

СИНТЕЗ 2-ГИДРОКСИ-3[3(4)-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-3-ИЛ-ИЗОПРОПИЛ]-5-МЕТИЛАЦЕТОФЕНОНОВ**Г.З. Гейдарли, М.В. Нагиева, З.З. Агамалиев, Ч.К. Салманова, Ч.К. Расулов**

Гюнай Заман кызы Гейдарли (ORCID 0000-0002-1358-1903)*, Мехрибан Видади кызы Нагиева (ORCID 0000-0001-7823-0832), Заур Забил оглы Агамалиев (ORCID 0000-0003-2866-1401), Чимназ Кафар кызы Салманова (ORCID 0000-0001-6702-446X), Чингиз Князь оглы Расулов (ORCID 0000-0003-4999-2955)

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

E-mail: heyderligunay6@gmail.com*, mehri.nagiyeva@mail.ru, zaur_agamaliyev@hotmail.com, salmanovachimnaz@mail.ru, rchk49@mail.ru

Приведены результаты циклоалкилирования фенола дипреном, дипентеном и их смесью в присутствии катализатора КУ-23, изучены влияния кинетических параметров на выход целевых продуктов. Температуру реакций варьировали в интервале от 80 до 140 °С, продолжительность реакций от 2 до 6 ч, мольное соотношение п-крезола к циклену от 2:1 до 1:2 моль/моль, количество катализатора – 5-15%. Выявлено, что для получения максимального выхода 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолов необходимы следующие условия: температура 130-140 °С, продолжительность реакции 5-6 ч, мольное отношение п-крезола к метилциклоалкену 1:2 моль/моль и количество катализатора 12-15% в расчете на взятый п-крезол. При этом выход целевых – 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолов составляет 66,7-70,8% (на взятый п-крезол), а селективность – 87,9-91,3% (по целевому продукту). Хроматографические исследования продуктов реакции циклоалкилирования п-крезола циклодимерами изопрена в присутствии катализатора КУ-23 показали, что в алкилате в основном содержатся 2-циклоалкилзамещенные фенолы (79,4-85,0%). После ректификации алкилата при низком давлении (5 мм рт.ст.) целевые продукты получали с чистотой 90,7-92,3%, структуры синтезированных соединений были подтверждены методами ИК-, ¹Н ЯМР-спектроскопией, определены физико-химические показатели. Полученные 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолы подвергали ацилированию с уксусной кислотой в присутствии нано-структурированного ZnCl₂. Взаимодействием 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолов с уксусной кислотой с использованием в качестве катализатора нано-размерного ZnCl₂ были получены циклоалкилацетофеноны с выходом 65,6-68,4% от теории. Структуры синтезированных целевых продуктов подтверждены современными спектроскопическими методами, проведен элементный анализ, найдены физико-химические показатели синтезированных 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-метилацетофенонов.

Ключевые слова: п-крезол, циклодимеры изопрена, катализатор, алкилирование, 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенол, уксусная кислота, нанокаталитическая система, ацилирование

SYNTHESIS OF 2-HYDROXY-3[3(4)-METHYLCYCLOGEXEN-3-YL-ISOPROPYL]-5-METHYLACETOPHENONES**G.Z. Haydarli, M.V. Naghiyeva, Z.Z. Aghamaliyev, Ch.K. Salmanova, Ch.K. Rasulov**

Gunay Z. Haydarli (ORCID 0000-0002-1358-1903)*, Mehriban V. Naghiyeva (ORCID 0000-0001-7823-0832), Zaur Z. Aghamaliyev (ORCID 0000-0003-2866-1401), Chimnaz K. Salmanova (ORCID 0000-0001-6702-446X), Chingiz K. Rasulov (ORCID 0000-0003-4999-2955)

Institute of Petrochemical Processes named after Acad. Yu.G. Mamedaliev, NAS of Azerbaijan, Khodzhalay ave., 30, Baku, AZ1025, Azerbaijan Republic

E-mail: heyderligunay6@gmail.com*, mehri.nagiyeva@mail.ru, zaur_agamaliyev@hotmail.com, salmanovachimnaz@mail.ru, rchk49@mail.ru

The results of the cycloalkylation of phenol with diprene, dipentene and their mixture in the presence of the KU-23 catalyst are presented. The effect of kinetic parameters on the yield of target products is studied. The reaction temperature was varied in the range from 80 to 140 °C, the reaction time was from 2 to 6 h, the molar ratio of p-cresol to cyclene was from 2:1 to 1:2 mol/mol, the amount of catalyst was 5-15%. It was found that to obtain the maximum yield of 2[3(4)-methylcyclohexene-3-yl-isopropyl]-4-methylphenols, the following conditions are required: temperature 130-140 °C, reaction time 5-6 h, molar ratio of p-cresol to methylcycloalkene 1:2 mol/mol and the amount of catalyst 12-15% based on taken p-cresol. The yield of the target - 2[3(4)-methylcyclohexene-3-yl-isopropyl]-4-methylphenols is 66.7-70.8% (for taken p-cresol), and the selectivity is 87.9-91.3% (for the target product). Chromatographic studies of the products of the cycloalkylation of p-cresol with cyclodimers of isoprene in the presence KU-23 catalyst showed that the alkylate mainly contains 2-cycloalkyl-substituted phenols (79.4-85.0%). After rectification of the alkylate at low pressure (5 mm Hg), the target products were obtained with a purity of 90.7-92.3%. The structures of the synthesized compounds were confirmed by IR and ¹H NMR spectroscopy, and the physicochemical properties were determined. The obtaining 2[3(4)-methylcyclohexene-3-yl-isopropyl]-4-methylphenols were acylated with acetic acid in the presence of nanostructured ZnCl₂. The reaction of 2[3(4)-methylcyclohexene-3-yl-isopropyl]-4-methylphenols with acetic acid using nano-sized ZnCl₂ as a catalyst have given cycloalkylacetophenones in 65.6-68.4% yield from theory. The structures of the synthesized target products were confirmed by modern spectroscopic methods, elemental analysis, and the physicochemical properties of the synthesized 2-hydroxy-3[3(4)-methylcyclohexene-3-yl-isopropyl]-5-methylacetophenones were found.

Key words: p-cresol, cyclodimers of isoprene, nanocatalytic system, alkylation, 2[3(4)-methylcyclohexene-3-yl-isopropyl]-4-methylphenol, acetic acid, acylation

Для цитирования:

Гейдарли Г.З., Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Салманова Ч.К., Расулов Ч.К. Синтез 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-метилацетофенонов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 3. С. 100–106

For citation:

Haydarli G.Z., Naghiyeva M.V., Aghamaliyev Z.Z., Salmanova Ch.K., Rasulov Ch.K. Synthesis of 2-hydroxy-3[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-5-methylacetophenones. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 3. P. 100–106

ВВЕДЕНИЕ

Алкилфенольные химические добавки успешно применяются в различных отраслях промышленности. Их используют в качестве исходных соединений для получения эффективных антиоксидантов, пластификаторов, присадок, термо-, фотостабилизаторов и т.д. для полимерных материалов, синтетических каучуков, масел и топлив [1-7]. Они широко используются в синтезе продуктов для катализаторов олиго- и полимеризационных процессов нового поколения [8-10], а также в виде лекарственных препаратов против вредителей и болезней растений в сельском хозяйстве [11-15].

Целью представленной работы является исследование реакций алкилирования *n*-крезола с дипреном, дипентеном и их смесью в присутствии катализатора КУ-23, а также синтез на их основе 2-гидрокси-3(метилциклогексенил-изопропил)-5-метилацетофенонов в присутствии нано-структурированного ZnCl₂ (осуществляется впервые).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осуществления научных исследований в качестве сырья использовали *n*-крезол, 1-метил-3-изопропенилциклогексен-1-ил(дипрен), 1-метил-4-изопропенилциклогексен-1-ил (дипентен) и их смесь (160-180 °C фракции), уксусную кислоту (УК).

Синтез ацетофеноновых производных 2(метилциклоалкил)-4-метилфенолов осуществляли в две стадии.

I стадия – алкилирование *n*-крезола циклодимерами изопрена

n-Крезол использовали реактивный (ГОСТ 32580-2013), перед опытом перегоняли.

Дипрен (ДП) получали реакцией циклодимеризации изопрена в автоклаве. Продукт обладал следующими физико-химическими свойствами: $T_{\text{кип.}} = 160-161 \text{ } ^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4656$, $\rho_4^{20} = 0,8347$, Мм – 136.

Дипентен (ДПТ), получаемый тем же способом, после перегонки характеризуется следующими свойствами: $T_{\text{кип.}} = 174-175 \text{ } ^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4745$, $\rho_4^{20} = 0,8476$, Мм – 136.

Циклодимер изопрена (ЦДИ) получали циклодимеризацией изопрена в автоклаве. Из продуктов циклодимеризации выделять ДП и ДПТ отдельно трудно, поэтому было решено в качестве алкилирующего агента для реакции алкилирования брать смесь этих продуктов, что выгодно с экономической и технологической точки зрения. Из полученного продукта перегонкой отделяли фракцию 160-180 °С. ЦДИ в основном состоит из смеси ДП и ДПТ и обладает следующими физико-химическими показателями: $T_{\text{кип.}} = 160-180$ °С, $n_D^{20} = 1,4735$, $\rho_4^{20} = 0,8458$, Мм – 136.

Алкилирование осуществляли по известной методике [16-19].

II стадия – ацилирование 2-циклоалкил-4-метилфенолов с уксусной кислотой в присутствии наноструктурированного $ZnCl_2$. В качестве сырья были использованы уксусная кислота, 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолы (ЦАФ), физико-химические показатели которых, приведены в табл. 1.

Уксусная кислота (ГОСТ 61-75) имела квалификацию «х.ч.» (ледяная уксусная кислота).

Ацилирование осуществляли по известной методике [20].

Структуру синтезированных продуктов подтверждали методами ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии. ИК спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре ALPNA (фирма BRUKER, Германия) в диапазоне волновых чисел 600-4000 cm^{-1} . Спектры 1H и ^{13}C ЯМР снимали на приборе «Bruker TOP SPIN» (1H 300.10 МГц) при комнатной температуре в CCl_4 с внутренним стандартом – тетраметилсиланом.

Элементный состав полученных соединений был определен на анализаторе марки «Leco Europe B.V.» (VOUERSWEG 118-6161 AG GELEEN-NEDERLAND; Postbus 1174-6160 BO GELLEN).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I стадия. С целью получения 2-циклоалкил-4-метилфенолов, нами осуществлены исследования реакции *n*-крезола с дипреном, дипентеном и их смесью в присутствии КУ-23.

Выявлено, что в отличие от реакции циклоалкилирования *n*-крезола другими алкилирующими агентами, для проведения реакции циклоалкилирования циклодимеров изопрена с *n*-крезолом требуются более жесткие условия; эта разница объясняется реакционной способностью ЦДИ.

Было изучено влияние разных режимных параметров (температуры в интервале 80-140 °С, продолжительности реакции от 2 до 6 ч, мольного

соотношения от 2:1 до 1:2 *n*-крезола к метилциклоалкенам, количества катализатора 5-15% по отношению к взятому *n*-крезолу) на ход реакции алкилирования *n*-крезола.

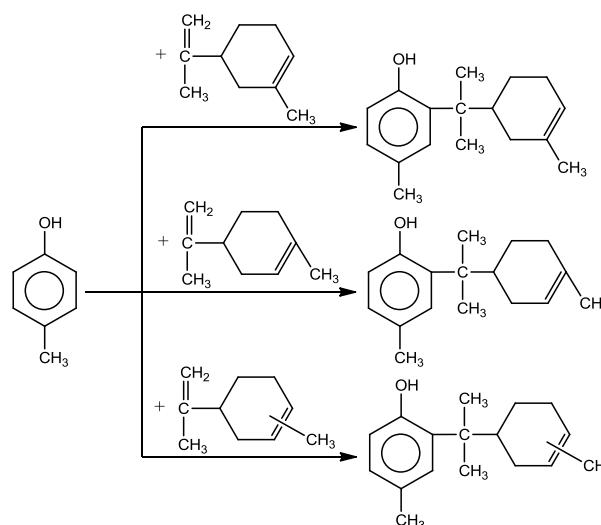


Рис. 1. Схема алкилирования реакции *n*-крезола с дипреном, дипентеном и их смесью

Fig. 1. Scheme of alkylation of the reaction of *p*-cresol with diprene, dipentene and their mixture

На рис. 2 показаны результаты реакции циклоалкилирования *n*-крезола с дипреном в присутствии катализатора КУ-23.

Из данных рис. 2 видно, что при повышении температуры от 80 до 130 °С выход целевого продукта возрастает от 35,0 до 70,8%. С увеличением температуры реакции алкилирования выше 130 °С выход и селективность целевого продукта постепенно понижаются.

Если продолжительность опыта продлить от 2 до 5 ч при 130 °С, выход целевого продукта составит 44,2-70,8%, но при увеличении времени до 6 ч выход уменьшается до 68,7%. Поэтому самый приемлемый выход достигается при времени реакции 5 ч; далее выход целевого продукта понижается, что объясняется его разложением и образованием циклоалкил-*n*-крезола в 2,6-ди-положении. При мольном соотношении *n*-крезола с дипреном, равном 1:1, селективность достигает максимального предела (89,7%). Если взять дипрен в избытке, выход целевого продукта понижается – 42,5%. Это объясняется получением 2,6-циклоалкил-4-метилфенола. При увеличении концентрации *n*-крезола в реакционной смеси вступает в реакцию двойная связь циклогексена дипрена, и поэтому выход и селективность целевого продукта понижаются. При количестве катализатора, равном 12% по отношению к взятому *n*-крезолу, найден оптимальный выход целевого продукта.

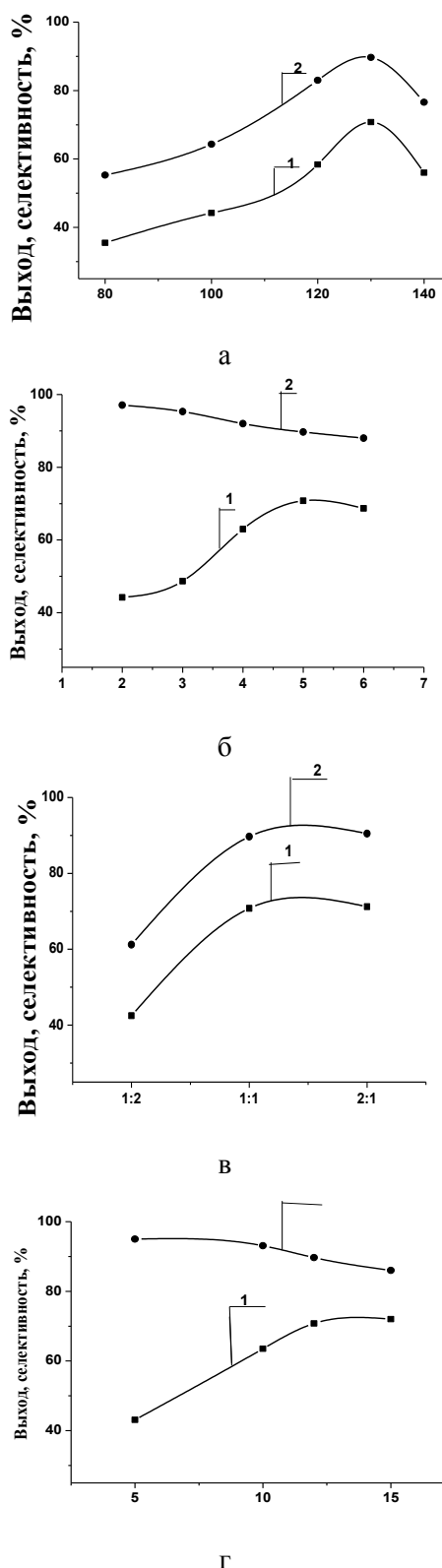


Рис. 2. Зависимости выхода (1) и селективности (2) о-циклоалкил-*p*-крезола полученного на основе ДП от температуры (а), времени (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)

Fig. 2. Dependence of yield (1) and selectivity (2) of o-cycloalkyl-*p*-cresol obtained on the basis of DP on temperature (a), reaction time (б), molar ratio of initial components (в) and amount of catalyst (г)

После отделения перегонкой от алкилата целевого продукта были установлены его физико-химические свойства, а также структурное строение методами ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии.

Циклическая структура о-циклоалкил-*p*-крезола на основе ДП в ^1H ЯМР спектрах наблюдается в полосе $\delta = 1,35-1,6$ ppm, а сигнал CH_3 группы в полосе $\delta = 0,9$ ppm. Сигналы протонов ароматического ядра были найдены в полосе $\delta = 6,75$ ppm, а протона гидроксильной группы, соединенного с ароматическим кольцом, в $\delta = 6,5$ ppm, $\text{C}=\text{C}$ связь циклогексенового кольца наблюдается в виде мало интенсивного мультиплета $\delta = 5,2-5,4$ ppm.

В ИК спектрах 2(3-метилциклогексен-3-ил-изопропил)-4-метилфенола были найдены следующие группы: OH группа $3100-3500$ cm^{-1} , CH_3 группа – 1380 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}$ связь ароматического кольца – 1630 cm^{-1} наблюдается в этих полосах. Наличие второго замещения в бензольном ядре наблюдается в полосах 2920 и 2840 cm^{-1} , скелетные сдвиги нафтенового кольца в полосах 830 и 880 cm^{-1} . Пара-замещения бензольного кольца наблюдаются в полосах 828 , 1240 , 1590 , 1610 и 390 cm^{-1} .

Для процесса алкилирования *p*-крезола с дипреном в присутствии катализатора КУ-23 найдены оптимальные условия. Было выявлено, что при температуре реакции 130 $^{\circ}\text{C}$, времени 5 ч, мольном соотношении исходных компонентов $1:1$, количестве катализатора 12% , выход целевого продукта по отношению к взятому *p*-крезолу равен $70,8\%$, а селективность – $89,7\%$ по целевому продукту.

Аналогичным образом исследованы реакции алкилирования *p*-крезола дипентеном и фракцией циклодимера изопрена $160-180$ $^{\circ}\text{C}$. Для каждой реакции найдены оптимальные условия, при которых выходы целевых продуктов составили $66,7-68,5\%$ от теории, селективность $87,9-91,3\%$ по целевому продукту.

Были определены физико-химические свойства и элементный состав 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолов. Результаты приведены в табл. 1.

II стадия – ацилирование 2-циклоалкил-4-метилфенолов с уксусной кислотой.

Реакция протекает по следующей схеме:

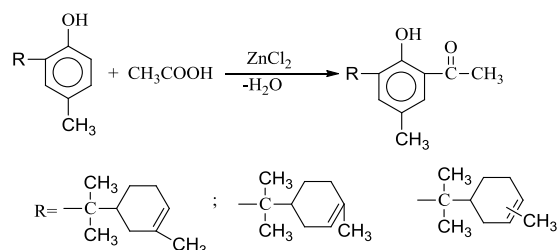
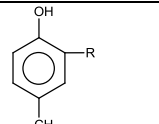
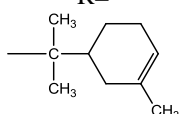
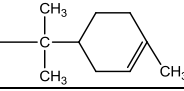
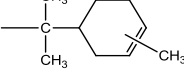


Рис. 3. Ацилирование 2-циклоалкил-4-метилфенолов с уксусной кислотой

Fig. 3. Acylation reactions of 2-cycloalkyl-4-methylphenols with acetic acid

Физико-химические свойства, элементный состав и молекулярная масса 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изо-пропил]-4-метилфенолов

Table 1. Physico-chemical properties, elemental composition and molecular weight of 2[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-4-methylphenols

	T _{кип.} °C/10 мм рт.ст.	n _D ²⁰	ρ ₄ ⁴⁰	Мм	Элементный состав, %			
					Вычислено		Найдено	
					С	Н	С	Н
	202-205	1,5035	1,0133	244	83,6	9,8	83,3	9,5
	212-215	1,5267	1,0375	244	83,6	9,8	83,2	9,4
	204-215	1,5133	1,0284	244	83,6	9,8	83,4	9,3

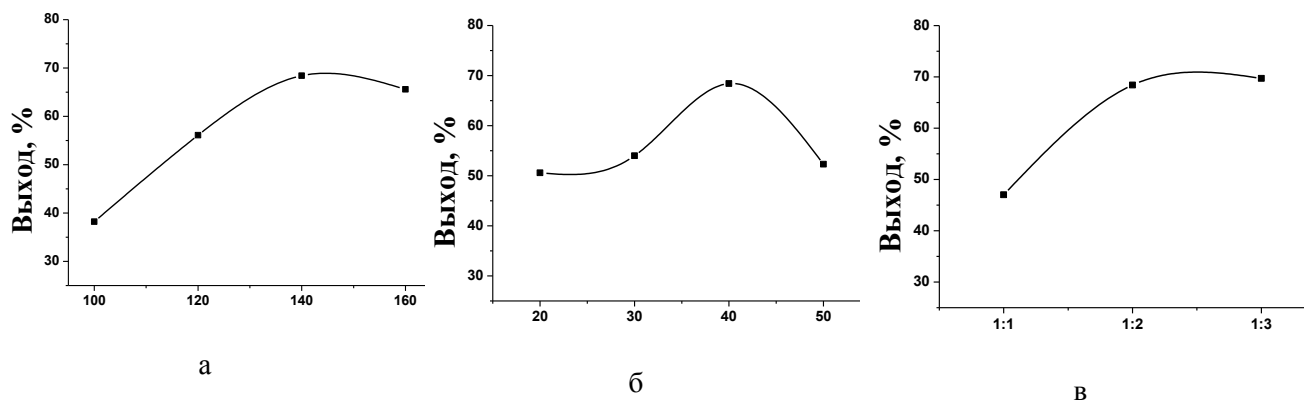


Рис. 4. Зависимости выхода циклоалкилацетофенона на основе ДП от температуры (а), времени (б) и мольного соотношения исходных компонентов(в)

Fig. 4. Dependences of the yield of cycloalkylacetophenone based on DP on temperature (a), time (б), and molar ratio of the starting components (в)

Было изучено влияния температуры (в интервале 100-160 °С), продолжительности реакции (20-50 мин), мольного соотношения 2-моно-циклоалкил-4-метилфенолов к УК (от 1:1 до 1:3) на ход реакции ацилирования.

В качестве примера на рис. 4 показаны результаты реакции ацилирования ЦАФ на основе ДП с уксусной кислотой в присутствии наноразмерного ZnCl₂.

Как видно из рис. 4, при температуре реакции 100-120 °С выход целевого продукта на взятый ЦАФ составляет 38,2 и 56,1%; при температуре 140 °С достигается наибольший выход – 68,4%; повышение температуры до 160 °С приводит к снижению выхода – 65,6%.

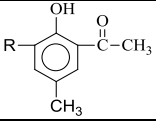
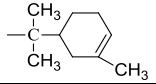
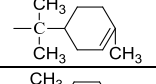
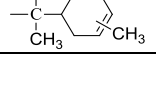
При увеличении продолжительности опытов от 20 до 50 мин наблюдается возрастание вы-

хода целевого продукта от 50,6 до 68,4%. Непрерывное увеличение выхода наблюдается в первые 40 мин реакции, а затем выход уменьшается до 52,3%. Из данных рис. 4 видно, что при мольном соотношении ЦАФ:УК, равном 1:2, выход целевого продукта составлял 68,4%; дальнейшее увеличение количества УК не дает положительных результатов, и выход целевого продукта остается на том же уровне.

Таким образом, найдены оптимальные условия получения 2-гидрокси-3(метилциклогексен-3-ил-изопропил)-5-метилацетофенона: температура реакции – 140 °С, продолжительность реакции – 30-40 мин, мольное соотношение ЦАФ и УК 1:2 моль/моль. Выход целевого продукта в этих условиях составил – 68,4% от теории на взятый ЦАФ.

Таблица 2

Физико-химические свойства, элементный состав и молекулярная масса 2-гидрокси-3(метилциклогексен-ил-изопропил)-5-метилацетофенонов
 Table 2. Physicochemical properties, elemental composition and molecular weight of 2-hydroxy-3(methylcyclohexenyl-iso-propyl)-5-methylacetophenones

	Т _{кип.} °С/10 мм рт.ст.	n _D ²⁰	ρ ₄ ⁴⁰	Мм	Элементный состав, %			
					Вычислено		Найдено	
					С	Н	С	Н
	213-216	1,6173	1,0414	286	79,7	9,1	79,2	8,8
	218-221	1,6405	1,0608	286	79,7	9,1	78,8	8,5
	212-220	1,6264	1,0566	286	79,7	9,1	79,0	8,6

Также были изучены реакции ацилирования ЦАФ на основе дипентена и циклодимера изопрена в присутствии наноструктурированного ZnCl₂, найдены оптимальные условия, при которых выход целевых продуктов составил: 65,6-67,0% на взятый алкилкресол.

Как видно из табл. 2, найденный элементный состав циклоалкилацетофенонов соответствуют вычисленному.

ВЫВОДЫ

Найдены оптимальные условия (температура 130-140 °С, продолжительность реакции 5-6 ч, мольное соотношение исходных компонентов 1:1, количество катализатора 12-15% (по отношению к взятому *n*-кресолу)) для процесса алкилирования *n*-кресола с дипреном, дипентеном и их смесью (фр. 160-180 °С) в присутствии катализатора КУ-23, при найденных оптимальных условиях выход целевых продуктов составил 66,7-70,8%, а селективность – 87,9-91,3%.

Взаимодействием 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолов с уксусной кислотой в присутствии наноструктурированного ZnCl₂ при температуре 140 °С, времени реакции 30-40 мин, мольном соотношении ЦАФ и УК 1:2 получены циклоалкилацетофеноны с выходами 65,6-68,4% от теории.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/03/4-M-03.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was financially supported by the Science Development Foundation under the President

of the Republic of Azerbaijan - Grant No. EIF-GAT-5-2020-3(37)-12/03/4-M-03.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- Zokirova U.T., Khidirova N.K., Koroleva A.A. Alkylation by polyprenols of ortho- and para-cresols: synthesis of isomeric polyprenylcresols. *Chem. Nat. Comp.* 2000. V. 56. N 1. P. 39-43. DOI: 10.1007/s10600-020-02939-x.
- 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.
- 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.
- Jiang T.S., Xie Y.J., Dai L.M. Alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by ionic liquid-supported MCM-41 with different pore sizes. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2018. V. 125. N 1. P. 351-364. DOI: 10.1021/jo01159a016.
- Zukowski W., Berkowicz G., Baron J. Selective phenol methylation to 2,6-dimethylphenol in a fluidized bed of iron-chromium mixed oxide catalyst with o-cresol circulation. *Chem. Central J.* 2014. V. 8. N 1. P. 51-65. DOI: 10.1186/s13065-014-0051-6.
- 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.
- 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.

8. **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.
9. **Ryu M., Kim M., Jeong M.** Studies on the alkylation of phenolate in an organofluorine solvent and its application to the synthesis of myrsinoic acids A and E. *Synth. Commun.* 2017. V. 47. N 8. P. 818-824. DOI: 10.1080/00397911.2017.1288823.
10. **Al-Janabi K.W.S., Alazawi F.N., Mohammed M.I., Kadhum A.A.H., Mohamad A.B.** Direct Acetylation and Determination of Chlorophenols in Aqueous Samples by Gas Chromatography Coupled with an Electron-Capture Detector. *J. Chromatogr. Sci.* 2012. N 50. P. 564-568. DOI: 10.1093/chromsci/bms040.
11. **Qu Z.-W., Zhu H., Grimme S.** Acylation Reactions of Dibenzo-7-phosphanorbornadiene: DFT Mechanistic Insights. *Chem. Open.* 2019. V. 6. N 8. P. 807-810. DOI: 10.1002/open.201900176.
12. **Kawasaki T., Ishida N., Murakami M.** Photoinduced Specific Acylation of Phenolic Hydroxy Groups with Aldehydes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. N 41. P. 18267-18271. DOI: 10.1002/ange.202008897.
13. **Tachrim Z., Wang L., Murai Y., Yoshida T., Kurokawa N., Ohashi F., Hashimoto M.** Trifluoromethanesulfonic Acid as Acylation Catalyst: Special Feature for C- and/or O-Acylation Reactions. *Catalysts.* 2017. N 7. P. 12-40. DOI: 10.3390/catal7020040.
14. **Wakeham R.J., Taylor J.E., Bull S.D., Morris J.A., Williams J.M.J.** Iodide as an Activating Agent for Acid Chlorides in Acylation Reactions. *Org. Lett.* 2013. V. 15. N 3. P. 702-705. DOI: 10.1021/ol400035f.
15. **Lu S., Poh S. B., Rong Z.-Q., Zhao Y.** NHC-Catalyzed Atroposelective Acylation of Phenols: Access to Enantiopure NOBIN Analogs by Desymmetrization. *Org. Lett.* 2019. V. 21. N 15. P. 6169 - 6172. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02425.
16. **Нагиева М.В.** Синтез этиловых эфиров 4(4-гидроксифенил)- и 4'-метил-4(4-гидроксифенил)циклогексанкарбоновых 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.
17. **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. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5786.
18. **Агамалиев З.З., Аббасов В.М., Расулов Ч.К., Назаров И.Г., Рзаева Н.Ш., Нагиева М.В.** Синтез стерически hindered метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности их аминометилирования с аминоэтилнонимидазолином. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2019. V. 62. N 2. P. 17-24 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5786.
19. **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.
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.
21. **Kalla R.M.N., Reddy S.S., Kim I.** Acylation of Phenols, Alcohols, Thiols, Amines and Aldehydes Using Sulfonic Acid Functionalized Hyper-Cross-Linked Poly(2-naphthol) as a Solid Acid Catalyst. *Catal. Lett.* 2019. V. 149. N 10. P. 2696-2705. DOI: 10.1007/S10562-019-02811-W.

Поступила в редакцию 07.09.2021
Принята к опубликованию 27.12.2021

Received 07.09.2021
Accepted 27.12.2021