

СИНТЕЗ 3,3',5,5'-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-4,4'-СТИЛЬБЕНХИНОНА И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ

© Х.И.Хоанг,^{1@} Р.М.Ахмадуллин,² Ф.Ю.Ахмадуллина,¹ Р.К.Закиров,¹
А.Г.Ахмадуллина,² А.С.Газизов³

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68; e-mail: nhochieny@gmail.com

²НТЦ «AhmadullinS – Наука и Технологии», Казань

³Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук

Поступила 30 августа 2017 г.

При окислении 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола H_2O_2 в присутствии KI получен 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-стильбенхинон, который более эффективно катализирует жидкофазное окисление Na_2S кислородом, нежели 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинон.

Важной экологической задачей в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности является обеспечение глубокого обезвреживания сульфидсодержащих щелочных стоков перед сбросом их на биологические очистные сооружения. В промышленности для их обезвреживания широкое распространение получили различные способы каталитического окисления в жидкой фазе кислородом воздуха [1–4]. Основными недостатками существующих катализаторов являются их низкие каталитическая активность, селективность и стабильность в щелочных средах. В представленной работе синтезирован 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-стильбенхинон **1** [4,4'-(этан-1,2-диилден)бис(2,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-2,5-диен-1-он) по номенклатуре IUPAC], подтверждена его структура и исследованы свойства в качестве катализатора окисления.

Стильбенхинон **1** синтезирован окислением 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола **2** перекисью водорода в присутствии катализатора на основе иодистого калия. Окисление соединения **2** с последующим образованием стильбенхинона **1** представляет собой результат C–C димеризации феноксильных радика-

лов, образующихся при окислении пространственно затрудненного монофенола, сопровождающимся его дегидрированием [5]. Образование феноксильных радикалов при окислении монофенола установлено методом ЭПР и широко описано в обзорах [6–9].

Первичный акт окисления пространственно затрудненного фенола заключается в отрыве атома водорода гидроксильной группы [7, 10, 11]. Под действием радикала I, образующегося в результате распада иода, соединение **2** превращается в феноксильный радикал **3** (схема 1).

Пространственно затрудненный радикал **3** с алкильной группой и α -атомом водорода в *пара*-положении неустойчив и диспропорционирует с образованием соединения **2** и метиленхинона **4** [12, 13] (схема 1). Реакционная жидкость приобретает лимонно-желтый оттенок, являющийся подтверждением образования метиленхинона **4**.

Нестабильное соединение **4** самопроизвольно димеризуется с образованием бисфеноксильного радикала **6**, который, в свою очередь, превращается в смесь стильбенхинона **1** и дигидроксидифенилэтана **7** (схема 2) [12–15].

Схема 1

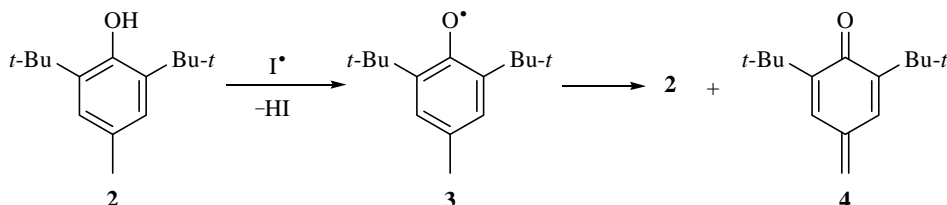
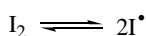
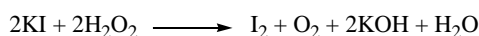
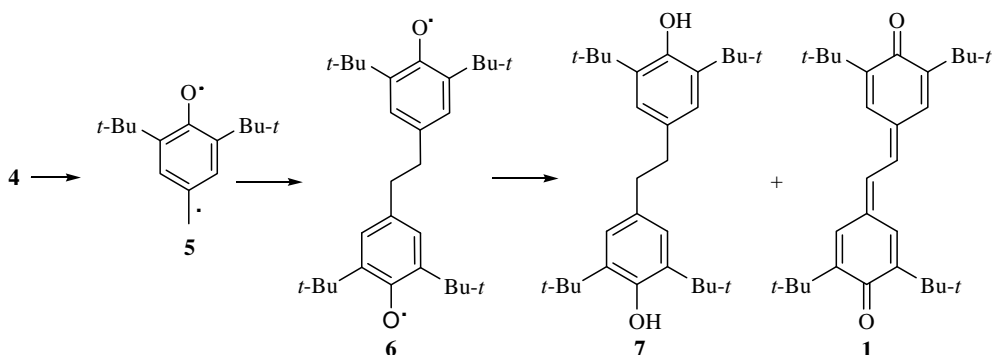
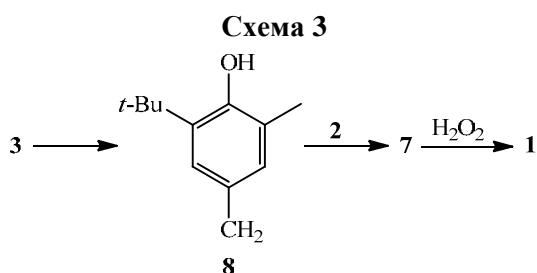


Схема 2

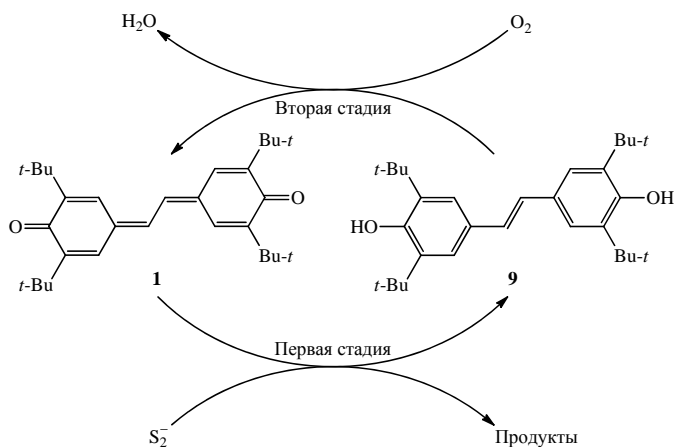


Кроме диспропорционирования первично образующийся радикал **3** может изомеризоваться в оксобензильный с переносом водорода от метильной группы к кислороду [16–21]. Неустойчивый оксобензильный радикал **8** затем димеризуется в соединение **7** (схема 3), которое далее окисляется перекисью водорода до конечного стильбенхинона **1**.



В предыдущем исследовании [22] было предположено, что стильбенхинон выполняет роль окислительно-восстановительного катализатора в процессе окисления сульфидной серы, механизм которого включает две стадии: первая – окисление сульфидной серы стильбенхиноном **1** с его восстановлением до дигидроксибензилэтилена **9**; вторая – регенерация катализатора окислением образующегося соединения **9** до стильбенхинона **1** в щелочной среде (схема 4).

Схема 4



Для подтверждения предлагаемого механизма в настоящей работе изучена возможность окисления сульфида натрия стильбенхиноном **1** при 70–110°C в инертной среде (рис. 1, 2) с последующим анализом выпавшего после завершения реакции осадка – светло-желтого порошка – предположительно, соединения **9**.

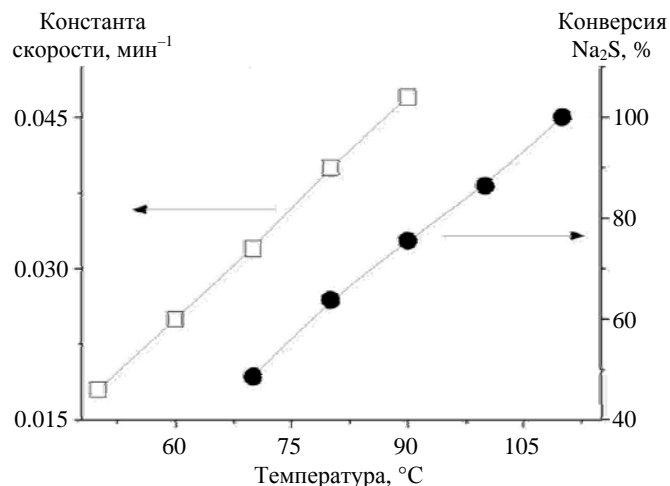


Рис. 1. Зависимость константы скорости каталитического окисления Na₂S стильбенхиноном **1** и конверсии Na₂S от температуры.

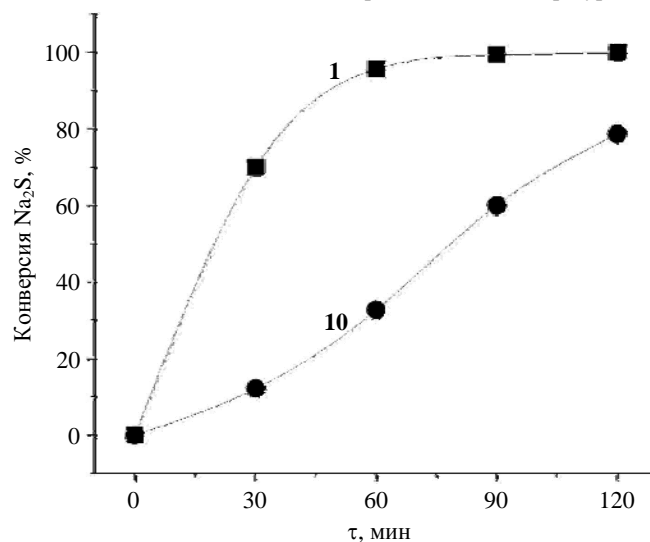


Рис. 2. Кинетические кривые окисления Na₂S стильбенхиноном **1** и дифенохиноном **10** ([Na₂S]₀ 0.7 моль/л, [хинон]₀ 0.05 моль/л, скорость подачи кислорода 300 л/ч, 90°C).

С увеличением температуры скорость окисления сульфида натрия стильбенхиноном **1** в инертной среде возрастает. В ИК спектре соединения **9** полностью исчезают полосы поглощения группы сопряженного диена $\text{Ag}=\text{CC}=\text{Ag}$ ($1640\text{--}1605\text{ см}^{-1}$) и карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ (1605 см^{-1}), характерные для стильбенхинона **1**, вместо этого появляются полосы поглощения гидроксильной группы OH^- ($3627\text{--}3607$, 1420 , $1231\text{--}1133\text{ см}^{-1}$) и двойной связи $\text{C}=\text{C}$ (960 см^{-1}), характерные для соединения **9**. Дополнительным подтверждением указанного превращения является температура плавления полученного соединения **9** 240°C [21].

Каталитические свойства стильбенхинона **1** зависят от многих факторов: температуры, pH среды, природы сульфидов и т.д. С ростом температуры скорость окисления сульфидной серы стильбенхиноном **1** (рис. 1) и его регенерация (рис. 3) увеличиваются, вследствие чего возрастает эффективность каталитического окисления.

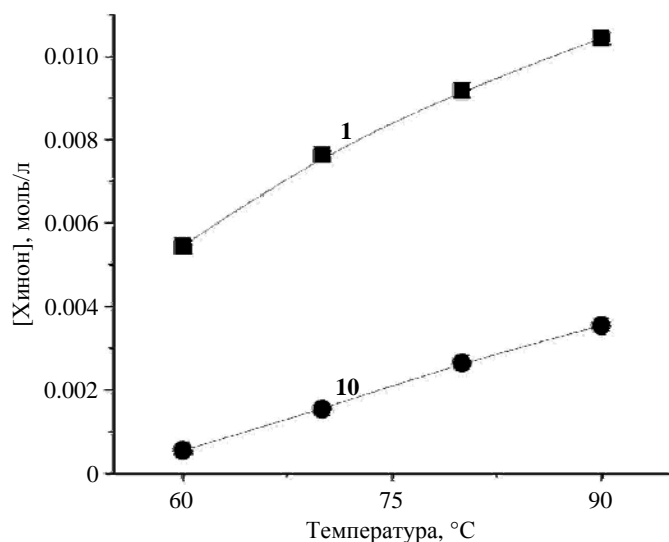


Рис. 3. Кинетические кривые накопления стильбенхинона **1** и дифенохинона **10** при окислении восстановленных хинонов при различных температурах в присутствии 10%-ного раствора NaOH : начальная концентрация восстановленных хинонов 0.013 моль/л , скорость подачи кислорода 300 ч^{-1} , объём керосина 50 см^3 , время регенерации 90 мин .

Каталитическая активность стильбенхинона чувствительна к изменению pH среды. В таблице показано изменение степени конверсии сульфида (pH 13.5) и гидросульфида натрия (pH 9) в присутствии катализатора на основе стильбенхинона. Видно, что скорость окисления Na_2S выше скорости окисления NaHS . Согласно литературным данным [24, 25], гидроксид-ион OH^- является катализатором окисления гидрохинона до хинона, поэтому увеличение количества анионов OH^- способствует процессу реге-

нерации катализатора при окислении сульфидной серы.

Таблица

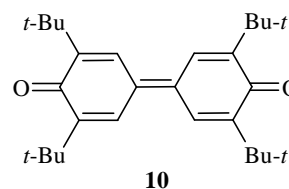
Эффективность окисления неорганических сульфидов (%) в присутствии стильбенхинона **1**: 90°C , начальная концентрация неорганических сульфидов 0.7 моль/л , количество стильбенхинона 0.45 г , скорость подачи кислорода 300 ч^{-1}

Сульфид	Время окисления, мин				
	0	30	60	90	120
Na_2S	0.00	70.89	96.56	99.99	100.00
NaHS	0.00	65.00	88.00	96.02	98.36

Наличие ингибитора может снижать каталитическую активность или полностью дезактивировать катализатор. Данный эффект наблюдали при окислении $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии стильбенхинона **1**. По сравнению с некаталитическим процессом скорость каталитического окисления $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ не изменялась. Кроме этого, добавление водного раствора аммиака в раствор Na_2S заметно снижало скорость его каталитического окисления: $y = -0.0098x + 0.0111$ (y – скорость каталитического окисления Na_2S , x – концентрация NH_4OH).

Наблюдаемый эффект можно объяснить тем, что хиноны представляют собой сопряженные α,β -непредельные дикарбонильные соединения, обладающие большими дипольными моментами, причем избыточная электронная плотность сосредоточивается на атоме кислорода. Поэтому они, прежде всего, очень чувствительны к электрофилам [26]. Катионы аммония, образующиеся в процессе диссоциации $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, являются сильными электрофилами, которые способны блокировать активные центры катализатора с последующей его дезактивацией.

Структура хинонов во многом предопределяет их способность участвовать в химических реакциях. С целью изучения влияния структуры хинонов в процессе каталитического окисления сульфида натрия были сопоставлены активности катализаторов на основе стильбенхинона **1** и 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона [1,1'-бис(циклогекса-2,5-диен-1-илиден)-4,4'-диола] **10** (рис. 2).



Как видно из рис. 2, стильбенхинон **1** обладает более высокой каталитической активностью, чем соединение **10**. Это, вероятно, связано с механиз-

мом окисления сульфидной серы в присутствия хинонов, который определяется обеими стадиями (схема 4).

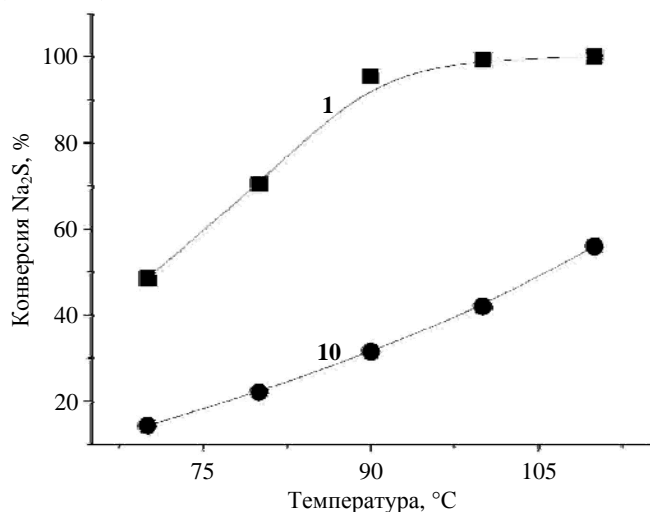


Рис. 4. Кинетические кривые окисления Na₂S стильбенхиноном **1** и дифенохиноном **10** ([Na₂S]₀ 0.09 моль/л, [хинон]₀ 0.14 моль/л, 90 мин).

Выдвинутое предположение подтверждается результатами эксперимента окисления Na₂S хинонами в инертной среде (первая стадия, схема 4). Установлено, что стильбенхинон **1** превосходит по окислительной способности соединение **10** (рис. 4). В молекуле стильбенхинона **1** два циклогексадиеновых фрагмента разделены двумя метиленовыми группами в отличие от соединения **10**. Это обуславливает более высокую реакционную способность стильбенхинона **1** за счет большей доступности метиленовых групп для нуклеофильной атаки [27, 28].

Вторая стадия (схема 4) каталитического окисления сульфидной серы в присутствии хинонов связана с окислением соединения **9** и 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола) **11** (восстановленной формы соединения **10**), что зависит от степени полярности гидроксильной группы. Изменение полярности связи O–H при переходе от одного гидрохинона к другому обуславливает различия в энергиях диссоциации этой связи, а следовательно, и различную их способность к окислению [29].

В сравнении с соединением **11** сопряженная система соединения **9** включает кроме ароматического ядра двойную связь CH=CH. Это приводит к повышению электроотрицательности кислородного атома и к росту отрицательности кулоновского интеграла δ-орбиталей кислорода, приводя к изменению в δ-электронной структуре связи OH, увеличивая её полярность и уменьшая энергию диссоциации, вследствие чего соединение **9** должно обладать более

высокой способностью к окислению в сравнении с соединением **11**, что получило экспериментальное подтверждение (рис. 4).

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что скорость регенерации стильбенхинона **1** выше скорости регенерации дифенохинона **10**.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны в спектре отражения на спектрометре Perkin Elmer Spectrum Two, спектры ЯМР ¹H – на спектрометре Bruker Avance-600 в (CD₃)₂SO относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (δ 2.50 м.д.). Элементный анализ стильбенхинона проводили на рабочей станции AURIGA Cross Beam, оснащенной спектрометром энергетической дисперсии INCA-MAX с разрешением 127 эВ. Температуры плавления определяли на приборе Buchi M-560.

Концентрацию хинона определяли фотоколориметрическим методом: из трёхгорлого цилиндрического реактора без предварительного охлаждения отбирали 0.5 см³ керосиновой фазы, далее отобранную пробу разбавляли толуолом в мерной колбе до 50 см³ (в 100 раз). Керосиновая фаза с растворенным в ней хиноном окрашивает толуол в ярко желтый цвет, который усиливается с увеличением содержания хинона. Светопоглощение определяли на спектрофотометре Экрос ПЭ5300В при длине волны λ 500 нм и ширине кюветы 10 см с последующим определением концентрации хинона по градуировочному графику.

Количественное содержание сульфидов определяли потенциометрическим титрованием по ГОСТ 22985.

4,4'-(Этан-1,2-дилиден)бис(2,6-ди-трет-бутилциклогекса-2,5-диен-1-он) (1). В стеклянном цилиндрическом реакторе вместимостью 0.5 л перемешивали при 70°C 30 г соединения **2** и 3 г KI в 120 мл 2-пропанола. Через 30 мин прибавляли по каплям 42 мл 35%-ного водного раствора H₂O₂ и перемешивали еще 9 ч при 70–75°C. Охлаждали, выпавшие красно-оранжевые кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из толуола и сушили 1 ч при 120°C. Выход 98%, т.пл. 315°C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 3003 [CH(Ar)], 2952, 2909, 2865 (Me), 1640, 1605 [(Ar)=CC=(Ar)], 1605 (C=O), 1600, 1454 [C=C(Ar)], 1360, 1256 (*t*-Bu). Спектр ЯМР ¹H (600 МГц), δ, м.д.: 1.42 с (36H, CCH₃), 6.54 с (2H, =CH), 7.19 с (4H, C₆H₂). Найдено, %: C 82.80, 82.56; H 9.73; O 7.47, 7.71. C₃₀H₄₂O₂. Вычислено, %: C 82.55; H 10.15; O 7.30.

Каталитическое окисление неорганических сульфидов проводили в стеклянном цилиндрическом

реакторе вместимостью 150 мл. В смесь 40 мл раствора неорганических сульфидов и 20 мл керосина в присутствии расчетного количества каталитического компонента подавали из баллона кислород. Раствор перемешивали со скоростью 1400 об/мин. Температуру поддерживали с помощью магнитной мешалки с нагревом.

Окисление неорганических сульфидов хинонами в инертной среде проводили в автоклаве из нержавеющей стали вместимостью 150 мл. Смесь 40 мл раствора неорганических сульфидов и 20 мл керосина в присутствии расчетного количества хинонов перемешивали со скоростью 1400 об/мин.

В экспериментах использовали перекись водорода «х.ч.», 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 2-пропанол, калий иодистый, сульфид натрия, толуол и аммиак водный «ч.д.а.», 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинон, 4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) и прямогонную керосиновую фракцию «ч.», кислород технический в баллонах «о.ч.», аргон технический в баллонах «о.ч.». Растворы гидросульфида натрия и сульфида аммония получали по методикам [29, 30] соответственно.

Список литературы

1. Ахмадуллин Р.М., Буй Д.Н., Ахмадуллина А.Г., Самуилов Я.Д. *Кинетика и катализ*. **2013**, 54 (3), 1. [Akhmadullin R.M., Bui D.N., Akhmadullina A.G., Samuilov Y.D. *Kinetics and Catalysis*. **2013**, 54 (3), 334.]
2. Bui D.N., Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Aghajanian S.I. *J. Sulfur. Chem.* **2013**, 35 (1), 74.
3. Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г., Агаджанян С.И. Пат. 2529500 (2014). РФ.
4. Bui D.N., Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Samuilov Y.D., Aghajanian S.I. *ChemPhysChem*. **2013**, 14 (18), 4149.
5. Ахмадуллин Р.М. Дис. ... канд. хим. наук. Казань, **2009**.
6. Стригун Л.М., Вартанян Л.С., Эммануэль Л.М. *Усп. хим.* **1968**, 37, 969. [Strigun L.M., Vartanyan L.S., Emanuel N.M. *Russ. Chem. Rev.* **1968**, 37 (6), 421.]
7. Походенко В.Д., Хижный В.А., Бидзиля В.А. *Усп. хим.* **1968**, 37, 998. [Pokhodenko V.D., Khizhnyi V.A., Bidzilya V.A. *Russ. Chem. Rev.* **1968**, 37 (6), 435.]
8. Shanina E.L., Zaikov G.E., Mekmeneva N.A. *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 51, 51.
9. Бучаченко А.А. Стабильные радикалы. М.: Наука, **1963**, 172 с.
10. Cook C.D., Nash N.G., Flanagan H.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1783.
11. Походенко В.Д., Ганюк Л.Н., Яковлева Е.А., Шатенштейн А.И., Бродский А.И. *Докл. АН СССР*. **1963**, 148 (1), 1314.
12. Розанцев Э.Г., Шолле В.Д. Органическая химия свободных радикалов. М.: Химия, **1979**, 147.
13. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Ч. 3. М.: Бинوم. Лаборатория знаний, **2004**.
14. Bauer R., Coppinger G. *Tetrahedron*. **1963**, 19, 1201.
15. Ершов В.В., Володькин А.А. *Изв. АН СССР. ОХН*. **1962**, 1290.
16. Previc E.P., Hotelling E.B., Neuworth M.W. *Ind. Eng. Chem.* **1961**, 53, 469.
17. Bickel A.F., Кооуман Е.С. *J. Chem. Soc.* **1953**, 3211.
18. Campbell T.W., Coppinger G.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 1469.
19. Эмануэль Н.М., Дронова Л.М., Коновалова Н.П., Майзус З.К., Скабида И.П. *Докл. АН СССР*. **1963**, 152, 481.
20. Коновалова Н.П., Багданов Г.Н., Васильева Я.С., Дронова Л.М., Матвеева А.Л., Эмануэль Н.М. *Докл. АН СССР*. **1966**, 168, 1419.
21. Bohn C.R., Campbell T.W. *J. Org. Chem.* **1957**, 22 (4), 458.
22. Ха Т.З., Хоанг Х.И., Ахмадулина Ф.Ю., Ахмадуллин Р.М., Закиров Р.К., Ахмадуллина А.Г. *Вода: Химия и Экология*. **2017**, 5, 31.
23. Karasch M.S., Jochi B.S. *J. Org. Chem.* **1957**, 22 (11), 1439.
24. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии: учеб. пособие для вузов. М.: Химия, **1990**, 560.
25. Бухаров С.В., Мукменева Н.А., Нугуманова Г.Н. *Вестн. Казан. технолог. ун-та*. **2012**, 5 (23), 94.
26. Володькин А.А., Ершов В.В. *Усп. хим.* **1988**, 57 (4), 595. [Volodkin A.A., Ershov V.V. *Russ. Chem. Rev.* **1988**, 57 (4), 336.]
27. Стригун Л.М., Вартанян Л.С., Эмануэль Н.М. *Усп. хим.* **1968**, 37, 969. [Strigun L.M., Vartanyan L.S., Emanuel N.M. *Russ. Chem. Rev.* **1968**, 37 (6), 421.]
28. James L. Manganaro. Pat. 4439411 (1984). USA.
29. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, **1974**, 408.