

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2-ГИДРОКСИ-3[3(4)-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСЕН-3-ИЛ-ИЗОПРОПИЛ]-5-АРИЛАЛКИЛАЦЕТОФЕНОНА

А.А. Гасанов<sup>1</sup>, У.Р. Курбанлы<sup>1</sup>, Ч.К. Расулов<sup>2</sup>, Г.З. Гейдарли<sup>2</sup>, М.В. Нагиева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности, пр. Азадлыг 34, Баку, Азербайджан, AZ 1020

<sup>2</sup>Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, пр. Ходжалы, 30, Баку, Азербайджан, AZ 1025

E-mail: alakbar48-48@mail.ru, gurbanli.ulviyya@mail.ru, rchk49@mail.ru, heyderligunay6@gmail.com, mehri.nagieva@mail.ru

*Приведены результаты арилалкилирования фенола компонентами фракции 130–190 °С продуктов пиролиза (ФЖПП) в присутствии модифицированного цеолитсодержащего катализатора КН–30М. С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход п-арилалкилфенолов, изучены влияния температуры, продолжительности реакции, мольное соотношение исходных компонентов, количество катализатора на выход целевого продукта и селективность процесса. Установлено, что при температуре реакции 120 °С, продолжительности 6ч, мольном соотношении фенола к ФЖПП 1:3 и количестве катализатора – 10% на взятый фенол выход п-арилалкилфенола составляет 81,2%, а селективность – 94,7% по целевому продукту. Хроматографические исследования ФЖПП до и после реакции арилалкилирования фенола показали, что в реакцию в основном вступают непередельные углеводороды стирол, α-метилстирола, винилтолул, инден при этом концентрация стирола ФЖПП после реакции уменьшается от 32,18 до 3,27% α-метилстирола от 5,96 до 1,15%, винилтолула от 7,37 до 1,86%, индена от 4,28 до 0,80%. Полученный п-арилалкилфенол на 95,4% состоит из п-α-метилбензилфенола. Взаимодействием п-арилалкилфенола с уксусной кислотой (УК) в присутствии nano-размерного ZnCl<sub>2</sub> синтезирован 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенон. В результате исследований найден оптимальные условия для реакции ацилирования: температура 140 °С, время реакции 40 мин, мольное соотношение п-арилалкилфенола к уксусной кислоте 1:2. Найденных условиях выход целевого продукта составил 66,7% от теории на взятый п-арилалкилфенол. Синтезированное соединение может быть использовано в качестве ингибитора, повышающего антиокислительную стабильность полистирола, использующегося в условиях воздействия как теплового, так и солнечного излучения.*

**Ключевые слова:** фенол, жидкий продукт пиролиза, арилалкилирование, уксусная кислота, нанокатализатор, ацилирование, ацетофенон

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2-HYDROXY-3[3(4)-METHYLCYCLOHEXEN-3-YL-ISOPROPYL]-5-ARYLKYLACETOPHENONE

A.A. Hesenov<sup>1</sup>, U.R. Qurbanli<sup>1</sup>, Ch.K. Rasulov<sup>2</sup>, G.Z. Haydarli<sup>2\*</sup>, M.V. Naghiyeva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Azerbaijan State Oil and Industry University, Azadliq ave., Baku, Azerbaijan, AZ 1020

<sup>2</sup>Institute of Petrochemical Processes named after Acad. Yu.G. Mamedaliev NAS of Azerbaijan, Khodzhalı ave., Baku, Azerbaijan Republic, AZ 1025

E-mail: alakbar48-48@mail.ru, gurbanli.ulviyya@mail.ru, rchk49@mail.ru, heyderligunay6@gmail.com, mehri.nagieva@mail.ru

*The results of arylalkylation of phenol with components of the 130–190 °C the liquid fraction of pyrolysis products (LFPP) in the presence of a modified zeolite-containing catalyst KN-30M are presented. In order to find the optimal conditions that ensure the maximum yield of p-arylalkylphenols, the effects of temperature, reaction time, molar ratio of the initial components, the*

*amount of catalyst per yield of the target product, and the selectivity of the process have been studied. It was found that at a reaction temperature of 120 °C, a duration of 6 h, a molar ratio of phenol to LFPP of 1:3, and an amount of catalyst of 10%, the yield of p-arylalkylphenol per taken phenol is 81.2%, and the selectivity is 94.7% for the target product. Chromatographic studies of LFPP before and after the reaction of arylalkylation of phenol showed that the unsaturated hydrocarbons styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, vinyltoluene, indene mainly enter into the reaction, while the concentration of styrene of FZhPP after the reaction decreases from 32.18 to 3.27%  $\alpha$ -methylstyrene from 5.96 to 1.15%, vinyltoluene from 7.37 to 1.86%, indene from 4.28 to 0.80%. The obtaining p-arylalkylphenol is consist of 95.4% p- $\alpha$ -methylbenzylphenol. The reaction of p-arylalkylphenol with acetic acid (AA) in the presence of nanosized ZnCl<sub>2</sub> was synthesized 2-hydroxy-5-arylalkylacetophenone. As a result of the research, the optimal conditions for the acylation reaction were found: temperature 140 °C, reaction time 40 minutes, molar ratio of p-arylalkylphenol to acetic acid 1:2. Under the conditions found, the yield of the target product was 66.7% of theory for the taken p-arylalkylphenol. The synthesized compound can be used as an inhibitor that increases the antioxidant stability of polystyrene used under conditions of exposure to both thermal and solar radiation.*

**Key words:** phenol, liquid product of pyrolysis processes, arylalkylation, acetic acid, nanocatalyst, acylation, acetophenone

**Для цитирования:**

Гасанов А.А., Курбанлы У.Р., Расулов Ч.К., Гейдарли Г.З., Нагиева М.В. Синтез и свойства 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-арилалкилацетофенона. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 42–48. DOI: 10.6060/rcj.2022664.6.

**For citation:**

Hesenov A.A., Qurbanli U.R., Rasulov Ch.K., Haydarli G.Z., Naghiyeva M.V. Synthesis and properties of 2-hydroxy-3[3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl]-5-arylalkylacetophenone. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 42–48. DOI: 10.6060/rcj.2022664.6.

## ВВЕДЕНИЕ

Алкилфенольные добавки, являются одним из самых распространенных видов химических добавок, что обусловлено высоким спектром их эксплуатационных свойств, относительной доступностью исходного сырья, и достаточно простой технологией производства по сравнению с другими видами химических добавок [1–9]. Среди алкилфенольных добавок играют незаменимую роль алкилацетофеноны, синтезированные ацилированием алкилфенолов, как исходное сырье, так и основной продукт при получении антиоксидантов, стабилизаторов полимерных материалов и синтетических каучуков. Реакции ацилирования протекают с участием кислот Льюиса [10–20].

Целью работы является исследование процесса арилалкилирования фенола фракцией 130–190 °C жидких продуктов пиролиза в присутствии катализатора КН-30 и получение 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона на основе *n*-арилалкифенола.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза *n*-арилалкифенола были использованы следующие реактивы: свежеперегнаный фенол (Ф), фракция жидких продуктов пиролиза (ФЖПП) с температурой кипения 130–190 °C,

$\eta_D^{20}$  - 1,5160,  $\rho_4^{20}$  - 0,8578, с молекулярной массой - 120 и содержанием до 40% непредельных углеводородов. В табл. 1 приведен фракционный состав ФЖПП.

Для реакции алкилирования в качестве катализатора использован модифицированный 10%-ный солякой кислоты КН-30М (ТУ 2177-011-07522276-2008). Арилалкилирование фенола ФЖПП осуществляли в лабораторных условиях: в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой загружали фенол и катализатор, нагревали и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли ФЖПП в течение 30 мин., после чего перемешивание и нагревание продолжали в течение 2–8 ч. Полученный алкилат отделяли от катализатора фильтрованием в горячем виде (50 °C), затем алкилат ректифицировали. При атмосферном давлении отгоняли не вошедшие в реакцию ФЖПП и фенол (до 200 °C), затем под вакуумом (10 мм рт.ст.) выделяли целевой продукт реакции, определяли его чистоту и физико-химические показатели. Структуру продуктов определяли с помощью спектральных методов анализа.

Ацилирования *n*-арилалкилфенола (*n*-АФ) с ледяной уксусной кислотой (УК) осуществляли в трехгорлой колбе; в колбу помещали рассчитанное

количество УК, наноразмерного  $ZnCl_2$  и нагревали. При температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в смесь по порциям добавляли арилалкифенол и температуру реакции поднимали до  $130\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ . Перемешивание продолжали в течение  $20\text{--}50$  мин. Потом смесь продуктов охлаждали, промывали водным раствором соляной кислоты, затем ректифицировали при низком давлении ( $10\text{ мм. рт.ст.}$ ). Целевой продукт промывали этанолом, определяли химическую структуру и физико-химические показатели.

ИК-спектры записывали на спектрометре ИК-Фурье ALPHA фирма BRUKER (Германия) в диапазоне волновых чисел  $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР снимали на импульсном Фурье спектрометре фирмы «BRUKER» (Германия) при рабочей частоте  $300,18\text{ Гц}$ , в растворах дейтерированного бензола при комнатной температуре.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез 2-гидрокси-5-арилалкиацетофенона осуществляли в две стадии.

I стадия: взаимодействие фенола с ФЖПП в присутствии катализатора КН-30М протекает в основном образованием *n*-замещенного арилалкилфенола. Поскольку в составе ФЖПП содержится 32% стирола, реакция арилалкилирования фенола в основном протекает с ним.

В реакции арилалкилирования фенола участвуют также  $\alpha$ -метилстирол, винилтолуол и инден.

С целью нахождения оптимальных условий, изучали влияния разных кинетических параметров на ход химической реакции - температура, время реакции, мольного соотношения исходных компонентов и количество катализатора, на выход и селективность целевого продукта.

Влияние температуры реакции изучали в интервале  $80\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность реакции  $2\text{--}8\text{ ч}$ , мольное соотношение исходных компонентов от  $1:1$  и  $1:4$  моль/моль и количество катализатора  $4\text{--}14\%$ .

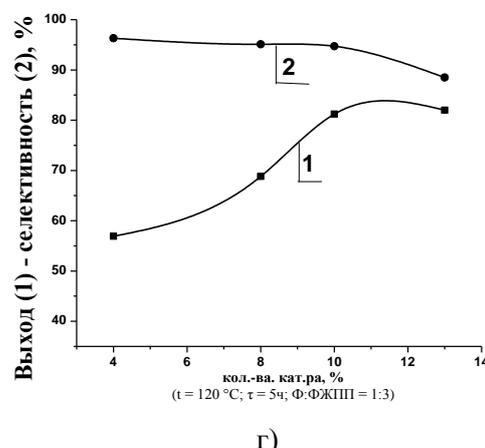
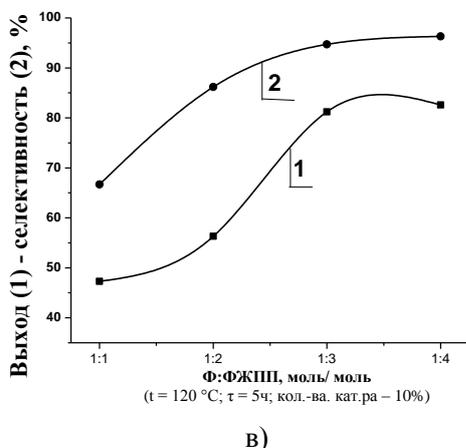
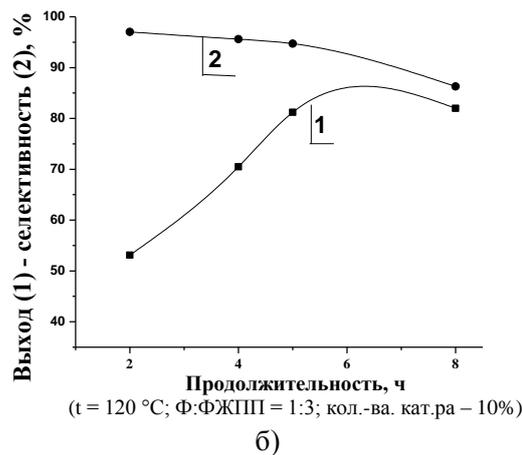
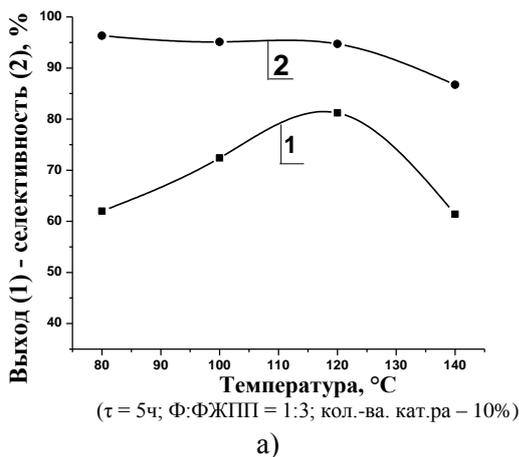


Рис. 1. Зависимости выхода (1) и селективности (2) п-арилалкилфенола от температуры (а), продолжительности (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)

На рис. 1 приведены результаты реакции арилалкилирования фенола ФЖПП. Как видно из приведенных данных, при 120 °С, продолжительности реакции 5 ч достигается наибольший выход целевого продукта -81,2% на взятый фенол и селективности – 92,8%. Повышение температуры до 140 °С приводит к уменьшению выхода целевого продукта до 55%, селективность процесса составляет 86,7%. При увеличении времени реакции от 2 до 5 ч выход целевого продукта увеличивается от 53,1 до 81,2%. Дальнейшее увеличение времени реакции не дает положительный результат, выход практически не меняется. При увеличении соотношения фенола к ФЖПП от 1:1 до 1:3 выход целевого продукта растет от 47,3 до 81,2%. Дальнейшее увеличение концентрации в смеси фенола или ФЖПП не дает эффективных результатов. Оптимальный выход *n*-арилалкифенола достигается при количестве катализатора 10% на взятый фенол. Количество катализатора 4–8% является недостаточным для осуществления реакции, так как при этом выход целевого продукта составляет 56,9–68,6%. Увеличение количества катализатора до 14% с экономической точки зрения не является выгодным, так как такое количество катализатора способствует повышению выхода незначительно.

В результате исследования реакции арилалкилирования фенола ФЖПП найдены оптимальные условия получения *n*-арилалкифенола: температура 120°С, продолжительность 5 ч, мольное соотношение фенола:ФЖПП, равное 1:3 и количество катализатора - 10% на взятый фенол. При этом выход *n*-арилалкифенола составляет 81,2% от теории на взятый фенола, а селективность 94,7% по целевому продукту.

В табл.1 представлен углеводородный состав ФЖПП до и после реакции арилалкилирования.

Из таблицы видно, что в основном в реакцию вступают непредельные углеводороды (стирол,  $\alpha$ -метилстирол, винилтолуол, инден). При этом концентрация стирола в ФЖПП после реакции уменьшается от 32,18 до 3,27%, т.е. полученный *n*-арилалкифенол на 94,7% состоит из *n*- $\alpha$ -метилбензилфенола.

Поскольку в составе ФЖПП из непредельных углеводородов в основном содержится 32,18% стирол, 5,96%  $\alpha$ -метилстирол, 7,37% винилтолуол, 4,28% инден, реакции алкилирования протекают с ними.

Взаимодействие фенола с ФЖПП в присутствии КН-30М в основном протекает с образованием *n*-замещенных арилалкилфенолов.

Из алкилата ректификацией была выделена *n*-арилалкилфенольная фракция (АФ) и определены ее физико-химические показатели (табл.2).

**Таблица 1**  
Углеводородный состав фракции 130–190 °С жидкого продукта пиролиза до и после реакции арилалкилирования фенола

Углеводороды	ФЖПП (до реакции)	ФЖПП (после реакции)
$\Sigma C_6$	1,67	3,52
$\Sigma C_7$	0,04	2,86
бензол	6,21	11,77
$\Sigma C_8$	2,05	5,13
толуол	5,33	9,07
$\Sigma C_9$	3,61	5,82
этилбензол	3,17	6,27
м-ксилол	7,73	10,75
п-ксилол	5,20	8,54
о-ксилол	6,53	11,30
изопропилбензол	5,26	12,43
стирол	32,18	3,42
$\alpha$ -метилстирол	5,96	0,95
винилтолуол	7,37	1,78
фенол	-	2,54
инден	4,28	0,54
индан	2,41	3,31

**Таблица 2**  
Физико-химические показатели *n*-арилалкилфенольной фракции

Образец	$T_{\text{кип}},$ °С/10 мм рт. ст.	$\eta_D^{20}$	$\rho_4^{40}$	Ср. м.м
<i>n</i> -арилалкилфенол	160–180	1,5675	0,9736	200

II стадия: реакцию ацилирования *n*-АФ с УК в присутствии нанокаталитической системы можно иллюстрировать следующим образом:

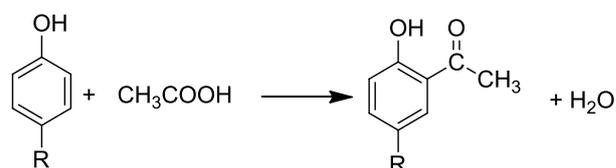


Рис. 2. Реакция ацилирования *n*-арилалкилфенолов с уксусной кислотой

В качестве катализатора использовали наноразмерный  $ZnCl_2$ .

На рис. 3 приведены результаты опытов по каталитическому ацилированию *n*-арилалкилфенолов с уксусной кислотой. Из рисунка видно, что

при температуре 140 °С достигается наибольший выход целевого продукта 2-гидрокси-5-(арилалкил)-ацетофенона (66,7%). Повышение температуры до 150-160 °С приводит к снижению выхода целевого продукта до 56,3–64,1%. Определено, что с увеличением температуры протекает реакции деацилирования и переацилирования. При увеличении продолжительности процесса с 20 до 40 мин. наблюдается увеличение выхода целевого продукта от 35,4

до 66,7%, затем выход уменьшается до 57,8%. Это свидетельствует о том, что длительное прибывание полученных продуктов в зоне реакции создает условия для вхождения второй молекулы уксусной кислоты с получением ди-замещенного продукта, что подтверждается экспериментальными данными. Выход 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона достигает 66,7% при мольном соотношении *n*-арилалкилфенол: УК, равном 1:2 моль/моль.

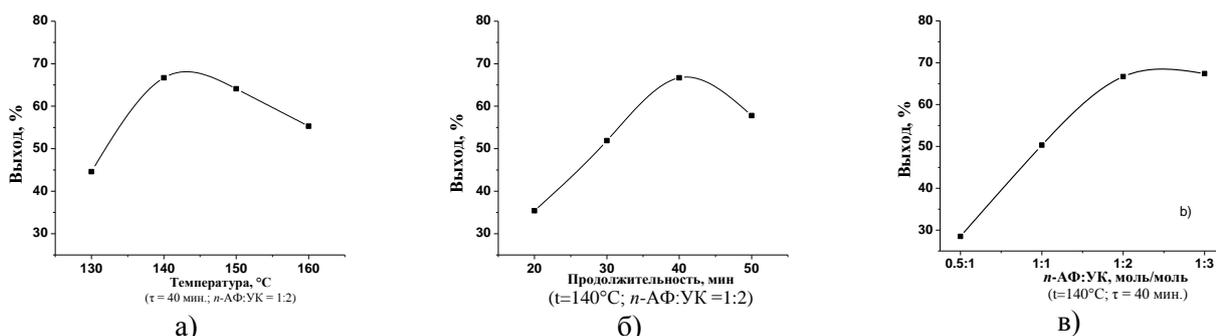


Рис. 3. Зависимости выхода 2-гидрокси-5- арилалкилацетофенона от температуры (а), времени (б) и мольного соотношения исходных компонентов (в)

Таким образом, оптимальными условиями получения 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона являются: температура реакции 140 °С, продолжительность 40 мин. и мольное соотношение *n*-арилалкилфенол: УК, равном 1:2; при этих условиях выход целевого продукта составляет 66,7% от теории на взятый *n*-арилалкилфенол.

Идентификацию синтезированного продукта проводили методом ИК и <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии.

ИК спектр ацетофенона содержит полосы поглощения в области 1512–1596,1611 см<sup>-1</sup> (бензольное кольцо); 750,667 см<sup>-1</sup> (монозамещенное бензольное кольцо); 1064,1086, 1113, 1180, 3350 см<sup>-1</sup> (ОН-группа); 1365, 1462, 2872, 2931, 2957 см<sup>-1</sup> (деформационные и валентные колебания связи С–Н соответствующие группам СН и СН<sub>3</sub>); 3066 см<sup>-1</sup> (С–Н связи -НС=СН- группы); 1231 см<sup>-1</sup> (связь С–С в группе Ar-C(O)-C-); 1733 см<sup>-1</sup> (связь С=О).

В спектре <sup>1</sup>Н ЯМР 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона присутствуют синглет СН группы в области 1,20 ppm, синглет в области 6 ppm (ОН-группа), сдвигающийся при разбавлении в сильное поле, и мультиплет 1,4-замещенного бензольного кольца, соответствующий приближенно спектру вида АВ со средним химическим сдвигом 6,87 ppm и константой *v*, равной 8,5+0,5 Гц. Соотношение интенсивностей, приведенных четырех сигналов 3:10:1:4 соответственно.

В табл. 4 приведены физико-химические характеристики и мол. масса 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона.

Таблица 3  
Физико-химические характеристики 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенона

Структура	Т.кип.°С/ 10 мм рт. ст.	$\eta_D^{20}$	$\rho_D^{40}$	Мол. масса
	192-200	1,4775	1,0751	241

Синтезированное нами соединение может быть использовано в качестве ингибитора, повышающего антиокислительную стабильность полистирола, используемого в условиях воздействия как теплового, так и солнечного излучения, а также в качестве антиоксиданта к дизельному топливу.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены реакции арилалкилирования фенола компонентами фракции 130–190 °С продуктов пиролиза в присутствии цеолитсодержащего катализатора КН-30. Установлено, что при оптимальном режиме выход целевого *n*-арилалкилфенола составляет 81,2% от теории на взятый фенол, а селективность – 94,7% по целевому продукту.

Ацилированием *n*-арилалкилфенола уксусной кислотой в присутствии наноразмерного ZnCl<sub>2</sub> синтезирован 2-гидрокси-5-арилалкилацетофенон с выходом 66,7%.

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

- 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.
- 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.
- 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. *Synthetic Communications.* 2017. V. 47. N 8. P. 818–824. DOI: 10.1080/00397911.2017.1288823.
- Sad M.E., Padro C.L., Apestegua C.R. Selective synthesis of ethylphenol by Applied. *Catalysis A: General.* 2014. V. 486. P. 77–84. DOI: 10.1016/J.APCATA.2014.08.016.
- Saxena S.K., Viswanadham N., Sharma T. Breakthrough mesopore creation in BEA and its enhanced catalytic performance in solvent-free liquid phase tert-butylation of phenol. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. V. 2. P. 2487–2490. DOI: 10.1039/c3ta14784c.
- Vitvarova D., Lupinkova L., Martin K. Alkylation of phenols and acylation 2-methoxynaphthalene over SSZ-33 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2015. N 210. P. 133–141. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.02.030.
- Zhao Z., Shi H., Wan C. Mechanism of Phenol Alkylation in Zeolite H-BEA Using In Situ Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society.* 2017. V. 139. N 28. P. 9178–9185. DOI: 10.1021/jacs.7b02153.
- 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 химическая технология.* 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 22–27. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6096.
- 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 химическая технология.* 2019. Т. 62. № 2. С. 17–24. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5786.
- 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. *Chemistry Central Journal.* 2014. V. 8. N 1. P. 51–65. DOI: 10.1186/s13065-014-0051-6.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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. *Synthetic Communications.* 2017. V. 47. N 8. P. 818–824. DOI: 10.1080/00397911.2017.1288823.
- Sad M.E., Padro C.L., Apestegua C.R. Selective synthesis of ethylphenol by Applied. *Catalysis A: General.* 2014. V. 486. P. 77–84. DOI: 10.1016/J.APCATA.2014.08.016.
- Saxena S.K., Viswanadham N., Sharma T. Breakthrough mesopore creation in BEA and its enhanced catalytic performance in solvent-free liquid phase tert-butylation of phenol. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. V. 2. P. 2487–2490. DOI: 10.1039/c3ta14784c.
- Vitvarova D., Lupinkova L., Martin K. Alkylation of phenols and acylation 2-methoxynaphthalene over SSZ-33 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2015. N 210. P. 133–141. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.02.030.
- Zhao Z., Shi H., Wan C. Mechanism of Phenol Alkylation in Zeolite H-BEA Using In Situ Solid-State NMR Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society.* 2017. V. 139. N 28. P. 9178–9185. DOI: 10.1021/jacs.7b02153.
- Naghiyeva M.V. Synthesis of ethyl esters of 4 (4-hydroxyphenyl) - and 4'-methyl-4 (4-hydroxyphenyl)cyclohexanecarboxylic acids and their aminomethylated derivatives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 4. P. 22–27 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6096.
- Agamaliev Z.Z., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Nazarov I.G., Rzaeva N.Sh., Naghiyeva M.V. Synthesis of sterically hindered methylcycloalkylphenols and some features of their aminomethylation reaction with aminoethylnonylimidazole. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 2. P. 17–24 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5786.
- 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. *Chemistry Central Journal.* 2014. V. 8. N 1. P. 51–65. DOI: 10.1186/s13065-014-0051-6.
- 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.

13. Hu J., Adogla E. A., Ju Y., Fan D., Wang Q. Copper-catalyzed ortho-acylation of phenols with aryl aldehydes and its application in one-step preparation of xanthenes. *Chemical Communications*. 2012. N 48. P. 11256–11258. DOI: 10.1039/C2CC36176K.
14. 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.
15. Vasant R.C., Kailash Y.P., Suman K.J. Acylation of aromatic alcohols and phenols over InCl<sub>3</sub>/montmorillonite K-10 catalysts. *J. Chem. Sci.* V. 116. N 3. 2004. P. 175–177. DOI: 10.1007/BF02708222.
16. Kazemi M., Soleiman-Beigi M. Tetra-n-butyl ammonium hydroxide as highly efficient for the acylation of alcohols, phenols and thiols. *Organic Chem Curr Res*. 2013. V. 2. N 2. P. 119–125. DOI: 10.4172/2161-0401.1000119.
17. Lu S., Poh S.B., Rong Z.Q., Zhao Y. NHC-catalyzed atroposelective acylation of phenols: access to enantiopure nobin analogs by desymmetrization. *Organic Letters*. 2019. V. 21. N 15. P. 6169–6172. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02425.
18. Kumar N.U., Reddy B.S., Reddy V.P., Bandichhor R. Zinc triflate catalyzed acylation of alcohols, phenols, and thiophenols. *Tetrahedron Letters*. 2014. V. 55. N 4. P. 910–912. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.12.039.
19. Guo L.N., Wang H., Duan X.H. Recent advances in catalytic decarboxylative acylation reactions via a radical process. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2016. V. 31. N 14. P. 7380–7391. DOI: 10.1039/c6ob01113f.
20. Qu Z.W., Zhu H., Grimme S. Acylation reactions of dibenzo-7-phosphanorbornadiene: DFT mechanistic insights. *ChemistryOpen*. 2019. V. 6. N 8. P. 807–810. DOI: 10.1002/open.201900176.
12. 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.
13. Hu J., Adogla E. A., Ju Y., Fan D., Wang Q. Copper-catalyzed ortho-acylation of phenols with aryl aldehydes and its application in one-step preparation of xanthenes. *Chemical Communications*. 2012. N 48. P. 11256–11258. DOI: 10.1039/C2CC36176K.
14. 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.
15. Vasant R.C., Kailash Y.P., Suman K.J. Acylation of aromatic alcohols and phenols over InCl<sub>3</sub>/montmorillonite K-10 catalysts. *J. Chem. Sci.* V. 116. N 3. 2004. P. 175–177. DOI: 10.1007/BF02708222.
16. Kazemi M., Soleiman-Beigi M. Tetra-n-butyl ammonium hydroxide as highly efficient for the acylation of alcohols, phenols and thiols. *Organic Chem Curr Res*. 2013. V. 2. N 2. P. 119–125. DOI: 10.4172/2161-0401.1000119.
17. Lu S., Poh S.B., Rong Z.Q., Zhao Y. NHC-catalyzed atroposelective acylation of phenols: access to enantiopure nobin analogs by desymmetrization. *Organic Letters*. 2019. V. 21. N 15. P. 6169–6172. DOI: 10.1021/acs.orglett.9b02425.
18. Kumar N.U., Reddy B.S., Reddy V.P., Bandichhor R. Zinc triflate catalyzed acylation of alcohols, phenols, and thiophenols. *Tetrahedron Letters*. 2014. V. 55. N 4. P. 910–912. DOI: 10.1016/j.tetlet.2013.12.039.
19. Guo L.N., Wang H., Duan X.H. Recent advances in catalytic decarboxylative acylation reactions via a radical process. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2016. V. 31. N 14. P. 7380–7391. DOI: 10.1039/c6ob01113f.
20. Qu Z.W., Zhu H., Grimme S. Acylation reactions of dibenzo-7-phosphanorbornadiene: DFT mechanistic insights. *ChemistryOpen*. 2019. V. 6. N 8. P. 807–810. DOI: 10.1002/open.201900176.

Поступила в редакцию 17.10.2022  
Принята к опубликованию 05.12.2022

Received 17.10.2022  
Accepted 05.12.2022