

УДК 547.493 + 547.426

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.27

## СИНТЕЗ АРИЛМЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ С ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТА FeHYmmm

© Н. А. Щаднева\*, Ю. Ю. Маякова, Р. И. Хуснутдинов

*Институт нефтехимии и катализа РАН**Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.**Email: inklab4@gmail.com*

*Целью настоящего исследования являлась разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов на основе цеолитов без связующих веществ, способствующих селективному метилированию фенолов с помощью диметилкарбоната.*

*Найдено, что железосодержащий цеолит FeHYmmm высокой степени кристалличности с иерархической микро-, мезо- и макропористой структурой является эффективным катализатором синтеза арилметилового эфира взаимодействием фенола, его производных, 1- и 2-нитрофенолов с диметилкарбонатом в условиях: 120 °С, 1–3 ч. Определены оптимальные мольные соотношения реагентов: [фенол]:[диметилкарбонат]:[FeHYmmm] = 1:3:5 масс%. Природа и расположение заместителя в молекуле фенола не оказывают существенного влияния на селективность реакции, но влияют на выход эфира.*

**Ключевые слова:** диметилкарбонат, цеолит, катализатор, фенолы, метилирование, арилметилловые эфиры.

### Введение

Арилметилловые эфиры – важный класс простых эфиров. Они широко применяются в практике в качестве растворителей и реагентов для получения красителей, лекарственных и душистых веществ, пестицидов, антиоксидантов и стабилизаторов для полимеров, присадки к бензинам [1–7].

Известные методы синтеза арилметилового эфира, в частности анизол, основаны на алкилировании фенола и его производных метанолом в присутствии  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с добавкой соли KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> (7.5 масс%) в условиях: 400–450 °С, 40 мин, приводящие к образованию анизол (выход 70%) [8] или метилирование фенолов с помощью MeI в присутствии KF/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25 °С, 8 ч) приводит к образованию метоксифенолов (выход 85–90%) [9]. Селективным методом синтеза анизол является метилирование фенола с помощью тетраметиламмоний гидроксидом с микроволновым облучением [10]. Согласно [11–12], анизол можно получить метилированием фенола реагентом «зеленой химии» – диметилкарбонатом (ДМК). Реакцию проводили в условиях: 180 °С, 6 ч в присутствии избытка K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1:1.2). Выход анизол составил 30%. О-метилирование фенола и его производных с помощью ДМК (4 экв.) с использованием MgO в качестве твердого основания при микроволновом облучении (170 °С, 30 мин) приводит к образованию арилметилового эфира с выходом 84–96% [13]. При взаимодействии фенолов с ДМК (40-кратный избыток) в присутствии стехиометрического количества AlCl<sub>3</sub> (90 °С, 19 ч) образуется анизол с выходом 85% [14–15]. Реакция фенолов с ДМК в присутствии (тетрадецил)фосфоний бромида при 180–200 °С в растворе метанола дает анизол с высоким выходом [16–17]. В присутствии 1-метилимидазола

или 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен (DBU) метилирование фенола проходит в более мягких условиях: 80–120 °С, 40–80 мин [18–20].

В работе [21] было установлено, что карбонил марганца Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, вольфрама W(CO)<sub>6</sub> и кобальта Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> катализируют метилирование фенолов с помощью диметилкарбоната в условиях: 180 °С, 1 ч.

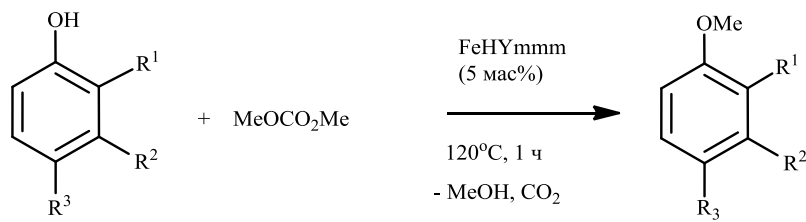
Целью настоящей работы является разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов на основе цеолитов без связующих веществ, способствующих селективному метилированию фенолов с помощью диметилкарбоната.

### Результаты и обсуждение

В данном исследовании установлено, что эффективным катализатором селективного О-метилирования фенола и его производных с помощью ДМК является микро-, мезо- и макропористый цеолитный катализатор FeHYmmm без связующего. Преимуществом катализатора является наличие мезо- и макропор, которые создают условия для эффективной диффузии молекул реагирующих веществ к каталитически активным центрам. Кроме того, концентрация активных центров в катализаторах без связующих значительно выше, чем у катализаторов со связующими.

Цеолит FeHYmmm (5 масс.%) в отличие от комплексов Mn, W и Co катализирует селективное О-метилирование фенола 1 диметилкарбонатом в более мягких условиях: 120 °С, 1 ч. При мольном соотношении реагентов [фенол]:[ДМК] = 1:2 выход анизол составил 99%. В зависимости от растворимости фенольного субстрата опыты проводили с использованием двух- или трехкратного избытка диметилкарбоната. Алкилирование фенола по ядру и переэтерификация диметилкарбоната не наблюдались.

Схема 1



**1** ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ )

**2** ( $R^1 = Me, R^2 = R^3 = H$ )

**3** ( $R^1 = R^3 = H, R^2 = Me$ )

**4** ( $R^1 = R^2 = H, R^3 = Me$ )

**1a** ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ) 99%

**2a** ( $R^1 = Me, R^2 = R^3 = H$ ) 35%

**3a** ( $R^1 = R^3 = H, R^2 = Me$ ) 86%

**4a** ( $R^1 = R^2 = H, R^3 = Me$ ) 98%

Таблица

Влияние природы и положения заместителя в молекуле фенола на выход продуктов реакции с диметилкарбонатом<sup>a</sup>

Фенол (5-16)	Условия реакции	Выход метоксибензолов (5a-16a), %
2,3-Диметилфенол	120 °, 3 ч	70
3,4-Диметилфенол	120 °, 1 ч	98
3,5-Диметилфенол	120 °, 1 ч	92
2,6-Диметилфенол	120 °, 3 ч	75
2,3,5-Триметилфенол	120 °, 3 ч	89
2,3,6-Триметилфенол	120 °, 3 ч	92
2,3,4,5,6-Пентаметилфенол	120 °, 3 ч	85
2-Пропилфенол	120 °, 3 ч	60
2-Хлорфенол	120 °, 3 ч	34
2-Хлорфенол	130 °, 3 ч	78
3,4-Дихлорфенол	120 °, 3 ч	87
3-Аминофенол	120 °, 1 ч	96
Метил-3-гидроксibenзоат	120 °, 1 ч	97

<sup>a</sup>Мольное соотношение [фенол]:[ДМК] = 1:3.

Достаточно активно в реакцию с ДМК в присутствии FeHYmmm (5 масс.%) вступают *o*-(**2**), *m*-(**3**) и *n*-крезолы (**4**). При этом выходы соответствующих эфиров **2a**, **3a**, **4a** зависят от расположения метильного заместителя. Выход эфира **2a** был наименьшим для *o*-крезола **2** (схема 1).

В табл. приведены результаты взаимодействия фенола и его производных с диметилкарбонатом с производными фенола в присутствии FeHYmmm.

Реакция замещенных фенолов с ДМК проходит с высокой селективностью с образованием исключительно арилметиловых эфиров. Природа заместителя не оказывает существенного влияния на конверсию и выход соответствующих эфиров. Так, 3,4-дихлорфенол **14**, 3-аминофенол **15**, метил-3-гидроксibenзоат **16** при взаимодействии с диметилкарбонатом образуют 3,4-дихлорфенилметиловый эфир **14a**, 1-метокси-3-фениламин **15a** и метил-3-метоксибензоат **16a** с выходом 85, 99 и 99% соответственно. С другой стороны, заметное влияние на ход реакции оказывает положение заместителя по отношению к гидроксильной группе в молекуле фенолов. Так, при взаимодействии 2-хлор-

фенола **13** с диметилкарбонатом в условиях 120 °С, 3 ч с выходом 34% образуется 1-метокси-2-хлорбензол **13a**, при повышении температуры до 130 °С в течение 2 ч выход **13a** достигает 78%.

Влияние количества метильных групп в молекуле 2,3,4,5,6-пентаметилфенола **11** на выход метилового эфира **11a** незначительно.

Реакция нафтола-2 **17** с ДМК в присутствии FeHYmmm при 120 °С в течение 1 ч проходит с образованием 2-метоксинафталина **17a** с количественным выходом (схема 2).

При взаимодействии нафтола-1 **18** с ДМК в присутствии цеолита FeHYmmm образуется 1-метоксинафталин **18a** с выходом 82% (схема 3).

Резорцин **19** реагирует с диметилкарбонатом (1:3) в присутствии FeHYmmm, давая продукты частичного и полного метилирования (схема 4).

По аналогичной схеме реагирует с диметилкарбонатом гидрохинон **20** (схема 5).

В опытах с резорцином и гидрохиноном увеличение концентрации ДМК ([19–20]:[ДМК] = 1:4) мало влияет на соотношение изомеров 19a, 19b, 20a, 20b.

Схема 2

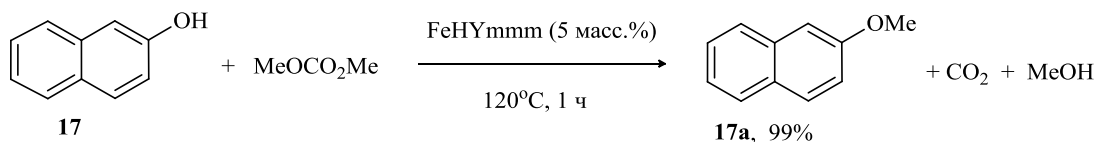


Схема 3

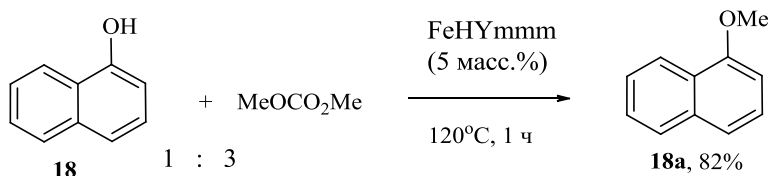


Схема 4

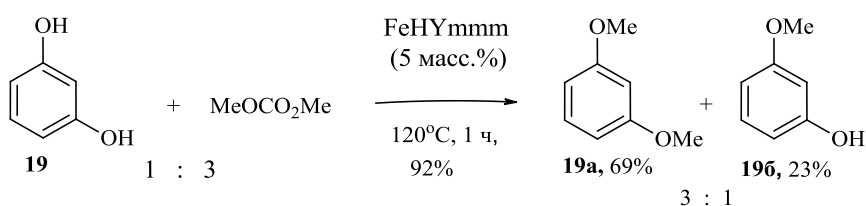
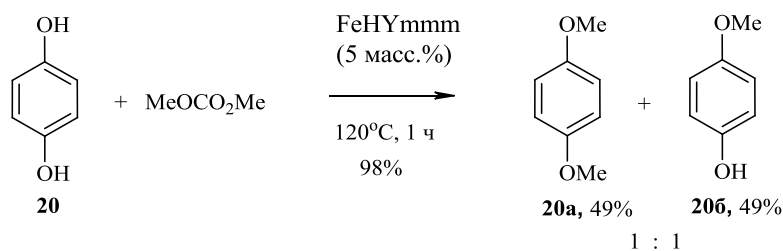


Схема 5



### Экспериментальная часть

#### Материалы и реагенты

В работе в качестве исходных реагентов использовали фенол (х.ч.) и его производные: 2,3-диметилфенол (х.ч.), 3,4-диметилфенол (х.ч.), 3,5-диметилфенол (х.ч.), 2,6-диметилфенол (х.ч.), 2,3,5-триметилфенол (х.ч.), 2,3,6-триметилфенол (х.ч.), 2,3,4,5,6-пентаметилфенол (х.ч.), 2-пропилфенол (х.ч.), 2-хлорфенол (х.ч.), 4-хлорфенол (х.ч.), 3,4-дихлорфенол (х.ч.), 3-аминофенол (х.ч.), метил-3-гидроксibenzoат (х.ч.), *o*-, *m*- и *p*-крезолы (х.ч.), 1- и 2-нафтолы (х.ч.), резорцин (х.ч.), гидрохинон (х.ч.), диметилкарбонат (х.ч.) фирмы "Acros Organics", которые перед применением перегоняли или кристаллизовали (этанол-гексан).

Катализатор получен по методикам, описанным в работах [22–25].

*Общая методика метилирования фенола и его производных диметилкарбонатом.*

Реакцию проводили в стеклянной ампуле ( $V = 15$  мл), помещенной в микроавтоклав из нержавеющей стали емкостью 17 мл. В ампулу помещали катализатор  $\text{FeHYmmm}$  (5 масс.%), 10 ммоль фено-

ла и 20–30 ммоль диметилкарбоната, ампулу запаивали и помещали в автоклав, который герметично закрывали, и реакционную смесь нагревали при  $120^\circ\text{C}$  в течение 1–3 ч при постоянном перемешивании. По окончании реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, вскрывали, реакционную массу фильтровали через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Непрореагировавший диметилкарбонат отгоняли, остаток реакционной массы перегоняли при атмосферном давлении или в вакууме или кристаллизовали из смеси этанол-гексан (1:4).

Катализатор  $\text{FeHYmmm}$  не теряет своей активности при повторном использовании, в течение 4–5 циклов конверсия фенола и селективность реакции практически не изменяются, после пяти опытов конверсия фенола постепенно снижается. При прокаливании использованного катализатора при  $450^\circ\text{C}$  в течение 3 ч его активность восстанавливается.

Ход реакции и чистоту полученных соединений контролировали методом газо-жидкостной хроматографии.

Строение синтезированных соединений **1a–20a** установлено с помощью спектральных методов

(ЯМР, масс-спектрометрия) и сравнением их с известными образцами и литературными данными [13; 21].

### 1-Метокси-2,3,4,5,6-пентаметилбензол (11а).

Выход 85%, т. кип. 109–111 °С (4 мм рт. ст.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 154.66 (С-1), 136.15 (С-3, С-5), 130.48 (С-4), 121.85 (С-2, С-6), 17.15, 16.50, 11.11 (СН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 80.78; Н 10.15. С<sub>12</sub>Н<sub>18</sub>О. Вычислено, %: С 80.85; Н 10.18. М 178.27.

### 3-Метоксанилин (15а).

Выход 96%, т. кип. 117.5–118.5 °С (9 мм рт. ст.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 160.78 (С-3), 147.71 (С-1), 130.15 (С-5), 108.02 (С-6), 103.98 (С-4), 100.99 (С-2), 55.06 (ОСН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 68.09; Н 7.35; N 11.27. С<sub>7</sub>Н<sub>6</sub>NO. Вычислено, %: С 68.29; Н 7.31; N 11.38. М 123.152.

### Метил 3-метоксибензоат (16а).

Выход 97%, т. кип. 95–97 °С (3 мм рт. ст.). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 166.45 (С=О), 159.38 (С-3), 131.71 (С-1), 129.19 (С-5), 121.86 (С-6), 119.17 (С-4), 113.92 (С-2), 56.15 (ОСН<sub>3</sub>), 52.42 (ОСН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 64.92; Н 5.98. С<sub>9</sub>Н<sub>10</sub>О<sub>3</sub>. Вычислено, %: С 65.05; Н 6.07. М 166.173.

### 2-Метоксинафталин (17а).

Выход 99%, т. пл. 74–75 °С (Этанол). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м.д.: 157.70 (С-2), 135.77 (С-9), 130.09 (С-10), 127.55 (С-4), 126.97 (С-7), 125.68 (С-5), 124.73 (С-8), 123.72 (С-6), 119.13 (С-3), 106.69 (С-1), 55.53 (ОСН<sub>3</sub>). Найдено, %: С 83.38; Н 6.31. С<sub>11</sub>Н<sub>10</sub>О. Вычислено, %: С 83.51; Н 6.37. М 158.196.

## Выводы

Осуществлено метилирование фенола, его производных, 1- и 2-нафтолов с помощью диметилкарбоната с получением арилметиловых эфиров с выходами 34–98%. Установлено, что реакцию катализирует цеолитный катализатор FeHYmmm без связующих веществ. Преимуществами Fe-цеолитного катализатора являются доступность, высокая селективность реакции по арилметиловым эфирам, легкость выделения продуктов реакции и возможность повторного использования. Наличие в цеолите мезо- и макропор создает условия для эффективной диффузии молекул реагирующих веществ к каталитически активным центрам. Концентрация активных центров в цеолите FeHYmmm без связующих значительно выше, чем у цеолитов со связующими, что позволяет использовать их в каталитических количествах (5 мас%).

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290009-3).*

*Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290004-8).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tundo P., Musolino M., Arico F. The reactions of dimethyl carbonate and its derivatives // *Green Chem.* 2018. Vol. 20. №1. P. 28–85.
2. Yang H., Xiao Z., Qu Y., Chen T., Chen Y., Wang G. The role of RGO in TiO<sub>2</sub>-RGO composites for the transesterification

- of dimethyl carbonate with phenol to diphenyl carbonate // *Res. Chem. Intermed.* 2018. Vol. 44. P. 799–812.
3. Bouoidina A., Ech-chihbi E., Haijaji F., Ibrahim B. E., Kaya S., Taleb M. Anisole derivatives as sustainable-green inhibitors for mild steel corrosion in 1 M HCl: DFT and molecular dynamic simulations approach // *J. Mol. Liquids.* 2021. Vol. 324. No. 2. P. 115088. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115088.
4. 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.
5. Song Z., Jin W., Gao F., Jin X. Recent Advances in Catalyst Development for Transesterification of Dialkyl Carbonates with Phenol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59. No. 47. Pp. 20630–20645.
6. Chen Y. Recent Advances in Methylation: A Guide for Selecting Methylation Reagents // *Chem. Eur J.* 2019. Vol. 25. No. 14. Pp. 3405–3439.
7. Maylay S. O-methylation of Hydroxyl-containing Organic Substrates: A Comprehensive Overview. *Curr. Org. Chem.* 2018. Vol. 22. No. 20. Pp. 1986–2016.
8. Dang D., Wang Z., Lin W., Song W. Synthesis of anisole by vapor phase methylation of phenol with methanol over catalysts supported on activated alumina // *Chin. J. Catal.* 2016. Vol. 37. №5. P. 720–726.
9. Selva M., Perosa A. Green chemistry metrics: a comparative evaluation of dimethyl carbonate, methyl iodide, dimethyl sulfate and methanol as methylating agents // *Green Chem.* 2008. Vol. 10. №4. P. 457–464.
10. Gholipour F., Rahmani M., Panahi F. Efficient and selective microwave-assisted O-methylation of phenolic compounds using tetramethylammonium hydroxide (TMAH) // *Green Proc. Synth.* 2019. Vol. 8. №1. P. 584–489.
11. Wang X., Wang R., Gu X., Jia J., Zheng Z. Light-assisted O-methylation of Phenol with Dimethyl Carbonate over Layered Double Oxide Catalyst // *Catal. Sci. Technol.* 2019. Vol. 9. №8. P. 1774–1778.
12. Wang X., Wang R., Zheng Z. Light assisted O-alkylation of phenols to ethers using layered double oxides catalyst under green and mild conditions // *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 2020. Vol. 400. P. 112695. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112695.
13. Cadge S. T., Mishra A., Gajengi A. L., Shahi N. V., Bhanage B. M. Magnesium oxide as a heterogeneous and recyclable base for the N-methylation of indole and O-methylation of phenol using dimethyl carbonate as a green methylating agent // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. No. 91. Pp. 50271–50276.
14. Jin S., Hunt A. J., Clark J. H., McElroy C. R. Acid-catalysed carboxymethylation, methylation and dehydration of alcohols and phenols with dimethyl carbonate under mild conditions // *Green Chem.* 2016. Vol. 18. №21. P. 5839–5844.
15. Jin S., Tian Y., McElroy C. R., Wang D., Clark J., Hunt A. J. DFT and Experimental Analysis of Aluminium Chloride as a Lewis Acid Proton Carrier Catalyst for Dimethyl Carbonate Carboxymethylation of Alcohols // *Catal. Sci. Technol.* 2017. Vol. 7. No. 20. Pp. 4859–4865.
16. Karba S. K., Huuhtanen M., Keiski R. L., Yadav G. D. Selectivity engineering of O-methylation of hydroxybenzenes with dimethyl carbonate using ionic liquid as catalyst // *React. Chem. Eng.* 2016. Vol. 1. №3. P. 330–339.
17. Khazalpour S., Yarie M., Kianpour E., Amani A., Asadabadi S., Seyf J. Y., Rezaeivala M., Azizian S., Zolfigol M. A. Applications of phosphonium-based ionic liquids in chemical processes // *J. Iran. Chem. Soc.* 2020. Vol. 17. Pp. 1775–1917.
18. Lui M. Y., Yuen A. K. L., Masters A. F., Maschmeyer T. Masked N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Alkylation of Phenols with Organic Carbonates // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9. №17. P. 2312–2316.
19. Guerrero L., Rirero I. A. 1,2-Dimethylimidazole (DMI) and microwaves in the alkylation of carboxylic acids and phenols with dimethyl and diethyl carbonates // *ARKIVOC.* 2008. Vol. 11. Pp. 295–306.
20. Lu M. Y., Lokare K. S., Hemming E., Stanley J., Perosa A., Selva M., Masters A. F., Maschmeyer T. Microwave-assisted Methylation of Dihydroxybenzene.

21. Derivatives with Dimethyl Carbonate // RSC Adv. 2016. Vol. 6. No. 63. Pp. 58443–58451.
22. Khusnutdinov R. I., Shchadneva N. A., Majakova Yu. Yu. Methylation of Phenol and Its Derivatives with Dimethyl Carbonate in the Presence of  $Mn_2(CO)_{10}$ ,  $W(CO)_6$ , and  $Co_2(CO)_8$  // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51. No 3. Pp. 330–334.
23. Travkina O. S., Agliullin M. R., Filippova N. A., Khazipova A. N., Danilova I. G., Grigor'eva N. G., Nareder 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. №52. Pp. 32581–32590.
24. Щаднева Н. А., Маякова Ю. Ю., Хуснутдинов Р. И. Синтез алкилметилловых эфиров взаимодействием спиртов с диметилкарбонатом в присутствии цеолита FeHYmmm // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. №4. С. 741–747.
25. Kutepov B. I., Travrina O. S., Agliullin M. R., Pavlova I. N., Bubenov S. V., Kostyleva S. A., Grigor'eva N. G. High-Crystallinity Granular Zeolite of LTA, FAU, and MOR Structural Types with Hierarchical Porous Structure: Synthesis and Properties // Petroleum Chemistry. 2019. Vol. 59. No. 3. Pp. 297–309.
26. Хазипова А. Н., Павлова И. Н., Григорьева Н. Г., Кутепов Б. И., Павлов М. Л., Басимова Р. А. Синтез и исследования свойств HNa-форм гранулированных цеолитов Y без связующих веществ // Химическая технология. 2012. №1. С. 5–10.

*Поступила в редакцию 24.02.2021 г.*

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.27

## SYNTHESIS OF ARYL METHYL ETHERS BY REACTION BETWEEN PHENOLS AND ITS DERIVATIVES AND DIMETHYL CARBONATE IN PRESENCE OF FeHYmmm ZEOLITE

© N. A. Shchadneva\*, Yu. Yu. Mayakova, R. I. Khusnutdinov

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

*\*Email: inklab4@gmail.com*

Aryl methyl ethers are an important class of organic compounds. They are widely used in practice as solvents and reagents to produce dyes, medicinal and aromatic substances, pesticides, antioxidants and stabilizers for polymers, gasoline additives. The aim of this study is the development of highly efficient binder-free zeolite catalysts that promote selective methylation of phenols using dimethyl carbonate (DMC) as a valuable green reagent. Among the Y-type zeolite catalysts with micro-, meso-, and macroporous structure (NaYmmm, NaHYmmm, HYmmm, and FeHYmmm) tested in the O-methylation reactions of phenol and its derivatives (1- and 2-naphthols) with dimethyl carbonate, FeHYmmm was the most active. Phenol, 2-chlorophenol, 2-propylphenol, 3-aminophenol, 2,3-, 3,4-, 3,5-, and 2,6-dimethylphenols, hydroquinone, resorcinol, 3,4-dichlorophenol, methyl-3-hydroxybenzoate, 2,3,5- and 2,3,6-trimethylphenols, as well as 2,3,4,5,6-pentamethylphenol, were involved into the O-methylation reaction with DMC. The substituent, which occupies the *ortho*-position towards the hydroxyl group in the phenol molecule, has a notable unfavorable effect on the yield of methyl phenols. For example, the yield of 2-chloroanisole under typical conditions comprises 34%, while the yields of methyl ethers reached 98% for 3- or 4-substituted phenols, regardless of the nature of the substituent. Methylation of 1- and 2-naphthols with DMC in the presence of FeHY (5 mass%) was found to occur through active pathway. The yields of 1- and 2-methoxynaphthalenes were 82 and 99%, respectively. The optimal reaction conditions (120 °C, 1–3 h) and preferred molar reagent ratios ([phenol]:[DMC]:[FeHYmmm] = 1:3:5 mass%) were selected. Dimethyl carbonate was used in excess, since it acts as a reagent and solvent at the same time. The advantages of the binder-free Fe-zeolite catalyst FeHY are availability, high selectivity of the reaction towards aryl methyl ethers, easy isolation of reaction products, and the possibility of its reuse. Meso- and macropores in the zeolite favor effective diffusion of reactant molecules to catalytically active sites and reverse diffusion of product molecules. The concentration of active sites in binder-free zeolites is significantly higher than in zeolites with binders, which allows employing them in catalytic amounts (5 mass%).

**Keywords:** dimethyl carbonate, zeolite, catalyst, FeHY, phenols, methylation, aryl methyl ethers.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Tundo P., Musolino M., Arico F. *Green Chem.* 2018. Vol. 20. No. 1. Pp. 28–85.
2. Yang H., Xiao Z., Qu Y., Chen T., Chen Y., Wang G. *Res. Chem. Intermed.* 2018. Vol. 44. Pp. 799–812.
3. Bouoidina A. Ech-chihbi E., Haijaji F., Ibrahim B. E., Kaya S., Taleb M. *J. Mol. Liquids.* 2021. Vol. 324. No. 2. Pp. 115088. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115088.
4. Khusnutdinov R. I., Bayguzina A. R. *Russ. J. Org. Chem.* 2019. Vol. 55. No. 7. Pp. 903–932.
5. Song Z., Jin W., Gao F., Jin X. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59. No. 47. Pp. 20630–20645.
6. Chen Y. *Chem. Eur J.* 2019. Vol. 25. No. 14. Pp. 3405–3439.
7. Maylay S. O-methylation of Hydroxyl-containing Organic Substrates: A Comprehensive Overview. *Curr. Org. Chem.* 2018. Vol. 22. No. 20. Pp. 1986–2016.
8. Dang D., Wang Z., Lin W., Song W. *Chin. J. Catal.* 2016. Vol. 37. No. 5. Pp. 720–726.
9. Selva M., Perosa A. *Green Chem.* 2008. Vol. 10. No. 4. Pp. 457–464.
10. Gholipour F., Rahmani M., Panahi F. *Green Proc. Synth.* 2019. Vol. 8. No. 1. Pp. 584–489.

11. Wang X., Wang R., Gu X., Jia J., Zheng Z. *Catal. Sci. Technol.* 2019. Vol. 9. No. 8. Pp. 1774–1778.
12. Wang X., Wang R., Zheng Z. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 2020. Vol. 400. Pp. 112695. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2020.112695.
13. Cadge S. T., Mishra A., Gajengi A. L., Shahi N. V., Bhanage B. M. *RSS Adv.* 2014. Vol. 4. No. 91. Pp. 50271–50276.
14. Jin S., Hunt A. J., Clark J. H., McElroy C. R. *Green Chem.* 2016. Vol. 18. No. 21. Pp. 5839–5844.
15. Jin S., Tian Y., McElroy C. R., Wang D., Clark J., Hunt A. J. *Catal. Sci. Technol.* 2017. Vol. 7. No. 20. Pp. 4859–4865.
16. Karba S. K., Huuhtanen M., Keiski R. L., Yadav G. D. *React. Chem. Eng.* 2016. Vol. 1. No. 3. Pp. 330–339.
17. Khazalpour S., Yarie M., Kianpour E., Amani A., Asadabadi S., Seyf J. Y., Rezaeivala M., Azizian S., Zolfigol M. A. *J. Iran. Chem. Soc.* 2020. Vol. 17. Pp. 1775–1917.
18. Lui M. Y., Yuen A. K. L., Masters A. F., Maschmeyer T. *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9. No. 17. Pp. 2312–2316.
19. Guerrero L., Rirero I. A. *ARKIVOC.* 2008. Vol. 11. Pp. 295–306.
20. Lu M. Y., Lokare K. S., Hemming E., Stanley J., Perosa A., Selva M., Masters A. F., Maschmeyer T. Microwave-assisted Methylation of Dihydroxybenzene.
21. Derivatives with Dimethyl Carbonate. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. No. 63. Pp. 58443–58451.
22. Khusnutdinov R. I., Shchadneva N. A., Majakova Yu. Yu. *Russ. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 51. No 3. Pp. 330–334.
23. 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.
24. Shchadneva N. A., Mayakova Yu. Yu., Khusnutdinov R. I. *Vestnik Bashkirskogo universiteta.* 2020. Vol. 25. No. 4. Pp. 741–747.
25. Kutepov B. I., Travrina O. S., Agliullin M. R., Pavlova I. N., Bubenov S. V., Kostyleva S. A., Grigor'eva N. G. *Petroleum Chemistry.* 2019. Vol. 59. No. 3. Pp. 297–309.
26. Khazipova A. N., Pavlova I. N., Grigor'eva N. G., Kutepov B. I., Pavlov M. L., Basimova R. A. *Khimicheskaya tekhnologiya.* 2012. No. 1. Pp. 5–10.

*Received 24.02.2021.*