

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛОВ *трет*-БУТАНОЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦЕОЛИТОВ Y В Н-ФОРМЕ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

А. Р. Байгузина^{a, b, *}, Р. А. Махиянова^b, А. Н. Хазипова^a, Р. И. Хуснутдинов^{a, b}

^a Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, пр. Октября 141, Уфа, 450075 Россия
*e-mail: inklab4@gmail.com

^b Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия

Поступило в Редакцию 15 марта 2019 г.

После доработки 15 марта 2019 г.

Принято к печати 22 марта 2019 г.

Осуществлен синтез *трет*-бутилзамещенных фенолов реакцией фенола, *о*-, *м*- и *п*-крезолов с *трет*-бутанолом под действием цеолитов Y в Н-форме с иерархической пористой структурой, промотированных СВг₄.

Ключевые слова: фенол, *трет*-бутанол, *трет*-бутилфенолы, 2,4-ди-*трет*-бутилфенол, крезол, цеолит HY

DOI: 10.1134/S0044460X1908002X

Как известно, основная функция антиоксидантов, входящих в состав полимерных материалов, – это замедление процессов (термо)окисления полимеров, приводящих к ухудшению их свойств вследствие обрыва или сшивки полимерных цепей. Наиболее эффективными антиоксидантами, которые используются для стабилизации полимеров, являются экранированные (замещенные) фенолы: *пара*-*трет*-бутилфенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол, выпускается под торговой маркой Агидол-1), 2-*трет*-бутил-4-метилфенол, 2-*трет*-бутил-5-метилфенол, 2-изопропил-5-метилфенол (тимол).

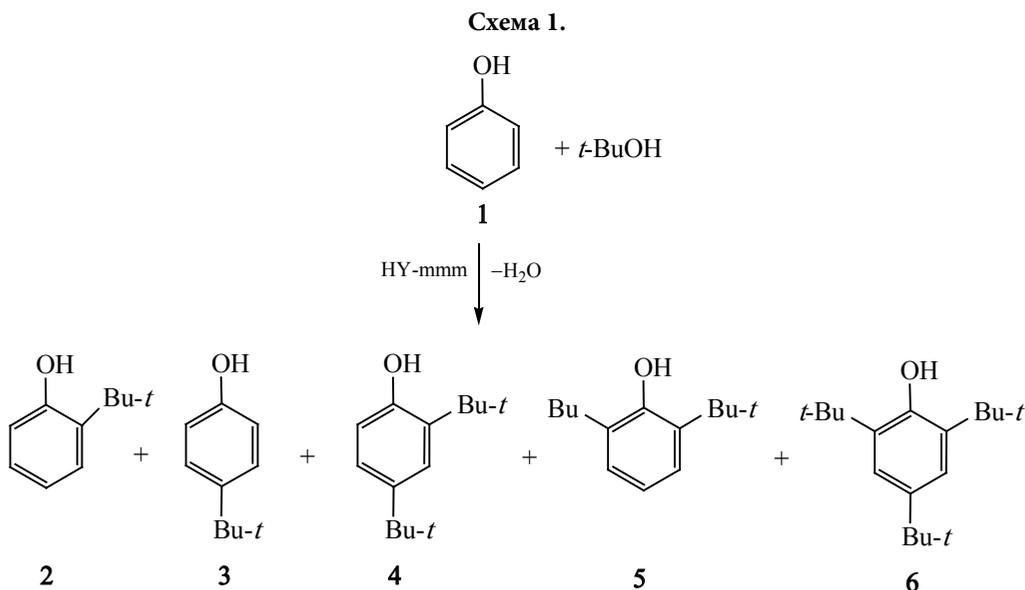
В промышленности *трет*-бутилфенолы получают алкилированием фенола и его алкилпроизводных изобутиленом в присутствии сульфокатионных ионообменных смол. Несмотря на высокий выход целевого продукта у данной технологии имеются серьезные недостатки: сравнительно быстрая дезактивация используемых катализаторов, высокое давление, побочная реакция полимеризации изобутилена, и как следствие, образование отходов, требующих утилизации [1].

В последнее время растет интерес к разработке в качестве альтернативы более экологичных и экономически выгодных каталитических процессов алкилирования фенола, *о*-, *м*- и *п*-крезолов

спиртами под действием кислотных гомогенных и гетерогенных катализаторов, отличающихся по селективности и активности. В процессе алкилирования фенолов и крезолов используются кислоты Льюиса (AlCl₃, FeCl₃ и ZnCl₂), кислоты Бренстеда (H₃PO₄, H₂SO₄, HF, HClO₄), катионообменные смолы, цеолиты, мезопористые материалы, сульфатированный диоксид циркония, гетерополиокислоты, а также ионные жидкости. Недостатками кислот Бренстеда являются коррозия оборудования и загрязнение окружающей среды из-за образования токсичных сточных вод, а твердые кислоты быстро дезактивируются [2–4].

Особое внимание уделяется разработке кислотных катализаторов, на основе цеолитов различного структурного типа, для которых характерны легкость отделения от продуктов реакции, возможность повторного использования и отсутствие проблем с коррозией [3, 5, 6]. Эффективным катализатором образования *п*-*трет*-бутилфенола алкилированием фенола *трет*-бутанолом является цеолит MCM-22 [3]. Наибольшая селективность (81–91%) по *п*-*трет*-бутилфенолу наблюдается при использовании цеолита Бета в Н-форме, но при этом конверсия фенола не превышает 20% [1].

Целью настоящей работы является разработка нового и эффективного метода получения



трет-бутилфенолов взаимодействием фенола и крезолов с *трет*-бутиловым спиртом в присутствии гетерогенного катализатора, в качестве которого были выбраны гранулированный цеолит Y в H-форме высокой степени кристалличности (95%) с иерархической (микро-, мезо- и макропористая) структурой (HY-mmm) [7] и ультрастабильный цеолит (USY-mmm), полученный посредством термодаровой обработки в среде 100%-ного водяного пара при 540°C в течение 3 ч аммонийной формы цеолита Y-mmm со степенью обмена катионов Na⁺ на катионы NH₄⁺ 0.72 [8].

Серией опытов мы установили, что цеолит HY-mmm со степенью обмена 0.94 катализирует алкилирование фенола **1** *трет*-бутанолом. Реакция проходит при 150–175°C в течение 2–6 ч и приводит к образованию изомерных *трет*-бутилфенолов **2–6** (схема 1).

Основными продуктами реакции являются *орто*- (**2**), *пара*- (**3**) и 2,4-ди-*трет*-бутилфенолы (**4**). Так, при 175°C через 6 ч конверсия фенола составляет 54%, а соотношение фенолов **2:3:4** = 1.2:1:1.

В дальнейшем мы поставили цель увеличить конверсию фенола путем добавления к цеолиту HY-mmm, промотирующих добавок, способствующих увеличению его кислотных свойств. Известно, что простая обработка цеолитов растворами сильных кислот не приводит к заметному увеличению их кислотности, более того кислоты способствуют разрушению кристаллической ре-

шетки цеолита. С другой стороны, при замене в структуре цеолита гидроксильных анионов на галогенид-ионы наблюдается усиление кислотных свойств за счет сильного индукционного эффекта ионов галогена [9–11]. Учитывая это, мы попытались ввести в состав цеолита HY-mmm ионы галогена простым путем – обработкой с помощью соляной и бромистоводородной кислот. Результат оказался отрицательным, что обусловлено необходимостью проведения реакции при повышенной температуре 150–175°C, при которой HCl и HBr почти полностью улетучиваются из цеолита при достижении рабочей температуры.

В связи с тем, что побочным продуктом алкилирования фенола *трет*-бутанолом является вода, мы решили использовать в качестве источника ионов хлора и брома галогенметаны CHCl₃, CCl₄, CHBr₃ и CBr₄, которые могут подвергаться гидролизу и выделять HCl и HBr постепенно. Как выяснилось в ходе экспериментов, CCl₄, CHBr₃ и CBr₄ действительно оказывают промотирующее действие на цеолит HY-mmm, причем оно максимально в случае CBr₄, который наиболее легко гидролизует в условиях реакции (табл. 1).

С целью подтверждения протекания гидролиза CBr₄ был проведен меркурометрический анализ реакционной массы после завершения опыта. Содержание HBr через 4 ч составляло 70 мг/мл.

Цеолит HY-mmm с добавкой CBr₄ пригоден для повторного использования, он практически не теряет активности при 3-кратном использовании

Таблица 1. Зависимость выхода *трет*-бутилфенолов **2–6** от концентрации реагентов и температуры в присутствии цеолита HY-mmm (5 мас%)^а

CНlg ₄	[Фенол]:[<i>t</i> -BuOH]:[CНlg ₄]	T, °C	Конверсия фенола, %	Выход продуктов реакции, %				
				2	3	4	5	6
–	100:200:0	150	37	14	15	8	0	0
CBr ₄	100:200:10	"	92	20	9	39	10	14
–	100:200:0	175	54	20	17	17	0	0
CBr ₄	100:200:5	"	94	9	33	49	3	
CНBr ₃	100:200:10	"	64	21	21	22	1	1
CCl ₄	"	"	72	21	17	23	4	7
CBr ₄	"	"	100	4	39	52	0	5
CBr ₄	100:400:10	"	100	6	65	29	0	0

^а Продолжительность реакции – 6 ч.

(табл. 2). Кроме соединений **2–6**, в реакционной массе были зафиксированы в следовом количестве изомерные *трет*-бутилпроизводные **7**.

На следующем этапе работы мы исследовали каталитическую активность цеолита USY-mmm, приготовленного термopаровой обработкой цеолита NH₄Ymmm, в реакции алкилирования фенолов *трет*-бутанолом. Предварительно было установлено, что при термopаровой обработке происходит частичное деалюминирование кристаллической решетки цеолита. В результате уменьшается концентрация кислотных центров и одновременно увеличивается объем мезо- и макропор за счет уменьшения объема микропор цеолита, вследствие чего возрастают выходы объемных **4-трет**-бутилфенола **3** и **2,4-дитрет**-бутилфено-

ла **4**. Действительно, при взаимодействии фенола с Bu^oOH, в присутствии USY-mmm (5 мас%) при 175°C в течение 6 ч при мольном соотношении [фенол]:[Bu^oOH]:[CBr₄] = 100:200:(0:10) преимущественно образуется **2,4-дитрет**-бутилфенол **4** (табл. 3). Эта тенденция сохраняется и в реакции *o*-, *m*- и *n*-крезолов **8–10** с *t*-BuOH, катализируемой цеолитом USY-mmm (5 мас%) с добавлением CBr₄ (175°C, 6 ч). При увеличении температуры до 280°C реакция протекает неселективно с образованием смеси изомеров (схема 2).

В аналогичную реакцию с фенолами, в частности *m*-крезолом, в присутствии микро-, макро- и мезопористого цеолита HY-mmm (5мас%) вступает 2-пропанол с образованием двух продуктов: 2-изопропил-5-метилфенола **18** (выход 25–32%)

Таблица 2. Зависимость выхода *трет*-бутилфенолов **2–7** от концентрации реагентов и температуры в присутствии цеолита HY-mmm (5 мас%), промотированного CBr₄^а

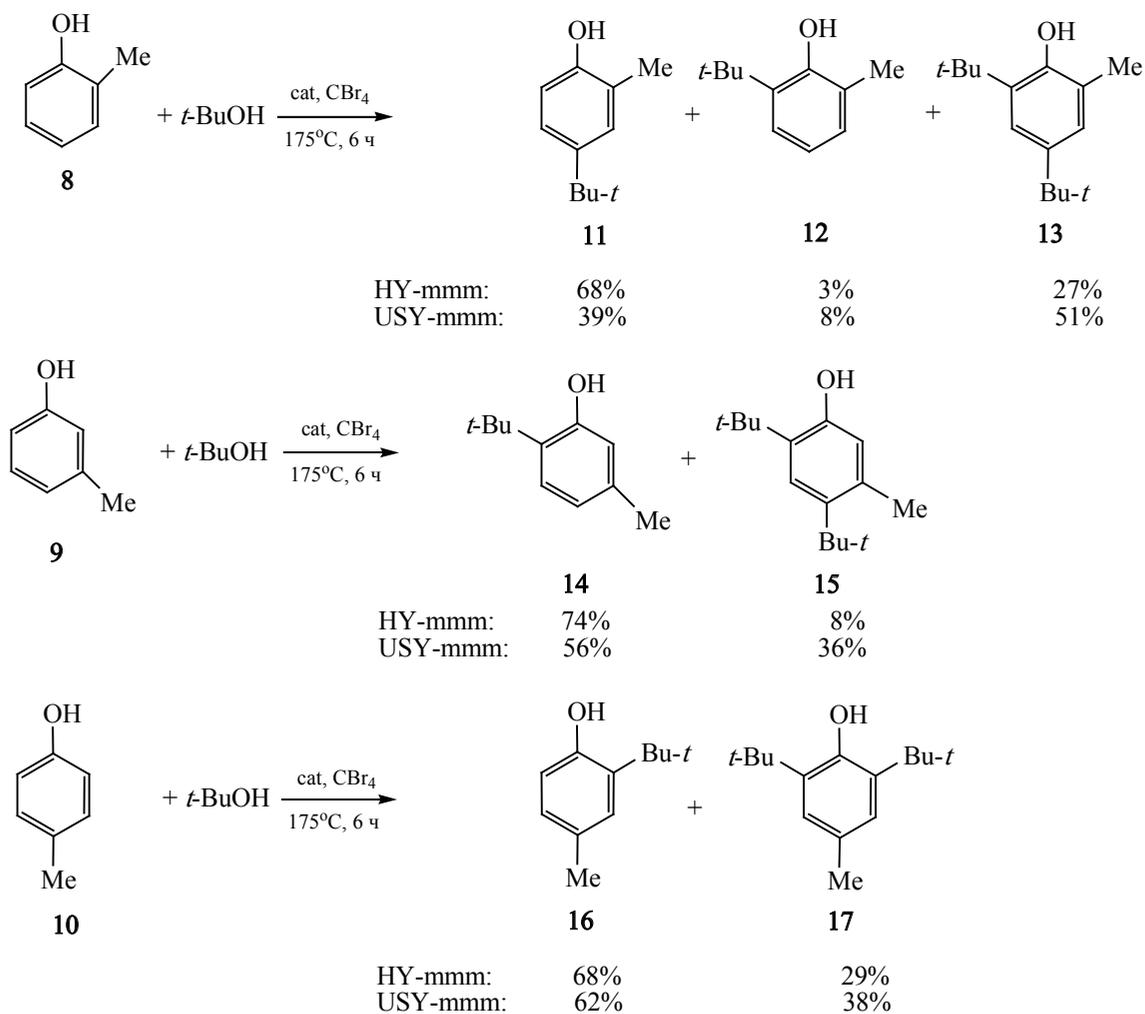
Катализатор	[Фенол]:[<i>t</i> -BuOH]:[CBr ₄]	Конверсия фенола, %	Выход продуктов реакции, %						
			2	3	4	5	6	7	
HY-mmm	100:200:10	100	4	39	52	0	5	0	
HY-mmm ^б	100:200:10	95	3	26	53	0	10	3	
HY-mmm ^в	100:200:10	100	3	44	50	0	1	2	
HY-mmm ^в	100:200:0	76	23	11	29	6	7	0	

^а Условия реакции: 175°C, 6 ч.

^б Повторное использование катализатора (второй цикл).

^в Повторное использование катализатора (третий цикл).

Схема 2.



и 2,4-диизопропил-5-метилфенола **19** (выход 33–48%). Реакция проходит при более высоких температурах (220–250°C).

Первичные спирты, в частности *n*-PrOH, при взаимодействии с фенолом в присутствии HY-mmm (220°C, 6 ч) также дают С-алкилированные

Таблица 3. Зависимость выхода *tert*-бутилфенолов от условий реакции в присутствии HSY-mmm (5 мас%)^a

[Фенол]:[<i>t</i> -BuOH]:[CBr ₄]	Конверсия фенола, %	Выход продуктов реакции, %					
		2	3	4	5	6	7
100:200:0	9	5	4	0	0	0	0
100:200:5	95	8	41	44	0	2	0
100:200:10	100	0	24	67	0	9	0
100:200:20	100	2	39	55	0	5	1
100:200:10	100 ^b	3	38	49	0	3	7
100:400:10	94	16	6	34	13	25	0

^a Условия реакции: 175°C, 6 ч. ^b 175°C, 8 ч.

продукты (смесь *о*- и *п*-пропилфенолов, 2,4-дипропилфенола), но наряду с ними образуется и продукт О-алкилирования – пропилфениловый эфир, выход которого при следующем соотношении реагентов и катализатора [PhOH]:[*n*-PrOH]:[CBr₄]:[HY-mmm] = 100:200:10:1 составляет 49%. Цеолит HY-mmm (5 масс%) катализирует также С- и О-алкилирование *о*-, *м*-, *п*-крезолов с помощью *н*-пропанола.

Таким образом, установлено, что цеолиты HY-mmm, USY-mmm, промотированные CBr₄, являются эффективными катализаторами алкилирования фенола и *м*-, *п*-крезолов *трет*-бутанолом в ядро.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 (400.13 и 100.62 МГц соответственно) в CDCl₃. Масс-спектры снимали на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка SPB-5 30 м × 0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура программирования от 40 до 300°C со скоростью 8 град/мин, температура испарения – 280°C, температура ионного источника – 200°C, энергия ионизации – 70 эВ). Хроматографический анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A, GC-2014 [колонка 2 м × 3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на Chromaton N-AW-HMDS, температурный режим от 50 до 270°C со скоростью 8 град/мин, газ-носитель – гелий (47 мл/мин)].

В качестве исходных реактивов использовали коммерчески доступные фенол, *о*-, *м*-, *п*-крезолы, *трет*-бутанол, 2-пропанол, CBr₄, CBrBr₃, CHCl₃, CCl₄ катализаторы HY-mmm и USY-mmm.

Общая методика синтеза. Реакции проводили в стеклянной ампуле (*V* = 12 мл), помещенной в микроавтоклав из нержавеющей стали (*V* = 17 мл). В ампулу в токе аргона загружали 5 мас% катализатора (по отношению к AgOH), 100 ммоль фенола (или крезола), 200 ммоль спирта и 10 ммоль CBr₄ (CBrBr₃, CHCl₃, CCl₄). Запаянную ампулу помещали в автоклав, автоклав герметично закрывали и нагревали при 150–250°C в течение 6–8 ч с постоянным перемешиванием, затем автоклав охлаждали до ~20°C, ампулу вскрывали. Реакционную массу нейтрализовали 10%-ным водным раствором Na₂CO₃, органический слой экстрагирова-

ли хлористым метиленом и фильтровали. После удаления растворителя из фильтрата остаток выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя смесью *н*-гексан–бензол (3:1) (колонка *l* = 21 см, *d* = 1.2 см).

Строение полученных алкилфенолов **2–6**, **11–19** доказано методами ЯМР, масс-спектрометрии, а также сравнением с известными образцами и литературными данными. Для идентификации соединений **2–6**, **11–19** были использованы объединенные образцы, полученные в 3–6 экспериментах.

2-трет-Бутилфенол (2). Выход 23%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.38 с [9H, C(CH₃)₃], 4.75 с (1H, OH), 6.50–7.40 м (4H, C^{3,4,5,6}H). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 29.60 [C(CH₃)₃], 34.38 [C(CH₃)₃], 116.52 (C⁶), 120.45 (C⁴), 126.78 (C⁵), 126.80 (C³), 153.90 (C¹). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 150 (25) [M]⁺, 135 (100), 115 (85), 107 (100), 91 (20), 77 (15), 65 (10).

4-трет-Бутилфенол (3). Выход 65%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.37 с [9H, C(CH₃)₃], 5.32 с (1H, OH), 6.88 д (2H, C^{2,6}H, *J* = 8.0 Гц), 7.32 д (2H, C^{3,5}H, *J* = 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 31.62 [C(CH₃)₃], 34.11 [C(CH₃)₃], 115.01 (C^{2,6}), 126.48 (C^{3,5}), 143.41 (C⁴), 153.23 (C¹). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 150 (25) [M]⁺, 135 (100), 119 (4), 107 (49), 95 (18), 77 (10), 65 (7), 51 (4), 41 (14).

2,4-Ди-трет-бутилфенол (4). Выход 52%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.61 с [9H, *орто*-C(CH₃)₃], 1.49 с [9H, *пара*-C(CH₃)₃], 5.35 с (1H, OH), 6.75 д (1H, C⁶H, *J* = 8.0 Гц), 7.25 д (1H, C⁵H, *J* = 8.0 Гц), 7.51 с (1H, C³H). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 29.91 [*орто*-C(CH₃)₃], 31.72 [*пара*-C(CH₃)₃], 34.44 [*орто*-C(CH₃)₃], 34.93 [*пара*-C(CH₃)₃], 116.26 (C⁶), 123.71 (C⁵), 124.20 (C³), 135.51 (C²), 143.05 (C⁴), 152.05 (C¹). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 206 (33) [M]⁺, 191 (100), 175 (4), 161 (3), 147 (2), 115 (3), 91 (4), 74 (3), 57 (25), 41 (10).

2,6-Ди-трет-бутилфенол (5). Выход 13%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.54 с [18H, C(CH₃)₃], 4.85 уш. с (1H, OH), 6.75 т (1H, C⁴H, *J* = 8.0 Гц), 7.20 д (2H, C^{3,5}H, *J* = 8.0 Гц). Спектр ЯМР ¹³C, δ_C, м. д.: 30.20 [C(CH₃)₃], 34.85 [C(CH₃)₃], 120.10 (C⁴), 124.30 (C^{3,5}), 137.17 (C^{2,6}), 153.95 (C¹). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн}, %): 206 (25) [M]⁺, 191 (100), 175 (5), 163 (15), 131 (10), 115 (10).

2,4,6-Три-трет-бутилфенол (6). Выход 25%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 1.30 с [18H, *орто*-

$C(CH_3)_3$, 1.46 с [9H, *para*- $C(CH_3)_3$], 5.02 с (1H, OH), 7.25 с (2H, $C^{3,5}H$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 30.20 [*ortho*- $C(CH_3)_3$], 32.10 [*para*- $C(CH_3)_3$], 32.84 [*para*- $C(CH_3)_3$], 35.15 [*ortho*- $C(CH_3)_3$], 142.10 (C^4), 122.30 ($C^{3,5}$), 138.97 ($C^{2,6}$), 152.56 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 262 (20) [M]⁺, 247 (100), 205 (5), 128 (5), 116 (5), 91 (5), 57 (30).

4-трет-Бутил-о-крезол (11). Выход 68%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.39 с [9H, $C(CH_3)_3$], 2.33 с (3H, CH_3), 4.78 с (1H, OH), 7.23 с (1H, C^3H), 7.18 д (1H, C^5H , $J = 8.0$ Гц), 6.79 д (1H, C^6H , $J = 8.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 16.17 (CH_3), 31.66 [$C(CH_3)_3$], 34.04 [$C(CH_3)_3$], 114.57 (C^6), 123.18 (C^2), 123.82 (C^5), 128.06 (C^3), 142.32 (C^4), 150.39 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 164 (47) [M]⁺, 149 (100), 121 (20), 109 (10), 91 (15), 77 (10).

6-трет-Бутил-о-крезол (12). Выход 8%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.59 с [9H, $C(CH_3)_3$], 2.35 с (3H, CH_3), 4.95 с (1H, OH), 6.80–7.10 м (3H, $C^{3,4,5}H$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 15.98 (CH_3), 29.78 [$C(CH_3)_3$], 32.30 [$C(CH_3)_3$], 120.03 (C^4), 122.45 (C^2), 124.14 (C^5), 128.43 (C^3), 135.46 (C^6), 152.45 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 164 (30) [M]⁺, 149 (100), 121 (75), 91 (20), 77 (15).

4,6-Ди-трет-бутил-о-крезол (13). Выход 51%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.40 с [9H, *para*- $C(CH_3)_3$], 1.53 с [(9H, *ortho*- $C(CH_3)_3$), 2.34 с (3H, CH_3), 4.90 с (1H, OH), 7.11 с (1H, C^3H), 7.40 с (1H, C^5H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 16.36 (CH_3), 29.95 [*ortho*- $C(CH_3)_3$], 31.73 [*para*- $C(CH_3)_3$], 34.27 [*para*- $C(CH_3)_3$], 34.82 [*ortho*- $C(CH_3)_3$], 122.08 (C^5), 122.38 (C^2), 125.43 (C^3), 134.86 (C^6), 143.42 (C^4), 150.39 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 220 (20) [M]⁺, 205 (100), 189 (5), 161 (3), 149 (3), 121 (3), 115 (3).

6-трет-Бутил-м-крезол (14). Выход 74%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.50 с [9H, $C(CH_3)_3$], 2.35 с (3H, CH_3), 5.07 с (1H, OH), 6.56 с (1H, C^2H), 6.70–6.88 м (1H, C^4H), 7.18–7.30 с (1H, C^5H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 20.63 (CH_3), 29.77 [$C(CH_3)_3$], 34.27 [$C(CH_3)_3$], 117.46 (C^2), 121.23 (C^4), 126.98 (C^5), 133.27 (C^6), 136.96 (C^3), 154.15 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 164 (35) [M]⁺, 149 (100), 133 (2), 121 (63), 115 (9), 91 (19), 77 (10), 65 (3), 51 (4), 41 (7).

4,6-Ди-трет-бутил-м-крезол (15). Выход 36%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.44 с [9H, *para*- $C(CH_3)_3$], 1.45 с [9H, *ortho*- $C(CH_3)_3$], 2.58 с (3H, CH_3), 4.97 с (1H, OH), 6.56 с (1H, C^2H), 7.45 с (1H, C^5H).

Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 20.63 (CH_3), 31.12 [*ortho*- $C(CH_3)_3$], 31.30 [*para*- $C(CH_3)_3$], 34.67 [*ortho*- $C(CH_3)_3$], 35.66 [*para*- $C(CH_3)_3$], 120.83 (C^2), 125.26 (C^5), 132.54 (C^3), 134.84 (C^6), 139.64 (C^4), 151.79 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 220 (23) [M]⁺, 205 (100), 177 (4), 149 (1), 121 (4), 91 (3), 81 (4), 57 (24), 41 (7).

2-трет-Бутил-п-крезол (16). Выход 68%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.54 с [9H, $C(CH_3)_3$], 2.37 с (3H, CH_3), 4.76 с (1H, OH), 6.63 д (1H, C^6H , $J = 8.0$ Гц), 6.96 д (1H, C^5H , $J = 8.0$ Гц), 7.17 с (1H, C^3H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 20.88 (CH_3), 29.71 [$C(CH_3)_3$], 34.32 [$C(CH_3)_3$], 116.49 (C^6), 127.28 (C^3), 127.81 (C^5), 129.51 (C^4), 135.91 (C^2), 152.06 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 164 (52) [M]⁺, 149 (100), 121 (87), 91 (22), 77 (14), 51 (5), 41 (7).

2,6-Ди-трет-бутил-п-крезол (17). Выход 38%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.51 с [18H, $C(CH_3)_3$], 2.38 с (3H, CH_3), 4.90 с (1H, OH), 7.10 с (1H, $C^{3,5}H$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 21.28 (CH_3), 30.42 [$C(CH_3)_3$], 34.51 [$C(CH_3)_3$], 125.62 ($C^{3,5}$), 128.36 (C^4), 135.91 ($C^{2,6}$), 151.63 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 220 (52) [M]⁺, 205 (100), 177 (13), 161 (5), 145 (14), 115 (6), 105 (12), 81 (8), 57 (28), 41 (11).

6-Изопропил-м-крезол (18). Выход 32%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.27 д [6H, $CH(CH_3)_2$, $J = 8.0$ Гц], 3.31–3.41 м [1H, $CH(CH_3)_2$], 2.31 с (3H, CH_3), 4.98 с (1H, OH), 6.62 с (1H, C^2H), 6.19 д (1H, C^4H , $J = 8.0$ Гц), 7.14 д (1H, C^5H , $J = 8.0$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 20.68 (CH_3), 22.72 [$CH(CH_3)_2$], 26.71 [$CH(CH_3)_2$], 116.09 (C^2), 120.80 (C^4), 126.71 (C^5), 131.4 (C^6), 136.63 (C^3), 152.54 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 150 (40) [M]⁺, 135 (100), 115 (24), 91 (100), 77 (8), 65 (6), 41 (3).

4,6-Изопропил-м-крезол (19). Выход 48%. Спектр ЯМР 1H , δ , м. д.: 1.21 д [6H, *para*- $CH(CH_3)_2$, $J = 8.0$ Гц], 1.31 д [(6H, *ortho*- $CH(CH_3)_2$, $J = 8.0$ Гц], 3.07–3.14 м [6H, *para*- $CH(CH_3)_2$], 3.19–3.25 м [6H, *ortho*- $CH(CH_3)_2$], 2.29 с (3H, CH_3), 4.83 с (1H, OH), 6.59 с (1H, C^2H), 7.11 с (1H, C^5H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_C , м. д.: 18.75 (CH_3), 22.78 [*ortho*- $CH(CH_3)_2$], 23.51 [*para*- $CH(CH_3)_2$], 27.15 [*ortho*- $CH(CH_3)_2$], 28.89 [*para*- $CH(CH_3)_2$], 117.09 (C^2), 122.74 (C^5), 131.81 (C^3), 133.46 (C^6), 139.21 (C^4), 150.16 (C^1). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 192 (30) [M]⁺, 177 (100), 149 (4), 135 (20), 121 (5), 91 (11), 77 (4), 65 (2), 43 (8).

Структурные исследования полученных соединений выполнены с использованием оборудования

Регионального центра коллективного пользования Агидель.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терехов А.В., Занавескин Л.Н., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 453; Terekhov A.V., Zhanaveskin L.N., Khadzhiev S.N. // Petroleum Chem. 2017. Vol. 57. N 4. P. 714. doi 10.1134/S096554411708014X
2. Selvam P., Krishna N.V., Sakthivel A. // Adv. Porous. Mate. 2013. N 3. P. 239. doi 10.1166/apm.2013.1028
3. Song K., Guan J., Wu S., Yang Y., Liu B., Kan Q. // Catal. Lett. 2008. Vol. 126. N 3. P. 333. doi 10.1007/s10562-008-9626-y
4. Harmer M.A., Sun Q. // Appl. Catal. (A). 2001. Vol. 221. P. 45. doi 10.1016/S0926-860X(01)00794-3
5. Krishnan A.V., Keka O., Pradhan N.C. // Org. Proc. Res. Dev. 2002. Vol. 6. P. 132. doi 10.1021/op010077n
6. Dumitriu E., Hulea V. // J. Catal. 2003. Vol. 218. N 2. P. 249. Doi 10.1016/S0021-9517(03)00159-3
7. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigoreva N.G., Narender Nama, Pavlova M. L., Kutepov B.I. // RSC Adv. 2017. Vol. 52. P. 32581. doi 10.1039/C7RA04742H
8. Хазипова А.Н., Танцева А.А., Куменов Б.И. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 12. С. 1972; Tantseva A.A., Khazipova A.N., Garieva G.F., Kutepov B.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. Vol. 83. N 12. P. 2100. doi 10.1134/S1070427210120062
9. Bayer H.K. Dealumination techniques for zeolites. Molecular sieves. Berlin: Springer-Verlag, 2002. Vol. 3. P. 203.
10. Lutz W. // Adv. Mat. Sci. Eng. 2014. P. 1. doi 10.1155/2014/724248
11. Zeolites in Catalysis: Properties and Applications / Eds J. Čejka, R.E. Morris, P. Nachtigall. London: Royal Society of Chemistry, 2017. P. 310.

Alkylation of Phenols with *tert*-Butanol Catalyzed with H-Form Y Zeolites of A Hierarchical Porous Structure

A. R. Bayguzina^{a,b,*}, R. A. Makhyanova^b, A. N. Khazipova^a, and R. I. Khusnutdinov^{a,b}

^a Institute of Petrochemistry and Catalysis of The Russian Academy of Sciences, pr. Oktyabrya 141, Ufa, 450075 Russia
*e-mail: inklab4@gmail.com

^bUfa State Petroleum Technological University, ul. Kosmonavtov 1, Ufa, 450062 Russia

Received March 15, 2019; revised March 15, 2019; accepted March 22, 2019

The synthesis of *tert*-butyl-substituted phenols by the reaction of phenol, *o*-, *m*- and *p*-cresols with *tert*-butanol under the action of CBr₄-promoted Y-zeolites in a H-form with a hierarchical porous structure was performed.

Keywords: phenol, *tert*-butanol, *tert*-butylphenols, 2,4-di-*tert*-butylphenol, cresol, zeolite HY