**СИНТЕЗ БЕНЗИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ
МИКРО-, МЕЗО- И МАКРОПОРИСТОГО ЦЕОЛИТА HY_{mmmm} ,
МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЕДИНЕНИЯМИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА**

© А. Р. Байгузина^{1,2*}, Л. И. Галлямова¹, М. М. Арсланов²,
А. Н. Хазипова¹, Р. И. Хуснутдинов^{1,2}

¹Институт нефтехимии и катализа РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, ул. пр. Октября, 141.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

*Email: bayguzina2014@gmail.com

С целью разработки промышленно-перспективного и селективного метода синтеза бензилбутилового эфира в качестве катализатора синтеза $BnOVi$ межмолекулярной дегидратацией бензилового и n -бутилового спиртов были испытаны соединения переходных металлов в растворах: $CuBr_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Ti(acac)_2Cl_2$, Cr_2TiCl_2 . Лучшие результаты были получены при использовании гетерогенных катализаторов, представляющих собой микро-, мезо- и макропористый цеолит HY_{mmmm} , модифицированный соединениями меди и железа: $CuBr_2/HY_{mmmm}$, $FeCl_3/HY_{mmmm}$ и Fe_2O_3/HY_{mmmm} . Опыты проводили в растворе в следующих условиях: 140–175 °С, 10 ч. Селективность реакции по целевому эфиру в присутствии $Fe_2O_3(7\%)/HY_{mmmm}$ составляет 96% (выход 25%), а для $CuBr_2(5\%)/HY_{mmmm}$ – 94% (выход 89%). Очевидно, что причиной высокой селективности образования бензилбутилового эфира является молекулярно-ситовый эффект цеолита HY_{mmmm} .

Ключевые слова: бензилбутиловый эфир, межмолекулярная дегидратация, цеолит HY_{mmmm} , $CuBr_2$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Введение

Простые эфиры – важный класс кислородсодержащих органических соединений [1–3]. Одними из наиболее востребованных в практике простых эфиров являются бензилалкиловые эфиры ($BnOAlk$), обладающие приятным фруктовым запахом. В частности, бензилбутиловый эфир широко используется для ароматизации пищевой, парфюмерной и косметической продукции [4].

Классический метод синтеза простых эфиров – межмолекулярная дегидратация спиртов под действием минеральных кислот: H_2SO_4 , H_3PO_4 . Данный метод имеет практическое значение [5]. Он пригоден для синтеза симметричных простых эфиров из низших алифатических спиртов.

В случае высших спиртов наблюдаются побочные реакции: дегидратация спиртов с образованием олефинов, которые подвергаются олиго- и полимеризации.

Согласно литературных данных, более универсальными катализаторами образования эфиров являются комплексы Re , Au , Ir , Ag , Fe , Pd [6–14]. Важным преимуществом металлокомплексных катализаторов является возможность синтеза несимметричных простых эфиров, что обусловлено более сложным механизмом активации спиртов за счет образования координационной связи как со спиртами, так и нестабильными интермедиатами. Одна-

ко металлокомплексные катализаторы тоже имеют недостатки: гидрофобность, высокая стоимость, однократность применения. Все эти проблемы возможно решить, используя нанесенные формы металлокомплексных катализаторов.

В качестве подложки целесообразно использовать цеолиты, т.к. они обладают развитой микропористой структурой. Кроме того, в цеолитах имеются кислотные центры поэтому они могут играть роль не только носителей для металлокомплексных катализаторов, но и кислотных катализаторов [15]. Среди цеолитов особый интерес вызывают цеолитные материалы с иерархической пористой структурой. Из-за наличия мезо- и макропор облегчается диффузия реагентов, что в свою очередь способствует увеличению активности, селективности нанесенных катализаторов [16].

В литературе имеются примеры успешного использования цеолитов в качестве катализаторов синтеза простых эфиров [17–19].

Целью настоящей работы являлась разработка селективного и промышленно-перспективного метода получения бензилбутилового эфира межмолекулярной дегидратацией бензилового спирта и n -бутанола путем использования новых, модифицированных цеолитов, приготовленных нанесением соединений переходных металлов: меди и железа на цеолит HY_{mmmm} с иерархической структурой.

Результаты и их обсуждения

Ранее в работах [20–21] мы установили, что синтез бензилбутилового эфира межмолекулярной дегидратацией бензилового спирта и *n*-бутанола в растворе катализирует CuBr_2 . Реакция в присутствии 1 мол.% CuBr_2 приводит к бензилбутиловому эфиру с выходом 91%. Одновременно в реакционной массе присутствовали дибензиловый BnOBn (8%) и дибутиловый эфиры BuOBu (1%).

В данной работе в качестве катализатора синтеза бензилбутилового эфира межмолекулярной дегидратацией бензилового спирта и *n*-бутанола наряду с CuBr_2 были испытаны $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, Cr_2TiCl_2 (схема 1, табл. 1).

Как видно из табл. 1, наиболее эффективным катализатором межмолекулярной дегидратации BnOH и BuOH в растворе является CuBr_2 .

Как известно, гетерогенный катализ перед гомогенным имеет ряд преимуществ: низкий расход катализатора, легкость отделения катализатора от реакционной массы, увеличение срока службы и возможность проведения процесса в проточном реакторе.

Поэтому на следующем этапе работы мы исследовали на каталитическую активность в реакции межмолекулярной дегидратации бензилового спирта и *n*-бутанола гетерогенные катализаторы: $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmmm}}$, $\text{FeCl}_3/\text{HY}_{\text{mmmm}}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HY}_{\text{mmmm}}$. Предварительно установлено, что синтез бензилбутилового эфира из бензилового спирта и *n*-бутанола может быть осуществлен в присутствии микро-, мезо-, макропористого цеолита HY_{mmmm} . Однако це-

олит HY_{mmmm} , не содержащий добавки соединений меди и железа, проявил низкую активность в образовании BnOBu (табл. 2, № п/п 1–3). Так, при концентрации HY_{mmmm} 5 масс. % по отношению к бензиловому спирту выход целевого BnOBu составил 46% при конверсии BnOH 57% (табл. 2, № п/п 3).

Далее были проведены опыты по синтезу BnOBu реакцией бензилового спирта с *n*-бутанолом под действием катализатора ($\text{CuBr}_2(5\%)/\text{HY}_{\text{mmmm}}$), приготовленного в разных условиях. Катализатор $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmmm}}$, прокаленный при 350 °С практически неактивен в исследованной реакции, так как CuBr_2 в этих условиях превращается в CuO . Оптимальной температурой для прокаливания катализатора является 170 °С, при которой CuBr_2 остается неизменным (табл. 2, № п/п 4–6).

На следующем этапе мы исследовали катализаторы Fe_2O_3 и FeCl_3 , нанесенные на цеолит HY_{mmmm} . Катализаторы готовили пропиткой носителя водными растворами $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сушкой и прокаливанием при разных температурах: 170 °С, 350 °С и 450 °С. Катализатор $\text{FeCl}_3/\text{HY}_{\text{mmmm}}$, прокаленный при 350 °С, не проявляет активности в исследуемой реакции.

Железосодержащие катализаторы проявили меньшую активность по сравнению с медьсодержащими. Наибольший выход целевого BnOBu (25%), при конверсии BnOH 26%, наблюдается в присутствии $\text{Fe}_2\text{O}_3(7\%)/\text{HY}_{\text{mmmm}}$ (табл. 3, № п/п 3).

Схема 1

Таблица 1

Результаты опытов по синтезу бензилбутилового эфира реакцией бензилового спирта с *n*-бутанолом под действием соединений Cu, Fe и Ti в растворе^а

№ п/п	Катализатор	T, °C	Конверсия BnOH, %	Выход BnOBu, %	Выход Bn ₂ O, %	Выход Bu ₂ O, %
1	CuBr_2	140	88	65	23	11
2	CuBr_2	175	95	89	6	6
3	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	140	70	45	22	3
4	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	175	56	42	11	1
5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	175	52	41	9	2
6	$\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$	175	15	12	3	0
7	Cr_2TiCl_2	175	14	13	1	3

^а Условия реакции: 140–175 °С 10 ч, соотношение катализатора и реагентов [кат.]:[BnOH]:[BuOH] = 1:100:400.

Таблица 2

Результаты опытов по синтезу бензилбутилового эфира реакцией бензилового спирта с *n*-бутанолом под действием цеолита HY_{mmmm} ($\text{CuBr}_2(5\%)/\text{HY}_{\text{mmmm}}$)^а

№ п/п	Катализатор	Конц. кат., масс. %	T, °C	T прокаливания нанесен. кат., °C	Конверсия BnOH, %	Выход BnOBu, %	Выход Bn ₂ O, %	Выход Bu ₂ O, %
1	HY_{mmmm}	1 масс. %	140	-	36	19	17	1
2	HY_{mmmm}	3 масс. %	140	-	46	30	16	1
3	HY_{mmmm}	5 масс. %	140	-	57	46	11	1
4	$\text{uBr}_2(5\%)/\text{HY}_{\text{mmmm}}$	5 масс. %	175	140	60	40	20	1
5	$\text{uBr}_2(5\%)/\text{HY}_{\text{mmmm}}$	5 масс. %	175	350	0	0	0	1
6	$\text{uBr}_2(5\%)/\text{HY}_{\text{mmmm}}$	5 масс. %	175	170	95	89	6	1

^а Условия реакции: 140–175 °С 10 ч, соотношение реагентов [BnOH]:[BuOH]=100:400.

Таблица 3

Результаты опытов по синтезу бензилбутилового эфира реакцией бензилового спирта с *n*-бутанолом под действием железосодержащих катализаторов^a

№ п/п	Катализатор	T _{прокали кат.} , °C	Конверсия ВnOH, %	Выход ВnOBu, %	Выход Вn ₂ O, %
1	Fe ₂ O ₃ (3%)/HY _{mmm}	450	12	11	1
2	Fe ₂ O ₃ (5%)/HY _{mmm}	450	16	15	1
3	Fe ₂ O ₃ (7%)/HY _{mmm}	450	26	25	1
4	FeCl ₃ (5%)/HY _{mmm}	170	8	7	1

^a Условия реакции: 175°C 10 ч, соотношение реагентов [ВnOH]:[BuOH] = 100:400, содержание катализатора 5 масс.% по отношению к бензиловому спирту.

Схема 2

Однако, селективность реакции по целевому эфиру в присутствии Fe₂O₃/HY_{mmm} еще выше, чем для CuBr₂/HY_{mmm} (96%). Очевидно, что причиной высокой селективности образования бензилбутилового эфира является молекулярно-ситовый эффект цеолита HY_{mmm}.

Что касается механизма реакции, то можно предположить, что процесс начинается с образования бензильного катиона, который находится в координационной сфере ионов меди и железа. Затем эти комплексы (К) сложного строения атакуют в первую очередь менее объемную молекулу *n*-бутанола (схема 2).

В дальнейшем было интересно исследовать физико-химическими методами анализа основные структурные характеристики использованных в работе катализаторов HY_{mmm} и CuBr₂/HY_{mmm} до и после реакции.

На рис. 1 представлены ИК-спектры микро-, мезо-, макропористого цеолита HY_{mmm} до и после реакции.

Согласно литературных данных имеющиеся у обоих образцов [22] полосы поглощения в диапазоне частот 450–1500 см⁻¹ принадлежат основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркас-

ной структуры цеолитов. Указанные полосы поглощения относятся к двум типам колебаний: первый тип – колебания, характеризующие первичные структурные единицы – TO₄, где Т – катионы Si⁴⁺, Al³⁺; второй тип – колебания TO₄-тетраэдров по внешним связям. Вторая разновидность колебаний определяет характер сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы и особенности полостей цеолита. Интенсивная полоса поглощения, отвечающая колебанию связи Si–O–Si наблюдается при 1063 см⁻¹. Валентные колебания связи Al–O имеют полосу поглощения при 817 см⁻¹, а полоса при 458 см⁻¹ – относится к деформационным колебаниям Al–O₄. О наличии цеолитной воды свидетельствуют полосы поглощения в диапазоне 3100–3700 см⁻¹ и 1647 см⁻¹ – полоса деформационных колебаний молекул воды.

Отсутствие полосы поглощения в области 960 см⁻¹ свидетельствует о высокой кристалличности и отсутствии в составе всех цеолитов примеси аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения в области 3720–3740 см⁻¹, соответствующей аморфной HY_{mmm}, также указывает на высокую кристалличность и фазовую чистоту обоих образцов [23].

Рис. 1. ИК-спектр образца цеолита HY_{mmm} (а) и образца после реакции (б)

1 – цеолит HY_{mmm} до реакции (красный цвет);
2 – цеолит HY_{mmm} после реакции (синий цвет).

Рис. 2. ИК-спектр образца CuBr₂(20%)/HY_{mmm} (а) и образца после реакции (б)

1 – CuBr₂(20%)/HY_{mmm} (синий цвет);
2 – CuBr₂(20%)/HY_{mmm} после реакции (малиновый цвет).

Сравнительным анализом ИК-спектров катализатора $\text{CuBr}_2(20\%)/\text{HY}_{\text{mmm}}$ до и после реакции, установлено, что спектры поглощения чистого цеолита и цеолита с наноразмерными частицами CuBr_2 , практически не имеют отличий, что позволяет сделать вывод о неизменности структуры образцов в ходе реакции (рис. 2).

Уменьшение интенсивности пика при 3436 см^{-1} свидетельствует об уменьшении числа кислотных центров Бренстеда [24].

Экспериментальная часть

Материалы и реагенты.

В качестве исходных реактивов использовали *n*-бутанол ($n\text{-BuOH}$, 99%, “Acros Organics”), бензиловый спирт (BnOH , 99%, “Acros Organics”), CuBr_2 (99%, “Acros Organics”), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ (97%, “Merck”), Cr_2TiCl_2 (97%, “Merck”).

Методика приготовления цеолитных катализаторов $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HY}_{\text{mmm}}$, $\text{FeCl}_3/\text{HY}_{\text{mmm}}$.

В качестве носителя был выбран гранулированный микро-, мезо-макропористый цеолит HY (HY_{mmm}) [25]. Нанесенный катализатор состава $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$ готовили пропиткой прокаленного гранулированного цеолита HY_{mmm} спиртовым раствором CuBr_2 для получения катализаторов с заданным содержанием соли. После пропитки гранулы сушили в атмосфере азота при $170\text{ }^\circ\text{C}$ и $350\text{ }^\circ\text{C}$ для удаления спирта и адсорбированной воды. Образцы с содержанием соли 5, 10 и 20 масс.% обозначены как $\text{CuBr}_2(5\%)/\text{HY}_{\text{mmm}}$, $\text{CuBr}_2(10\%)/\text{HY}_{\text{mmm}}$ и $\text{CuBr}_2(20\%)/\text{HY}_{\text{mmm}}$, соответственно.

По аналогичной методике пропиткой прокаленного цеолита HY_{mmm} соответствующим количеством раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ были получены железосодержащие цеолиты $\text{FeCl}_3(5\%)/\text{HY}_{\text{mmm}}$ (сушка при $170\text{ }^\circ\text{C}$) и $\text{Fe}_2\text{O}_3(3\%)/\text{HY}_{\text{mmm}}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(5\%)/\text{HY}_{\text{mmm}}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3(7\%)/\text{HY}_{\text{mmm}}$ (прокалка при $450\text{ }^\circ\text{C}$).

Методика эксперимента в автоклаве.

Реакции проводили в стеклянной ампуле ($V=10\text{ мл}$), помещенной в микроавтоклав из нержавеющей стали ($V=17\text{ мл}$) при постоянном перемешивании и регулируемом нагреве.

В ампулу под аргоном загружали:

а) катализатор 0.018 ммоль (0.0040 г) CuBr_2 (или 0.0073 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, или 0.0049 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или 0.0057 г $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, или 0.0045 г Cr_2TiCl_2);

б) $5\text{ масс.}\%$ цеолита (0.01 г) HY_{mmm} (или $\text{CuBr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$, или $\text{FeCl}_3/\text{HY}_{\text{mmm}}$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HY}_{\text{mmm}}$).

Затем добавляли в ампулу 1.8 ммоль (0.2 г) бензилового спирта и 7.2 ммоль (0.53 г) *n*-бутанола. Запаянную ампулу помещали в автоклав, автоклав герметично закрывали и нагревали при $140\text{--}175\text{ }^\circ\text{C}$ в течение $6\text{--}10\text{ ч}$. После окончания реакции автоклав охлаждали до $20\text{ }^\circ\text{C}$, ампулу вскрывали, реакционную массу фильтровали через слой фильтровальной бумаги. Растворитель отогнали, остаток перегоняли

в вакууме. Строение BnOBu , BnOVn и BuOBu доказано методами ГЖХ, ЯМР, масс-спектрометрии, а также сравнением с известными образцами и литературными данными.

Выводы

Разработан высокоэффективный и селективный катализатор бромид меди (II), нанесенный на микро-, макро-, мезопористый цеолит HY_{mmm} , способствующий межмолекулярной дегидратации бензилового спирта и *n*-бутанола с селективным образованием бензилбутилового эфира с высоким выходом.

Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №2019-05-595-000-058 с использованием оборудования ЦКП «Азидель» УФИЦ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №17-43-020155 *p_a*) и в рамках государственного задания РФ рег. №АААА-А19-119022290009-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sawyer J. S. Recent advances in diaryl ether synthesis // Tetrahedron. 2000. Vol. 56. No. 29. Pp. 5045–5065.
2. Mandal S., Mandal S., Ghosh S. K., Sar P., Ghosh A., Saha R., Saha B. A review on the advancement of ether synthesis from organic solvent to water // RSC Adv. 2016. Vol. 6. No. 73. Pp. 69605–69614.
3. Green T. W., Wuts P. G. M. Protective groups in organic synthesis. N.-Y. J. Wiley & Sons Inc., 1999. Pp. 23–201.
4. Войткевич С. А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. М.: Пищевая промышленность, 1994. 59 с.
5. Голубева И. А., Толстых Л. И. Основы технологии нефтехимического синтеза и производства присадок. М.: ГАНГ, 1996. 116 с.
6. Khusnutdinov R. I., Bayguzina A. R. Metal complex catalysis in the synthesis of ethers // Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. No. 7. Pp. 903–932. DOI.
7. Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. Rhenium(I)-catalyzed formation of a carbon–oxygen bond: an efficient transition metal catalytic system for etherification of benzyl alcohols // Organometallics. 2005. Vol. 24. No. 11. Pp. 2819–2821.
8. Cuenca A. B., Mancha G., Asensio G., Medio-Simon M. Water compatible gold (III)-catalysed synthesis of unsymmetrical ethers from alcohols // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. No. 15. Pp. 1518–1523.
9. Prades A., Corbera'n R., Poyatos M., Peris E. $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*(\text{NHC})]$ complexes as highly versatile efficient catalysts for the cross-coupling of alcohols and amines // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. No. 36. Pp. 11474–11479.
10. Biswas S., Samec J. S. M. The efficiency of the metal catalysts in the nucleophilic substitution of alcohols is dependent on the nucleophile and not on the electrophile // Chem. Asian J. 2013. Vol. 8. No. 5. Pp. 974–981.
11. Salehi P., Iranpoor N., Behbahani F. K. Selective and efficient alcoholyses of allylic, secondary- and tertiary benzylic alcohols in the presence of iron (III) // Tetrahedron. 1998. Vol. 54. No. 5–6. Pp. 943–948.
12. Veenboer R. M. P., Nolan S. P. Gold(I)-catalysed dehydrative formation of ethers from benzylic alcohols and phenols // Green Chem. 2015. Vol. 17. Pp. 3819–3825.
13. Kim J., Lee D.-H., Kalutharage N., Yi C. S. Selective catalytic synthesis of unsymmetrical ethers from the dehydrative etherification of two different alcohols // ACS Catal. 2014. Vol. 4. No. 11. Pp. 3881–3885.

14. Miller K. J., Abu-Omar M. M. Palladium-catalyzed S_N1 reactions of secondary benzylic alcohols: etherification, amination, and thioetherification // *Eur. J. Org. Chem.* 2003. Vol. 7. Pp. 1294–1299.
15. Klerk A. Zeolites as catalysts for fuels refining after indirect liquefaction processes // *Molecules*. 2018. Vol. 23. No. 1. Pp. 115–131.
16. Hartmann M., Machoke A. G., Schwieger W. Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites // *Chem. Soc. Rev.* 2016. Vol. 45. No. 12. Pp. 3313–3330.
17. Wali A., Pillai S. M. Cyclodehydration of some 1,n-diols catalysed by sulfated zirconia // *J. Chem. Res. (S)*. 1999. No. 5. Pp. 326–327.
18. Mitsudome T., Matsuno T., Sueoka S., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Direct synthesis of unsymmetrical ethers from alcohols catalyzed by titanium cation-exchanged montmorillonite // *Green Chem.* 2012. Vol. 14. No. 3. Pp. 610–613.
19. Makarova M. A., Paukshtis E. A., Thomas J. M., Williams C., Zamaraev K. I. Dehydration of n-butanol on zeolite H-ZSM-5 and amorphous aluminosilicate: detailed mechanistic study and the effect of pore confinement // *J. Catal.* 1994. Vol. 149. No. 1. Pp. 36–51.
20. Bayguzina A. R., Gimaletdinova L. I., Khusnutdinov R. I. Synthesis of benzyl alkyl ethers by intermolecular dehydration of benzyl alcohol with aliphatic alcohols under the effect of copper containing catalysts // *Russ. J. Org. Chem.* 2018. Vol. 54. No. 8. Pp. 1148–1155.
21. Джемилев У. М., Хуснутдинов Р. И., Байгузина А. Р., Гималетдинова Л. И. Способ получения бензилбутилового эфира. Патент РФ №2536486. Оpubл. 27.12.2014, бюл. №36. 10 с.
22. Shukla D. B., Pandya V. P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1989. Vol. 44. No 2. Pp. 147–154.
23. Мамедова Г. А. Химическая модификация природного минерала-морденита // *Вестник ВГУ. Сер.: химия, биология, фармация*. 2016. №1. С. 16–20.
24. Мусич П. Г., Курина Л. Н., Восмеригов А. В. Zr-La-промотивированные цеолиты для получения синтетического топлива - диметилового эфира // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2014. Т. 22. № 5. С. 535–539.
25. Travkina O. S., Agliullin M. R., Filippova N. A., Khazipova A. N., Danilova I. G., Grigor'eva N. G. Narender Nama, Pavlov M. L., Kutepov B. I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. No 52. Pp. 32581–32590.

Поступила в редакцию 21.02.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.3

**SYNTHESIS OF BENZYL BUTYL ETHER IN THE PRESENCE
OF MICRO-MESO-MACROPOROUS HY_{mmm} ZEOLITE MODIFIED
WITH COPPER AND IRON COMPOUNDS**

© A. R. Bayguzina^{1,2*}, L. I. Gallyamova¹, M. M. Arslanov²,
A. N. Khazipova¹, R. I. Khusnutdinov^{1,2}

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 284 27 50.

*Email: bayguzina2014@gmail.com

Benzyl butyl ether is one of the most important oxygen-containing products, which is widely used for flavoring food, perfumes and cosmetics. In order to develop the industrially promising and selective method for the synthesis of benzyl butyl ether (BnOBu) via intermolecular dehydration of benzyl and *n*-butyl alcohols, a number of transition metal compounds, namely, CuBr₂, FeCl₃·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Ti(acac)₂Cl₂, and Cp₂TiCl₂ in solutions were tested as the catalysts. The best results were obtained by using heterogeneous catalysts, which were micro-meso-macroporous zeolite HY_{mmm} modified with copper and iron compounds: CuBr₂/HY_{mmm}, FeCl₃/HY_{mmm}, and Fe₂O₃/HY_{mmm}. Experiments were conducted under the following conditions: 140–175 °C, 10 h. The reaction selectivity towards the target ether in the presence of Fe₂O₃(7%)/HY_{mmm} is 96% (25% yield), and 94% (89% yield) for CuBr₂(5%)/HY_{mmm}. While discussing the mechanism of the reaction, one can assume that the process begins with the formation of a benzyl cation, which is located in the coordination sphere of copper and iron ions. Afterwards, these complexes of complicated structure attack primarily the less bulky *n*-butanol molecule. Comparative analysis of the IR spectra for the CuBr₂(20%)/HY_{mmm} catalyst before and after the reaction has shown that absorption spectra have practically no differences that allows the authors to conclude that the structure of CuBr₂(20%)/HY_{mmm} remains unchanged during the reaction. A decrease in the intensity of the peak at 3436 cm⁻¹ indicates a decrease in the number of Bronsted acid sites.

Keywords: benzyl butyl ether, intermolecular dehydration, HY_{mmm} zeolite, CuBr₂, FeCl₃·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Sawyer J. S. Tetrahedron. 2000. Vol. 56. No. 29. Pp. 5045–5065.
2. Mandal S., Mandal S., Ghosh S. K., Sar P., Ghosh A., Saha R., Saha B. RSC Adv. 2016. Vol. 6. No. 73. Pp. 69605–69614.
3. Green T. W., Wuts P. G. M. Protective groups in organic synthesis. N.-Y. J. Wiley & Sons Inc., 1999. Pp. 23–201.
4. Voitkevich S. A. 865 dushistyykh veshchestv dlya parfyumerii i bytovoi khimii [865 scented substances for perfumes and household chemicals]. Moscow: Pishchevaya promyshlennost', 1994.
5. Golubeva I. A., Tolstykh L. I. Osnovy tekhnologii neftekhimicheskogo sinteza i proizvodstva prisadok [Basics of petrochemical synthesis and production of additives]. Moscow: GANG, 1996.
6. Khusnutdinov R. I., Bayguzina A. R. Russ. J. Org. Chem. 2019. Vol. 55. No. 7. Pp. 903–932. DOI.
7. Liu Y., Hua R., Sun H.-B., Qiu X. Organometallics. 2005. Vol. 24. No. 11. Pp. 2819–2821.
8. Cuenca A. B., Mancha G., Asensio G., Medio-Simon M. Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. No. 15. Pp. 1518–1523.
9. Prades A., Corbera'n R., Poyatos M., Peris E. Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14. No. 36. Pp. 11474–1179.
10. Biswas S., Samec J. S. M. Chem. Asian J. 2013. Vol. 8. No. 5. Pp. 974–981.
11. Salehi P., Iranpoor N., Behbahani F. K. Tetrahedron. 1998. Vol. 54. No. 5–6. Pp. 943–948.
12. Veenboer R. M. P., Nolan S. P. Green Chem. 2015. Vol. 17. Pp. 3819–3825.
13. Kim J., Lee D.-H., Kalutharage N., Yi C. S. ACS Catal. 2014. Vol. 4. No. 11. Pp. 3881–3885.
14. Miller K. J., Abu-Omar M. M. Eur. J. Org. Chem. 2003. Vol. 7. Pp. 1294–1299.
15. Klerk A. Molecules. 2018. Vol. 23. No. 1. Pp. 115–131.
16. Hartmann M., Machoke A. G., Schwieger W. Chem. Soc. Rev. 2016. Vol. 45. No. 12. Pp. 3313–3330.

17. Wali A., Pillai S. M. J. Chem. Res. (S). 1999. No. 5. Pp. 326–327.
18. Mitsudome T., Matsuno T., Sueoka S., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. Green Chem. 2012. Vol. 14. No. 3. Pp. 610–613.
19. Makarova M. A., Paukshtis E. A., Thomas J. M., Williams C., Zamaraev K. I. J. Catal. 1994. Vol. 149. No. 1. Pp. 36–51.
20. Bayguzina A. R., Gimaletdinova L. I., Khusnutdinov R. I. Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. No. 8. Pp. 1148–1155.
21. Dzhemilev U. M., Khusnutdinov R. I., Baiguzina A. R., Gimaletdinova L. I. Sposob polucheniya benzilbutilovogo efira. Patent RF No. 2536486. Opubl. 27.12.2014, byul. No. 36.
22. Shukla D. B., Pandya V. P. J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. Vol. 44. No 2. Pp. 147–154.
23. Mamedova G. A. Vestnik VGU. Ser.: khimiya, biologiya, farmatsiya. 2016. No. 1. Pp. 16–20.
24. Musich P. G., Kurina L. N., Vosmerikov A. V. Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya. 2014. Vol. 22. No. 5. Pp. 535–539.
25. Travkina O. S., Agliullin M. R., Filippova N. A., Khazipova A. N., Danilova I. G., Grigor'eva N. G. RSC Adv. 2017. Vol. 7. No 52. Pp. 32581–32590.

Received 21.02.2020.