

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

А.А. Гасанов¹, У.Р. Курбанлы¹, Ч.К. Расулов², Г.З. Гейдарли², М.В. Нагиева²

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

²Институт 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 ZnCl₂ 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. Hesenov¹, U.R. Qurbanli¹, Ch.K. Rasulov², G.Z. Haydarli^{2*}, M.V. Naghiyeva²

¹Azerbaijan State Oil and Industry University, Azadliq ave., Baku, Azerbaijan, AZ 1020

²Institute 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, α -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% α -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- α -methylbenzylphenol. The reaction of p-arylalkylphenol with acetic acid (AA) in the presence of nanosized ZnCl₂ 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,

η_D^{20} - 1,5160, ρ_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 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 ^1H 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 α -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 $4\text{--}14\%$.

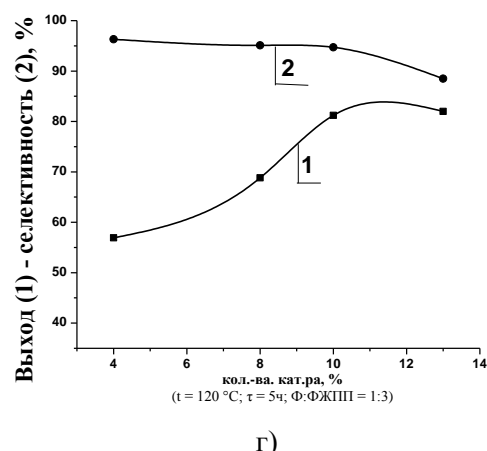
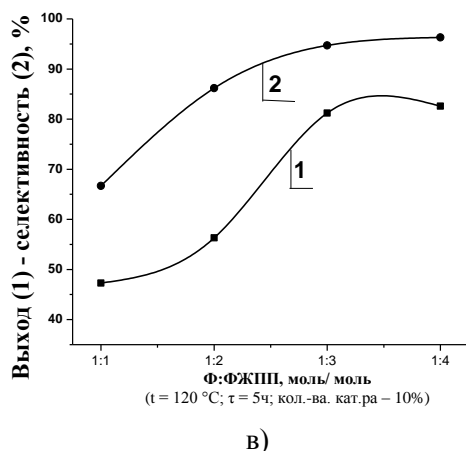
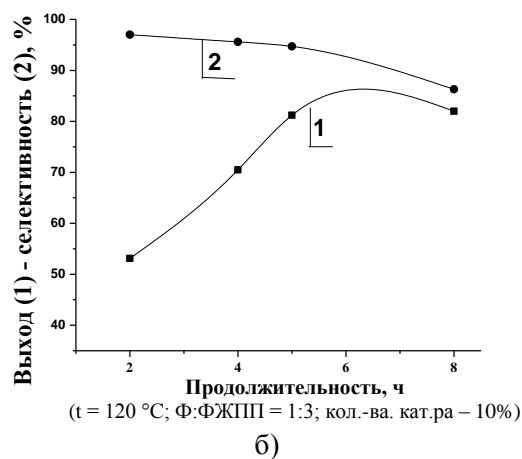
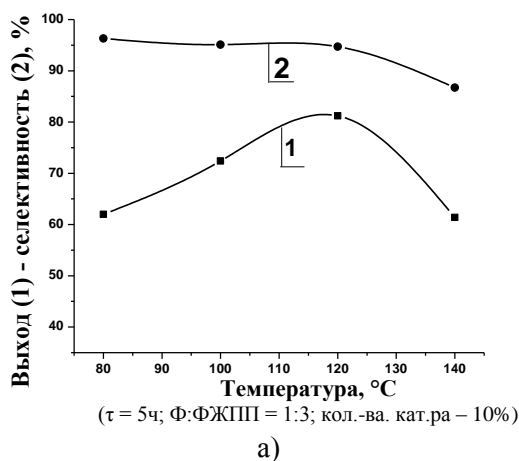


Рис. 1. Зависимости выхода (1) и селективности (2) п-арилалкилфенола от температуры (а), продолжительности (б), мольного соотношения исходных компонентов (в) и количества катализатора (г)

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, α -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*- α -метилбензилфенола.

Поскольку в составе ФЖПП из непредельных углеводородов в основном содержится 32,18% стирол, 5,96% α -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)
ΣC_6	1,67	3,52
ΣC_7	0,04	2,86
бензол	6,21	11,77
ΣC_8	2,05	5,13
толуол	5,33	9,07
ΣC_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
α -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.	η_D^{20}	ρ_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:

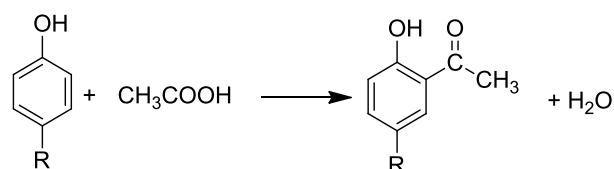


Рис. 2. Реакция ацилирования *n*-арилалкилфенолов с уксусной кислотой

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.

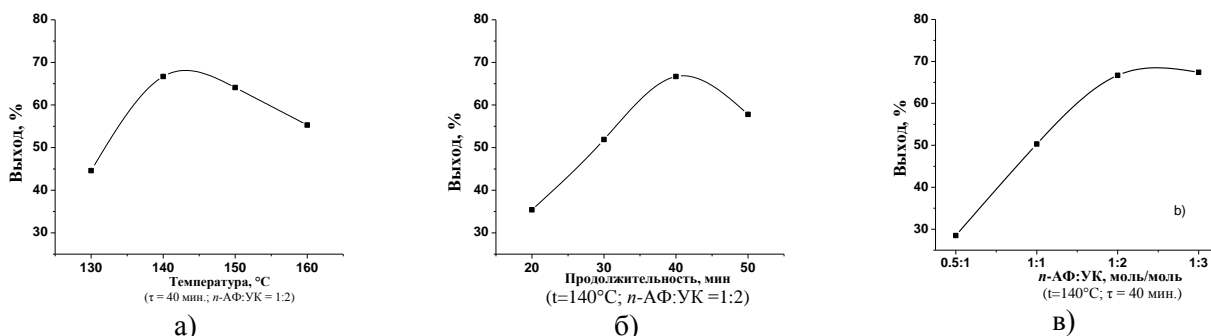


Рис. 3. Зависимости выхода 2-гидрокси-5- арилалкилацетофенона от температуры (а), времени (б) и мольного соотношения исходных компонентов (в)

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 ¹Н ЯМР спектроскопии.

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

В спектре ¹Н 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 *ν*, 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.	η_D^{20}	ρ_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 ZnCl₂ 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 InCl₃/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 InCl₃/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