

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-16-1-26-35>



УДК 547.568

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Синтез пара-трет-бутилкумола

Е.М. Яркина¹, Е.А. Курганова^{1,*}, А.С. Фролов¹, Г.Н. Кошель¹, Т.Н. Нестерова², В.А. Шакун², С.А. Спиридонов²

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 150023 Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

*Автор для переписки, e-mail: kurganovaea@yustu.ru

Аннотация

Цели. В статье рассматривается возможность получения пара-трет-бутилкумола алкилированием кумола изобутиленом в присутствии таких катализаторов, как Amberlyst 36 Dry, КУ-2-8, хлористый алюминий, и трет-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты.

Методы. Для определения качественного и количественного состава веществ и реакционных масс использованы следующие методы анализа: газожидкостная хроматография (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000М»), масс-спектрометрия (на приборе Agilent 6850, оснащённом капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (на приборе «Bruker DRX 400» с рабочими частотами 400 МГц).

Результаты. Установлено, что в процессе алкилирования кумола изобутиленом с использованием перечисленных катализаторов наряду с пара-трет-бутилкумолом образуется значительное количество мета-трет-бутилкумола. Также исследования показали, что применение катализаторов Amberlyst 36 Dry и КУ-2-8 при алкилировании в замкнутой системе (автоклав) приводит к образованию олигомеров изобутилена, количество которых многократно преобладает над целевым продуктом реакции. В то же время установлено, что алкилирование кумола трет-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты позволяет получать только один изомер – пара-трет-бутилкумол, что имеет важное практическое значение для дальнейшего получения пара-трет-бутилфенола с высокой степенью чистоты.

Выводы. Сернокислотное алкилирование кумола трет-бутиловым спиртом позволяет получить индивидуальный пара-изомер трет-бутилкумола с выходом 87–89% на загруженный трет-бутиловый спирт при конверсии кумола около 30%.

Ключевые слова: пара-трет-бутилкумол, изобутилен, трет-бутиловый спирт, алкилирование

Для цитирования: Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Нестерова Т.Н., Шакун В.А., Спиридонов С.А. Синтез пара-трет-бутилкумола. Тонкие химические технологии. 2020;16(1):26–35. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-26-35>

RESEARCH ARTICLE

Para-tert-butylcumene synthesis

Elizaveta M. Yarkina¹, Ekaterina A. Kurganova^{1,@}, Aleksandr S. Frolov¹, Georgiy N. Koshelev¹, Tatyana N. Nesterova², Vladimir A. Shakun², Stanislav A. Spiridonov²

¹Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, 150023 Russia

²Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

@Corresponding author, e-mail: kurganova@ystu.ru

Abstract

Objectives. This study describes a new approach to obtain *para-tert-butylcumene* by alkylation of cumene with isobutylene in the presence of catalysts, such as Amberlyst 36 Dry, KU-2-8, aluminum chloride, and *tert-butyl alcohol* and concentrated sulfuric acid.

Methods. To determine the qualitative and quantitative composition of the compounds and reaction masses, the following analysis methods were used: gas-liquid chromatography (on the Kristall 2000M hardware-software complex), chromatomass spectrometry on an Agilent 6850 instrument equipped with an Agilent 19091S-433E capillary column (30 m × 250 μm × 0.25 μm), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (on a Bruker DRX 400 instrument with an operating frequency of 400 MHz).

Results. A significant quantity of *meta-tert-butylcumene* was obtained by the alkylation of cumene with isobutylene using several catalysts, along with *para-tert-butylcumene*. This study also showed that the use of the catalysts Amberlyst 36 Dry and KU-2-8 during alkylation in a closed system (autoclave) led to the formation of isobutylene oligomers, often in quantity greater than the target reaction product. Simultaneously, the alkylation of cumene with *tert-butyl alcohol* in the presence of concentrated sulfuric acid enabled the obtaining of only one isomer, *para-tert-butylcumene*, which is essential for the further production of high-purity *para-tert-butyl phenol*.

Conclusions. Sulfuric acid alkylation of cumene with *tert-butyl alcohol* enabled the obtaining of an individual *para*-isomer of *tert-butylcumene* with a yield of 87–89% for the loaded *tert-butyl alcohol* with a cumene conversion of ~30%.

Keywords: *para-tert-butylcumene*, isobutylene, *tert-butyl alcohol*, alkylation

For citation: Yarkina E.M., Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshelev G.N., Nesterova T.N., Shakun V.A., Spiridonov S.A. *Para-tert-butylcumene synthesis. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):26–35 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-26-35>

ВВЕДЕНИЕ

Алкил- и диалкилароматические углеводороды, содержащие в своей структуре изопропильный фрагмент, являются ценными продуктами нефтехимического синтеза. Окислительные превращения этих углеводородов лежат в основе синтеза разнообразных (алкил)фенолов [1–6], среди которых особый интерес представляет *para-tert*-бутилфенол. Сфера его применения постоянно расширяется, охватывая производство антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок и фармацевтических препаратов [8–13]. Наиболее перспективными направлениями использования *para-tert*-бутилфенола являются производство фенольной смолы, применяемой в клееных изделиях из кожи, а также получение на его основе каликсаренов [14, 15].

В настоящее время в промышленности *para-tert*-бутилфенол получают алкилированием фенола

изобутиленом в присутствии ионообменных смол или макропористых сульфокатионитов типа Amberlyst [16]. Главным недостатком этого метода является низкая (70–75%) селективность образования *para-tert*-бутилфенола. При этом наряду с *para-tert*-бутилфенолом образуются *ortho*- и *meta*-изомеры, которые имеют близкие с ним температуры кипения, что существенно затрудняет выделение *para-tert*-бутилфенола из реакционной смеси с достаточно высокой степенью чистоты.

Нами был предложен альтернативный метод синтеза *para-tert*-бутилфенола, исключающий образование *ortho*- и *meta*-изомеров *tert*-бутилфенола, базирующийся на селективном получении *para-tert*-бутилкумола [17]. Последующее жидкофазное окисление *para-tert*-бутилкумола до третичного гидропероксида, и затем его кислотное разложение приводит к получению *para-tert*-бутилфенола и ацетона (схема).

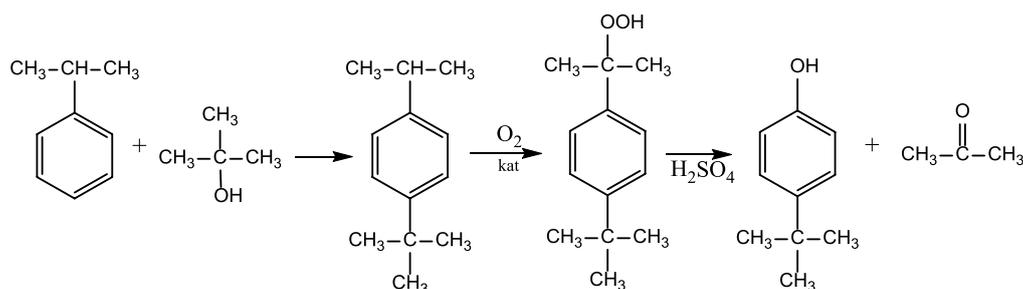


Схема. Метод получения *пара-трет*-бутилфенола.
Scheme. Method for the obtainment of *para-tert*-butylphenol.

В настоящей статье рассматриваются вопросы, связанные с изучением ряда закономерностей синтеза *пара-трет*-бутилкумола алкилированием кумола изобутиленом и *трет*-бутиловым спиртом в присутствии различных катализаторов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы следующие реактивы: *трет*-бутиловый спирт (чда, ТУ 2632-127-44493179-08) производства ЭКОС-1 (Россия), серная кислота (хч, ГОСТ 4204-77) производства Сигма Тек (Россия), кумол 99.9% extra pure производства Acros Organics (США). Изобутилен (99.95% (масс), марка «А»), сульфокатиониты КУ-2-8 и Amberlyst 36 Dry, катализатор AlCl_3 (99.0% (масс)) предоставлены АО «ННК» (Россия).

Основным методом анализа реакционных смесей являлась газо-жидкостная хроматография. Хроматографический анализ выполнен на приборе «Кристалл 2000М» (Хроматэк, Россия) с аппаратно-программным комплексом «Хроматек-Аналитик», оснащенный пламенно-ионизационным детектором, делителем потока газа-носителя и кварцевой капиллярной колонкой (60 м × 250 мкм × 0.25 мкм) с привитой неподвижной фазой SE-30. В качестве газа-носителя использовали гелий. Давление газа-носителя на входе в колонку – 3 атм, стабильность давления обеспечивалась двойным редуцированием. Температурный профиль следующий: изотерма 333 К – 10 мин, подъем температуры 20 К/мин, изотерма 413 К – 40 мин. Температура испарителя – 230 °С, детектора – 260 °С.

Идентификация компонентов реакционных смесей алкилирования производилась методом газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией (ГХ-МС). ГХ-МС-анализ был выполнен на газовом хроматографе Agilent 6850 (Agilent, США), оснащенный капиллярной колонкой Agilent 19091S-433E (30 м × 250 мкм × 0.25 мкм) с неподвижной фазой HP-5MS (5% дифенилполисилоксана + 95% диметилполисилоксана) и масс-селективным детектором Agilent 5975C VL MSD при ионизирующем напряжении 70 eV. Идентификацию

продуктов реакции проводили по масс-спектрам соединений с использованием правил и подходов, описанных Лебедевым [18], а также данных библиотеки NIST2017 [19].

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) записаны с использованием ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400 (Bruker, США) с частотой 400 МГц). В качестве растворителя использована смесь $\text{DMCO-d}_6\text{-CCl}_4$. В качестве внутреннего стандарта использовался тетраметилсилан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение *пара-трет*-бутилкумола

Способ 1. Алкилирование кумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты

Алкилирование проводили в круглодонной трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и погруженной в водяную баню. К загруженному углеводороду медленно приливали рассчитанное количество концентрированной серной кислоты, затем с помощью делительной воронки добавляли по каплям *трет*-бутиловый спирт при заданной температуре и непрерывном перемешивании (скорость вращения мешалки 250 об/мин). По окончании реакции реакционную массу переносили в делительную воронку и отделяли сернокислотный слой от углеводородного, последний промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили над хлористым кальцием. Полученный алкилат анализировали на газо-жидкостном хроматографе «Кристалл 2000М» и подвергали ректификации под вакуумом.

Синтезированный *пара-трет*-бутилкумол имел следующие константы: $T_{\text{кип}} = 217$ °С [19]. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., J , Гц): 7.28 д (2H (аром.), H-2, H-6, $3J = 8.1$), 7.14 д (2H (аром.), H-3, H-5, $3J = 8.1$), 2.8–2.9 септет (1H, CH (изопропил), $3J = 6.8$); 1.25 с (9H, C(CH₃)₃), 1.18 д (6H, 2CH₃ (изопропил), $3J = 6.8$).

Способ 2. Алкилирование кумола изобутиленом

Первый метод – жидкофазное алкилирование в реакторе закрытого типа (автоклав) с использованием в качестве катализатора сульфокатионитов двух марок – КУ-2-8 и Amberlyst 36 Dry (A36Dry).

По данному методу алкилирование производилось в реакторах собственного изготовления (стеклодувная мастерская СамГТУ) типа «стеклянная ампула с завинчивающейся крышкой». Схема приведена ниже (рис. 1). Герметичные цилиндрические реакторы периодического действия из молибденового стекла объемом 4–5 мл и внутренним диаметром 6 мм, толщина стенки 2 мм.

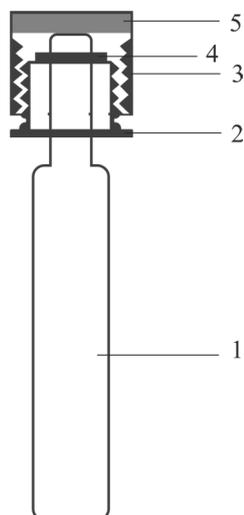


Рис. 1. Реактор алкилирования:

- 1 – реактор из молибденового стекла, 2 – металлическая втулка, 3 – накидная гайка, 4 – медное кольцо, 5 – прокладка.

Fig. 1. Alkylation reactor:

- (1) molybdenum glass reactor, (2) metal bearing, (3) swivel nut, (4) copper ring, (5) gasket seal.

Второй метод – газофазное алкилирование в трубчатом реакторе проточного типа собственной сборки, изготовленном в стеклодувной мастерской СамГТУ (рис. 2). Сверху реактора производилась подача кумола ($v_{об} = 5$ мл/мин) из градуированной делительной воронки, а снизу из газового баллона через реометр и калиброванный капилляр подавали изобутилен ($v_{об} = 120$ мл/мин). В нижней части реактора также была предусмотрена емкость для сбора продукта алкилирования. Процесс осуществлялся при атмосферном давлении, непрореагировавший изобутилен удалялся через установленный в верхней части реактора обратный холодильник. Объем реакционной зоны, заполненной катализатором А36Dry, составлял 5 см³.

Третий метод – жидкофазное алкилирование кумола изобутиленом в присутствии хлористого алюминия в реакторе с мешалкой и с рубашкой для теплоносителя, изготовленном в стеклодувной мастерской СамГТУ (рис. 3). Процесс осуществлялся при атмосферном давлении. Непрореагировавший изобутилен удалялся через установленный в верхней части реактора обратный холодильник.

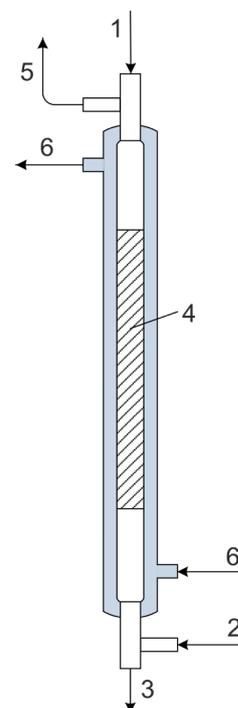


Рис. 2. Схема трубчатого реактора проточного типа:

- 1 – подача ИПБ, 2 – подача изобутилена, 3 – алкилат в сборник, 4 – слой катализатора, 5 – сдувка, 6 – теплоноситель.

Fig. 2. Scheme of flow tubular reactor:

- (1) IPB feeding, (2) isobutylene feeding, (3) alkylate to receiver, (4) catalyst bed, (5) vent gas, (6) heat carrier.

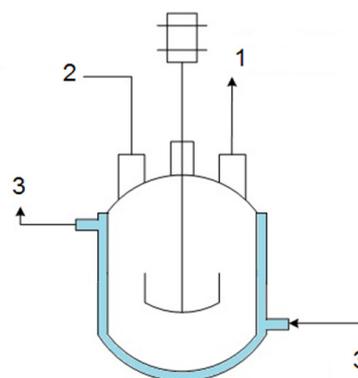


Рис. 3. Схема реактора с рубашкой и мешалкой:

- 1 – к обратному холодильнику, 2 – для отбора проб, 3 – теплоноситель.

Fig. 3. Scheme of the jacketed reactor with stirrer:

- (1) to reflux condenser, (2) for samples collection, (3) heat carrier.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большой массив информации, касающейся закономерностей алкилирования ароматических углеводородов олефинами или спиртами, данные применительно к синтезу *пара-трет*-бутилкумола (*n*-ТБК) в научно-технической литературе

практически отсутствуют. Описан метод алкилирования кумола изобутиленом на таблетированной монтмориллонитовой глине при повышенном давлении и температуре 135 °С. В данных условиях выход продукта составляет 71.1% [20]. Также известен способ получения путем аликилирования кумола 1-бутеном или 2-бутеном на HZSM-12 цеолите при 200 °С и давлении 20 атм, позволяющий достичь 95% селективности по алкилирующему агенту в пара-положение, оставшиеся 5% алкилируются в мета-положение [21]. Общим среди известных методов алкилирования кумола является образование наряду с пара-трет-бутилкумолом большого количества побочных продуктов, в том числе орто-трет-бутилкумола, мета-трет-бутилкумола, диизопропилбензола, изопропилтолуола и др., обуславливающие необходимость использования сложных систем выделения целевого продукта. Таким образом, можно сделать вывод о том, что поиск селективных способов синтеза пара-трет-бутилкумола является важной задачей для дальнейшей реализации технологии совместного получения пара-трет-бутилкумола и ацетона.

В этой связи первоначально были предприняты попытки получения *n*-ТБК алкилированием кумола изобутиленом. Как видно из табл. 1, алкилирование кумола изобутиленом в открытых и в закрытых системах в присутствии катализатора А36Dry протекало не селективно и сопровождалось образованием наряду с *n*-ТБК *m*-изомера ТБК. Соотношение *m*-/*n*- изомеров составляло 0.12–0.17. Использование в качестве катализатора хлористого алюминия способствовало еще более интенсивному образованию *m*-ТБК и приводило к росту соотношения *m*-/*n*- изомеров ТБК вплоть до 0.72.

Алкилирование в закрытой системе с использованием катализаторов А36Dry и КУ-2-8 сопровождалось достаточно интенсивным образованием олигомеров изобутилена. Анализ продуктов реакции показал, что содержание олигомеров значительно превышает содержание целевого продукта – *n*-ТБК. Переход к газофазному алкилированию в трубчатом реакторе проточного типа на катализаторе А36Dry и жидкофазному алкилированию в присутствии $AlCl_3$ в реакторе с мешалкой позволил снизить образование олигомеров изобутилена до незначительных количеств, что можно объяснить коротким временем пребывания изобутилена в реакционной зоне.

Таблица 1. Алкилирование кумола изобутиленом в присутствии различных катализаторов
Table 1. Alkylation of cumene with isobutylene in the presence of various catalysts

Катализатор Catalyst	Температура, К Temperature, K	Содержание катализатора, масс. % Catalyst concentration, wt %	Время реакции (контакта), мин. Reaction time, min	Соотношение <i>m</i> - и <i>n</i> -изомеров ТБК The ratio of <i>m</i> - and <i>p</i> -isomers of TBC
А36Dry* (закрытая система – автоклав / closed system – autoclave)	353	5.0	60	алкилирование не протекает no alkylation
	373	5.0	5/10/15/30/90	0.12–0.17
	393	5.0	15/30/60/90/120	
	393	25.0	30/60/90/120	
КУ-2-8* (закрытая система / closed system)	393	5.0	30/60/90/120	0.12–0.15
	393	25.0	30/60/90/120	
А36Dry** (проточная система / flow system)	393	–	1	0.12–0.15
	373	–	1	
$AlCl_3$ ** (жидкофазное алкилирование, открытая система / liquid-phase alkylation, open system)	303	0.25	90	0.41
			150	0.41
			180	0.40
	303	0.5	40	0.68
			80	0.68
	303	0.75	40	0.72
			100	0.72
			140	0.67

*активное образование олигомеров изобутилена / active formation of isobutylene oligomers;

**олигомеры изобутилена образуются в незначительных количествах, что обеспечивается коротким временем пребывания изобутилена в реакционной зоне / oligomers of isobutylene are formed in small amounts, which is ensured by the short residence time of isobutylene in the reaction zone.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что алкилирование кумола изобутиленом в открытых и закрытых системах в присутствии катализаторов A36Dry, KV-2-8 и $AlCl_3$ не позволяет получать индивидуальный *n*-изомер ТБК.

В тоже время, как видно из табл. 2, алкилированием кумола *трет*-бутиловым спиртом (ТБС) в присутствии концентрированной серной кислоты удается практически полностью исключить образование *m*-изомера ТБК. Таким образом, исследования показали, что в данной реакции не соблюдаются обычные правила ориентации, несмотря на мягкие условия проведения процесса. Это можно объяснить проявлением стерического эффекта, который связан с размером функциональной группы и создаваемым при этом пространственным затруднением.

Так в научной литературе имеются данные о том, что соотношение *орто*- и *пара*-изомеров при алкилировании алкилфенолов зависит от размера входящей алкильной группы. Например, установлено, что при алкилировании толуола CH_3Br соотношение *орто*- и *пара*-изомеров составляет 1.9 : 1; $(CH_3)_2CHBr$ – 1.2 : 1; $C_6H_5CH_2Cl$ – 0.82 : 1; при алкилировании *трет*-бутилбромидом продукт *орто*-замещения не обнаружен [22].

Таким образом, при алкилировании кумола *трет*-бутиловым спиртом за 30 мин реакции при температуре 35 °С и мольном соотношении кумол : ТБС : H_2SO_4 3 : 1 : 3 удается синтезировать *n*-ТБК с выходом 87–89% на загруженный ТБС при конверсии кумола около 30%. В табл. 3 приведен материальный баланс процесса.

Таблица 2. Влияние различных параметров на процесс алкилирования кумола *трет*-бутиловым спиртом (ТБС) в присутствии серной кислоты. Соотношение кумол : ТБС : H_2SO_4 составляет 3 : 1 : 3
Table 2. Influence of various parameters on the alkylation of cumene with *tert*-butyl alcohol (TBA) in the presence of sulfuric acid. Cumene : TBA : H_2SO_4 ratio is 3 : 1 : 3

Температура, °С Temperature, °C	Время реакции, ч Reaction time, h	Конверсия кумола, % Cumene conversion, %	Содержание <i>n</i> -ТБК, масс. % <i>para</i> -ТБК concentration, wt %	Выход <i>n</i> -ТБК на загруженный ТБС, % <i>para</i> -ТБК yield for the taken <i>tert</i> -butyl alcohol, %
20	0.5	23.6	16.8	71.1
25	0.5	28.2	23.4	82.9
30	0.5	32.9	34.8	89.4
35	0.5	49.0	42.7	87.1
30*	0.5	35.5	14.4	49.0
15	0.25	19.2	12.1	63.0
15	1.0	20.1	12.5	62.0
15	2.0	21.3	13.3	62.4
15	3.0	30.4	13.7	45.0

*соотношение кумол : ТБС : H_2SO_4 составляет 2 : 1 : 2 / the ratio of cumene : TBA : H_2SO_4 is 2 : 1 : 2.

Таблица 3. Материальный баланс процесса алкилирования кумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты
Table 3. Material balance of the process of alkylation of cumene with *tert*-butyl alcohol (TBA) in the presence of concentrated sulfuric acid

Вещество Compound	Молярная масса, г/моль Molar mass, g/mol	Загружено Taken		Получено Obtained	
		г g	масс. % wt %	г g	масс. % wt %
Кумол / Cumene	120.19	49.5	49.50	35.37	35.37
ТБС / TBA	74.12	10.17	10.17	0.00	0.00
H_2SO_4	98.08	40.33	40.33	39.53*	39.53*
<i>n</i> -ТБК / <i>para</i> -ТБК	176.30	0	0.00	20.47	20.47
<i>ди</i> -ТБК / <i>di</i> -ТБК	233.41	0	0.00	2.33	2.33
Потери / Losses	–	0	0.00	2.30	2.30
Всего / Total	–	100.00	100.00	100.00	100.00

*масса кислотного слоя после реакции / mass of acidic layer after reaction.

Выделенный из реакционной смеси *n*-ТБК может быть окислен до третичного гидропероксида, разложением которого возможно получить пара-трет-бутилфенол совместно с ацетоном [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы закономерности реакции алкилирования кумола изобутиленом в присутствии таких катализаторов, как Amberlyst 36 Dry, КУ-2-8, хлористый алюминий, и трет-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты. Установлено, что сернокислотным алкилированием кумола трет-бутиловым спиртом удается получить индивидуальный пара-изомер трет-бутилкумола с выходом 87–89% на загруженный трет-бутиловый спирт при конверсии кумола около 30%. Это создает реальную возможность получения пара-трет-бутилфенола с высокой степенью чистоты гидропероксидным методом, основанным на аэробном жидкофазном окислении пара-трет-бутилкумола.

Финансовая поддержка

Данное исследование не имело какой-либо финансовой поддержки от сторонних организаций.

Financial support

This study did not have any financial support from outside organizations.

Вклад авторов

Е.М. Яркина – разработка концепции исследования, разработка и проведение эксперимента, обсуждение результатов, написание текста статьи;

Е.А. Курганова – разработка концепции исследования, разработка эксперимента, обработка данных, обсуждение результатов, написание текста статьи;

А.С. Фролов – проведение исследований методом ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии, написание текста статьи;

Г.Н. Кошель – разработка концепции исследования, разработка эксперимента, обсуждение результатов, написание текста статьи;

Т.Н. Нестерова – разработка концепции исследования, разработка эксперимента, обработка данных, обсуждение результатов, написание текста статьи;

В.А. Шакун – проведение исследований методом ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии, обработка данных, обсуждение результатов, написание текста статьи;

С.А. Спиридонов – проведение экспериментальных исследований, обсуждение результатов, написание текста статьи.

Authors' contribution

E.M. Yarkina – development of the study concepts, development and execution of the experiments, discussion of the results, writing the text of the manuscript;

E.A. Kurganova – development of the study concepts, development of the experiments, data processing, discussion of the results, writing the text of the manuscript;

A.S. Frolov – gas chromatography and mass spectrometry experiment, writing the text of the manuscript;

G.N. Koshel – development of the study concepts, development of the experiments, discussion of the results, writing the text of the manuscript;

T.N. Nesterova – development of the study concepts, development of the experiments, data processing, discussion of the results, writing of the manuscript;

V.A. Shakun – gas chromatography and mass spectrometry experiments, data processing, discussion of the results, writing the text of the manuscript;

S.A. Spiridonov – execution of the experiments, discussion of the results, writing the text of the manuscript.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курганова Е.А., Сапунов В.Н., Кошель Г.Н., Фролов А.С. Селективное аэробное окисление циклогексил- и втор-алкиларенов до гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимиды. *Изв. АН. Сер. хим.* 2016;(9):2115–2128.
2. Alonso-Magdalena P., Marroquí L., Tudurí E., Quesada I., Sargis R.M., Nadal A. Toxic Effects of Common Environmental Pollutants in Pancreatic β -Cells and the Onset of Diabetes Mellitus. *Encyclopedia of Endocrine Diseases.* 2019;1:764–775. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.64325-8>
3. Saha M. Alkylation of Phenol with *n*-Alcohols (C5–C7) in the Presence of Sulphuric Acid. *Dhaka Univ. J. Sci.* 2010;58(2):247–251.

REFERENCES

1. Kurganova E.A., Sapunov V.N., Koshel G.N., Frolov A.S. Selective aerobic oxidation of cyclohexyl- and *sec*-alkylarenes to hydroperoxides in the presence of *N*-hydroxyphthalimide. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(9):2115–2128. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1560-3>
2. Alonso-Magdalena P., Marroquí L., Tudurí E., Quesada I., Sargis R.M., Nadal A. Toxic Effects of Common Environmental Pollutants in Pancreatic β -Cells and the Onset of Diabetes Mellitus. *Encyclopedia of Endocrine Diseases.* 2019;1:764–775. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801238-3.64325-8>
3. Saha M. Alkylation of Phenol with *n*-Alcohols (C5–C7) in the Presence of Sulphuric Acid. *Dhaka Univ. J. Sci.* 2010;58(2):247–251.

4. Toor J.S., Sikka S.C. Developmental and Reproductive Disorders—Role of Endocrine Disruptors in Testicular Toxicity. In: Gupta R. (Ed.) *Reproductive and Developmental Toxicology*. Academic Press; 2017. P. 1111–1121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00059-7>
5. Tungmunnithum D., Thongboonyou A., Pholboon A., Yangsabai A. Flavonoids and Other Phenolic Compounds from Medicinal Plants for Pharmaceutical and Medical Aspects. *Medicines*. 2018;5(3):93. <https://doi.org/10.3390/medicines5030093>
6. Flecknell P, Dyson M.C., Marini R.R., Swindle M., Wilson R.P. Preanesthesia, Anesthesia, Analgesia, and Euthanasia. In: Fox J.G., Otto G.M., Whary M.T. (Eds.). *Laboratory Animal Medicine*. Academic Press; 2015. P. 1135–1200. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409527-4.00024-9>
7. Dews T.E. 16 Analgesia and Anesthesia for Office Hysteroscopy and Hysteroscopic Procedures. *Hysteroscopy: Office Evaluation and Management of the Uterine Cavity*. 2008;1158:179–185.
8. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. *Производство и использование ароматических углеводородов*. М.: Химия; 1980. 336 с.
9. Terekhov A.V. Zhanavskina L.N., Khadzhev S.N. Selecting an Optimum Catalyst for Producing *para-tert*-Butylphenol by Phenol Alkylation with *tert*-Butanol. *Pet. Chem.* 2017;57(8):714–717. <https://doi.org/10.1134/S096554411708014X>
10. Jérôme Fr., Luque R. *Bio-Based Solvents*. Wiley Series in Renewable Resource; 2017. 183 p.
11. Kharayat Y. *Phenols & phenolic compounds*. Parivesh; 2016. 72 p. URL: https://cpbc.nic.in/uploads/News_Letter_Phenols_Phenolic_Compounds_2017.pdf
12. Wang L., Ma W., Lei D., Zhang D. Preparation and characterization of *para-tertiary*-butylphenol formaldehyde resins using dual catalytic-extraction method. *Progress in Organic Coatings*. 2015;87:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.024>
13. Saha M., Hossain M.K., Ashaduzzama M., Afroza S.T., Galib M., Sharif N. Alkylation of Phenol with Olefins in the Presence of Sulphuric Acid. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 2009;44(1):131–136. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v44i1.2722>
14. Atwood J.L., Barbour L.J., Thallapally P.K., Wirsig T.B. A crystalline organic substrate absorbs methane under STP conditions. *Chem. Commun.* 2005;1:51–53. <https://doi.org/10.1039/B416752J>
15. Español E.S., Villamil M.M. Calixarenes: Generalities and Their Role in Improving the Solubility, Biocompatibility, Stability, Bioavailability, Detection, and Transport of Biomolecules. *Biomolecules*. 2019;9(3):90. <https://doi.org/10.3390/biom9030090>
16. Воронин И.О., Нестерова Т.Н., Стрельчик Б.С., Журавский Е.А. Сравнение эффективности сульфокатионитов, применяемых в производстве *пара-трет*-бутилфенола, на основе кинетического исследования пералкилирования в системе фенол – *трет*-бутилфенолы. *Кинетика и катализ*. 2014;55(6):723–729. <https://doi.org/10.7868/S045388111406015X>
17. Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Лебедева Н.В., Кошель Г.Н. Аэробное жидкофазное окисление *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида. *Нефтехимия*. 2019;59(6):696–700. <https://doi.org/10.1134/S0028242119060169>
18. Лебедев А.Т. *Масс-спектрометрия в органической химии*. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Техносфера; 2015. 704с. ISBN 978-5-94836-409-4
4. Toor J.S., Sikka S.C. Developmental and Reproductive Disorders—Role of Endocrine Disruptors in Testicular Toxicity. In: Gupta R. (Ed.) *Reproductive and Developmental Toxicology*. Academic Press; 2017. P. 1111–1121. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804239-7.00059-7>
5. Tungmunnithum D., Thongboonyou A., Pholboon A., Yangsabai A. Flavonoids and Other Phenolic Compounds from Medicinal Plants for Pharmaceutical and Medical Aspects. *Medicines*. 2018;5(3):93. <https://doi.org/10.3390/medicines5030093>
6. Flecknell P, Dyson M.C., Marini R.R., Swindle M., Wilson R.P. Preanesthesia, Anesthesia, Analgesia, and Euthanasia. In: Fox J.G., Otto G.M., Whary M.T. (Eds.). *Laboratory Animal Medicine*. Academic Press; 2015. P. 1135–1200. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409527-4.00024-9>
7. Dews T.E. 16 Analgesia and Anesthesia for Office Hysteroscopy and Hysteroscopic Procedures. *Hysteroscopy: Office Evaluation and Management of the Uterine Cavity*. 2008;1158:179–185.
8. Sokolov V.Z., Kharlampovich G.D. *Proizvodstvo i ispol'zovanie aromaticeskikh uglevodorodov (Production and use of aromatic hydrocarbons)*. Moscow: Khimiya; 1980. 336 c. (in Russ.).
9. Terekhov A.V. Zhanavskina L.N., Khadzhev S.N. Selecting an Optimum Catalyst for Producing *para-tert*-Butylphenol by Phenol Alkylation with *tert*-Butanol. *Pet. Chem.* 2017;57(8):714–717. <https://doi.org/10.1134/S096554411708014X>
10. Jérôme Fr., Luque R. *Bio-Based Solvents*. Wiley Series in Renewable Resource; 2017. 183 p.
11. Kharayat Y. *Phenols & phenolic compounds*. Parivesh; 2016. 72 p. URL: https://cpbc.nic.in/uploads/News_Letter_Phenols_Phenolic_Compounds_2017.pdf
12. Wang L., Ma W., Lei D., Zhang D. Preparation and characterization of *para-tertiary*-butylphenol formaldehyde resins using dual catalytic-extraction method. *Progress in Organic Coatings*. 2015;87:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.024>
13. Saha M., Hossain M.K., Ashaduzzama M., Afroza S.T., Galib M., Sharif N. Alkylation of Phenol with Olefins in the Presence of Sulphuric Acid. *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 2009;44(1):131–136. <https://doi.org/10.3329/bjsir.v44i1.2722>
14. Atwood J.L., Barbour L.J., Thallapally P.K., Wirsig T.B. A crystalline organic substrate absorbs methane under STP conditions. *Chem. Commun.* 2005;1:51–53. <https://doi.org/10.1039/B416752J>
15. Español E.S., Villamil M.M. Calixarenes: Generalities and Their Role in Improving the Solubility, Biocompatibility, Stability, Bioavailability, Detection, and Transport of Biomolecules. *Biomolecules*. 2019;9(3):90. <https://doi.org/10.3390/biom9030090>
16. Voronin I.O., Nesterova T.N., Zhuravskii E.A., Strelchik B.S. Efficiency of sulfonic cation-exchange resins used in *para-tert*-butylphenol production: a comparison based on the kinetics of transalkylation in the phenol-*tert*-butylphenols system. *Kinetics and Catalysis*. 2014;55(6):705–711. <https://doi.org/10.1134/S0023158414060147>
[In Russ.: <https://doi.org/10.7868/S045388111406015X>]
17. Yarkina E.M., Kurganova E.A., Frolov A.S., Lebedeva N.V., Koshel' G.N. Aerobic Liquid-Phase Oxidation of *Para-tert*-Butylcumene to Hydroperoxide. *Pet. Chem.* 2019;59(11):1245–1248. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110161>
[In Russ.: <https://doi.org/10.1134/S0028242119060169>]

19. NIST Standard Reference Database 1A. NIST/EPA/NIH EI AND NIST TANDEM LIBRARIES (NIST 17) and NIST MASS SPECTRAL SEARCH PROGRAM Version 2.3 Build May 4, 2017 for use with Microsoft(R) Windows(TM) 306,622 EI spectra for 267376 compounds.

20. Zech E.A., Okla B. Alkylation of aromatic hydrocarbons using a compacted montmorellonete clay catalyst: US Patent US3849507A, 1974.

21. Burress G.T. Alkylation of aromatic hydrocarbons: US Patent US4469908A, 1984.

22. Зефирова Н.С., Кулов Н.Н. (ред.) *Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 5: ТРИ-ЯТР*. М.: Большая российская энциклопедия; 1998. 783 с. ISBN 5-85270-310-9

23. Яркина Е.М., Курганова Е.А., Фролов А.С., Кошель Г.Н., Денисова Е.М. Кислотное разложение гидропероксида пара-трет-бутилкумола до пара-трет-бутилфенола и ацетона. *Журн. прикл. химии*. 2019;92(11)1427–1434. <https://doi.org/10.1134/S0044461819110094>

18. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriya v organicheskoi khimii (Mass spectrometry in organic chemistry)*. Moscow: Tekhnosfera; 2015. 704p. ISBN 978-5-94836-409-4

19. NIST Standard Reference Database 1A. NIST/EPA/NIH EI AND NIST TANDEM LIBRARIES (NIST 17) and NIST MASS SPECTRAL SEARCH PROGRAM Version 2.3 Build May 4, 2017 for use with Microsoft(R) Windows(TM) 306,622 EI spectra for 267376 compounds.

20. Zech E.A., Okla B. Alkylation of aromatic hydrocarbons using a compacted montmorellonete clay catalyst: US Patent US3849507A, 1974.

21. Burress G.T. Alkylation of aromatic hydrocarbons: US Patent US4469908A, 1984.

22. Zefirov N.S., Kulov N.N. (Eds.) *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t., V. 5: TRI-YATR (Chemical Encyclopedia: in 5 v., V. 5: TRI-YATR)* Moscow: Bol'shaya Rossiiskaya Entsiklopediya; 1998. 783 p. ISBN 5-85270-310-9.

23. Yarkina E.M., Kurganova E.A., Frolov A.S., Koshel' G.N., Denisova E.M. Acid Decomposition of *p*-tert-Butylcumene Hydroperoxide to *p*-tert-Butylphenol and Acetone. *Russ. J. Appl. Chem.* 2019;92(11)1524–1530. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110090>

[In Russ.: <https://doi.org/10.1134/S0044461819110094>]

Об авторах:

Яркина Елизавета Михайловна, аспирант кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (115023, Россия, Ярославль, Московский проспект, 88). E-mail: yarkina.elizaveta@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-9719-3467>

Курганова Екатерина Анатольевна, д.х.н., профессор кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (115023, Россия, Ярославль, Московский проспект, 88). E-mail: kurganovaea@yustu.ru. ResearcherID B-4021-2018, Scopus Author ID 24338325800, <http://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Фролов Александр Сергеевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (115023, Россия, Ярославль, Московский проспект, 88). E-mail: frolovas@yustu.ru. ResearcherID I-8533-2018, Scopus Author ID 56412435400, <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Кошель Георгий Николаевич, д.х.н., профессор, профессор кафедры «Общая и физическая химия» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет» (115023, Россия, Ярославль, Московский проспект, 88). E-mail: koshelgn@yustu.ru. ResearcherID I-7782-2017, Scopus Author ID 6506863584, <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Шакун Владимир Андреевич, ассистент кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: shakyh@mail.ru. Scopus Author ID 56829536300, <https://orcid.org/0000-0003-2682-3024>

Нестерова Татьяна Николаевна, к.х.н., доцент, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244). E-mail: nesterovatn@yandex.ru. Scopus Author ID 15045158000, <https://orcid.org/0000-0002-3496-1075>

Спиридонов Станислав Андреевич, магистрант кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», (443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244).

About the authors:

Elizaveta M. Yarkina, Postgraduate Student, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: yarkina.elizaveta@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-9719-3467>

Ekaterina A. Kurganova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: kurganovaea@ystu.ru. ResearcherID B-4021-2018, Scopus Author ID 24338325800, <http://orcid.org/0000-0002-0087-1784>

Aleksandr S. Frolov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Lecturer, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: frolovas.11@ystu.ru. ResearcherID I-8533-2018, Scopus Author ID 56412435400, <https://orcid.org/0000-0002-0491-7452>

Georgiy N. Koshel, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General and Physical Chemistry, Yaroslavl State Technical University (88, Moskovskii pr., Yaroslavl, 150023, Russia). E-mail: koshelgn@ystu.ru. ResearcherID I-7782-2017, Scopus Author ID 6506863584, <https://orcid.org/0000-0002-1020-4643>

Vladimir A. Shakun, Assistant, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: shakyh@mail.ru. Scopus Author ID 56829536300, <https://orcid.org/0000-0003-2682-3024>

Tatyana N. Nesterova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Professor, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia). E-mail: nesterovtn@yandex.ru. Scopus Author ID 15045158000, <https://orcid.org/0000-0002-3496-1075>

Stanislav A. Spiridonov, Master Student, Department of Technology of Organic and Petrochemical Synthesis, Samara State Technical University (244, Molodogvardeiskaya ul., Samara, 443100, Russia).

*Поступила: 12.10.2020; получена после доработки: 06.11.2020; принята к опубликованию: 30.01.2021.
The article was submitted: October 12, 2020; approved after reviewing: November 06, 2020; accepted for publication: January 30, 2021.*