

## Жидкофазное окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в щелочной среде в присутствии сернистых кислородсодержащих органических соединений

© Ахмадуллин<sup>1\*</sup> Ренат Маратович, Гатиятуллин<sup>1</sup> Динар Равилевич, Ахмадуллина<sup>1</sup> Альфия Гариповна, Верижников<sup>1</sup> Лев Владимирович, Нигматуллин<sup>2+</sup> Тимур Фаридович, Мукменева<sup>2\*</sup> Наталия Александровна и Каримов<sup>3</sup> Ильнур Амирович

<sup>1</sup> НТЦ "AhmadullinS". Ул. Сибирский тракт, 34 к.10. г. Казань, 420029. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (987) 273-41-41. E-mail: ahmadullins@gmail.com

<sup>2</sup> Кафедра технологии синтетического каучука; <sup>3</sup> Кафедра технологии конструкционных материалов. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: <sup>1)</sup> (937) 522-83-44; (9510) 66-67-00. E-mail: <sup>1)</sup> timurhadidchemist@gmail.com ; <sup>1)</sup> ilnur.1987@mail.ru

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, жидкофазное окисление, пространственно-замещенный дифенохинон, сернистые кислородсодержащие органические соединения.

### Аннотация

В настоящей работе исследованы закономерности жидкофазного окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола до 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона в присутствии сернистых кислородсодержащих органических соединений (диметилсульфоксид, диметилсульфон) и водного раствора гидроксида калия. Выявлена высокая эффективность новой каталитической системы на основе продуктов глубокого окисления меркаптидов, полученных в процессе регенерации щелочи при очистке сжиженных углеводородных газов от меркаптанов. Определен элементный и компонентный состав катализатора. Проведен сравнительный анализ кинетических закономерностей окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с модельными реакциями.

### Введение

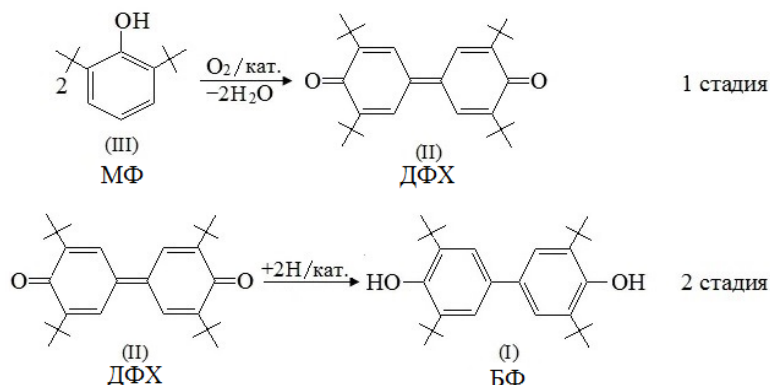
В настоящее время в России сложилась парадоксальная ситуация: при больших объемах выпуска полимеров и крупном планировании расширения их производства в ближайшие годы отсутствует стратегия создания и увеличения производства отечественных стабилизаторов. На сегодня в стране существуют промышленные производства лишь морально устаревших стабилизаторов, которые выпускаются в небольших объемах.

Согласно вышеизложенному создание высокоэффективных отечественных стабилизаторов для полимеров, способных успешно конкурировать с мировой продукцией подобного типа, является актуальной проблемой.

Одним из перспективных фенольных антиоксидантов для промышленного внедрения является 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) (БФ), который обладает всеми положительными свойствами, необходимыми для его широкого использования и выгодно отличается возможностью разноплановостью применения для стабилизации различных каучуков, пластмасс и резин, а также топлив и масел [1-5]. В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 стабилизатор 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) относится к классу малоопасных веществ и допускается к применению в полимерах, контактирующих с продуктами питания, а также в полимерах медицинского назначения [6-8].

В литературе представлено достаточное количество работ, посвященных способам получения 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) а окислением 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (МФ) до 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона (ДФХ), который далее восстанавливается до целевого продукта БФ (схема 1).

**Схема 1.** Двухстадийный способ получения БФ



В большей части работ по способам получения ДФХ окислением МФ (стадия 1, схема 1) основным условием протекания реакции является наличие катализатора щелочной природы. Однако скорость окисления МФ в щелочной среде остается достаточно низкой и процесс нуждается в интенсификации.

Учитывая существующие проблемы и перспективность использования БФ актуальным является продолжение исследований, посвященных разработке эффективной и малоотходной технологии его синтеза.

**Экспериментальная часть**

**Проведение эксперимента.** В цилиндрический реактор барботажного типа загружают 50.0 мл толуола, добавляют 0.022 моль МФ и 0.0012 моль ДФХ. По достижении заданной температуры (85 °С) в реактор вводят катализатор и подают кислород с расходом 500 ч<sup>-1</sup>. Скорость вращения магнитной мешалки составляет 1400 об/мин.

**Проведение анализов.** Построение кинетических кривых накопления ДФХ осуществляется по данным светопоглощения реакционных растворов ДФХ в пробах фотоколориметрическим методом на спектрофотометре *Экрос ПЭ5300В* при длине волны  $\lambda = 540$  нм.

Анализ компонентного состава реакционной смеси проводился на газовом хроматографе *Хроматэк – Кристалл 5000*. Для определения состава исследуемого катализатора КОФ (катализатор окисления фенолов) проводился хромато-масс-спектрометрический анализ на приборе *GCMS 2010 Plus Shimadzu* (Япония). Идентификация компонентов проводилась с использованием библиотеки масс-спектров NIST-11.

**Табл. 1.** Состав катализатора КОФ

Наименование компонента смеси	Концентрации веществ, % масс.
Диметилсульфоксид	9.76
Диметилсульфон	17.35
Метилловый эфир метансульфонокислоты	2.06
Этилметилсульфон	3.64
Метилметантиосульфонат	1.89
КОН	30.00
Вода	35.30

**Табл. 2.** Элементный состав катализатора КОФ

Элемент	% вес.	% атом.
С	11.03	17.49
О	53.7	63.88
S	13.15	7.83
К	22.12	10.8
Сумма:	100.00	100.00

**Табл. 3.** Содержание исходных компонентов и конечных продуктов в реакции окисления МФ кислородом в присутствии катализаторов – [16 моль/л] водного раствора КОН и КОФ.

Концентрация катализаторов в реакционной смеси – 3.0 % масс.

Компонент	Катализатор			
	КОФ		КОН	
	Время окисления, мин			
	0	150	0	300
	Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>			
МФ	1027.7	0.9	1023	11.8
ДФХ	107.7	1018.4	111.3	1051.6
БФ	6.5	93.7	4.7	60.3
Выход ДФХ		91%		93%

Элементный анализ полимера проводился на рабочей станции *Auriga Cross Beam* (Carl Zeiss). Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии *Inca X-MAX* (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ.

### Результаты и их обсуждение

В реакции окисления МФ задача повышения основности может быть решена с использованием суперосновных систем, включающих сульфоксиды и гидроксиды щелочных металлов, что было показано в работах Н.М. Витковской, Мак Грегора, Стюарта и О'Доннела, и другие [9-12]. Так, Стюарт и О'Доннел показали [10], что активность гидроксид-ионов в водных растворах диметилсульфоксида увеличивалась с увеличением его концентрации. Повышенная реакционная способность оснований позволила провести ряд основно-катализируемых реакций при комнатной температуре или при температурах, значительно ниже, чем обычно. Например, Крам и другие [11] обнаружили, что протекание реакций восстановления Вольфа-Кишнера и элиминирования Коупа возможно при комнатной температуре.

Кингсбури [12] в поисках общего механизма катализа нуклеофильных реакций в присутствии диметилсульфоксида, показал, что повышение скорости происходит даже при низких концентрациях диметилсульфоксида и обусловлено изменением энтальпии активации, при этом эффект не зависит от заряда реагентов.

С позиций увеличения основности в настоящей работе предлагается новая каталитическая система (КОФ) для окисления МФ. Исследуемый катализатор КОФ (табл. 1) представляет собой водный раствор КОН с концентрацией щелочи 30% с установки гетерогенно-каталитической демеркаптанализации бутановой фракции на ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» [13], в состав которого входят продукты глубокого окисления серосодержащих соединений.

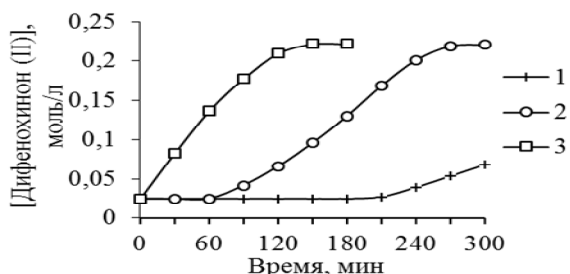
Методом хромато-масс-спектрологии установлено, что в составе КОФ присутствуют кислородсодержащие сероорганические соединения, а именно диметилсульфоксид, диметилсульфон, метанметилтиосульфонат и др.

На основании элементного анализа определено количественное содержание серы в катализаторе КОФ (табл. 2).

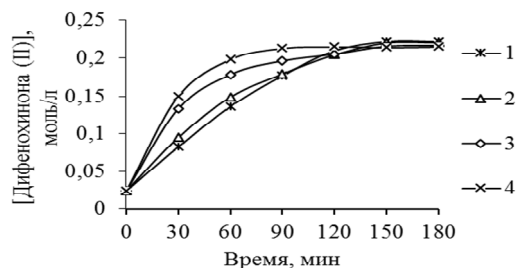
Поскольку предложенная каталитическая система КОФ является водно-щелочным раствором на основе гидроксида калия, уместно сравнение ее каталитической активности с модельными водными растворами КОН (рис. 1). Экспериментально установлено, что гидроксид калия наиболее активен в сравнении с гидроксидом натрия, что, по-видимому, можно объяснить бóльшим радиусом внешней электронной оболочки КОН.

Из рис. 1 следует, что в зависимости от катализатора выход ДФХ через 150 минут составил: 1 – 9%; 2 – 40%; 3 – 91%.

В присутствии катализатора КОФ отмечены высокая скорость окисления МФ и отсутствие индукционного периода.



**Рис. 1.** Кинетические кривые накопления ДФХ в реакции окисления МФ в толуоле в зависимости от типа катализатора:  
1 – [КОН] = 6.8 моль/л; 2 – [КОН] = 16 моль/л; 3 – КОФ ([КОН] = 6.8 моль/л)



**Рис. 2.** Кинетические кривые накопления ДФХ в реакции окисления МФ в толуоле в зависимости от концентрации катализатора КОФ: 1 – [КОФ] = 3.0 % масс., 2 – [КОФ] = 4.4 % масс., 3 – [КОФ] = 7.1 % масс., 4 – [КОФ] = 13.3 % масс.

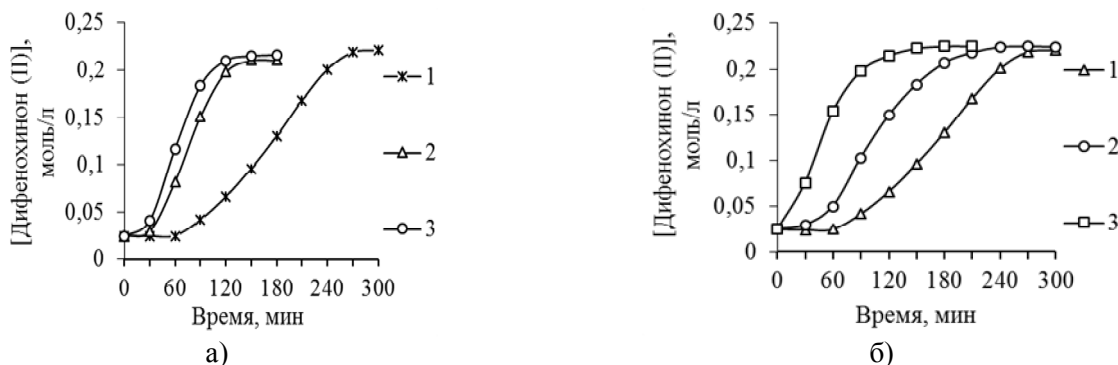
Хроматографический анализ реакционной массы (табл. 3) до и после окисления МФ в присутствии катализаторов – [16 моль/л] водного раствора гидроксида калия и КОФ показал

**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_\_ Ахмадуллин Р.М., Гатиятуллин Д.Р., Ахмадуллина А.Г., Верижников Л.В., Нигматуллин Т.Ф., Мукменева Н.А. и Каримов И.А. следующие результаты: конверсия по МФ в присутствии КОФ составила 99.9%, селективность по ДФХ – 91% и по БФ – 9%.

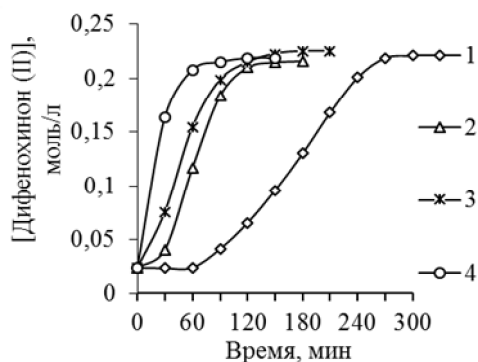
Важно отметить, что максимальная конверсия по МФ в присутствии катализатора КОФ достигается в два раза быстрее в сравнении с водным раствором КОН при одинаковых условиях.

Исследование влияния концентрации катализатора КОФ на процесс окисления МФ показало отсутствие индукционного периода и возрастание начальных скоростей реакции с увеличением концентрации катализатора (рис. 2).

Для выявления причины ускоряющего действия катализатора КОФ на окисление МФ исследовано влияние диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилсульфона (ДМСО<sub>2</sub>) (рис. 3а,б), идентифицированных в составе КОФ методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 2).



**Рис. 3.** Кинетические кривые накопления ДФХ в реакции окисления МФ в толуоле в зависимости от состава каталитической системы. Концентрация катализатора [16 моль/л] в одного раствора КОН в реакционной смеси – 3.0 % масс.: а: 1 – без ДМСО, 2 – [ДМСО] = 0.5 % масс., 3 – [ДМСО] = 1.0 % масс. б: 1 – без ДМСО<sub>2</sub>, 2 – [ДМСО<sub>2</sub>] = 1.0 % масс., 3 – [ДМСО<sub>2</sub>] = 2.0 % масс.



**Рис. 4.** Кинетические кривые накопления ДФХ в реакции окисления МФ в толуоле в зависимости от состава каталитической системы. Концентрация катализатора [16 моль/л] водного раствора КОН в реакционной смеси – 3.0 % масс.: 1 – холостой; 2 – [ДМСО] = 1.0 % масс.; 3 – [ДМСО<sub>2</sub>] = 2.0 % масс.; 4 – [ДМСО] = 1.0 % масс. + [ДМСО<sub>2</sub>] = 2.0 % масс.

Таким образом, значения начальных скоростей исследуемых реакций в модельных системах в присутствии кислорода показывают, что индивидуальные компоненты (диметилсульфоксид или диметилсульфон) в составе катализатора – водном растворе гидроксида калия ускоряют окисление МФ (рис. 3). С увеличением концентрации диметилсульфоксида и диметилсульфона, при неизменной концентрации катализатора – водного раствора гидроксида калия, скорость реакции повышается.

Дополнительно проведена реакция окисления МФ в присутствии обоих компонентов (диметилсульфоксида и диметилсульфона), приблизив тем самым состав модельного щелочного раствора к составу катализатора КОФ (рис. 4).

Как видно из рис. 4, совместное присутствие в реакционной смеси диметилсульфоксида и диметилсульфона приводит к значительному ускорению реакции окисления МФ и к отсутствию индукционного периода, что характерно для реакции окисления МФ в присутствии катализатора КОФ (рис. 1, 2).

## Выводы

В процессе изучения закономерности окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола установлено сокаталитическое действие серосодержащих соединений – диметилсульфоксида и диметилсульфона, идентифицированных в составе щелочного катализатора окисления фенолов, позволяющих существенно увеличить начальную скорость реакции и уменьшить индукционный период.

**Литература**

- [1] Ахмадуллин Р.М., Нугуманова Г.Н., Мукменева Н.А., Бухаров С.В., Евтишина Н.М., Софронова О.В., Борейко Н.П. *Каучук и резина*. **2006**. №10. С.14-17.
- [2] E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva. *Journal of Applied Polymer Science*. **2003**. Vol.87. P.2226-2229.
- [3] M.V. Borisova, L.K. Fazlieva, Zh. Fokkho, M.A. Promyshlennikova, E.N. Cherezova, A.D. Khusainov, N.A. Mukmeneva. *Russian Journal of Applied Chemistry*. **2001**. Vol.74. No.9. P.1546-1550.
- [4] E.L. Shanina, G.E. Zaikov, N.A. Mukmeneva. *Can. J. Chem.* **1995**. No.73. P.2011-2014.
- [5] Ахмадуллин Р.М., Гатиятуллин Д.Р., Васильев Л.А., Ахмадуллина А.Г., Мукменева Н.А., Черезова Е.Н., Мингшу Йанг. *Журнал прикладной химии*. **2015**. Т.88. Вып.5. С.792-797.
- [6] L.W. Wattenberg, J.B. Coccia, L.K.T. Lam. *Cancer Research*. **1980**. Vol.40. No.8. Pt.1. P.2820-2823.
- [7] H.T.T. Duong, S. Antao, N.A. Ellis et al. *Brain Research*. **2008**. Vol.1219. P.8-18.
- [8] H.B. Kim, A. Shanu, S. Wood, S.N. Parry, M. Collett, A.C. McMahon, P.K. Witting. *Free Radical Research*. **2011**. Vol.45. No.9. P.1000-1012.
- [9] Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Трофимов Б.А. *Журнал структурной химии*. **2010**. Т.51. №3. С.451-458.
- [10] Ross Stewart, J. P. O'Donnell. *Canadian Journal of Chemistry*. **1964**. Vol.42. No.7. P.1681-1693.
- [11] Donald J. Cram, R.V. Melville. *Sahyun. Journal of American chemical society*. **1962**. Vol.84. No.9. P.1734-1735.
- [12] Charles A. Kingsbury. *The journal of organic chemistry*. **1964**. Vol.29. No.11. P.3262-3270.
- [13] Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян С.И., Васильев Г.Г., Гаврилов Н.В. *Нефтепереработка и нефтехимия*. **2012**. №3. С.12-13.

## Liquid-phase oxidation of 2, 6-di-*tert*-butylphenol in alkaline medium with sulfuric oxygen-containing organic compounds

© Renat M. Akhmadullin,<sup>1\*</sup> Dinar R. Gatiyatullin,<sup>1</sup> Alfia G. Akhmadullina,<sup>1</sup>  
Lev V. Verizhnikov,<sup>1</sup> Timur F. Nigmatullin,<sup>2+</sup> Natalia A. Mukmeneva,<sup>2\*</sup>  
and Ilnur A. Karimov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>RDC AhmadullinS. Sibirsky Tract 34, b. 10. Kazan, 420029. Republic of Tatarstan. Russia.  
Phone: +7 (987) 273-41-41. E-mail: ahmadullins@gmail.com

<sup>2</sup>Technology of Synthetic Rubber Department. Kazan National Research Technological University.  
Karl Marx St., 68. Kazan, 420015. Republic of Tatarstan. Russia. Phone: +7 (9375) 22-83-44.  
E-mail: timurhadidchemist@gmail.com

<sup>3</sup>Technology of Engineering Materials Department. Kazan National Research Technological University.  
Karl Marx St., 68. Kazan, 420015. Republic of Tatarstan. Russia. Phone: +7 (9510) 66-67-00.  
E-mail: ilnur.1987@mail.ru

\*Supervising author; +Corresponding author

**Keywords:** 2,6-di-*tert*-butylphenol, liquid-phase oxidation, sterically hindered diphenoquinone, sulfuric oxygen-containing organic compounds.

### Abstract

The oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol to 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-diphenoquinone in alkaline medium with sulfuric oxygen-containing organic compounds (dimethylsulfoxide, dimethyl sulfone) and aqueous solution of potassium hydroxide has been studied. An effective alkaline catalyst for 2,6-di-*tert*-butylphenol oxidation is considered. The alkaline catalyst is based on products of mercaptides oxidation, obtained in process of caustic regeneration of liquefied petroleum gases sweetening from mercaptanes. Elementary and fractional analyses of catalyst has been defined. A comparative analysis of the kinetics of oxidation of 2,6-di-*tert*-butyl phenol with model reactions have been investigated.