

ЦИКЛОАЛКИЛИРОВАНИЕ ПАРА-ХЛОРФЕНОЛА С 1-МЕТИЛЦИКЛОАЛКЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА

С.Т. Шахмурадов, Ч.К. Расулов, А.М. Маммадов

Самир Тайяр оглы Шахмурадов (ORCID 0000-0002-7816-019X)*, Чингиз Князь оглы Расулов (ORCID 0000-0003-4999-2955), Аяз Музаффар оглы Маммадов (ORCID 0000-0001-7131-1656)

Институт Нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, пр. Ходжалы, 30, Баку, Азербайджан, AZ 1025

E-mail: shahmuradov_samir@mail.ru*, rchk49@mail.ru, ayaz.mamedov.nmr@gmail.com

Приведены результаты реакций алкилирования пара-хлорфенола с 1-метилциклопентеном и 1-метилциклогексеном в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2 (ТУ38-101483-77). Взаимодействие пара-хлорфенола (ПХФ) с 1-метилциклоалкенами осуществляли на лабораторной установке периодического действия. Продукты реакции отделяли от катализатора фильтрованием в горячем виде (40-50 °С) и подвергали ректификации. Сначала при атмосферном давлении отгоняли не вошедший в реакцию метилциклен, а затем под вакуумом (10 мм рт. ст.) выделяли непрореагировавший пара-хлорфенол и целевой продукт реакции. С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход 2-циклоалкил-4-хлорфенолов, изучали влияние температуры, продолжительности реакции, мольного соотношения ПХФ к 1-метилциклоалкену и количества катализатора на выход и селективность. Температуру реакции варьировали от 80 до 140 °С, продолжительность опытов от 2 до 8 ч, мольное соотношение ПХФ к 1-метилциклоалкену от 2:1 до 1:2 моль/моль, количество катализатора от 5 до 15% масс. В результате для реакции алкилирования пара-хлорфенола с 1-метилциклоалкенами в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2 найдены оптимальные условия: температура реакции 110-120 °С, продолжительность – 4-6 ч, мольное соотношение ПХФ к 1-метилциклоалкену 1:1, количество катализатора 12-15% (на взятый ПХФ). При этих условиях выход 2-циклоалкил-4-хлорфенолов составляет 68,2-73,6% от теории на взятый ПХФ, а селективность 89,3-91,8% по целевому продукту. После отделения перегонкой от алкилата целевых продуктов были определены их физико-химические свойства, элементный состав, а также структурное строение методами ¹H ЯМР и ИК спектроскопии.

Ключевые слова: пара-хлорфенол, 1-метилциклопентен, 1-метилциклогексен, циклоалкилирование, Цеокар-2, 2-циклоалкил-4-хлорфенолы

CYCLOALKYLATION OF PARA-CHLOROPHENOL WITH 1-METHYL-CYCLOALKENES IN THE PRESENCE OF A ZEOLITE-CONTAINING CATALYST

S.T. Shahmuradov, Ch.K. Rasulov, A.M. Mammadov

Samir T. Shahmuradov (ORCID 0000-0002-7816-019X)*, Chingiz K. Rasulov (ORCID 0000-0003-4999-2955), Ayaz M. Mammadov (ORCID 0000-0001-7131-1656)

Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Republic of Azerbaijan, Khojaly ave. 30, Baku, AZ 1025, Azerbaijan

E-mail: shahmuradov_samir@mail.ru*, rchk49@mail.ru, ayaz.mamedov.nmr@gmail.com

The results of alkylation reactions of para-chlorophenol with 1-methylcyclopentene and 1-methylcyclohexene in the presence of zeolite-containing catalyst Seokar-2 (TU38-101483-77) are presented in the paper. Para-chlorophenol (PCP) interacted with 1-methylcycloalkenes on a laboratory batch setup. The reaction products were separated from the catalyst by hot filtration (40-50 °C).

and undergone to distillation. Methylcyclohexene was distilled off at atmospheric pressure, then unreacted para-chlorophenol and the target reaction product were isolated under vacuum (10 mm Hg). Optimal conditions ensuring maximum yield of 2-cycloalkyl-4-chlorophenols were determined by studying effect of temperature, reaction time, molar ratio of PCP to 1-methylcycloalkenes, and amount of catalyst on the yield and selectivity. The reaction temperature was varied from 80 to 140 °C, duration of the experiments was from 2 to 8 h, molar ratio of PCP to 1-methylcycloalkenes was from 2:1 to 1:2 mol/mol, amount of catalyst was from 5 to 15% mas. It resulted in determining of the optimal conditions for alkylation reaction of para-chlorophenol with 1-methylcyclopentene and 1-methylcyclohexene in the presence of the zeolite-containing catalyst Seokar-2: reaction temperature 110-120 °C, duration 4-6 h, molar ratio of PCP to 1-methylcycloalkenes 1:1, catalyst amount 12-15% (on the taken PCP). These conditions allow having 68.2-73.6% yield of theory for 2-cycloalkyl-4-chlorophenols for the taken PCP, and 89.3-91.8% of selectivity for the target product. The physicochemical properties, elemental composition and structure were determined by ¹H NMR and IR spectroscopy after separation of the target products from alkylate by distillation.

Key words: para-chlorophenol, 1-methylcyclopentene, 1-methylcyclohexene, cycloalkylation, Seokar-2, 2-cycloalkyl-4-chlorophenols

Для цитирования:

Шахмуратов С.Т., Расулов Ч.К., Мамедов А.М. Циклоалкилирование пара-хлорфенола с 1-метилциклоалкенами в присутствии цеолитсодержащего катализатора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 1. С. 110–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6787.

For citation:

Shahmuradov S.T., Rasulov Ch.K., Mammadov A.M. Cycloalkylation of para-chlorophenol with 1-methyl-cycloalkenes in the presence of a zeolite-containing catalyst. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 1. P. 110–118. DOI: 10.6060/ivkkt.20246701.6787.

ВВЕДЕНИЕ

Среди химических добавок особое место занимают алкилфенольные соединения [1-7]. Они широко применяются в синтезе высокоэффективных химических добавок [8-11].

В настоящее время алкилирование фенолаолефинами осуществляется с применением различных катализаторов, роль которых выполняют протонные и апротонные кислоты [12-15]. Применение кислотных катализаторов встречает ряд технических трудностей, связанных с повышенной коррозией, загрязнением сточных вод, образованием отходов, а также большим расходом катализатора. Использование сульфированных катионообменных смол позволяет проводить процессы алкилирования по непрерывной технологии, но и они не лишены указанных недостатков [16-18]. С этой точки зрения цеолитсодержащие катализаторы имеют ряд важных преимуществ перед другими катализаторами. Применение этих катализаторов упрощает и удешевляет производство алкилфенола: снимает проблему сточных вод, катализаторы легко регенерируются, работают длительное время и значительно дешевле применяемых в настоящее время сульфокатионитов [19-21].

В представленной работе приведены результаты исследования реакции циклоалкилирования пара-хлорфенола (ПХФ) 1-метилциклопентеном (МЦП) и 1-метилциклогексеном (МЦГ) в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных продуктов для получения 2(1-метилциклоалкил)-4-хлорфенолов использовали пара-хлорфенол, 1-метилциклопентен и 1-метилциклогексен.

В качестве катализатора применяли промышленный цеолитсодержащий Цеокар-2 (ТУ38-101483-77) в размолотом виде; Цеокар-2 в промышленности выпускается в шариковом виде, использовать его в трехгорлой колбе невозможно.

ПХФ перед употреблением очищали ректификацией: темп. кип. 216-217 °C; $n_D^{40} - 1,5579$; $\rho_4^{40} - 1,2651$; мол. масса 129,5.

МЦП получали изомеризацией циклогексена, получаемого дегидратацией циклогексанола по известному методу. МЦП имел следующие физико-химические показатели: темп. кип. -75 °C; $n_D^{20} - 1,4340$, $\rho_4^{20} - 0,7778$; мол. масса - 82.

МЦГ получали путем конденсации изопрена с этиленом по Дильсу-Альдеру; он имеет следующие характеристики: темп. кип. - 109-111 °C; $n_D^{20} - 1,4500$; $\rho_4^{20} - 0,8200$; мол. масса - 96.

Реакцию *o*-циклоалкилирования проводили в круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и капельной воронкой. В реакционную колбу помещали *p*-хлорфенол, катализатор Цеокар-2 и нагревали.

После достижения температуры 393-418 К в смесь по каплям добавили 1-метилциклогексен в течение 30 мин, после чего перемешивание и нагревание продолжали еще в течение 2-6 ч.

Продукты реакции отделяли от катализатора фильтрацией и затем ректифицировали.

Состав и структура продуктов реакции определялись с помощью спектральных методов и хроматографического анализа.

Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе «ЛХМ-72» с детектором по теплопроводности. Длина колонки – 2 м, твердый носитель – хроматон-N-AW-DMC, промытый кислотой и силанизированный диметилхлорсиланом, фракция $0,2 \pm 0,25$ мм. Неподвижная фаза – 5%-й метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки 50 °С, конечная – 280 °С, скорость программирования – 10 °С/мин, скорость газа-носителя геля – 50 мл/мин, температура испарителя – 355 °С, температура детектора – 300 °С, скорость диаграммной ленты – 60 мм/ч. Для расчета использовали метод внутренней нормализации, основанный на приведении к 100% суммы площадей пиков.

Структуру синтезированных 2-(1-метилциклоалкил)-4-метилфенолов определяли методом ИК- и ¹Н ЯМР-спектроскопии. ИК спектры образца регистрировали на ИК Фурье-спектрометре «Alpha» (фирма Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹. Спектры ¹Н ЯМР снимали на приборе «Bruker WP-400» (¹Н 400 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклоалкилирование ПХФ с МЦП и МЦГ в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2 протекает по следующей схеме:

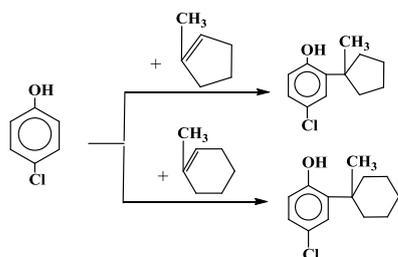
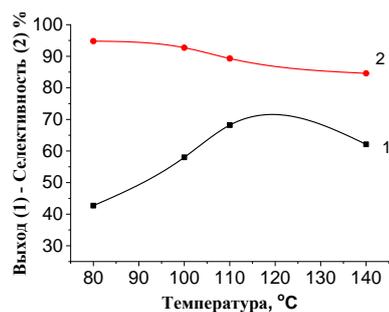
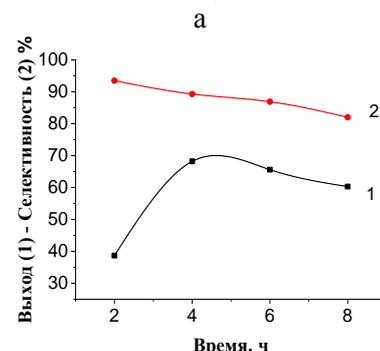


Рис. 1. Схема реакции циклоалкилирования ПХФ с 1-метилциклоалкенами

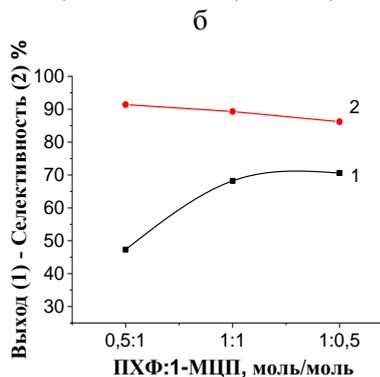
Fig. 1. The reaction scheme of cycloalkylation of the *p*-chlorophenol with 1-methylcycloalkenes



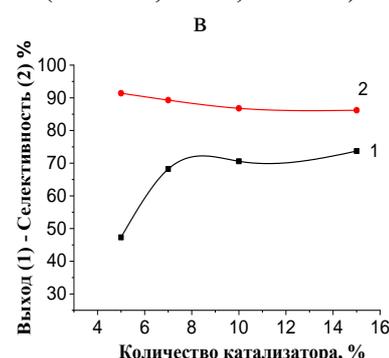
(τ -4 ч; ПХФ : 1-МЦП = 1:1; кат.-7%)



(t -110 °С; ПХФ : 1-МЦП = 1:1; кат.-7%)



(t -110 °С; τ - 4ч; кат.-7%)



(t -110 °С; τ -4ч; ПХФ : 1-МЦП = 1:1)

Г

Рис. 2. Зависимость выхода (1) и селективности (2) 2-(1-метилциклопентил)-4-хлорфенола от температуры реакции (а), времени (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)

Fig. 2. Dependence the yield (1) and the selectivity (2) of the 2-(1-methylcyclopentyl)-4-chlorophenol on reaction temperature (a), time (б), molar ratio of initial components (в) and amount of catalyst (г)

С целью нахождения оптимального условия для циклоалкилирования ПХФ с 1-метилциклоалкенами в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2 изучали влияние температуры, времени реакции, мольного соотношения ПХФ к метилциклоалкену и количества катализатора на выход и селективности целевых продуктов. Реакции циклоалкилирования исследовали при температуре 80-140 °С, времени реакции 2-6 ч, мольном соотношении ПХФ к метилциклоалкену в интервале от 1:2 до 2:1, количестве катализатора 5-15%.

На рис. 2. приведены результаты исследования реакции циклоалкилирования ПХФ с 1-метилциклопентеном.

Из рис. 2. видно, что с повышением температуры от 80 до 110 °С выход целевого продукта увеличивается от 42,7 до 68,2%; при дальнейшем увеличении температуры до 140 °С выход уменьшается. Как видно из графика, селективность процесса при температуре 110 °С составляет 89,3% по целевому продукту. С повышением температуры селективность падает – 84,6%. Это объясняется увеличением концентрации ди-замещенных ПХФ при высоких температурах.

Одним из основных кинетических параметров является продолжительность процесса. Время реакции 2 ч недостаточно для протекания процесса. При этом выход целевого продукта составляет 38,7% от теории. При повышении времени реакции до 4 ч выход 2-(1-метилциклопентил)-4-хлорфенола составляет 68,2%. С повышением продолжительности опыта выход целевого продукта изменяется незначительно, а селективность падает до 83,6%. С повышением времени реакции вторая молекула 1-метилциклопентена вступает в реакцию с 2-(1-метилциклопентил)-4-хлорфенолом, образуя 2,6-ди-(1-метилциклопентил)-4-хлорфенол.

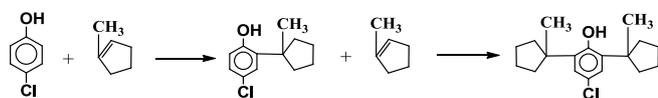


Рис. 3. Схема реакции циклоалкилирования ПХФ с МЦП
Fig. 3. Reaction scheme of cycloalkylation of *p*-chlorophenol with methylcyclopentene

Как видно из рис. 3, при мольном соотношении ПХФ к МЦП в 0,5:1 реакция циклоалкилирования протекает в основном с образованием 2,6-ди-замещенных ПХФ; естественно, при этом уменьшается выход целевого продукта и составляет 47,3%.

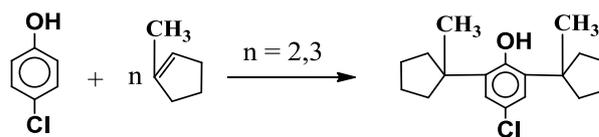


Рис. 4. Схема реакции циклоалкилирования ПХФ с МЦП (при избытке МЦП)

Fig. 4. The scheme of the reaction of cycloalkylation of *p*-chlorophenol with methylcyclopentene (with an excess of methylcyclopentene)

Из рис. 4. видно, что с повышением количества катализатора от 5 до 7% выход целевого продукта увеличивается от 59,8 до 68,2%. При увеличении количества катализатора до 15% выход основного продукта увеличивается незначительно, но при этом селективность падает до 86,2% по целевому продукту.

Таким образом, найдены оптимальные условия для реакции циклоалкилирования ПХФ с 1-метилциклопентеном в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2 на установке периодического действия: температура – 110 °С, время реакции 4 ч, мольное соотношение ПХФ к МЦП 1:1, количество катализатора 7% на взятый ПХФ. При этом выход целевого продукта составляет 68,2%, а селективность 89,3% по целевому продукту.

Аналогично были исследованы реакции взаимодействия ПХФ с МЦГ. Результаты исследования приведены на рис. 5.

Как видно из рис. 5, с повышением температуры реакции от 80 до 120 °С выход целевого продукта увеличивается от 40,8 до 73,6%, а селективность от 83,7 до 91,8% по целевому продукту. При дальнейшем увеличении температуры реакции наблюдается уменьшение выхода и селективности. Из рис. 5 видно, что продолжительность реакции 6 ч можно считать оптимальной; т.к. при этом выход целевого продукта составляет 73,6%, а селективность 91,8%. Дальнейшее увеличение времени реакции не дает положительных результатов.

Мольное соотношения ПХФ к МЦГ 1:1 считается позволительным для получения целевого продукта с хорошими выходами и селективностью. С увеличением концентрации МЦГ в реакционной смеси конечных продуктов наблюдается увеличение концентрации 2,6-ди-замещенных ПХФ.

Из рис. 5. видно, что с повышением концентрации ПХФ в реакционной смеси выход и селективность увеличиваются незначительно. Это явление с экономической точки зрения не выгодно.

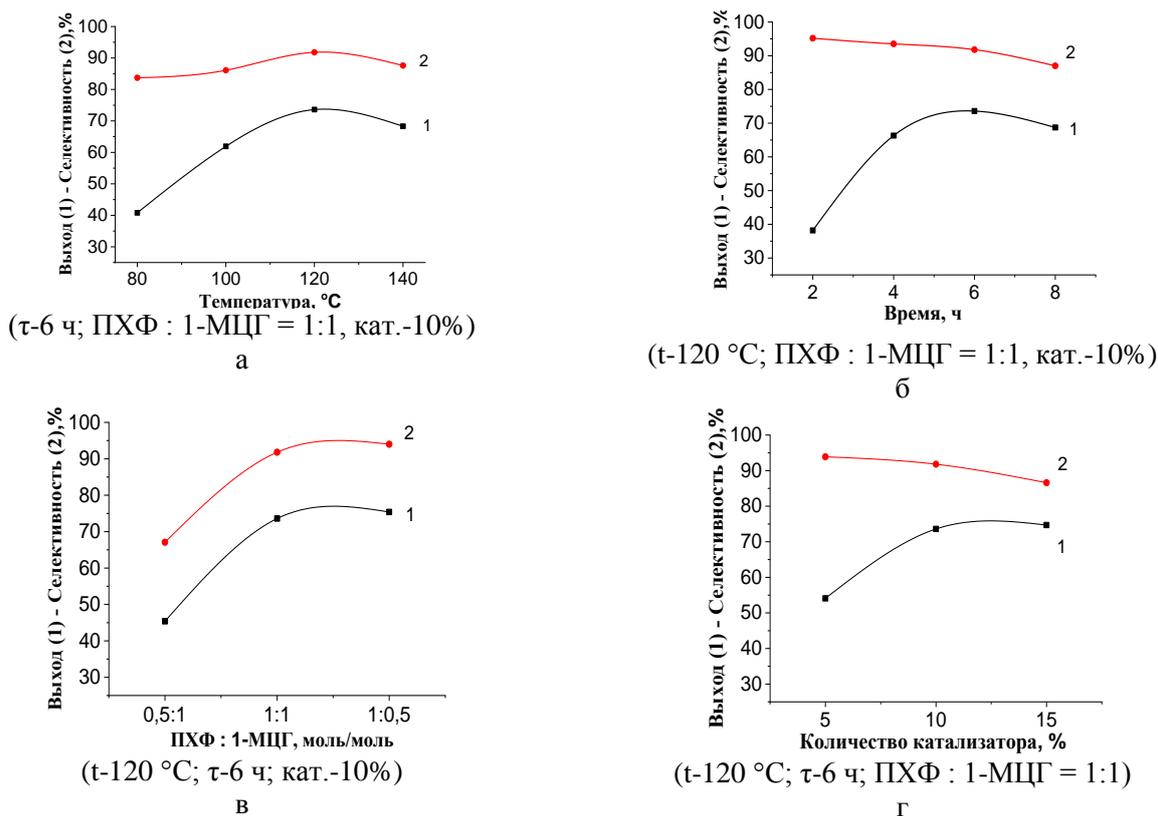


Рис. 5. Зависимость выхода (1) и селективности (2) 2-(1-метилциклогексил)-4-хлорфенола от температуры реакции (а), времени (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)
 Fig. 5. Dependence the yield (1) and the selectivity (2) of the 2-(1-methylcyclohexyl)-4-chlorophenol on reaction temperature (a), time (б), molar ratio of initial components (в) and amount of catalyst (г)

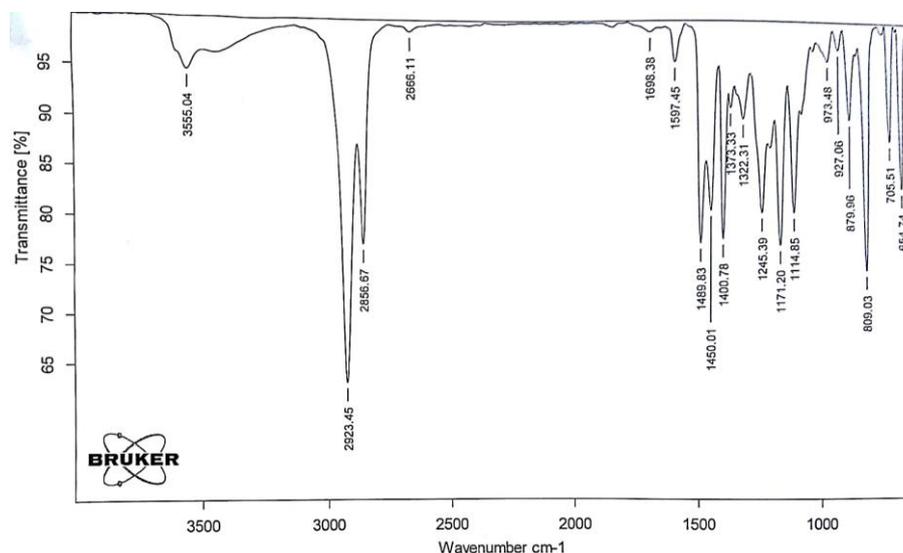


Рис. 6. ИК спектр 2(1-метилциклогексил)-4-хлорфенола
 Fig. 6. IR spectrum of 2-(1-methylcyclohexyl)-4-chlorophenol

В реакциях циклоалкилирования ПХФ количество катализатора играет немаловажную роль. Из рис. 5. видно, что при количестве катализатора 5% выход целевого продукта составляет 54,1%, а селективность – 93,9%. При увеличении количества

катализатора до 10-15% на взятый ПХФ, выход целевого продукта составляет 73,6-75,1%. Однако, для увеличения выхода и селективности на 2-3% использование количества катализатора на 5% больше с экономической точки зрения нецелесообразно.

Таблица 1
Результаты ИК-спектроскопического исследования
2-(1-метилциклогексил)-4-хлорфенола
Table 1. Identification of absorption bands in the IR
spectrum of 2-(1-methylcyclohexyl)-4-chlorophenol

Сигналы	Место нахождения фрагмента в структуре
654, 705 cm^{-1}	Связь С–Cl
809, 879 cm^{-1}	1, 2, 4-замещение бензольного кольца
973 cm^{-1}	С–Н связь циклогексенового кольца
1114, 1171 cm^{-1}	Связь С–О
1245, 3555 cm^{-1}	Деформационные и валентные колебания О–Н связи ОН-группы фенола
1322, 1400, 1450, 1489 cm^{-1}	Деформационные колебания С–Н связи групп CH_3 и CH_2
2856, 2923 cm^{-1}	Валентные колебание групп CH_3 и CH_2
1597, 1698 cm^{-1}	С–Н связи бензольного кольца

Таким образом, для осуществления реакции циклоалкилирования ПХФ с МЦГ-ом в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2 необходимы следующие условия: температура – 120 °С, продолжительность реакции – 6 ч, мольное соотношение ПХФ к МЦГ-у 1:1, количество катализатора – 10% на взятый ПХФ. При этом выход 2-

(1-метилметилциклогексил)-4-хлорфенола на взятый ПХФ составляет 73,6%, а селективность – 91,8% по целевому продукту.

На рис. 6 показаны ИК спектры 2-(1-метилциклогексил)-4-хлорфенола, а в табл. 1 представлены результаты его ИК-спектроскопического исследования.

На рис. 7 приводится ^1H ЯМР спектр, а в табл. 2 результаты ^1H ЯМР спектроскопического анализа 2-(1-метилциклогексил)-4-хлорфенола.

В табл. 7. даются ^1H ЯМР 2-моно- и 2,6-ди-(1-метилциклоалкил)-4-хлорфенолов.

В ^{13}C ЯМР спектре 2-(1-метилциклогексил)-4-хлорфенола наблюдаются следующие сигналы: углеродный атом CH_3 $\delta = 62$ (синглет), углеродные атомы циклогексена $\delta = 117,85; 123,7; 126; 127,65; 129; 137,5; 154,8$ ppm (синглет) углеродные атомы циклогексена $\delta = 24,87; 26,4; 29,0; 36,3; 38,0$ ppm (синглет).

При реакции алкилирования ПХФ с 1-метилциклоалкенами в качестве побочного продукта образуются 2,6-ди-(метилциклоалкил)-4-хлорфенолы; они также были выделены и охарактеризованы.

В табл. 3. показаны физико-химические свойства 2-моно- и 2,6-ди-(1-метилциклоалкил)-4-хлорфенолов.

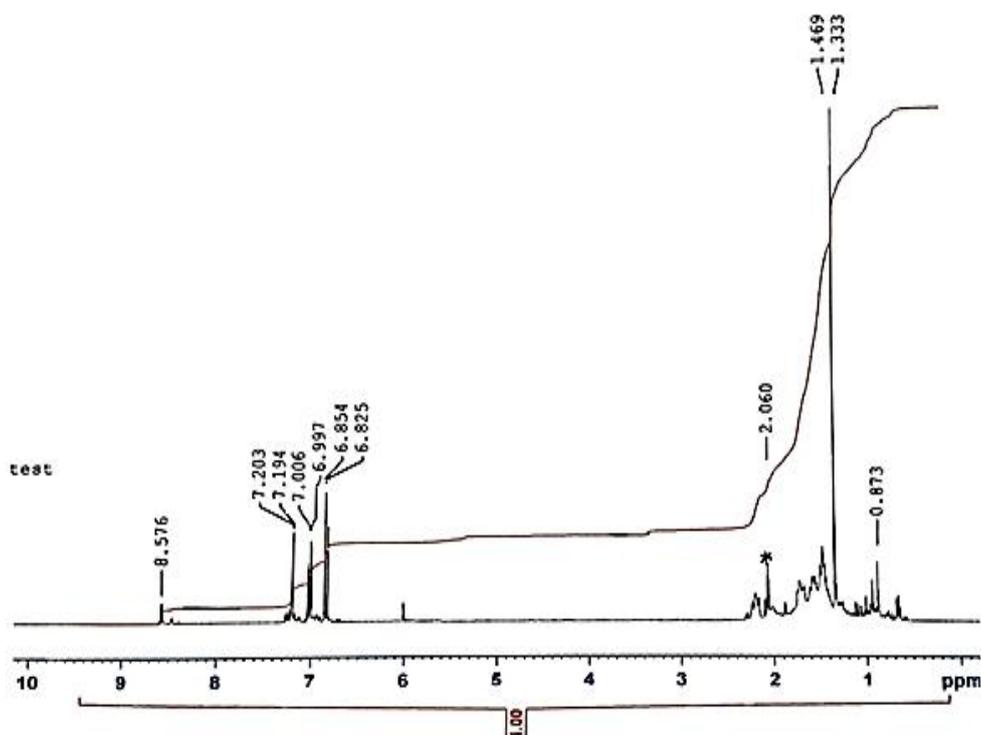


Рис. 7. ^1H ЯМР спектр 2-(1-метилциклогексил)-4-хлорфенола

Fig. 7. ^1H NMR spectrum of 2-(1-methylcyclohexyl)-4-chlorophenol

Таблица 2

Результаты ^1H ЯМР спектроскопического анализа 2-моно- и 2,6-ди-(1-метилциклоалкил)-4-хлорфенолов
 Table 2. ^1H NMR spectroscopic analysis results of 2-mono- and 2,6-di-(1-methyl-cycloalkyl)-4-chlorophenols

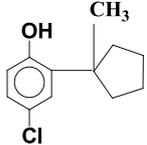
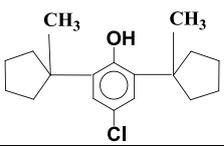
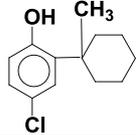
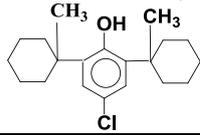
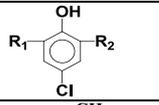
№	Химические названия и структуры	Тип протона	Химические сдвиги, ppm
1.		CH_3 – синглет	0,95
		CH_2 (цикл) – рассеянный сигнал	1,4-1,5
		ОН – синглет	6,0
		H_1, H_2 и H_3 протоны ароматики	6,8-7,1
2.		CH_3 – синглет	1,0
		CH_2 (цикл) – рассеянный сигнал	1,7-1,8
		ОН – синглет	6,2
		протоны ароматики (H_1 и H_2) – синглет	6,85
3.		CH_3 – синглет	0,873
		CH_2 (цикл) – рассеянный сигнал	1,333-1,469
		ОН – синглет	6,0
		H_1, H_2 и H_3 (ароматика) мультиплет	6,8-7,2
4.		CH_3 – синглет	1,0
		CH_2 (цикл) – рассеянный сигнал	1,7-1,8
		ОН – синглет	6,2

Таблица 3

Физико-химические свойства и элементный состав 2-моно- и 2,6-ди-(1-метилциклоалкил)-4-хлорфенолов
 Table 3. Physicochemical properties and elemental composition of 2-mono- and 2,6-di-(1-methylcycloalkyl)-4-chlorophenols

	Темп. кип. при 10 мм рт.ст.	n_D^{20}	ρ_4^{40}	Мол. масса	Элементный состав, %			
					Рассчитано		Найдено	
					С	Н	С	Н
	198-202	1,5025	1,0095	210	68,6	7,1	68,3	6,9
	217-220	1,5340	1,0210	293	73,7	8,5	73,5	8,4
	207-211	1,5176	1,0308	224	69,6	7,6	69,4	7,3
	225-228	1,5460	1,0432	321	74,8	9,0	74,4	8,8

ВЫВОДЫ

Исследованы реакции взаимодействия *para*-хлорфенола с 1-метилциклопентеном и 1-метилциклогексеном в присутствии цеолитсодержащего катализатора Цеокар-2.

Найдено, что при температуре реакции 110-120 °С, времени 4-6 ч мольном соотношении ПХФ к циклену равном 1:1, количестве катализатора на

взятый ПХФ 7-10% выход 2-(1-метилциклоалкил)-4-хлорфенолов на взятый ПХФ составил 68,2-73,6%, а селективность 89,3-91,8% по целевому продукту.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Баклан Н.С., Котов С.В., Смирнов Б.Ю.** Алкилирование фенола альфа-олефинами в присутствии катионитов. *Вестн. ПНИПУ Хим. технология и биотехнология*. 2021. № 2. С. 107-115. DOI: 10.15593/2224-9400/2021.2.09.
2. **Сагдеев К.А., Хазипов М.Р., Галимова А.Т., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М., Яруллин Р.С.** Сульфокатиониты в процессах получения линейных алкилфенолов. *Катализ в хим. и нефтехим. пром-сти*. 2015. № 6. С. 39-46. DOI: 10.18412/1816-0387-2015-6-39-46.
3. **Krymkin N.Yu., Shakun V.A., Nesterova T.N., Naumkin P.V., Shuraev M.V.** Theory and practice of alkyl phenol synthesis. tert-octylphenols. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V 55. N 37. P. 9829–9839. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02067.
4. **Котов С.В., Тыщенко В.А., Зерзева И.М., Тарасов А.В., Тимофеева Г.В., Котова Н.С.** Влияние параметров алкилирования, состава сырья и вида катализатора на соотношение получаемых орто- и пара-алкилфенолов. *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 2. С. 199-203. DOI: 10.7868/S0028242117020095.
5. **Муратов М.М., Муршудлу Н.А., Агаев А.А.** Получение диметилфенолов алкилированием крезолов метанолом. *Башкир. хим. журн.* 2018. Т. 25. № 2. С. 31-34. DOI: 10.17122/bcj-2018-2-31-34.
6. **Фролов А.С., Курганова Е.А., Кошель Г.Н., Плахтинский В.В., Кабанова В.С.** Гидропероксидный метод получения алкилфенолов. *Вестн. Технол. ун-та*. 2022. Т. 25. № 7. С. 79-87. DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_7_79.
7. **Shahmuradov S.T.** The synthesis of 2-morpholylmethylchlorine-6(methylcycloalkyl)phenols. *Proc. Petrochem. Oil Refining*. 2019. V. 20. N 4. P. 486-491. <https://www.ppor.az/jpdf/17-Shahmuradov-4-2019.pdf>
8. **Cong-Yu Ke, Lu G.M., Wei Y.L., Zhang X.X., Sun Wu.Ju., Tang X., Zhang Q.Zh., Zhang X.Li.** Kinetic regularities of the xylenol alkylation reaction for the isolation of near-boiling isomers obtained from coal tar. *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 6. С. 834-843. DOI: 10.31857/S0028242120060039.
9. **Нехаев А.И., Максимов А.Л.** Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор). *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 21-42. DOI: 10.31857/S0028242121010020.
10. **Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Хуснутдинов Р.И.** Синтез арилметилловых эфиров взаимодействием фенола и его производных с диметилкарбонатом в присутствии цеолита fehymmm. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2021. Т. 26. № 3. С. 688-694. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.27.
11. **Chukicheva I.Y., Krylova M.V., Buravlev E.V., Kutchin A.V., Suponitskii K.Y.** Alkylation of 2,4-dimethylphenol with (+)- α - and (-)- β -pinenes in the presence of aluminum xylenolate. *Russ. J. of org. chem.* 2014. V. 50. N 4. P. 589-595. DOI: 10.1134/S1070428014040241.
12. **Гейдарли Г.З., Джафаров Р.П., Расулов Ч.К., Манаfoва А.Р.** Оптимизация процесса ацилирования пара-(1-метилциклогексил)фенола уксусной кислотой в присутствии нано-каталитической системы. *Мир нефтепродуктов*. 2022. № 5. С. 32-36. DOI: 10.32758/2782-3040-2022-0-5-32-36.
13. **Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Aliyeva R.V.** Oligomerization of ethylene in the presence of heterogenized complex catalytic systems based on ionic liquid-type substituted zirconium phenolates. *Appl. Organometallic Chem.* 2016. V. 31. N 4. P. 22-27. DOI: 10.1002/aoc.3692.
14. **Khamiyev M.J.** Zr-Based heterogenized catalytic systems for oligomerization of ethylene to olefins and oil fractions.
1. **Baklan N.S., Kotov S.V., Smirnov B.Yu.** Phenol alkylation with alpha-olefins in the presence of cationits. *Vestn. PNIPU. Khim. Tekhno.i Biotekhnol* 2021. N 2. P. 107-115 (in Russian). DOI: 10.15593/2224-9400/2021.2.09.
2. **Sagdeev K.A., Khazipov M.R., Galimova A.T., Sagdeev A.A., Gumerov F.M., Yarullin R.S.** Sulfocationits in the processes of obtaining linear alkylphenols. *Kataliz Khim. Neftekhim. Prom-sti*. 2015. N 6. P. 39-46 (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2015-6-39-4.
3. **Krymkin N.Yu., Shakun V.A., Nesterova T.N., Naumkin P.V., Shuraev M.V.** Theory and practice of alkyl phenol synthesis. tert-octylphenols. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. V 55. N 37. P. 9829–9839. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02067.
4. **Kotov S.V., Tyshchenko V.A., Zerzeva I.M., Tarasov A.V., Timofeeva G.V., Kotova N.S.** Influence of alkylation parameters, raw material composition and type of catalyst on the ratio of obtained ortho- and para-alkylphenols. *Neftekhimiya*. 2017. V. 57. N 2. P. 199-203 (in Russian). DOI: 10.7868/S0028242117020095.
5. **Muradov M.M., Murshudlu N.A., Agayev A.A.** Obtaining dimethylphenols by alkylation of cresols with methanol. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2018. V. 25. N 2. P. 31-34 (in Russian). DOI: 10.17122/bcj-2018-2-31-34.
6. **Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel G.N., Plakhtinsky V.V., Kabanova V.S.** Hydroperoxide method for the production of alkylphenols. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2022. V. 25. N 7. P. 79 - 87 (in Russian). DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_7_79.
7. **Shahmuradov S.T.** The synthesis of 2-morpholylmethylchlorine-6(methylcycloalkyl)phenols. *Proc. Petrochem. Oil Refining*. 2019. V. 20. N 4. P. 486-491. <https://www.ppor.az/jpdf/17-Shahmuradov-4-2019.pdf>
8. **Cong-Yu Ke, Lu G.M., Wei Y.L., Zhang X.X., Sun Wu.Ju., Tang X., Zhang Q.Zh., Zhang X.Li.** Kinetic regularities of the xylenol alkylation reaction for the isolation of near-boiling isomers obtained from coal tar. *Neftekhimiya*. 2020. V. 60. N 6. P. 834-843. DOI: 10.31857/S0028242120060039.
9. **Nekhayev A.I., Maksimov A.L.** Obtaining aromatic hydrocarbons from biomass (review). *Neftrkimiya*. 2021. V. 61. N 1. P. 21-42 (in Russian). DOI: 10.31857/S0028242121010020.
10. **Shchadneva N.A., Mayakova Yu.Yu., Khusnutdinov R.I.** Synthesis of arylmethyl ethers by interaction of phenol and its derivatives with dimethyl carbonate in the presence of zeolite fehymmm. *Vestn. Bashkir. Univ.* 2021. V. 26. N 3. P. 688-694 (in Russian). DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.27.
11. **Chukicheva I.Y., Krylova M.V., Buravlev E.V., Kutchin A.V., Suponitskii K.Y.** Alkylation of 2,4-dimethylphenol with (+)- α - and (-)- β -pinenes in the presence of aluminum xylenolate. *Zhurn. Org. Khim.* 2014. V. 50. N 4. P. 589-595 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070428014040241.
12. **Haydarli G.Z., Jafarov R.P., Rasulov Ch.K., Manafova A.R.** Optimization of the acylation of para-(1-methylcyclohexyl)phenol with acetic acid in the presence of a nano-catalytic system. *Mir Nefteproduktov*. 2022. N 5. P. 32-36 (in Russian). DOI: 10.32758/2782-3040-2022-0-5-32-36.
13. **Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Aliyeva R.V.** Oligomerization of ethylene in the presence of heterogenized complex catalytic systems based on ionic liquid-type substituted zirconium phenolates. *Appl. Organometallic Chem.* 2016. V. 31. N 4. P. 22-27. DOI: 10.1002/aoc.3692.
14. **Khamiyev M.J.** Zr-Based heterogenized catalytic systems for oligomerization of ethylene to olefins and oil fractions.

- Azerbaijan chem. j.* 2019. N 4. P. 17-24. DOI: 10.32737/0005-2531-2019-4-105-114.
15. **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.
16. **Zhiwei Y., Jinzhu Zh., Jing W., Riana G., Sihan L., Shengping Zh.** Synthesis of o-chlorophenols via an unexpected nucleophilic chlorination of quinone monoketals mediated by N,N'-dimethylhydrazinedihydrochloride. *Org. Biomol. Chem.* 2014. 12. P. 2854-2858. DOI: 10.1039/c4ob00391h.
17. **Shahmuradov S.T.** Some features of cycloalkylation reaction of p-chlorophenol with 1-methylcycloalkenes. *Chem. Problems.* 2019. V. 17. N 4. P. 607-612. DOI: 10.32737/2221-8688-2019-4-607-612.
18. **Муратов М.М., Муршудлу Н.А., Гусейнова И.Г., Агаев А.А.** Каталитическое превращение 2,5-диметилфенола. *Башкир. хим. журн.* 2018. Т. 25. № 3. С. 1-3. DOI: 10.17122/bcj-2018-3-30-32.
19. **Зиятдинова Г.К., Будников Г.К.** Природные фенольные антиоксиданты в биоаналитической химии: состояние проблемы и перспективы развития. *Усп. химии.* 2015. Т. 84. № 2. С. 194-224. DOI: 10.1070/RCR4436.
20. **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.
21. **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.
22. **Леванова С.В., Лыжников Т.А., Сушкова С.В.** Особенности алкилирования фенола высшими альфа-олефинами на макропористых сульфокатионитах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 60-65. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6180.
23. **Коробицына Л.Л., Величкина Л.М., Будаев Ж.Б., Шолитодов М.Р.** Исследование влияния способа получения цеолита структурного типа mfi на его каталитическую активность в процессах переработки углеводородного сырья. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11 С. 50-57.
- Azerbaijan Chem. J.* 2019. N 4. P. 17-24. DOI: 10.32737/0005-2531-2019-4-105-114.
15. **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.
16. **Zhiwei Y., Jinzhu Zh., Jing W., Riana G., Sihan L., Shengping Zh.** Synthesis of o-chlorophenols via an unexpected nucleophilic chlorination of quinone monoketals mediated by N,N'-dimethylhydrazinedihydrochloride. *Org. Biomol. Chem.* 2014. 12. P. 2854-2858. DOI: 10.1039/c4ob00391h.
17. **Shahmuradov S.T.** Some features of cycloalkylation reaction of p-chlorophenol with 1-methylcycloalkenes. *Chem. Problems.* 2019. V. 17. N 4. P. 607-612. DOI: 10.32737/2221-8688-2019-4-607-612.
18. **Muradov M.M., Murshudlu N.A., Guseynova I.G., Agayev A.A.** Catalytic conversion of 2,5-dimethylphenol. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2018. V. 25. N 3. P. 1-3. (in Russian) DOI: 10.17122/bcj-2018-3-30-32.
19. **Ziyatdinova G.K., Budnikov G.K.** Natural phenolic antioxidants in bioanalytical chemistry: state of the problem and development prospects. *Usp. Khim.* 2015. V. 84. N 2. P. 194-224 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR4436.
20. **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.
21. **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.
22. **Svetlana V.L., Tatiana A.L., Svetlana V.S.** Features of phenol alkylation with higher alpha-olefins on macroporous sulfocationites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63 N 8. P. 60-65 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6180.
23. **Korobitsyna L.L., Velichkina L.M., Budaev Zh.B., Sholidodov M.R.** Investigation of the influence of the method for obtaining zeolite of the structural type mfi on its catalytic activity in the processing of hydrocarbon raw materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 11. P. 50-57 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.4t.

Поступила в редакцию 16.12.2022
Принята к опубликованию 17.10.2023

Received 16.12.2022
Accepted 17.10.2023