, количество катализатора от 10 до 25%. Выявлено, что для получения максимального выхода 2,6-ди[1(3)-метилциклоалкил] фенолов необходимы следующие условия: температура 260-280 °С, продолжительность реакции 5-6 ч, мольное соотношение фенола к 1(3)-метилциклоалкену 1:2 моль/моль и количество катализатора 20% в расчете на взятый фенол. При этом выход целевых продуктов - 2,6-ди-[1(3)-метилциклоалкил] фенолов составляет 44,3-47,1% на взятый фенол, селективность 67,4-71,2% по целевому продукту. Структуру синтезированных продуктов определяли методом ИК и ¹H ЯМР спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК Фурье спектрометре ALPHA (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹. Спектры ¹H ЯМР снимали на приборе «Bruker-300» (Германия) при комнатной температуре CCl₄ с внутренним стандартом – тетраметилсилоксаном. Хроматографические исследования продуктов реакции циклоалкилирования фенола 1(3)-метилциклоалкенами в присутствии катализатора фенолята алюминия показали, что в алкилате в основном содержатся 2,6-дициклоалкилзамещенные фенолы (87,4-92,3%). После ректификации алкилата при низком давлении (20 мм рт.ст.) целевые продукты получали с чистотой 96,7-98,1%, определены их физико-химические характеристики. Полученные 2,6-ди[1(3)-метилциклоалкил] фенолы подвергали аминометилрованию формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином в соотношении 1:2:2. Получены основания Манниха с выходом 65,7-71,7% от теории. Определены физико-химические показатели синтезированных 4-гидрокси-3,5-ди[1(3)-метилциклоалкил] бензиламиноэтилнонилимидазолинов.

Ключевые слова: фенол, метилциклоалкен, фенолят алюминия, пространственно-затрудненные фенолы, аминоэтилнонилимидазолин, формальдегид

SYNTHESIS OF SPATIALLY-HINDERED METHYLCYCLOALKYLPHENOLS AND SOME PECULIARITIES OF THEIR AMINOMETHYLATION REACTIONS BY AMINOETHYLNONYLIMIDAZOLINE

Z.Z. Agamaliyev, V.M. Abbasov, Ch.K. Rasulov, I.G. Nazarov, N.Sh. Rzaeva, M.V. Nagiyeva

Zaur Z. Agamaliyev, Vagif M. Abbasov, Chingiz K. Rasulov*, Igrar G. Nazarov, Nigar Sh. Rzaeva, Mehriban V. Naghiyeva

Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev of NAS of Azerbaijan, Khojaly ave., 30, Baku, AZ1025, Azerbaijan Republic

E-mail: zaur_agamaliyev@hotmail.com, vagif_abbasov@hotmail.com, rchk49@mail.ru*, niqrrar@gmail.com, nikarzayeva@gmail.com, mehri.nagieva@mail.ru

The paper deals with the results of cycloalkylation of phenol with 1-methylcyclopentene, 1(3)-methylcyclohexene in the presence of aluminum phenolate catalyst and influence of various parameters on the yield of the target product. The reaction temperature was varied from 220 to 280 °C, the reaction time - from 1 to 7 h, molar ratio of phenol to cyclene – from 1:1 to 1:3 mol/mol, the catalyst amount – from 10 to 25%. Maximum yield of 2,6-di[1(3)-methylcycloalkyl]phenols is obtained under the following conditions: temperature - 260-280 °C, duration - 5-6 h, molar ratio of phenol to 1(3)-methylcycloalkene - 1:2 mol/mol and the catalyst amount is 20% based on taken phenol. Simultaneously, the yield of the target products - 2,6-di-[1(3)-methylcycloalkyl] phenols is 44.3-47.1% per taken phenol, the selectivity is 67.4-71.2% on the target product. The structure of the synthesized products was determined by ¹H NMR and IR spectroscopy. The IR spectra of the samples were recorded on the ALPHA IR Fourier spectrometer (BRUKER company, Germany) in the wave number range of 600–4000 cm⁻¹. The ¹H NMR spectra were recorded on the Bruker-300 instrument (Germany) at room temperature of CCl₄ with an internal standard, tetramethylsiloxane. As a result of the chromatographic studies of the products of phenol cycloalkylation with 1(3)-methylcycloalkenes in the presence of aluminum phenolate catalyst it became clear that the alkylate mainly contains 2,6-dicycloalkyl-substituted phenols (87.4-92.3%). After rectification of the alkylate at low pressure (20 mm Hg), the target products were obtained with a purity of 96.7-98.1% and their physico-chemical properties were determined. The resulting 2,6-di-[1(3)-methylcycloalkyl]phenols were aminomethylated by formaldehyde and aminoethylnonylimidazoline at the ratio of 1:2:2. From theoretical point of view, Mannich bases were obtained with yield of 65.7-71.7% by the interaction of 2,6-di-[1(3)-methylcycloalkyl]phenols with formaldehyde and aminoethylnonyl imidazoline. Physico-chemical properties of synthesized 4-hydroxy-3,5-di-[1(3)-methylcycloalkyl]benzylaminoethylnonylimidazolines were determined.

Key words: phenol, methylcycloalkene, alumina phenolate, spatially-hindered phenols, aminoethylnonylimidazoline, formaldehyde

Для цитирования:

Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К., Назаров И.Г., Рзаева Н.Ш., Нагиева М.В. Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности реакции аминометилирования их аминоэтилнонимидазолином. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 17–24

For citation:

Agamaliyev Z.Z., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Nazarov I.G., Rzaeva N.Sh., Nagiyeva M.V. Synthesis of spatially-hindered methylcycloalkylphenols and some peculiarities of their aminomethylation reactions by aminoethylnonylimidazoline. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 17–24

ВВЕДЕНИЕ

Способность ряда органических соединений разлагать органические гидроперекиси без образования свободных радикалов является несомненной предпосылкой того, что они могут быть использованы в смеси с ингибиторами свободных радикалов как термостабилизаторы для полиолефинов, антиоксидантов смазочных масел и топлив. К этому классу антиоксидантов относятся производные пространственно-затрудненных фенолов, содержащие в структуре различные фрагменты [1-20].

Таким образом, пространственно-затрудненные фенолы, имеющие в структуре аминные фрагменты, предотвращают процесс «вырожденного разветвления» цепи окисления полимера и в значительной степени усиливают действие антиоксидантов фенольного типа.

Представленная работа посвящена синтезу пространственно-затрудненных циклоалкилфенолов и получению на их основе аминометилированных производных оснований Манниха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез имидазолиновых производных пространственно-затрудненных фенолов осуществляли в две стадии.

I стадия – *o,o*-циклоалкилирование фенола 1(3)-метилциклоалкенами

В качестве исходного сырья были использованы фенол, 1-метилциклопентен, 1-метилциклогексен и 3-метилциклогексен.

Фенол (Ф) использовали реактивный, который перед опытом предварительно перегоняли.

1-Метилциклопентен (1-МЦП) получали изомеризацией циклогексена, получаемого дегидратацией циклогексанола: темп.кип. 75 °C; n_D^{20} 1,4347; ρ_4^{20} 0,7782; м.м. 82.

1-Метилциклогексен (1-МЦГ) получали путем конденсации изопрена с этиленом по Дильсу-Альдеру: темп.кип. 109-111 °C; n_D^{20} 1,4500; ρ_4^{20} 0,8200; м.м. 96.

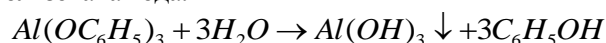
3-Метилциклогексен (3-МЦГ) получали взаимодействием пиперилена с этиленом по Дильсу-Альдеру: темп. кип. 102-103 °С; n_D^{20} 1,4460; ρ_4^{20} 0,8120; т.к. 96.

В качестве катализатора использовали фенолят алюминия. *o,o*-Циклоалкилирование фенола проводили во вращающемся автоклаве объемом 1,0 л. В подготовленный чистый автоклав загружали свежеперегранный фенол и алюминий в нужном соотношении. Реакцию проводили в атмосфере азота при условиях: температура 180 °С, продолжительность реакции 4 ч. После этого охлаждали автоклав, добавляли в рассчитанном количестве метилциклен и в атмосфере азота осуществляли реакции циклоалкилирования.

По окончании эксперимента охлаждали автоклав, выгружали продукты реакции и разрушали катализатор фенолята алюминия. Разложение катализатора после проведения процесса алкилирования можно проводить щелочью или водой. Кислоту нельзя применять не только вследствие коррозии, но и из-за сильной изомеризации *o*-производных в *n*-производные, а также из-за возможного деалкилирования циклоалкилфенолов при дальнейшей переработке. Применение щелочи для разложения катализатора связано

с образованием фенольных сточных вод, которые затем необходимо подвергать тщательной очистке.

Нами для разрушения катализатора была использована вода.



Образующийся гидрат окиси алюминия выпадает в виде мелкого осадка и фильтрацией разделяется от алкилата. Затем алкилат подвергали атмосферно-вакуумной ректификации: при этом сначала при атмосферном давлении выделяли непрореагировавшие циклоолефины, а затем под вакуумом – непрореагировавший фенол и продукты реакции.

II стадия – аминотетилирование 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)-фенолов формальдегидом и аминоэтилнонимидазолином.

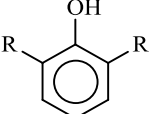
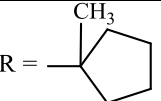
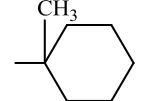
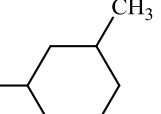
В качестве исходного сырья использованы 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)-фенолы, формальдегид и аминоэтилнонимидазолин.

Физико-химические характеристики 2,6-диметилциклоалкилфенолов даны в табл. 1.

N-[4-Гидрокси-3,5-ди(1(3)-метилциклоалкил)бензиламиноэтил]нонимидазолины получали взаимодействием 2,6-диметилциклоалкилфенолов с формальдегидом и амином в соотношении 1:2:2.

Таблица 1

Физико-химические показатели 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил)фенолов
Table 1. Physico-chemical properties of 2,6-di(1(3)-methylcycloalkyl)phenols

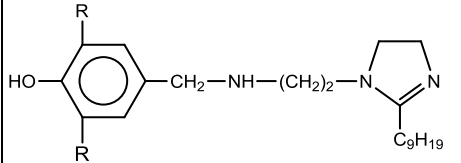
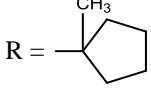
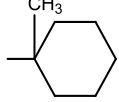
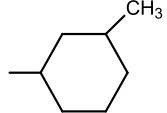
	Темп. кипения при 20 мм рт.ст., °С	n_D^{20}	ρ_4^{20}	М. м.	Вычислено, % Найдено, %	
					С	Н
	218-221	1,5453	1,0030	258	83,3 83,7	10,1 9,7
	232-235	1,5460	1,0046	286	83,9 83,6	10,5 10,4
	224-226	1,5455	1,0040	286	83,9 83,5	10,5 10,1

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой и термометром, загружали 64,5 г 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола, 60,0 г аминоэтилнонимидазолина, 64,5 г бензола, при перемешивании при 40 °С из капельной воронки добавляли 25,0 г 30%-ного раствора формальдегида, реакционную смесь выдерживали в течении 1 ч. Затем температуру постепенно поднимали до 80 °С и выдерживали еще 2 ч при постоянном перемешивании, после чего промывали водой для удаления не вступившего

в реакцию формальдегида. Выход целового продукта составляет 66,3% от теории. Синтез N-[4-гидрокси-3,5-ди(1-метилциклогексил) бензиламиноэтил]нонимидазолина и N-[4-гидрокси-3,5-ди(3-метилциклогексил)бензиламиноэтил]нонимидазолина проводили аналогичной методике с выходами 71,7 и 65,7% соответственно. Характеристики целевых продуктов приведены в табл. 2.

Аминосоединения очищали от циклоалкилфенола переводом их в солянокислую соль. Далее

Физико-химические показатели N-{4-гидрокси-3,5-ди[1(3)-метилциклоалкил]бензиламиноэтил}нонилимидазолинов
Table 2. Physico-chemical properties of N-{4-hydroxy-3,5-di [1(3)-methylcycloalkyl]benzylaminoethyl}nonylimidaz-olines

	Температура кипения при 5 мм рт.ст., °С	n_D^{20}	ρ_4^{20}	М.м.	Вычислено, % Найдено, %		
					С	Н	Н
 $C_{33}H_{54}N_3O$	220-224	1,6753	1,133	509	$\frac{77,8}{77,3}$	$\frac{13,9}{13,5}$	$\frac{8,3}{7,8}$
 $C_{35}H_{59}N_3O$	228-233	1,7605	1,186	537	$\frac{78,2}{78,0}$	$\frac{11,0}{10,5}$	$\frac{7,8}{7,3}$
 $C_{35}H_{59}N_3O$	226-230	1,7128	1,164	537	$\frac{78,2}{77,6}$	$\frac{11,0}{10,7}$	$\frac{7,8}{7,2}$

водный раствор солянокислой соли амина обрабатывали концентрированным раствором NH_4OH и выделяли свободные аминсоединения. Полученный амин отделяли от воды экстракцией бензолом. После отгонки бензола остаток подвергали ректификации под вакуумом, определяли его физико-химические характеристики и чистоту полученных продуктов. Состав и структуру продуктов определяли с помощью хроматографического и спектрального анализов.

Хроматографический анализ 2,6-ди(циклоалкил)фенолов осуществляли на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Длина колонки – 2 м, твердый носитель – хроматон – N-AW-DMS, промытый кислотой и силанизированный диметилхлорсиланом, фракция $0,2 \pm 0,25$ мм. неподвижная фаза – 5%-ный метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки $50^\circ C$, конечная – $280^\circ C$, скорость программирования – $10^\circ C$ в мин, скорость газоносителя геля – 50 мл/мин, температура испарителя – $355^\circ C$, температура детектора – $300^\circ C$, скорость диаграммной ленты – 60 мм/ч. Для расчета использовали метод внутренней нормализации, основанный на приведении к 100% суммы площадей пиков.

Структуру синтезированных продуктов определяли методом ИК и 1H ЯМР спектроскопии. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК Фурье спектрометре ALPHA (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел $600-4000\text{ см}^{-1}$. Спектры 1H ЯМР снимали на приборе «Bruker-300»

(Германия) при комнатной температуре CCl_4 с внутренним стандартом – тетраметилсилоксаном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами осуществлены исследования реакции *o,o*-циклоалкилирования фенола 1-метилциклопентеном, 1-метилциклогексеном и 3-метилциклогексеном в присутствии катализатора фенолята алюминия, с целью получения 2,6-дициклоалкилзамещенных фенолов (рис. 1).

На рис. 2 приведены кривые зависимости выхода 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола от температуры, продолжительности опыта, мольного соотношения исходных компонентов и количества катализатора.

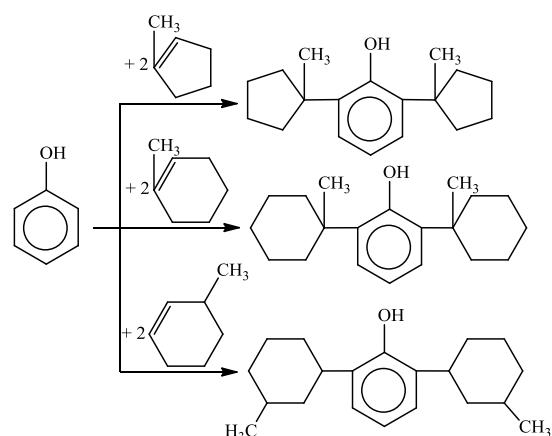


Рис. 1. Реакции циклоалкилирования фенола 1-метилциклопентеном, 1-метилциклогексеном и 3-метилциклогексеном
 Fig. 1. Reactions of cycloalkylation of phenol with 1-methylcyclopentene, 1-methylcyclohexene and 3-methylcyclohexene

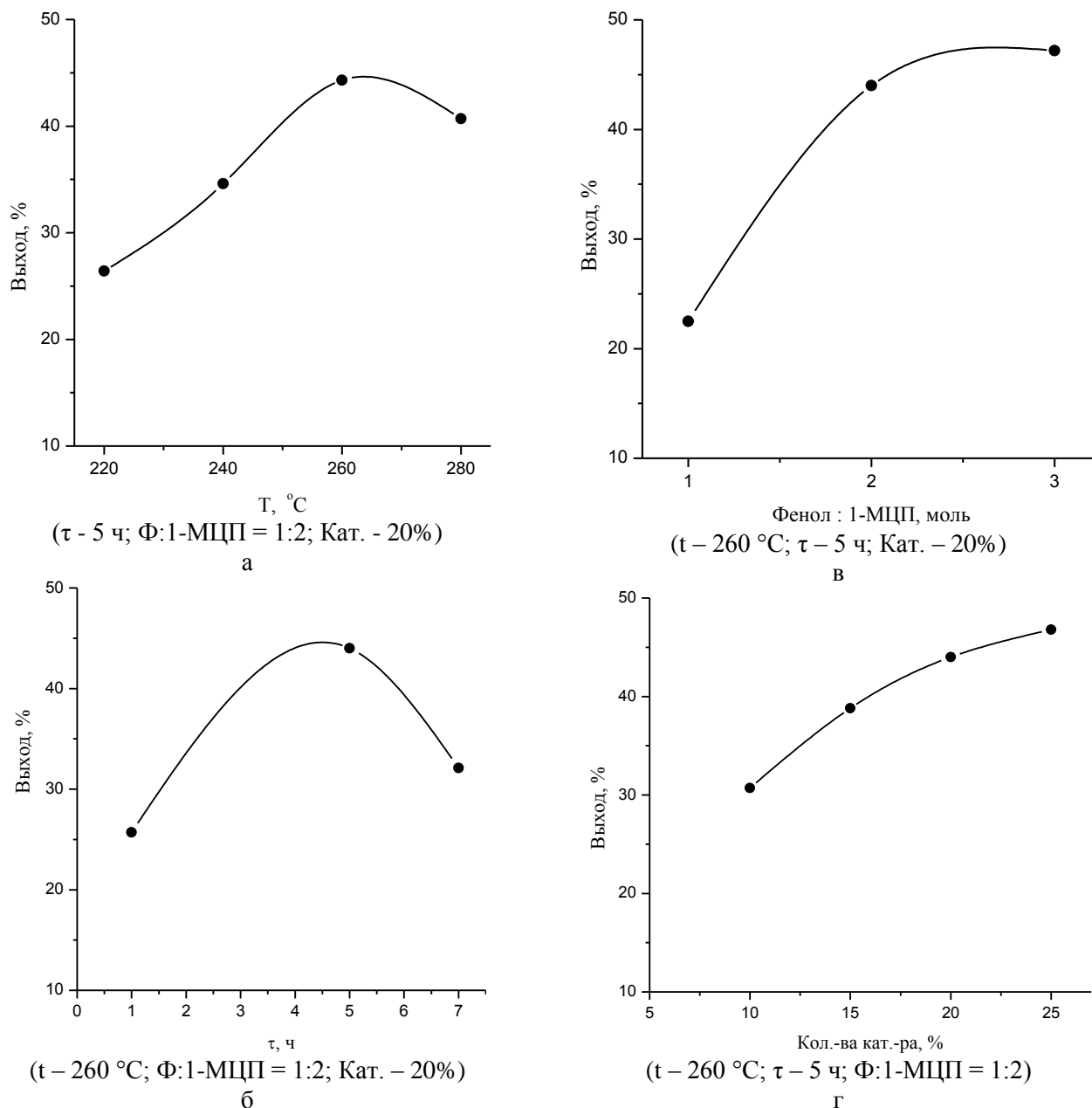


Рис. 2. Зависимость выхода 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола от температуры (а), продолжительности (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)

Fig. 2. Dependence of the yield of 2,6-di(1-methylcyclopentyl) phenol on temperature (a), duration (б), molar ratio of initial components (в) and the catalyst amount (г)

Как видно из рис. 2 а, максимальный выход 2,6-ди(1-метилциклопентил)фенола – 44,3% от теории на взятый фенол получается при температуре реакции 260 °С. При температурах 220-240 °С выход целевого продукта составляет всего лишь 26,4-34,6% соответственно.

Увеличение времени реакции от 1 ч до 5 ч приводит к повышению выхода целевого продукта от 25,7 до 44,3 %; дальнейшее увеличение продолжительности опыта не способствует подъему выхода

целевого продукта реакции, так как при нахождении исходных компонентов в зоне реакции 7 ч выход уменьшается до 37,3%. С увеличением времени реакции наблюдается увеличение концентрации исходного фенола, что отражается на выходе целевого продукта и подтверждает мнение о деалкилировании при длительном пребывании в зоне реакции при высоких температурах.

Результаты экспериментов показывают, что мольное отношение фенола к 1-МЦП-у 1:2 моль/моль

являлось оптимальным. Как видно из рис. 2 в, с увеличением концентрации 1-МЦП-а в исходной смеси увеличивается количество 2,6-ди(1-метилциклопентил)фенола в алкилате до 47,2%. Однако надо отметить, что с увеличением концентрации исходного циклена уменьшается селективность процесса за счет образования других изомеров циклоалкилфенолов.

Рисуночные материалы свидетельствуют о том, что количество катализатора фенолята алюминия в реакциях *o,o*-циклоалкилирования играет также определяющую роль. Из рисунка видно, что при количестве катализатора 20% выход целевого продукта является оптимальным – 44,3%.

На основании вышеуказанного можно заключить, что для получения максимального выхода 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола необходимы следующие условия: температура реакции 260 °С, продолжительность 5 ч, мольное отношение фенола к 1-МЦП-у 1:2 моль/моль и количество катализатора 20% в расчете на взятый фенол. При этом выход целевого продукта составляет 44,3%.

После выделения 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола ректификацией при низком давлении (20 мм рт.ст.) определены его химическое строение и физико-химические показатели.

В ИК спектре наблюдаются следующие области поглощения: пятичленный цикл (валентное колебание CH_2 группы) характеризуется полосами поглощения в области 2920, 2850 и 1440 см^{-1} ; OH группа 1506, 1595-1600 см^{-1} и 3100-3500 см^{-1} ; 1450

и 1610 см^{-1} $\text{C}=\text{C}$ связь ароматического ядра, 1380 см^{-3} $\text{C}-\text{H}$ связи CH_3 групп.

В ^1H ЯМР спектре соединения сигналов насыщенных циклических структур проявились в области химического сдвига $\delta = 1,35-1,6$ м.д., сигналы CH_3 группы при $\delta = 0,95$ м.д. Сигналы протонов ароматического ядра проявились при $\delta = 6,5-7,1$ м.д., а в гидроксильной группе, связанной с ароматическим кольцом при $\delta = 6,15$ м.д.

Аналогичным образом осуществлена реакция *o,o*-циклоалкилирования фенола 1- и 3-метилциклогексенами. Установлено, что при температуре 270-280 °С, продолжительности 6 ч, мольном соотношении фенола к 1(3)-метилциклогексенам 1:2 моль/моль и количестве катализатора 20 % в расчете на взятый фенол выход целевых продуктов – 2,6-ди(1(3)-метилциклогексил)-фенолов составляет 46,3-47,1% от теории на взятый фенол.

ИК и ^1H ЯМР спектры 2,6-ди(1(3)-метилциклогексил)фенолов аналогичны спектрам 2,6-ди(1-метилциклопентил) фенола, однако, в спектрах ИК циклогексановое кольцо охарактеризовано полосами валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ при 2920 и 2850 см^{-1} , а также полосами при 1108, 1345 см^{-1} , характеризующими деформационные колебания группы CH_2 в цикле.

Аминометилирование 2,6-ди(1(3)-метилциклоалкил) фенолов с формальдегидом и аминоэтил-нонилимидазолином осуществляли по вышеуказанной методике (рис. 3).

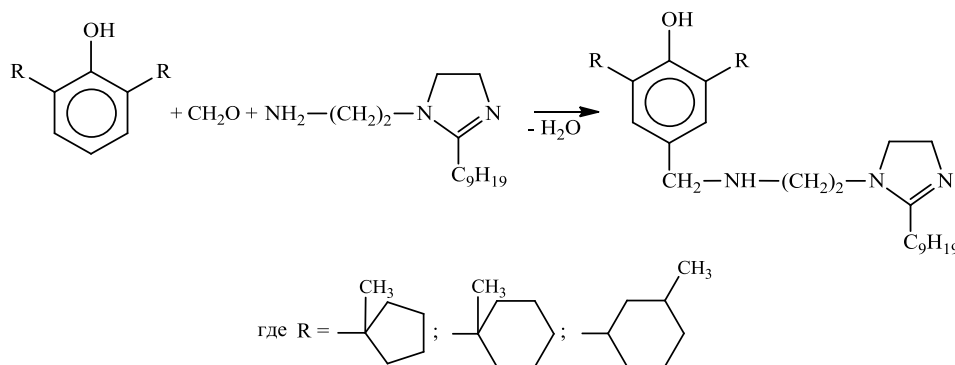


Рис. 3. Реакция аминометилирования 2,6-ди[1(3)-метилциклоалкил] фенолов формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином
 Fig. 3. The reaction of aminomethylation of 2,6-di [1 (3) -methylcycloalkyl] phenols with formaldehyde and aminoethylnonimidazoline

ИК спектр N-[4-Гидрокси-3,5-ди[1(3)-метилциклоалкил]бензиламиноэтил]нонилимидазолина идентичен спектру 1-метилциклопентена, однако NH -группа наблюдается в области 3050 см^{-1} , $\text{C}=\text{N}$ 920, 976 см^{-1} , $\text{C}-\text{N}$ 1094, 1100, 1120, 1300 см^{-1} .

В ^1H ЯМР спектре N-[4-Гидрокси-3,5-ди[1(3)-метилциклоалкил]бензиламиноэтил]нонилими-

дазолина, в отличие от 1-метилциклопентена, резонансный сигнал при $\delta = 3,60$ м.д. соответствует протона NH -группа, сигналы $\delta = 4,75$ м.д. протонам CH_2 -радикала.

ИК и ^1H ЯМР спектры N-[4-гидрокси-3,5-ди(3-метилциклогексил)бензиламиноэтил]нонилимидазолина идентичны спектрам N-[4-Гидрокси-3,5-ди(1(3)-метилциклоалкил)бензиламиноэтил]-

нонилимидазолина. Физико-химические характеристики синтезированных имидазолинов приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

Циклоалкилированием фенола в присутствии катализатора фенолята алюминия 1(3)-метилциклоалкенами получены 2,6-ди(1(3)-метилцикло-

алкил)фенолы с выходом 44,3-47,1% на взятый фенол, селективностью 67,4-71,2% по целевому продукту.

Аминометелированием 2,6-ди-(1(3)-метилциклоалкил) фенолов с формальдегидом и аминоэтилнонилимидазолином получены основания Манниха с выходом 65,7-71,7% от теории.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нугуманова Г.Н., Бухаров С.В., Тагашева Р.Г. Синтез пространственно-затрудненных фенольных соединений на основе индола и его производных. *ЖОХ*. 2007. Т. 43. Вып. 12. С. 1796-1801.
2. Чукичева И.Ю., Стерихин Л.В., Кучин А.В. Молекулярная тандемная перегруппировка при алкилировании фенола камфеном. *ЖОХ*. 2008. Т. 44. Вып. 1. С. 69-73.
3. Зиятдинова Г.К., Будников К.К. Природные фенольные антиоксиданты в биоаналитической химии: состояние проблемы и перспективы развития. *Усп. химии*. 2015. Т. 84. Вып. 2. С. 194-224 DOI: 10.1070/RCR4436.
4. Агамалиев З.З., Мехтизаде Р.А., Назаров И.Г., Амиров Ф.А., Расулов Ч.К. Алкилирование пара-крезола циклодимерами изопрена в присутствии фосфорсодержащего цеолита. *Мир нефтенрод.* 2017. Вып. 9. С. 16-19.
5. Mirzayev V.H. Some Peculiarities of alkylation Reactions of phenol with C₄-fraction dimerization products of pyrolysis process. *Elixir Appl. Chem.* 2017. N 109. P. 47926-47928.
6. Меджидов Э.А., Чалышкан М.М., Багирзаде Р.З., Расулов Ч.К. Синтез 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона на основе продукта взаимодействия фенола с компонентами фракции 130-190 °С продуктов пиролиза бензина. *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 57-65. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5462.
7. Tan-feng Tsai, Fey-long Wang. Ortho-alkylation of phenol derivatives with methanol over magnesium oxide catalysts. *Catal. Lett.* 2001. V. 73. N 2. P. 167-173. DOI: 10.1023/A:1016637304150.
8. Vanden Eynde J.J., Maillieux I. Quaternary ammonium salt-assisted organic reactions in water: alkylation of phenols. *Synth. Commun.: Internat. J. Rapid Commun. Synth. Org. Chem.* 2001. V. 31. P. 1-7. DOI: 10.1081/SCC-100000172.
9. Kumbar S., Shanbhag G., Lefebvre F. Heteropoly acid supported on titania as solid acid catalyst in alkylation of p-cresol with tert-butanol. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2006. V. 256. P. 324-334. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.05.024.
10. Постнова М.В., Кошель С.Г., Лебедева Н.В., Кузнецова Е.А., Кошель Г.Н. Синтез циклогексилфенолов. *ЖОХ*. 2003. Т. 39. Вып. 10. С. 1487-1489.
11. Oconnor C.T., Moon G., Böhringer W. Alkylation of phenol and m-cresol over zeolites. *Collect. Chem. Commun.* 2003. N 68. P. 1949-1968. DOI: 10.1135/cccc20031949.
12. Gandhe A.R., Fernandes J.B. Methylation of phenol over Degussa P₂₅TiO₂. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2005. V. 226. P.171-177. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.10.035.
13. Yadav G.D., Doshi N.S. Alkylation of phenol with methyl-tert-butyl ether and tert-butanol over solid acids: efficacies of clay-based catalysts. *Appl. Catal.* 2002. V. 236. P. 129-147. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00300-9.
14. Grigg R., Ngampong Kongkathip, Boonsong Kongkatip, Suwaporn Luangkamin, Ali Dondas H. Palladium catalysed reaction of allene with phenols phenoxymethyl-1,3-dienes and their further reactions. *Tetraedron*. 2011. V. 57. P. 7965-7978. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00771-2.

REFERENCES

1. Nugumanova G.N., Bukharov S.V., Tagasheva R.G. Synthesis of spatially-hindered phenol compounds on the basis of indole and its derivatives. *Zhurn. Org. Khim.* 2007. V. 43. N 12. P.1796-1801 (in Russian).
2. Chukicheva I.Yu., Sterikhin L.V., Kuchin A.V. Molecular tandem rearrangement in alkylation of phenol by camphene. *Zhurn. Org. Khim.* 2008. V. 44. N 1. P.69-73 (in Russian).
3. Ziyatdinova G.K., Budnikov K.K. Natural phenolic antioxidants in bioanalytical chemistry: state of the problem and development prospects. *Uspekhi Khimii*. 2015. V. 84. N 2. P. 194-224 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4436>.
4. Aghamaliyev Z.Z., Mehdizadeh R.A., Nazarov I.G., Amirov F.A., Rasulov Ch.K. Alkylation of para-cresol by cyclodimers of isoprene in the presence of phosphor-containing zeolite. *Mir Nefteproduktov*. 2017. N 9. P.16-19 (in Russian).
5. Mirzayev V.H. Some peculiarities of alkylation reactions of phenol with C₄-fraction of dimerization products of pyrolysis process. *Elixir Appl. Chem.* 2017. N 109. P. 47926-47928.
6. Majidov E.A., Chalyskan M.M., Bagirzade R.Z., Rasulov Ch.K. Synthesis of 2-hydroxy-5-arylalkylacetofenone on the basis of product of phenol reaction with the components of fraction 130-190 °C pirolysis products. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khimiya Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2017. V. 60. N 7. P. 57-65. DOI: <https://doi.org/10.6060/tcct.2017607.5462>.
7. Tan-feng Tsai, Fey-long Wang. Ortho-alkylation of phenol derivatives with methanol over magnesium oxide catalysts. *Catal. Lett.* 2001. V. 73. N 2. P. 167-173. DOI: 10.1023/A:1016637304150.
8. Vanden Eynde J.J., Maillieux I. Quaternary ammonium salt-assisted organic reactions in water: alkylation of phenols. *Synth. Commun.: Internat. J. Rapid Commun. Synth. Org. Chem.* 2001. V. 31. P. 1-7. DOI: 10.1081/SCC-100000172.
9. Kumbar S., Shanbhag G., Lefebvre F. Heteropoly acid supported on titania as solid acid catalyst in alkylation of p-cresol with tert-butanol. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2006. V. 256. P. 324-334. DOI: 10.1016/j.molcata.2006.05.024.
10. Postnova M.V., Koshel S.G., Lebedeva N.V., Kuznetsova E.A., Koshel G.N. Synthesis of cyclohexyl phenols. *Zhurn. Org. Khim.* 2003. V. 39. N 10. P.1487-1489 (in Russian).
11. Oconnor C.T., Moon G., Böhringer W. Alkylation of phenol and m-cresol over zeolites. *Collect. Chem. Commun.* 2003. N 68. P. 1949-1968. DOI: 10.1135/cccc20031949.
12. Gandhe A.R., Fernandes J.B. Methylation of phenol over Degussa P₂₅TiO₂. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 2005. V. 226. P.171-177. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.10.035.
13. Yadav G.D., Doshi N.S. Alkylation of phenol with methyl-tert-butyl ether and tert-butanol over solid acids: efficacies of clay-based catalysts. *Appl. Catal.* 2002. V. 236. P. 129-147. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00300-9.
14. Grigg R., Ngampong Kongkathip, Boonsong Kongkatip, Suwaporn Luangkamin, Ali Dondas H. Palladium catalysed reaction of allene with phenols phenoxymethyl-1,3-

15. **Abdol R. Hajipour, Hirbod Karimi.** Zirconium phosphate nanoparticles as remarkable solid acid catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol. *Chin. J. Catal.* 2014. V. 35. P. 1136-1147. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60060-7.
16. **Mirzoyev V.H.** Synthesis of p-(cyclohexese-3-yl-ethyl)-phenol and some peculiarities of its phosphitization with trichoride phosphorous. *Asian j. chem.* 2018. V. 30. N 2. P. 762-766.
17. **Praveen K. Khatri, Manvi Manchanda, Suman L. Jain.** Polymer impregnated sulfonated carbon composite solid acid catalyst for alkylation of phenol with methyl-tret-butyl ether. *Royal soc. Chem. Adv.* 2015. N 5. P. 3286-3289. DOI: 10.1039/c4ra11033a.
18. **Abdol R. Hajipour, Hirbod Karimi.** Hexagonal zirconium phosphate nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol with cyclohexanol. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 482. P. 99-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.05.036.
19. **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.
20. **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.
- dienes and their further reactions. *Tetradron.* 2011. V. 57. P. 7965-7978. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)00771-2.
15. **Abdol R. Hajipour, Hirbod Karimi.** Zirconium phosphate nanoparticles as remarkable solid acid catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol. *Chin. J. Catal.* 2014. V. 35. P. 1136-1147. DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60060-7.
16. **Mirzoyev V.H.** Synthesis of p-(cyclohexese-3-yl-ethyl)-phenol and some peculiarities of its phosphitization with trichoride phosphorous. *Asian J. Chem.* 2018. V. 30. N 2. P. 762-766.
17. **Praveen K. Khatri, Manvi Manchanda, Suman L. Jain.** Polymer impregnated sulfonated carbon composite solid acid catalyst for alkylation of phenol with methyl-tret-butyl ether. *Royal Soc. Chem. Adv.* 2015. N 5. P. 3286-3289. DOI: 10.1039/c4ra11033a.
18. **Abdol R. Hajipour, Hirbod Karimi.** Hexagonal zirconium phosphate nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol with cyclohexanol. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 482. P. 99-107. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.05.036.
19. **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.
20. **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.

Поступила в редакцию 04.04.2018
Принята к опубликованию 03.12.2018

Received 04.04.2018
Accepted 03.12.2018