УДК 547.541.2 DOI: 10.69537/VKNIIRAN. 2024.19.4.004

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

© Расулов Чингиз Князь оглу (a), Рустамов Сахават Табриз оглу (b), Нагиева Мехрибан Видади гызы (c)

(a) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией «Химия и технология циклоалкилфенолов», rchk49@mail.ru, Баку

(b) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, кандидат химических наук, в.н.с. лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов», sahavat_rust@mail.ru, Баку

(c) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, кандидат химических наук, в.н.с. лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов», meh.nur@mail.ru, Баку

Аннотация. Алкилированные фенолы находят широкое применение в различных областях практической деятельности. В связи с чем они являются весьма востребованными соединениями для современного органического и нефтехимического синтеза. Реакция алкилирования фенола лежит в основе целого ряда промышленно важных процессов, приводящих к синтезу большого количества важных промышленных химикатов. Среди различных методов алкилирования фенолов в зависимости от природы алкилирующего агента одним из наиболее интересных направлений является алкилирование фенола непредельными углеводородами. В этой работе нами рассмотрены результаты исследований в области алкилирования фенола различными олефинами.

Ключевые слова: фенолы, производные фенола, алкилирование, алкилфенолы, антиоксиданты, стерически затрудненные фенолы.

ALKYLATION OF PHENOLS WITH UNSATURATED HYDROCARBONS

© Rasulov Chingiz Qnyaz (a), Rustamov Sahavat Tebriz (b), Naghiyeva Mehriban Vidadi (c)

(a) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory «Chemistry and technology of cycloalkylphenols», rchk49@mail.ru

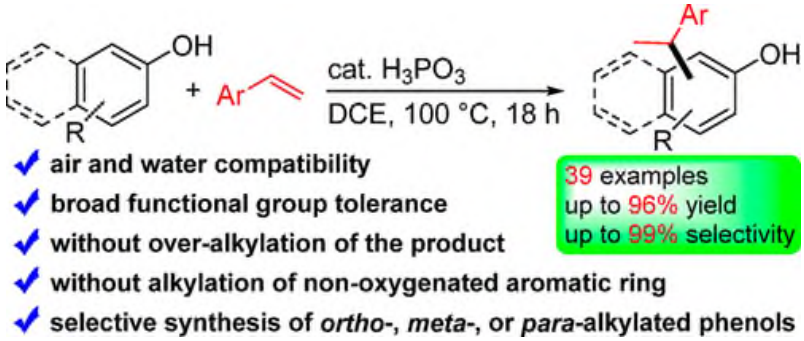
(b) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory «Chemistry and technology of cycloalkylphenols», sahavat_rust@mail.ru

(c) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, candidate of chemical sciences, leading scientific researcher of laboratory «Chemistry and technology of cycloalkylphenols», meh.nur@mail.ru

Abstract. Alkylated phenols are widely used in various fields of practical activity. In this connection, they are very popular compounds for modern organic and petrochemical synthesis. The phenol alkylation reaction underlies a number of industrially important processes leading to the synthesis of a large number of important industrial chemicals. Among the various methods for the alkylation of phenols, depending on the nature of the alkylating agent, one of the most interesting areas is the alkylation of phenol with unsaturated hydrocarbons. In this work, we reviewed the results of research in the field of alkylation of phenol with various olefins.

Key words: phenols, phenol derivatives, alkylation, alkylphenols, antioxidants, sterically hindered phenols.

Алкилфенолы являются важными промышленными химикатами, используемыми в широком спектре применений, в частности, 2,6-дитретбутилфенол является незаменимым строительным блоком для получения антиоксидантов. Для синтеза алкилфенолов используют реакцию алкилирования, в которой в качестве алкилирующего реагента могут быть использованы алкены, спирты и некоторые другие химические реагенты. В нашей работе изучены и обобщены результаты исследований в области реакции алкилирования фенолов и их функционально-замещенных производных ациклическими алкенами. Несмотря на то, что эта реакция неоднократно рассматривалась в различных исследованиях [1-4]. Ее актуальность нисколько не ослабевает и по сегодняшний день. Так, в работе [5] сообщается, что алкилирование фенолов алкенами, катализируемое H_3PO_3, осуществляется легко, эффективно и селективно. Реакция демонстрирует уникальную селективность, т.е. превосходную региоселективность, полное подавление сверхалкилирования без алкилирования простого фенильного кольца и может селективно давать *орто-, мета-* или *пара*-алкилированные производные фенола с хорошими или отличными выходами. Эта особенность наряду с мягкими условиями реакции, чувствительной толерантностью к функциональным группам, а также масштабным синтезом и поздней модификацией фенольных биологически активных соединений делает его идеальной и практичной альтернативой для модификации фенолов.



Показано [6], что общий метод сайт-специфического алкилирования анилинов и фенолов обеспечит идеальную стратегию для получения плотно функционализированных производных анилина и фенола. В этой работе авторы раскрывают новый катализируемый иридием и стимулируемый кислотой процесс селективного *пара*-алкилирования анилинов и фенолов с использованием арилокси- или алкоксиарилалкинов в качестве алкилированных источников, обеспечивающий широкий спектр *пара*-С-алкилированных фенолов и анилинов, полезных для здоровья с отличным выходом. Низкая загрузка катализатора (до 0,05 мол%), масштабирование синтеза, работа на воздухе, а также утилизация катализатора (5 раз без дезактивации) свидетельствуют о перспективности применения этого метода в

органическом синтезе.

Алкилирование фенолов представляет собой промышленный процесс огромной важности, особенно для производства смазочных материалов и антиоксидантов [7]. Алкилфенолы можно использовать непосредственно или в качестве промежуточных соединений, в частности такие молекулы, как 4-*m*-октилфенол и 4-кумилфенолы представляют промышленный интерес как конечные продукты. Исторически алкилфенолы получают по реакции между дешевым сырьем - фенолами и алкенами в присутствии кислотного катализатора (обычно трифторметансульфоновой кислоты, олеума, трифторид бора, сульфоновых смол, *n*-толуолсульфокислоты, метансульфоновой кислоты). В этой работе изучено алкилирование фенола алкенами без растворителя с использованием некоторых гомолептических трифлаты и трифлимидатов металлов с получением двух продуктов, представляющих промышленный интерес.

Следует отметить, что первые работы по алкилированию фенолов алкенами берут свое начало еще со второй половины прошлого столетия [8]. Сообщалось об алкилировании фенола и его метил-замещенного производного камфеном в присутствии широкопорного β-цеолита [9], а также деценом-1 в присутствии рений-содержащего катализатора [10].

В работе [11] алкилфенолы с высоким выходом синтезированы алкилированием фенола олефинами (C_6-C_8) в присутствии серной кислоты. Также изучалось влияние на реакции изменения температуры, молярного соотношения фенола и олефина, времени реакции, концентрации и количества серной кислоты.

Глобальная обеспокоенность истощением запасов ископаемого топлива и выбросами парниковых газов требует в последнее десятилетие тщательных исследований по разработке экологически чистых альтернативных видов топлива и важных химических веществ из возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы второго поколения [12]. В этом обзоре обсуждается модернизация пиролизной бионефти, полученной из лигноцеллюлозной биомассы, с использованием алкилирования в качестве эффективной реакции сочетания C–C между ее фенольными соединениями и оксигенатными компонентами C_1–C_4. В существующих технологиях облагораживания бионефти, использующих процесс гидродеоксигенации, происходят значительные потери легких оксигенатов, и эту потерю можно преодолеть, используя их в качестве алкилатов в реакции алкилирования ароматических оксигенатов, а именно фенольных соединений, также присутствующих в ней, перед последующим этап гидродеоксигенации, который позволит избежать потерь углерода и улучшить выход продуктов валоризации. В связи с этим обсуждается обзор достижений исследований в области каталитического алкилирования фенольных соединений различными алкилирующими агентами (спирты C_1–C_4/олефины) с особым вниманием к алкилированию *м*-крезола изопропанолом.

Алкилфенолы, содержащие разветвленные алкильные группы в *орто*-положении к ОН-группе и их различные функциональные производные позволяют эффективно защищать углеводородное топливо, смазочные масла, резину и другие полимерные материалы от окисления. Их получают с высокой селективностью (≥90%), обычно за счет реакции фенола с олефинами в присутствии трифенолята алюминия в качестве катализатора [13].

Алкилирование фенола олефинами также сообщалось в патентах [14,15]. Так, в патенте [15] показано, что новые композиции веществ, содержащие моноалкилфенолы, полученные путем селективного алкилирования фенолов олефиновым компонентом термически крекингового серосодержащего нефтяного дистиллята. Моноалкилфенолы имеют определенные соотношения *орто-пара* и могут быть использованы для получения ряда полезных производных, таких как этоксилированные и пропоксилированные поверхностно-активные вещества, сульфоалкилированные продукты, сульфурированные антиоксиданты, сверхосновные фенолаты, производные дитиофосфата, продукты реакции формальдегида и аналогичные продукты с метиленовым мостиком, которые являются ценными деэмульгаторами.

Исследована реакция *орто*-алкилирования фенолов и диариламинов стиролами, катализируемая тетрафторборатом серебра или HBF_4. Представлен широкий спектр субстратов, а также механические эксперименты и обсуждения [16].

Алкилирование замещенных фенолов, таких как *м*- и *п*-крезолы, а также 2,4-, 2,5- и 2,6-ксиленолы, с олефинами, такими как альфа-метилстирол (AMS) и диизобутилен (DIB), в присутствии гомогенного катализатора *п*-толуолсульфокислоты (pTSA) и гетерогенного катализатора Amberlyst 15 исследовали в температурном диапазоне 60-160°C. Относительные скорости алкилирования различных замещенных фенолов AMS и DIB при различных условиях эксплуатации и распределении *орто/пара* продуктов были определены [17]. Стратегия разделения, основанная на алкилировании, разделение алкилированных продуктов путем экстракции, диссоциации и их последующее разложение, представлены для разделения промышленно важные изомерных/неизомерных замещенных фенолов с близкой температурой кипения, такие как *н*- и *п*-крезолы, 2,5- и 2,4-ксиленолы и *п*-крезол/2,6-ксиленол. Новый метод очистки технического 2,6-ксиленола, содержащий примесь *п*-крезола, путем кислотно-катализируемого О-алкилирования *п*-крезола с изобутиленом также представлен в работе.

Изучена кинетика циклогексилирования фенола, катализируемого сульфоновыми смолами, с учетом равновесий и побочных реакций, наблюдаемых в реакционной среде [18]. Влияние различных сульфоновых смол было протестировано, и наблюдалось лишь небольшое изменение активности катализатора, зависящее от количества кислоты. Кроме того, на селективность не влияет изменение типа катализатора. Влияние концентрации реагента на скорость реакции также изучалось вместе с реакционной способностью циклогексилфенилового эфира. Этерификационное равновесие циклогексилфенилового эфира проанализировано в присутствии метансульфоновой кислоты и равновесия адсорбции на сульфоновой смолы реагентов и промежуточных продуктов тоже измеряются. Судя по данным, полученным в результате этих исследований, на основе кинетики типа Эли-Ридила предложена модель, а аппроксимация экспериментальных данных позволяет получить кинетическую константу каждого этапа. Хорошая надежность модели с экспериментальными данными наблюдалась даже при высоких преобразованиях, а значения подгоночных параметров остаются практически постоянными за счет изменения оперативных переменных, что

является еще одним доказательством качества модели.

Алкилирование фенола, анизола и их метилзамещенных производных камфеном, катализируемое крупнопористым β-цеолитом, привело к получению соответствующих терпенилфенолов, терпениланизолов и терпенилфениловых эфиров [19]. С- или О-алкилирование происходит в зависимости от структуры фенола и используемого растворителя. При С-алкилировании основной продукт реакции имеет необычное строение терпенового остатка с метильными группами в 1, 4 и 7 положениях.

Изучено алкилирование фенола и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола алкенил-гем-дихлорциклопропанами в присутствии эфирата трифторида бора. Продукты были получены с выходом 45-50% от теоретического значения. Структура продуктов определена спектральными методами [20].

Изомерные крезолы циклоалкилировали циклогексеном в присутствии *п*-толуолсульфоновой кислоты в качестве катализатора [21]. Изучено влияние изменения температуры, молярного соотношения крезола к циклогексену, времени реакции и количества *п*-толуолсульфокислоты на реакции, и циклогексилкрезолы были получены с высоким выходом.

Авторами работы [22] исследовано *орто*-алкилирование *о-, м-* и *п*-крезолов циклогексеном в присутствии соответствующих крезолатов алюминия в диапазоне 170-220 ^{0}C в автоклаве в атмосфере азота при давлениях 1,0-1,5 МПа. Мольные соотношения крезолатов, циклогексена и катализаторов варьировали в пределах 301:1–4:0,1–0,3, а продолжительность эксперимента – в диапазоне 2–12 часов. Наибольшая селективность достигается при алкилировании *п*-крезола. Реакция *о-, м-* и *п*-крезолов с циклогексеном в присутствии соответствующих крезолатов алюминия приводит к образованию смесей простых эфиров и фенолов, в которых преобладают продукты *орто*-алкилирования, образующиеся с выходами 75-85%.

Исследования в области алкилирования фенолов и их производных также рассматривались в работах [23-25].

В течение последнего десятилетия в лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» проводятся широкие исследования в области синтеза алкил-, циклоалкил- и аралкилфенолов, изучения их свойств и областей применения полученных фенольных производных. Эти исследования продолжают интенсивно развиваться и синтез новых производных фенола, в частности алкилфенолов, полученных реакцией алкилирования фенола различными олефиновыми углеводородами продолжает оставаться одной из ключевых реакций современного органического синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1.Evano G., Theunissen C. Beyond Friedel and Crafts: Directed Alkylation of C@H Bonds in Arenes // Angewandte Chemie International Edition. - 2019. – Vol. 58. – P. 7202-7238

2.Mordacque O.M.A. Selective Alkylation of Phenols Using Solid Catalysts // Doctoral thesis. – University of York. – 2003. – 247 p.

3.Cazorla C., Pfordt E., Duclos M-C., Metay F. O-Alkylation of Phenol Derivatives via a Nucleophilic Substitution // Green Chemistry. – 2011. – Vol. 13. – N 9. – P. 2482-2488

4.Brufan G., Di Erasmo B., Li Ch., Vaccaro L. Csp^2–H functionalization of phenols: an effective access route to valuable materials *via* Csp^2–C bond formation // Chem. Sci. – 2024. – Vol. 15. – P.

3831-3871

5.Shaofeng W., Dong J., Zhou D., Wang W., Long L. Phosphorous Acid-Catalyzed Alkylation of Phenols with Alkenes // Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Vol. 85. – N 22. – P. 14307-14314

6.Luo R., Liang Y., Wang S., Liao J., Ouyang L. Iridium-catalyzed selective *para*-C-alkylation of anilines/phenols with aryl alkynes // Journal of Catalysis. – 2023. – Vol. 428. – P. 115184-115196

7.LeRouzo G., Morel-Grepet M., Simonato J-P. Synthesis of 4-*tert*-octylphenol and 4-cumylphenol by metal triflate and metal triflimidate catalysts // Journal of Chemical research. – 2006. – N 2. P. 521-523

8.Shuikin N.I., Viktorova E.A. Catalytic synthesis of alkylphenols. - 1960. – Vol. 29. – N 10. – P. 550-566

9.Fomenko V.V., Korchagina D.V., Slakhutdinov N.F., Barkhash V.A. Alkylation of Phenol and its Methyl-Substituted Derivatives by Camphene on Wide-Pore Beta-Zeolite // Papers of Novosibirsk Institute of Organic Chemistry. – 1998 - N 1. – P. 1-3

10.Yamamoto M., Nishi M., Yamamoto T., Matsuki T. Rhenium-Catalyzed ortho-Alkylation of Phenols //Org. Synth. – 2017. – Vol. 294. – P. 280-291

11.Saha M., Hossain M.K., Ashaduzzaman M., Shams A.I. Alkylation of Phenol with Olefins in the Presence of Sulphuric Acid // Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. – 2009. – Vol. 44. – N 1. – P. 13-19

12.Afreen G., Upadhyayula S. Alkylation of phenol and substituted phenols with C_1–C_4 alcohols/olefins as an upgrading route for bio-oil oxygenates: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – Vol. 147. – P. 111189-111193

13.Korenev D.K., Zavorotnyi V.A., Kelarev V.I., Lagutina T.A. Seaech of a catalyst for alkylation of phenols by olefins // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 203. – Vol. 39. – P. 72-75

14.Patent 2567848A. US. 1948. Alkylation of phenolic compounds with olefins

15.Patent 1988003133. WO. 1988. Alkylphenols and derivatives thereof via phenol alkylation by cracked petroleum distillates

16.Rank C.K., Ozkaya B., Patureau S. HBF_4- and $AgBF_4$-Catalyzed *ortho*-Alkylation of Diarylamines and Phenols // Org. Lett. – 2019. – Vol. 21. – N 17. – P. 6830-6834

17.Chaudhuri B., Patwardhan A., Sharma A. Alkylation of Substituted Phenols with Olefins and Separation of Close Boiling Phenolic Substances via Alkylation/Dealkylation // Ind. Eng. Chem. Res. - 1990. - Vol. 29. – P. 1025-1031

18.Ronchin L., Quartarone G., Vavasori A. Kinetics and mechanism of acid catalyzed alkylation of phenol with cyclohexene in the presence of styrene divinylbenzene sulfonic resins // Journal of Molecular Catalysis. A. Chemical. - 2012. – Vol. 353-354. – P. 192-203

19.Fomenko V.V., Korchagina D.V., Gatilov Y.V., Ione K.G., Baqryanskaya J.Y. Alkylation of phenol and its derivatives with camphene on large-porous β-zeolite // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2000. – Vol. 36. – N 4. – P. 539-552

20.Kietter E.A., Kozvreva Y.P., Kutukov D.I., Zlotskiy S.S. Alkylation of phenols with Alkenyl-gem-Dichlorocyclopropanes // Petroleum Chemistry. - 2010. – Vol. 50. – N 1. – P. 65-71

21.Saha M., Chandra Dey H., Karim Z., Ismail M. Alkylation of Cresols with Cyclohexene in the Presence of p -Toluenesulphonic Acid // Bangladesh Journal of Scientific and Industrial

Research. – 2008. – Vol. 43. – N 2. – P. 132-138

22.Kozlikovskiy Y.B., Koshchiy V.A., Butov S.A., Sokolova A.V. Ortho-alkylation of o-, m-, and p-cresols with cyclohexene in the presence of aluminum cresolates // J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.). – 1988. – Vol. 23. – N 9. – P. 22-29

23.Patent 2006074401A1. WO. 2006. Alkylation of hydroxyarenes with olefins, alcohols and ethers in ionic liquids

24.Mandal D., Roychowdhury S., Biswas J.P., Maiti S. Transition-metal-catalyzed C–H bond alkylation using olefins: recent advances and mechanistic aspects // Chemical Society Reviews. – 2022. – Vol. 51. – N 17. – P. 7358-7426

25.Yildiz T., Bastas I., Kucuk H.B. Transition-metal-free intramolecular Friedel–Crafts reaction by alkene activation: A method for the synthesis of some novel xanthene derivatives // Beilstein J. Org. Chem. – 2021. – Vol. 17. – P. 2203-2208

26.Aghamaliyev Z.Z., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Nazarov I.G. Synthesis of spatially-hindered methylcycloalkylphenols and some peculiarities of their aminomethylation reactions by aminoethylnonylimidazoline // News of Higher Institutes, Chemistry and Chemical Technology. – 2019. - Vol. 62. - N 2. - P. 17-24

27.Rasulov Ch.K., Azizov A.H., Zeynalova L.B., Azimova R.K., Abasova S.I., Rashidova A.A. The reaction of phenol with 1-methylcycloalkenes in the presence of phosphorus-containing zeolite Y // Petroleum Chemistry. – 2007. - Vol. 47. - P. 409-411

28.Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Naghiyeva M.V., Gasanova G.J., Gasymova F.I. Synthesis and properties of 2-hydroxy-5[1(3)-methylcycloalkyl]benzylaminoethylnonylimidazoline // Chem and Chem. Techn. – 2021. - Vol. 64. - N 4. - P. 79-85

29.Naghiyeva M.V., Aghamaliyev Z.Z., Rasulov Ch.K. Synthesis of cycloalkylphenol Mannich bases // Achievements and perspectives of modern chemistry. – Chisinau. – Moldova. – 2019. - P. 232

30.Jafarov R.P., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Dadasheva A.M., Alekperova I.I. Optimization of the process of phenol alkylation by isoprene cyclodimer in the presence of KU-23 catalyst at a continuous operation plant // Мир нефтепродуктов . – 2022 . - № 4 . - P. 16-23

31.Rasulov Ch.K., Heydarli G.Z., Nuriuev Sh.A. 2-Hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl) synthesis reagent of acetophenone // Journal of endemism – biodiversity and environmental. – 2023. - Vol. 1. - N 1. - P. 12-17

32.Heydarli G.Z., Rasulov Ch.K. The acylation reactions of cycloalkylphenols with acetic acid // Ecological and environmental chemistry. – 2022. - Vol. 1. - N 7. - P. 204-205

REFERENCES

1.Evano G., Theunissen C. Beyond Friedel and Crafts: Directed Alkylation of C@H Bonds in Arenes // Angewandte Chemie International Edition. - 2019. – Vol. 58. – P. 7202-7238

2.Mordacque O.M.A. Selective Alkylation of Phenols Using Solid Catalysts // Doctoral thesis. – University of York. – 2003. – 247 p.

3.Cazorla C., Pfordt E., Duclos M-C., Metay F. O-Alkylation of Phenol Derivatives via a Nucleophilic Substitution // Green Chemistry. – 2011. – Vol. 13. – N 9. – P. 2482-2488

4.Brufan G., Di Erasmo B., Li Ch., Vaccaro L. Csp^2–H functionalization of phenols: an effective access route to valuable materials *via* Csp^2–C bond formation // Chem. Sci. – 2024. – Vol. 15. – P. 3831-3871

5.Shaofeng W., Dong J., Zhou D., Wang W., Long L. Phosphorous Acid-Catalyzed Alkylation of Phenols with Alkenes // Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Vol. 85. – N 22. – P. 14307-14314

6.Luo R., Liang Y., Wang S., Liao J., Ouyang L. Iridium-catalyzed selective *para*-C-alkylation of anilines/phenols with aryl alkynes // Journal of Catalysis. – 2023. – Vol. 428. – P. 115184-115196

7.LeRouzo G., Morel-Grepet M., Simonato J-P. Synthesis of 4-*tert*-octylphenol and 4-cumylphenol by metal triflate and metal triflimidate catalysts // Journal of Chemical research. – 2006. – N 2. P. 521-523

8.Shuikin N.I., Viktorova E.A. Catalytic synthesis of alkylphenols. - 1960. – Vol. 29. – N 10. – P. 550-566

9.Fomenko V.V., Korchagina D.V., Slakhutdinov N.F., Barkhash V.A. Alkylation of Phenol and its Methyl-Substituted Derivatives by Camphene on Wide-Pore Beta-Zeolite // Papers of Novosibirsk Institute of Organic Chemistry. – 1998 - N 1. – P. 1-3

10.Yamamoto M., Nishi M., Yamamoto T., Matsuki T. Rhenium-Catalyzed ortho-Alkylation of Phenols //Org. Synth. – 2017. – Vol. 294. – P. 280-291

11.Saha M., Hossain M.K., Ashaduzzaman M., Shams A.I. Alkylation of Phenol with Olefins in the Presence of Sulphuric Acid // Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. – 2009. – Vol. 44. – N 1. – P. 13-19

12.Afreen G., Upadhyayula S. Alkylation of phenol and substituted phenols with C_1–C_4 alcohols/olefins as an upgrading route for bio-oil oxygenates: A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2021. – Vol. 147. – P. 111189-111193

13.Korenev D.K., Zavorotnyi V.A., Kelarev V.I., Lagutina T.A. Seaech of a catalyst for alkylation of phenols by olefins // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 203. – Vol. 39. – P. 72-75

14.Patent 2567848A. US. 1948. Alkylation of phenolic compounds with olefins

15.Patent 1988003133. WO. 1988. Alkylphenols and derivatives thereof via phenol alkylation by cracked petroleum distillates

16.Rank C.K., Ozkaya B., Patureau S. HBF_4- and $AgBF_4$-Catalyzed *ortho*-Alkylation of Diarylamines and Phenols // Org. Lett. – 2019. – Vol. 21. – N 17. – P. 6830-6834

17.Chaudhuri B., Patwardhan A., Sharma A. Alkylation of Substituted Phenols with Olefins and Separation of Close Boiling Phenolic Substances via Alkylation/Dealkylation // Ind. Eng. Chem. Res. - 1990. - Vol. 29. – P. 1025-1031

18.Ronchin L., Quartarone G., Vavasori A. Kinetics and mechanism of acid catalyzed alkylation of phenol with cyclohexene in the presence of styrene divinylbenzene sulfonic resins // Journal of Molecular Catalysis. A. Chemical. - 2012. – Vol. 353-354. – P. 192-203

19.Fomenko V.V., Korchagina D.V., Gatilov Y.V., Ione K.G., Baqryanskaya J.Y. Alkylation of phenol and its derivatives with camphene on large-porous β-zeolite // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2000. – Vol. 36. – N 4. – P. 539-552

20.Kietter E.A., Kozvreva Y.P., Kutukov D.I., Zlotskiy S.S. Alkylation of phenols with Alkenyl-gem-Dichlorocyclopropanes // Petroleum Chemistry. - 2010. – Vol. 50. – N 1. – P. 65-71

21.Saha M., Chandra Dey H., Karim Z., Ismail M. Alkylation of Cresols with Cyclohexene in the Presence of p -Toluenesulphonic Acid // Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research. – 2008. – Vol. 43. – N 2. – P. 132-138

22.Kozlikovskiy Y.B., Koshchiy V.A., Butov S.A., Sokolova A.V. Ortho-alkylation of o-, m-, and p-cresols with cyclohexene in the presence of aluminum cresolates // J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.). – 1988. – Vol. 23. – N 9. – P. 22-29

23.Patent 2006074401A1. WO. 2006. Alkylation of hydroxyarenes with olefins, alcohols and ethers in ionic liquids

24.Mandal D., Roychowdhury S., Biswas J.P., Maiti S. Transition-metal-catalyzed C–H bond alkylation using olefins: recent advances and mechanistic aspects // Chemical Society Reviews. – 2022. – Vol. 51. – N 17. – P. 7358-7426

25.Yildiz T., Bastas I., Kucuk H.B. Transition-metal-free intramolecular Friedel–Crafts reaction by alkene activation: A method for the synthesis of some novel xanthene derivatives // Beilstein J. Org. Chem. – 2021. – Vol. 17. – P. 2203-2208

26.Aghamaliyev Z.Z., Abbasov V.M., Rasulov Ch.K., Nazarov I.G. Synthesis of spatially-hindered methylcycloalkylphenols and some peculiarities of their aminomethylation reactions by aminoethylnonylimidazoline // News of Higher Institutes, Chemistry and Chemical Technology. – 2019. - Vol. 62. - N 2. - P. 17-24

27.Rasulov Ch.K., Azizov A.H., Zeynalova L.B., Azimova R.K., Abasova S.I., Rashidova A.A. The reaction of phenol with 1-methylcycloalkenes in the presence of phosphorus-containing zeolite Y // Petroleum Chemistry. – 2007. - Vol. 47. - P. 409-411

28.Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Naghiyeva M.V., Gasanova G.J., Gasymova F.I. Synthesis and properties of 2-hydroxy-5[1(3)-methylcycloalkyl]benzylaminoethylnonylimidazoline // Chem and Chem. Techn. – 2021. - Vol. 64. - N 4. - P. 79-85

29.Naghiyeva M.V., Aghamaliyev Z.Z., Rasulov Ch.K. Synthesis of cycloalkylphenol Mannich bases // Achievements and perspectives of modern chemistry. – Chisinau. – Moldova. – 2019. - P. 232

30.Jafarov R.P., Rasulov Ch.K., Aghamaliyev Z.Z., Dadasheva A.M., Alekperova I.I. Optimization of the process of phenol alkylation by isoprene cyclodimer in the presence of KU-23 catalyst at a continuous operation plant // Мир нефтепродуктов . – 2022 . - № 4 . - P. 16-23

31.Rasulov Ch.K., Heydarli G.Z., Nuriuev Sh.A. 2-Hydroxy-5-(1-methylcyclohexyl) synthesis reagent of acetophenone // Journal of endemism – biodiversity and environmental. – 2023. - Vol. 1. - N 1. - P. 12-17

32.Heydarli G.Z., Rasulov Ch.K. The acylation reactions of cycloalkylphenols with acetic acid // Ecological and environmental chemistry. – 2022. - Vol. 1. - N 7. - P. 204-205