

Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, А. Г. Ахмадуллина,
Л. В. Верижников, Н. А. Мукменева

**ПОЛУЧЕНИЕ 4,4'-БИС(2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА) И ПОЛИКИНОНА
В РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ГИДРОКИНОНА
3,3',5,5'-ТЕТРА-ТРЕТ-БУТИЛДИФЕНОКИНОНОМ**

Ключевые слова: 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинон, 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол), гидрохинон, восстановление, дегидрирование, полихинон, щелочной катализ.

В работе рассмотрен способ получения 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) путем дегидрирования гидрохинона 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохиноном в толуоле в присутствии щелочного катализатора. В результате достигнут высокий выход 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) и получен второй продукт полимерной природы «полихинон».

Keywords: 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenoxinone, 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol), hydroquinone, reduction, dehydrogenation, , alkaline catalysis.

The paper considers process for 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) preparing by dehydrogenation of hydroquinone with 3,3',5,5'-tetra-tert-butylidiphenoxinone in toluene in the presence of alkaline catalyst. As a result, high yield of 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) is achieved and second product of polymeric nature - polyquinone is obtained.

Введение

Неуклонный рост производства в области полимерной химии приводит к росту потребления различных химических добавок (стабилизаторов, антиоксидантов и др.), без которых сегодня невозможно представить успешное развитие данной отрасли. По сей день в лабораториях мира проводятся исследования синтеза новых стабилизаторов, совершенствование существующих, и выявление наилучших для каждого типа производимой полимерной продукции.

Рассматриваемые в данной работе фенольный антиоксидант 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол) - бисфенол (I) и образующийся в процессе его получения промежуточный продукт 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилдифенохинон-дифенохинон (II) [1] относятся к соединениям класса пространственно-замещенных фенолов и хинонов. Они допущены к применению в изделиях для медицинской и пищевой промышленности [2]. Бисфенол (I), а также его смесевые композиции с дифенохиноном (II) показали высокую эффективность в качестве стабилизатора синтетических каучуков общего и специального назначения СКИ-3, СКДН, БК и др., полиолефинов [3-5], масел [6,7], изучено [8-11] использование бисфенола (I) в медицине.

Именно поэтому совершенствование технологии синтеза бисфенола (I) как универсального эффективного антиоксиданта является актуальной научной и практической задачей.

В предыдущих работах, в основном, описаны способы получения бисфенола (I) через стадию образования дифенохинона (II) окислением 2,6-ди-трет-бутилфенола (монофенол (III)). По существу, этот процесс может быть представлен в виде двух стадий.

Первая стадия включает окисление монофенола (III) кислородом. Реакция протекает при температурах до 100°C [12-15] по анион-радикальному механизму одноэлектронного переноса через пер-

вичный промежуточный продукт окисления – феноксильный радикал, димеризующийся с образованием дифенохинона (II). Последующее восстановление дифенохинона (II) (вторая стадия) в бисфенол (I) происходит посредством гидрирующего действия монофенола (III) при температурах выше 140°C [16,17] с использованием различных гетерогенных и гомогенных катализаторов, апротонных растворителей.

Недостатком предыдущих методов получения бисфенола (I) является длительное время синтеза и недостаточная конверсия исходного компонента, в результате чего получается продукт желтого цвета.

С позиций совершенствования методов синтеза и качества бисфенола (I) предложен не известный ранее подход: использование для восстановления дифенохинона (II) других гидрирующих агентов. В данной работе, в частности, смоделирована реакция гидрирования дифенохинона (II) с использованием гидрохинона в качестве донора водорода.

Экспериментальная часть

Проведение эксперимента. В автоклав загружают 50,0 мл толуола, 0,0122 моль дифенохинона (II), 0,0022-0,0122 моль гидрохинона, водный раствор гидроксида натрия, нагревают до температуры 100÷160°C. Скорость вращения магнитной мешалки составляет 1400 об/мин. По мере протекания реакции происходит обесцвечивание реакционной массы.

После окончания реакции реактор охлаждается до 70°C. Реакционная масса представляет собой два слоя: толуольная фракция с растворенным в ней бисфенолом (I) - верхний слой и водно-щелочная фракция - нижний слой. Из толуольной фракции при комнатной температуре в осадок выпадает бисфенол (I), который фильтруется, сушится и представляет собой белый порошок, Tпл. = 184-185°C.

Построение кинетических кривых конверсии дифенохинона (II) в бисфенол (I) осуществлялось по данным светопоглощения реакционных растворов дифенохинона (II) на спектрофотометре Экрос ПЭ5300В ($\lambda=540$ нм). Анализ компонентного состава реакционной смеси проводился на газовом хроматографе *Хроматэк – Кристалл 5000*.

Нижний слой реакционной массы - водно-щелочной раствор нейтрализуется 0,1н HCl до pH=7, при этом выпадает осадок черного цвета, который затем фильтруется и промывается дистиллированной водой. Образовавшийся порошок черного цвета, нерастворим в воде и толуоле, слабо растворим в ацетоне, тетрагидрофуране.

Молекулярная масса полученного продукта определялась методом гелепроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Viscotec GPS Max VE 2001». Элементный анализ продукта проводился на рабочей станции AURIGA Cross Beam (Carl Zeiss), оснащенной спектрометром энергетической дисперсии INCAX-MAX (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ. Структура полученного черного порошка определена с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра «ИнфраЛЮМ ФТ-08»,

Результаты и обсуждение

В работе исследована модельная реакция восстановления дифенохинона (II) с использованием гидрохинона в качестве гидрирующего агента. Для выявления оптимальных условий реакции изучено: влияние температуры, концентрации гидроксида натрия, количества гидрохинона на степень конверсии дифенохинона (II).

Как видно из рисунка 1, с увеличением температуры проведения реакции конверсия исходного дифенохинона (II) растет, и при 160°C имеет место полное восстановление до бисфенола. (I). Существенно отметить, что после охлаждения реакционной массы полученный бисфенол (I) представляет собой порошок белого цвета, в то время как во всех предшествующих работах бисфенол (I) был окрашен в ярко желтый цвет.

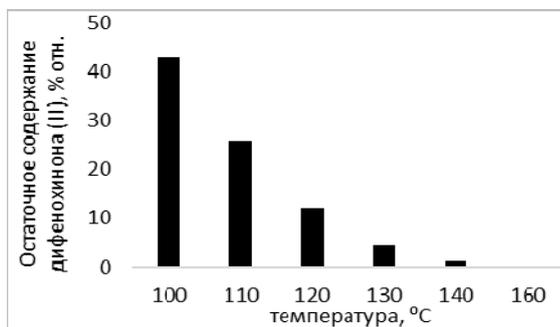


Рис 1 – Влияние температуры на степень конверсии дифенохинона (II). Условия реакции: 0,0122 моль дифенохинона (II), 0,0122 моль гидрохинона, 5,0 мл 1,25 моль/л NaOH, 50,0 мл толуола, скорость вращения мешалки – 1400 об/мин, время - 30 минут

Методом газохроматографического анализа реакционной массы до и после восстановления ди-

фенохинона (II) в присутствии 0,0122 моль гидрохинона и 5,0 мл 1,25 моль/л NaOH, показано, что конверсия дифенохинона (II) и селективность бисфенола (I) соответствуют 100 %.

Изучение влияния концентрации гидроксида натрия на остаточное содержание дифенохинона (II) в реакционной массе проводилось в кинетической области при температуре 100°C (рис. 2). При данной температуре наилучшим каталитическим эффектом обладает NaOH концентрации 0,75 моль/л. Уменьшение или увеличение концентрации водного раствора щелочи приводит к снижению конверсии дифенохинона (II), при этом соответственно снижается и выход бисфенола (I).

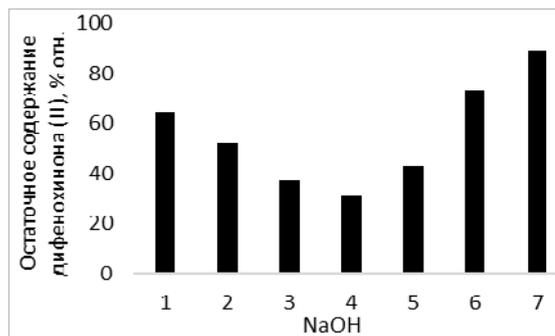


Рис 2 – Влияние концентрации щелочи на степень конверсии дифенохинона (II), где 1 – 0,025 моль/л NaOH; 2 – 0,125 моль/л NaOH; 3 – 0,25 моль/л NaOH; 4 – 0,75 моль/л NaOH; 5 – 1,25 моль/л NaOH; 6 – 2,5 моль/л NaOH; 7 – 5 моль/л NaOH. Условия реакции: 0,0122 моль дифенохинона (II), 0,0122 моль гидрохинона, 50,0 мл толуола, общий объем щелочи – 5,0 мл, температура – 100°C, скорость вращения мешалки – 1400 об/мин, время реакции – 30 минут

Также изучено влияние количества гидрохинона на конверсию дифенохинона (II) (рис. 3).

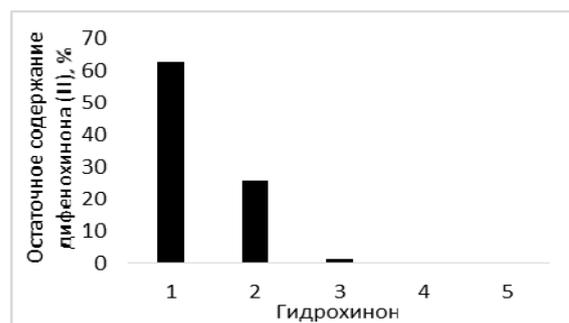


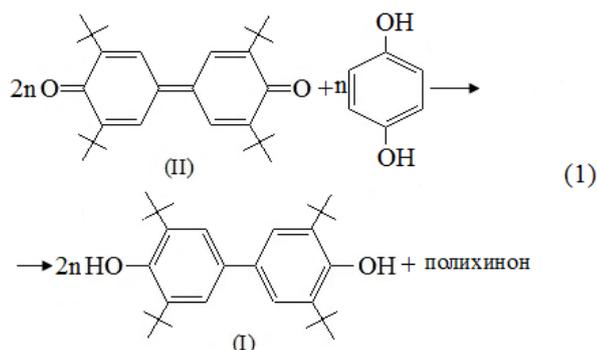
Рис 3 – Влияние количества гидрохинона на степень конверсии дифенохинона (II), где 1 – 0,0022 моль гидрохинона; 2 – 0,0045 моль; 3 – 0,0061 моль; 4 – 0,009 моль; 5 – 0,0122 моль. Условия реакции: 0,0122 моль дифенохинона (II), 50,0 мл толуола, объем щелочи – 5,0 мл 0,75 моль/л NaOH, температура - 140°C, скорость вращения мешалки – 1400 об/мин, время реакции – 30 минут

Из рисунка 3 следует, что при равных стехиометрических соотношениях веществ в реакции (на 0,0122 моль дифенохинона (II) 0,0122 моль гид-

рохинона), достигается 100% конверсия дифенохинона (II).

Снижение количества гидрохинона приводит к тому, что в реакцию вступает неэквивалентное количество дифенохинона (II). Так, введение в реакционную систему 0,0061 моль гидрохинона (см. столбец 3 рис. 3) позволяет восстановить 0,0121 моль дифенохинона (II) до бисфенола (I).

Образующийся продукт окисления гидрохинона представляет собой порошок черного цвета, нерастворимый в воде и толуоле, слабо растворимый в ацетоне, образование которого возможно в соответствии с ниже представленной схемой (1).



ИК-спектрометрический анализ продукта (рис. 4), полученного в реакции окисления 0,009 моль гидрохинона 0,0122 молями дифенохинона (II), показал, что имеются полосы поглощения, характерные для бензохинона, область 1600 см^{-1} соответствует $\text{C}=\text{O}$, широкий пик интервала частот $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ $-\text{C}-\text{C}$ и $-\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце, 1200 см^{-1} $-\text{C}-\text{O}$, частота 824 см^{-1} $-\text{C}-\text{H}$ группа [21]. Межмолекулярные водородные связи $-\text{OH}$ группы в случае отсутствия резонансных структур могут приводить к появлению широких полос поглощения в интервале $3450\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ [22].

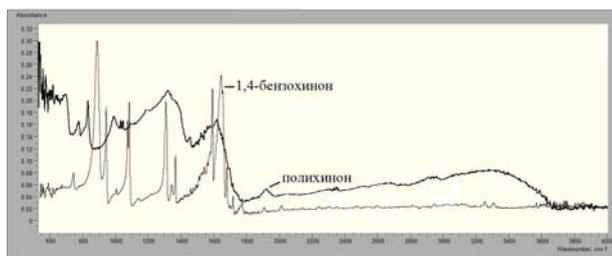


Рис 4 – ИК спектр 1,4-бензохинона и полихинона

Методом геляпроникающей хроматографии (ГПХ) определена молекулярная масса полученного продукта окисления гидрохинона. Следует заметить, что лишь малое количество продукта растворилось в тетрагидрофуране, что говорит о неоднородности его состава. Значения молекулярных масс для растворенной в тетрагидрофуране фракции следующие: среднечисловая $M_n = 2133$, среднemasовая $M_w = 2680$, средняя $M_z = 2929$. Коэффициент полидисперсности $K_d = M_w/M_n = 1,257$, что с большой долей вероятности указывает на полимерную природу образовавшегося продукта («полихинона»).

При проведении элементного анализа «полихинона» получены следующие значения процентного весового содержания элементов: $\text{C} - 69,19\%$; $\text{O} - 30,81\%$. В случае образования 1,4-бензохинона ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) и поли-бензохинона $-(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)_n$ следовало ожидать следующего весового элементного состава: $\text{C} - 69,23\%$; $\text{O} - 30,77$. Эквивалентность полученных данных свидетельствует об идентичности функционального состава этих продуктов.

Вывод

Путем проведения модельного синтеза бисфенола (I) показана возможность использования для восстановления дифенохинона (II) нового гидрирующего агента – гидрохинона.

В результате достигнута 100% конверсия по дифенохинону (II) и 100% селективность по бисфенолу (I). Подобраны оптимальные условия проведения реакции: температура $T=140\text{--}160^\circ\text{C}$, концентрация водно-щелочного раствора NaOH $C=0,75$ моль/л, количество гидрирующего агента – 0,5-1 моль гидрохинона на 1 моль дифенохинона (II).

В процессе восстановления дифенохинона (II) при окислительном дегидрировании гидрохинона получен, кроме того, продукт полимерной природы («полихинон»), охарактеризованный ИК-спектрометрическим, ГПХ и элементным анализом.

Литература

- [1] Mehmet Tümera, Mehmet Aslantaş, Ertan Şahin, Nihal Deligönül, Spectrochimica Acta Part A, 70, 477–481 (2008)
- [2] И.А. Новаков, Ю.Д. Соловьева, О.М. Новопольцева, А.В. Кучин, И.Ю.Чукичева, Химическая промышленность сегодня, 12, 25-33 (2012)
- [3] R.M. Akhmadullin, G.N. Nugumanova, N.A. Mukmeneva, S.V. Bukharov, N.M. Evtishina, O.V. Sofronova, N.P. Boreiko, Int. Polymer Science and Technology, 34, 1, 41-44 (2007)
- [4] E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva, J. Appl. Polym. Sci., 87, 2226–2229 (2003)
- [5] M.V. Borisova, L.K. Fazlieva, Zh. Fokkho, M.A. Promyshlennikova, E.N. Cherezova, A.D. Khusainov, and N.A. Mukmeneva, Russ. J. Appl. Chem., 74, 9, 1546-1550 (2001)
- [6] Патент США US 2013/0157916 A1 2013
- [7] Д.И. Бежан. Автореф. дис. канд. хим. наук, Уфимский гос. нефтяной технический ун-т, Уфа, 2002, 24с.
- [8] Ludwig K. Groebler, Xiao Suo Wang, Hyun Bo Kim, Anu Shanu, Farjaneh Hossain, Aisling C. McMahon, Paul K. Witting, Free Radical Biology & Medicine, 52, 1918–1928 (2012)
- [9] Hsiao C. Wang and Julia L. Brumaghim, In Oxidative Stress: Diagnostics, Prevention, and Therapy; American Chemical Society: Washington, DC, 2011.
- [10] A. Shanu, S.N. Parry, S. Wood, E. Rodas, P.K. Witting, Free Radic. Res., 44, 843–853 (2010)
- [11] Lee W. Wattenberg, Judith B. Coccia, and Luke K. T. Lam, Canser research, 40, 2820-2823 (1980)
- [12] Патент РФ 1810325SU №4839157 1993
- [13] Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, А.Г. Ахмадуллина, Л.В. Верижников, Н.А. Мукменева, Вестник Казанского технологического университета, 17, 2, 23-27 (2014)

- [14] Р.М. Ахмадуллин, Д.Р. Гатиятуллин, С.И. Агаджанян, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева, Вестник Казанского технологического университета, 15, 2, 37-40 (2012)
- [15] Р.М. Ахмадуллин, С.И. Агаджанян, Н.А. Мукменева, А.Г. Ахмадуллина, Вестник Казанского технологического университета, 2, 64-70 (2009)
- [16] Патент США 4410736US №06/251627 1983
- [17] Патент Японии 20040038607JP 2004
- [18] С.В. Бухаров. Дисс. докт. хим. наук КНИТУ, Казань, 2003, 332с.
- [19] Takakazu Yamamoto, Tohru Kimura, Kouichi Shiraishi, Macromolecules, 32, 26, 8886-8896 (1999)
- [20] S.I. Sadykh – Zade, A.V. Ragimov, S.S. Suleimanova, V.I. Liogonski, Polymer science USSR, 14(6),1395-1403 (1972)
- [21] Zhang Ai Juan, HE Jian, GUAN Ying, LI Zhan Yong, ZHANG Yong Jun, ZHU Julian X., Science china, Chemistry, 55, 5, 830-835 (2012)
- [22] Л. Беллами, под редакцией Ю. А. Пентина, Издательство иностранной литературы, Москва, 1963, 590 с.

© **Р. М. Ахмадуллин** – канд. техн. наук, доц. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, ahmadullinr@gmail.com; **Д. Р. Гатиятуллин** – асп. той же кафедры, gatiyatullin@mail.ru; **А. Г. Ахмадуллина** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., предприниматель; **Л. В. Верижников Ахмадуллина** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр., предприниматель; **Н. А. Мукменева** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, nmukmeneva@mail.ru.