**Дополнительные материалы**

**ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА ГЕКСЕНОМ-1**

**МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ: ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ**

**©2020 г. E. Pérez-Guevara1,2,3,\*, J. M. G. Molinillo1,\*\*, M. J. Franco1, E. J. Martínez de la Ossa3, J. Frontela1, J. Lázaro1**

*a Cepsa Research Center, Compañía Española de Petróleos S.A.U., Av. Punto Com 1, 28850 Alcalá de*

*Henares, Madrid, Spain.*

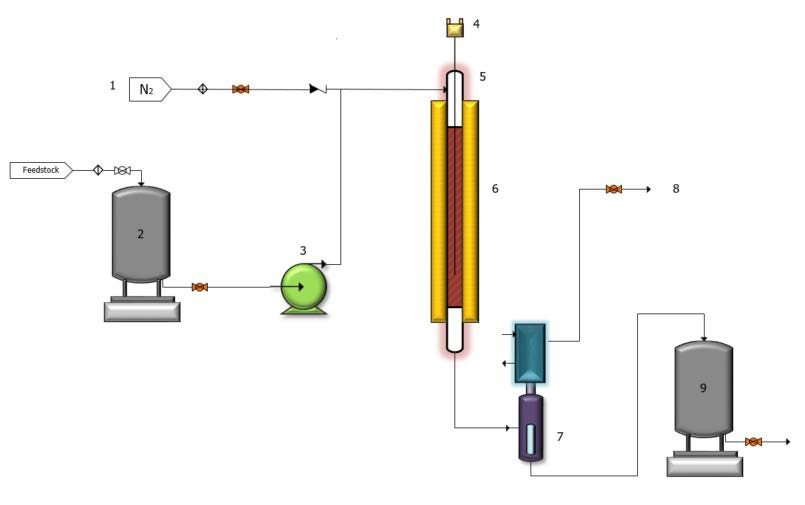
*b Department of Organic Chemistry, School of Sciences, Institute of Biomolecules (INBIO), University of Cadiz, C/República Saharaui, 7, 11510-Puerto Real, Cádiz, Spain.*

*c Department of Chemical Engineering and Food Technology, School of Sciences, University of Cadiz, C/República Saharaui 7, 11510 Puerto Real, Cádiz, Spain.*

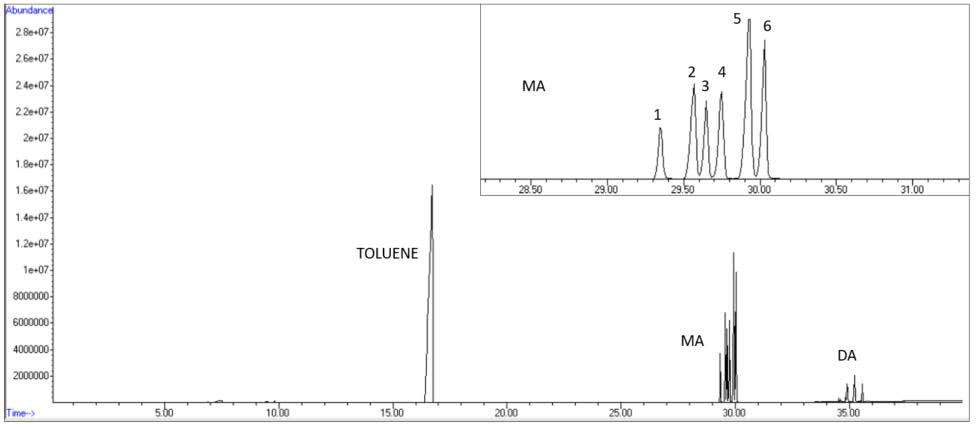
[*\*E-mail: elena.perez@cepsa.com*](mailto:elena.perez@cepsa.com)

[*\*\*E-mail: chema.gonzalez@uca.es*](mailto:chema.gonzalez@uca.es)

**Рис. S1.** Принципиальная схема реактора для испытания катализатора. 1 – подача N2; 2 – подача сырья с весовой шкалой; 3 – насос; 4 – внутренние термопары; 5 – реактор с неподвижным слоем; 6 – печь; 7 – газожидкостный сепаратор; 8 – выход газа; 9 – емкость для восстановления с весовой шкалой



**Рис. S2.** Газовые хроматограммы продуктов реакции с шестью основными пиками МА.



**Рис. S3.** Реакция алкилирования толуола гекс-1-еном.

MA C H DA

+ 6 12

C13H20 C19H32

-

Mono

Alkylt

oluenes

D - lkylt

i A

oluenes

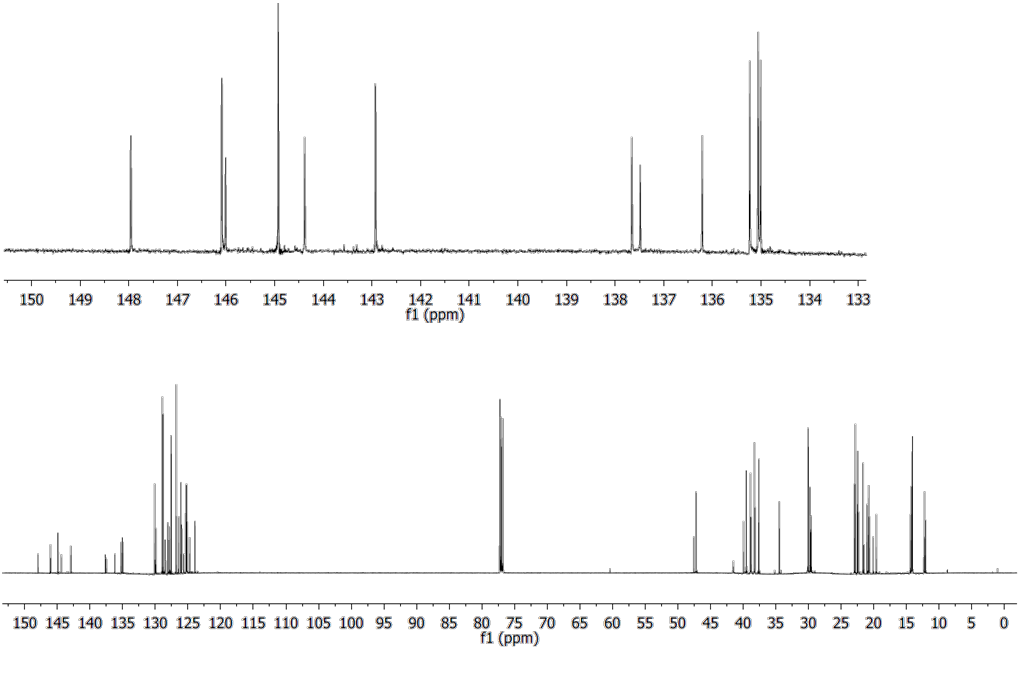
**Рис. S4.** Типичные 13С ЯМР спектры реакционных смесей.

На рисунке: 6 different major compounds – 6 шесть основных соединений

R H R' C

6 different major compounds

CH3



CH3 R

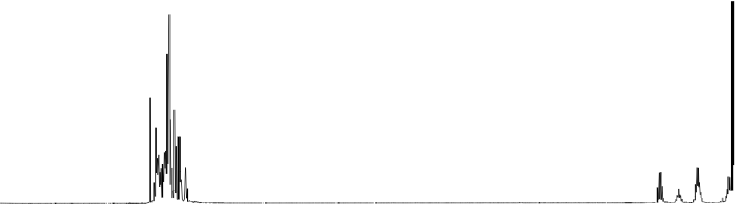
/

**Рис. S5.** 1H (a) и 13C (б) ЯМР спектры реакционной смеси с использованием катализатора REF.

На втором рисунке **b** заменить на **б**

(a)

.5 8.0



7.5

7.0

6.5

6.0

5.5

5.0

4.5

4.0

3.5

3.0

2.5

2.0

1.5

1.0

0.5

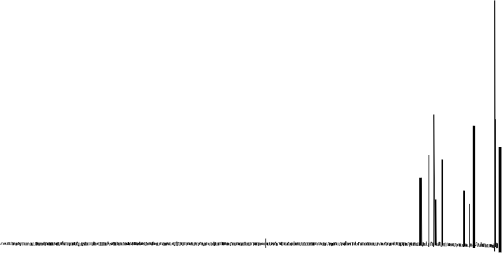
0.0

-0.5 -1

f1 (ppm)

(b)

50 240



230

220

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100 90 80

70 60 50 40

30 20 10

0 -10

-20

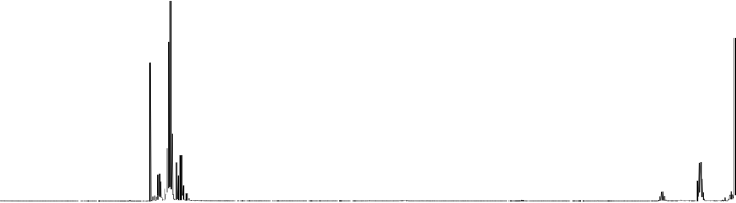
f1 (ppm)

**Рис. S6**. 1H (a) и 13C (б) ЯМР спектры реакционной смеси с использованием катализатора

BETA.

На втором рисунке **b** заменить на **б**

(a)



.5 8.0

7.5

7.0

6.5

6.0

5.5

5.0

4.5

4.0

3.5

3.0

2.5

2.0

1.5

1.0

0.5

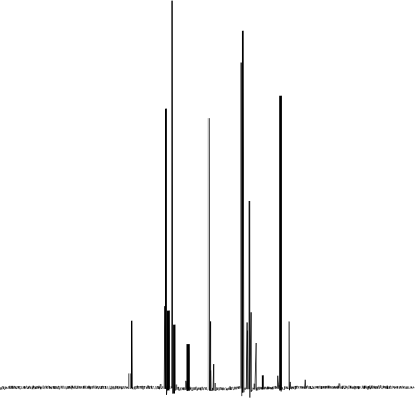
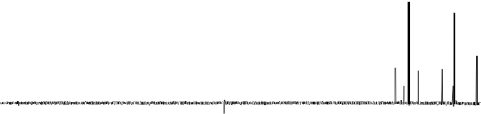
0.0

-0.5 -1

f1 (ppm)

(b)

230



220

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100 90

80 70

60 50 40 30

20 10

0 -10

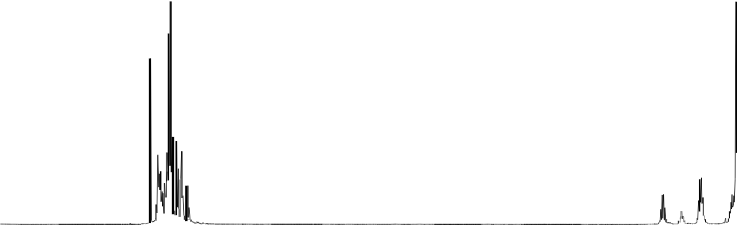
f1 (ppm)

**Рис. S7.** 1H (a) и 13C (б) ЯМР спетры реакционной смеси с использованием катализатора FAU.

На втором рисунке **b** заменить на **б**

(a)

.5 8.0



7.5

7.0

6.5

6.0

5.5

5.0

4.5

4.0

3.5

3.0

2.5

2.0

1.5

1.0

0.5

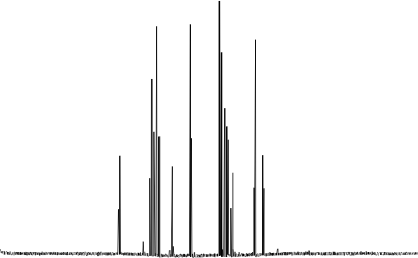
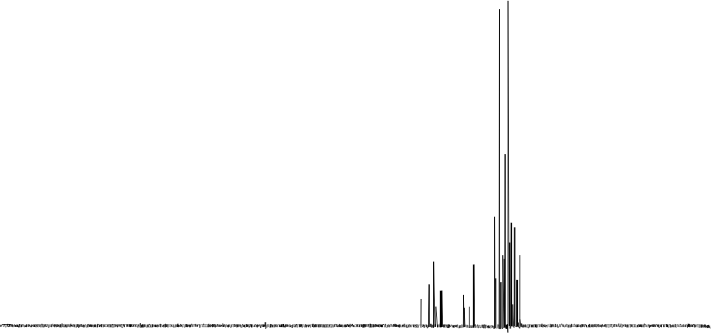
0.0

-0.5 -1

f1 (ppm)

(b)

50 240



230

220

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100 90 80

70 60

50 40

30 20 10

0 -10

-20

f1 (ppm)

**Рис. S8.** 1H (a) и 13C (б) ЯМР спектры реакционной смеси с использованием катализатора MOR.

На втором рисунке **b** заменить на **б**

(a)



.5 7.0

6.5

6.0

5.5

5.0

4.5

4.0

3.5

3.0

2.5

2.0

1.5

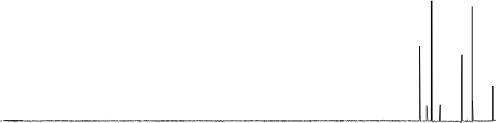
1.0

0.5 0.

f1 (ppm)

(b)

50 240



230

220

210

200

190

180

170

160

150

140

130

120

110

100 90 80

70 60 50

40 30

20 10

0 -10

-20

f1 (ppm)

**Рис. S9.** COSY-корреляция реакционной смеси БЕТА между бензильными протонами и концевыми метильными группами

1.18

1.19

1.20

1.21

1.22

1.23

f1 (ppm)

1.24

1.25

1.26

1.27

1.28

1.29

1.30

3.05

3.00

2.95

2.90

2.85

2.80

2.75

2.70

2.65

2.60

2.55

2.50

2.45

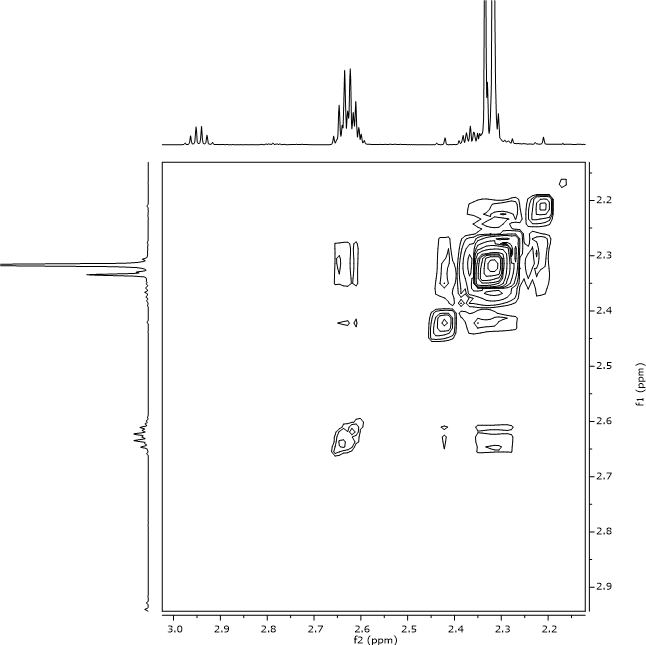
2.40

f2 (ppm)

**Рис. S10.** COSY-корреляции реакционной смеси BETA для задания *орто*- и *пара*-изомеров.



6.95



H H 7.00

H H H H

H

7.05

7.10

f1 (ppm)

7.15

7.20

7.25

7.30

2.70

2.68

2.66

2.64

2.62

2.60

2.58

2.56

2.54

2.52

2.50

f2 (ppm)

**Рис. S11.** Анализ HSQC-эксперимента с реакционной смесью FAU.

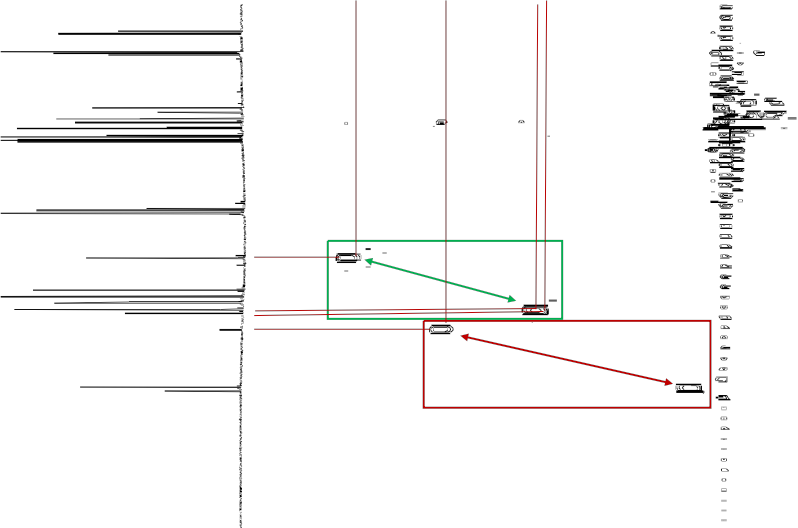
meta

meta

ortho para

ortho para

10



15

20

25

Signals corresponding to C2-MA isomers

f1 (ppm)

30

35

40

45

50

Signals corresponding

to C3-MA isomers 55

60

3.1

3.0

2.9

2.8

2.7

2.6

2.5

f2 (ppm)

2.4

2.3

2.2

2.1

2.0

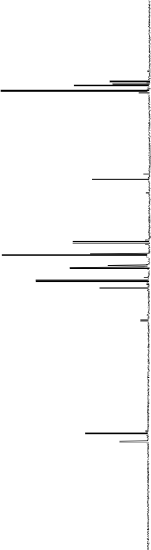
1.9

**Figure S12.** Анализ HMBC-эксперимента с реакционной смесью FAU для задания *para* C3-MA

изомера.

Doublet signal that indicates *para* substitution

26



28

30

32

34

36

38

f1 (ppm)

40

42

44

46

48

50

52

7.50

7.45

7.40

7.35

7.30

7.25

7.20

7.15

7.10

7.05

7.00

6.95

6.90

6.85

6.80

6.75

6.70

6.65

6.60

f2 (ppm)

**Рис. S13.** Интегралы бензильных сигналов 1Н ЯМР спектров реакционных смесей.

1.00

0.68

1.55

1.21

1.00

0.38

3.47

1.14

1.00



0.67

1.76

1.24

1.00

0.40

4.88

1.44

**Таблица S1**. Количественные результаты ГХ-анализа моноалкилтолуольных соединений для всех катализаторов.

**Моноалкилтолуолы Относительные проценты**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | REF | BETA | FAU | MOR |
| **1** | 9,08 | 2,82 | 8,58 | 2,46 |
| **2** | 18,99 | 12,60 | 16,58 | 7,09 |
| **3** | 13,25 | 2,44 | 11,17 | 0,51 |
| **4** | 13,08 | 20,26 | 13,29 | 39,69 |
| **5** | 24,76 | 51,99 | 30,70 | 44,69 |
| **6** | 20,84 | 9,89 | 19,68 | 5,56 |