ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



АХМАДУЛЛИН РЕНАТ МАРАТОВИЧ

СТАБИЛИЗАТОРЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

2.6.10. Технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:
Член-корреспондент РАН,
доктор химических наук,
профессор
Антипин Игорь Сергеевич

Казань – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

ВВЕДЕНИЕ 7

ГЛАВА 1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ 4,4'-БИФЕНОЛА, 3,3′,5,5′-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-4,4′-ДИФЕНОХИНОНА И 3,3',5,5'-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-4,4'-ДИГИДРОКСИБИФЕНИЛА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) 21

1.1 Способы получения 4,4'-бифенола 21

1.1.1 Метод щелочного плавления ароматических производных сульфонов и сульфокислот 22

1.1.2 Методы получения 4,4'-бифенола с использованием металл- и металлорганических соединений. Реакции Сузуки-Мияура, Стилле, Ульмана 22

1.1.3 Метод получения 4,4'-бифенола окислением фенолов и кислотокатализируемой конденсацией 25

1.1.4 Метод получения 4,4'-бифенолов деалкилированием 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-бифенола или восстановлением 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона 27

1.1.4.1 Деалкилирование 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-пара-бифенола 27

1.1.4.2 Восстановление 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона 28

1.1.5 Метод получения бифенола щелочным гидролизом алкильных эфиров бифенола и дегалогенированием диарилгалогенов по реакции Вюрца 29

1.1.6 Биотехнологические методы получения 4,4'-бифенола 30

1.2 Способы получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона 32

1.2.1 Окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола с использованием органических и неорганических окислителей 33

1.2.2 Окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола молекулярным кислородом 42

1.3 Способы получения и свойства 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 60

1.3.1 Свойства 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 60

1.3.2 Способы получения 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 66

1.3.2.1 Одностадийные методы синтеза 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 72

1.3.2.2 Двухстадийные способы синтеза 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 75

1.3.3 Стабилизирующая эффективность 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила в модельных реакциях ускоренного старения 80

ГЛАВА 2 ПОЛИХИНОНЫ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) 90

2.1 Способы получения полихинонов 90

2.1.1 Катионная полимеризация 92

2.1.2 Высокотемпературная радикальная полимеризация 93

2.1.3 Окислительная поликонденсация двухатомных фенолов и хинонов 94

2.1.4 Полимеризация хинонов в присутствии галогенидов металлов 98

2.1.5 Полимеризация на основе диазониевых солей ароматических соединений 100

2.1.6 Электрохимическая полимеризация фенолов 100

2.1.7 Полимеризация фенолов и хинонов щелочными реагентами 102

2.1.8 Биотехнологические способы получения полигидрохинонов 103

2.2 Каталитические, антиоксидантные и энерго-аккумулирующие свойства металлокомплексов полихинонов 104

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ 3,3′,5,5′-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-ДИФЕНОХИНОНА И 3,3′,5,5′-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-4,4′-ДИГИДРОКСИБИФЕНИЛА 110

3.1 Промотированная каталитическая система КОФ: влияние сульфоксидов и сульфонов на жидкофазное окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола 112

3.1.1 Каталитическая активность водно-щелочных систем при жидкофазном окислении 2,6-ди-*трет*-бутилфенола 116

3.1.2 Эффективность катализатора КОФ и роль сероорганических промоторов 124

3.1.3 Воспроизводимость каталитической системы КОФ при жидкофазном окислении 2,6-ди-*трет*-бутилфенола 132

3.2 Разработка, стабилизация и модификация гетерогенных щелочных катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях пространственно-затруднённых фенолов и хинонов 136

3.2.1 Гетерогенные щелочные катализаторы: формирование гидрофобного слоя и повышение стабильности в реакциях окисления и дегидрирования пространственно-затруднённых фенолов 136

3.2.2 Повышение механической прочности и стабильности гетерогенных щелочных катализаторов при модификации диоксидом титана 143

3.2.3 Модификация гетерогенных щелочных катализаторов оксидами переходных металлов: влияние d-электронной конфигурации на каталитическую активность 160

3.3 Кинетика жидкофазного окисления и дегидрирования пространственно-затруднённых фенолов в присутствии катализатора КГЩTi 167

3.3.1 Жидкофазное окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в присутствии гетерогенного катализатора КГЩTi 167

3.3.2 Жидкофазное окисление 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила в присутствии гетерогенного катализатора КГЩTi 174

3.3.3 Дегидрирование 2,6-ди-*трет*-бутилфенола 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохиноном в присутствии гетерогенного катализатора КГЩTi 180

3.4 Кинетика жидкофазного окисления пространственно-затруднённых фенолов в присутствии катализатора КГЩCo 189

3.4.1 Жидкофазное окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в присутствии гетерогенного катализатора КГЩCo 189

3.4.2 Жидкофазное окисление 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила в присутствии гетерогенного катализатора КГЩCo 194

3.5 Сравнительный анализ кинетических и термодинамических характеристик катализаторов КГЩTi и КГЩCo в реакциях окисления пространственно-затруднённых фенолов 198

3.6 Дегидрирование производных двухатомных фенолов 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-дифенохиноном с получением 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 203

ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОХИНОНОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ 215

4.1 Механизм образования олигохинонов при восстановлении 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона 216

4.2 Олигомеризация гидрохинона, пирокатехина и 1,4-бензохинона 225

4.2.1 Свойства олигохинонов 229

4.2.2 Влияние воды на синтез олигохинонов 239

4.2.3 Селективный синтез олигогидрохинона 246

4.3 Синтез и структурная характеристика олигопирокатехолатов металлов переменной валентности 250

4.4 Каталитическая активность олигопирокатехолатов металлов в реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия 262

4.5 Расчет себестоимости ОПК-Cu и фталоцианина кобальта 267

4.5.1 Расчёт себестоимости 1 кг ОПК-Cu 268

4.5.2 Расчёт себестоимости 1 кг фталоцианина кобальта (CoPc) 269

4.6 Кинетические закономерности реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия в присутствии гетерогенного катализатора ОПК/Cu(20%)/ПЭВП 271

4.7 Механизм реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия в присутствии гетерогенных катализаторов на основе ОПК-М 278

4.8 Применение олигохинонов при стабилизации полифениленсульфида и в качестве антирадиационной добавки для полипропилена 283

4.8.1 Термическая стабильность и антиоксидантная активность композитных составов полифениленсульфида и олигогидрохинона 283

4.8.2 Антирадиационные свойства олигохинонов в составе полипропиленовых композиций 289

ГЛАВА 5 МАСШТАБИРОВАНИЕ И ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА 4,4′-БИФЕНОЛА И РЕГЕНЕРАЦИИ ЩЁЛОЧИ ПРОЦЕССА ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ СУГ 293

5.1 Разработка технических условий производства и наработка опытной партии 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила и 4,4′-бифенола. Описание химико-технологического процесса и схемы 293

5.1.1 Узел синтеза 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила и 4,4′-бифенола 297

5.1.2 Узел насыщения изопропилового спирта хлороводородом 301

5.1.3 Узел промывки, фильтрования и сушки 302

5.1.4 Узел регенерации изопропилового спирта, толуола и выделения *трет*-бутилхлорида методом ректификации 304

5.2 Материальный баланс 309

5.2.1 Материальный баланс стадии наработки 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона 309

5.2.2 Материальный баланс стадии наработки 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 311

5.2.3 Материальный баланс стадии получения 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона с рециклом возвратного фильтрата 313

5.2.4 Материальный баланс стадии получения 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила с рециклом возвратного фильтрата 313

5.2.5 Материальный баланс стадии перекристаллизации 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 315

5.2.6 Материальный баланс стадии сушки 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила 316

5.2.7 Материальный баланс стадии насыщения изопропилового спирта хлороводородом 317

5.2.8 Материальный баланс стадии синтеза 4,4′-бифенола 318

5.3 Сводная оценка показателей эффективности стадий технологического процесса ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4'-бифенола 325

5.4 Промышленное внедрение гетерогенного катализатора на основе олигопирокатехолата меди в процесс демеркаптанизации СУГ на стадии регенерации щёлочи 329

ГЛАВА 6 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 336

6.1 Использованные вещества и материалы 336

6.2 Установки и методики синтеза 337

6.3 Приборы и аналитические методы исследования 348

6.4 Методы определения термостабильности антиоксидантов 357

6.5 Определение кинетических и термодинамических параметров реакции 359

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 365

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 369

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 371

Приложение А 424

Приложение Б 428

Приложение В 432

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Разработка отечественных технологий производства стабилизаторов и катализаторов, способных успешно конкурировать с зарубежными аналогами, является актуальной научной и научно-технической проблемой.

Одним из перспективных фенольных антиоксидантов для промышленного использования является 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенил (ТТББФ), который выгодно отличается широтой применения для стабилизации различных химических продуктов, в том числе каучуков, пластмасс и резин. 3,3',5,5'-Тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенил также используется в качестве полупродукта в синтезе 4,4′-бифенола, который сам является эффективным антиоксидантом и исходным мономером для изготовления конструкционных полимеров – поликарбонатов, полиэфиров, полисульфонов, поликетонов и полиуретанов. Эффективным способом получения 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила является синтез из 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (ДТБФ) и 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона (ТТБДФХ), который образуется на промежуточной стадии процесса и сам является эффективным антиоксидантом. Отсутствие отечественных технологий получения 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила и его производного – 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона обусловливает актуальность разработки новых научно обоснованных методов их синтеза.

Олигохиноны представляют собой класс соединений с развитой системой сопряжённых связей, обладающих высокой реакционной способностью и уникальными электронодонорно-акцепторными свойствами. Их способность многократно участвовать в циклах восстановления и окисления определяет перспективность использования таких соединений в качестве антиоксидантов, регуляторов окислительно-восстановительных процессов и реагентов для широкого спектра органических превращений.

Особый интерес представляют олигохиноны, способные связывать металлы переменной валентности с образованием устойчивых металлсодержащих хинонных структур. Такие системы расширяют возможности управления каталитической

активностью металлических центров и позволяют разрабатывать новые каталитические системы с заданными функциональными свойствами. Разработка технологически приемлемых методов получения, изучение свойств и областей применения олигохинонов является важным научным направлением, имеющим как фундаментальное, так и прикладное значение. Практическая значимость заключается в разработке металлсодержащих хинонных систем и оценке их каталитической эффективности при создании устойчивых и экологически безопасных процессов органического синтеза.

Степень разработанности темы исследования. 4,4′-Бифенол – важный синтетический мономер для термостойких полимеров, смол, антиоксидантов и жидкокристаллических материалов. Существующие методы его получения – щелочное плавление сульфокислот, металлорганические реакции, окислительная конденсация, электросинтез и др. – часто характеризуются низкой селективностью, сложной очисткой и высокой энергоёмкостью. Наиболее рациональным представляется деалкилирование пространственно-затрудненных бифенилов, например 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила, обеспечивающее высокие выходы, мягкие условия и возможность применения гетеро- и гомогенных катализаторов.

Существенный вклад в развитие направления синтеза пространственно-затруднённых бифенолов, хинонов и фенольных антиоксидантов внесли В.Н. Коптюг, А.Н. Башкиров, Ю.Н. Казанцев, А.И. Корнев, Б.А. Казанский и В.В. Пармон, а в формирование фундаментальных представлений о механизмах ингибирования радикальных процессов – Н.М. Эмануэль и Е.Т. Денисов. Их исследования заложили научную основу для разработки отечественных антиоксидантов и стабилизаторов, а также для дальнейшего развития каталитических процессов синтеза фенольных соединений.

При получении 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона традиционные методы с химическими окислителями обеспечивают высокие выходы, но связаны с токсичными реагентами и низкой экологичностью. В качестве более перспектив-

ного подхода рассматривается каталитическое окисление молекулярным кислородом с использованием гетерогенных или иммобилизованных катализаторов, сочетающих эффективность, стабильность и экологическую безопасность.

Для получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила до сих пор отсутствует полностью отлаженная промышленная отечественная технология. Наиболее перспективными являются гетерогенные каталитические системы, которые позволяют интегрировать стадии процесса и способствуют сокращению отходов. ТТББФ эффективен как антиоксидант и проявляет синергию с ТТБДФХ, повышая стойкость материалов к термоокислительному старению.

Сопряжённые полимеры хиноидной природы и металлсодержащие полихиноны демонстрируют высокий потенциал как стабилизаторы, катализаторы и электроактивные материалы, в том числе для сенсоров и накопителей энергии. При этом сохраняется необходимость совершенствования катализаторов, повышения селективности реакций и адаптации процессов к промышленным условиям с учётом требований экологической безопасности.

Таким образом, несмотря на значительный прогресс в области синтеза пространственно-затруднённых бифенолов и хинонов, а также существенный вклад отечественных исследователей в развитие теории и практики фенольных антиоксидантов, актуальной остаётся задача разработки высокоэффективных и экологически безопасных технологий получения стабилизаторов и каталитических систем. Комплексное решение этих вопросов создаёт предпосылки для формирования современных технологических процессов и для расширения областей применения соединений на основе хинонов в материалах нового поколения.

Целью работы является разработка, исследование и масштабирование гетерогенно-каталитических процессов жидкофазного окисления и окислительного дегидрирования пространственно затруднённых фенолов, обеспечивающих получение функциональных хинонных и фенольных производных в рамках ресурсосберегающих циклических технологических процессов, а также процессов окисления

меркаптанов с использованием олигокатехолатных каталитических систем, характеризующихся стабильностью при многократном использовании и эффективностью при масштабировании до промышленного уровня.

Для достижения поставленной цели предусматривалось решение следующих **задач**:

1. Определить закономерности функционирования гетерогенного водно-щелочного катализатора, содержащего продукты окисления сероорганических соединений, в процессе жидкофазного окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и установить факторы, обусловливающие высокую скорость реакции и отсутствие индукционного периода.

2. Исследовать и установить принципы формирования и структурной организации гетерогенных катализаторов на основе твёрдой щёлочи, модифицированной оксидами металлов переменной валентности, экранированных органическим слоем, и установить взаимосвязь между составом и распределением активной фазы, морфологией твёрдой поверхности и каталитической активностью в процессах окисления и окислительного дегидрирования пространственно затруднённых фенолов.

3. Разработать технологически реализуемый процесс селективного восстановления 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона до 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила с использованием хиноидных восстановителей в мягких температурных условиях, обеспечивающий высокий выход и требуемую чистоту целевого продукта.

4. Установить влияние воды на стехиометрические параметры процесса восстановления 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона двухатомными фенолами и оценить роль воды в изменении механизма и материальных балансов окислительно-восстановительных превращений.

5. Найти зависимость каталитической активности новых гетерогенных систем на основе олигопирокатехолатов переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) от их состава и структуры при жидкофазном окислении меркаптановых соединений.

6. Разработать гетерогенный катализатор на основе олигопирокатехолата металла переменной валентности, закреплённого на полимерной матрице, и исследовать его каталитические и эксплуатационные характеристики в процессе окисления меркаптидов в водно-щелочной среде с оценкой стабильности при многократном использовании и перспектив промышленного применения.

7. Исследовать технологические аспекты модификации полифениленсульфида и полипропилена олигохинонсодержащими добавками и определить их влияние на термическую, радиационную и окислительную стойкость полимерных композиций в условиях, приближённых к эксплуатационным.

8. Разработать технологические схемы получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона, 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила и 4,4′-бифенола с заданными качественными показателями и подтвердить их воспроизводимость при масштабировании от лабораторного до пилотного уровня.

9. Провести промышленную апробацию разработанных каталитических решений на примере демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов и дать оценку их эффективности, устойчивости и возможности применения в промышленных условиях.

Научная новизна работы:

- Сформулированы и экспериментально обоснованы принципы формирования состава гетерогенного водно-щелочного катализатора (КОФ), основанные на целенаправленном введении кислородсодержащих сероорганических промоторов (диметилсульфоксид 9,3–10,2 %, диметилсульфон 16,5–18,2 %, алкилсульфоны и тиосульфонаты ~3–6 %). Установлено, что сероорганические промоторы выполняют многофункциональную роль, обеспечивая повышение эффективной основности каталитической системы, интенсификацию межфазного переноса реагентов и стабилизацию активных кислородных форм. Показано, что катализатор обеспечивает жидкофазное окисление ДТБФ без индукционного периода.

- Реализована концепция структурного конструирования и технология получения гетерогенных щелочных катализаторов на основе твёрдого гидроксида

натрия, модифицированного оксидами титана (КГЩTi) и кобальта (КГЩCo), заключающаяся в поэтапном формировании каркасной структуры типа Na–Ti–O, введении каталитически активного компонента и создании гидрофобного поверхностного слоя при T ≥ 100 °C, обеспечивающих их применение в процессах окисления и дегидрирования стерически затруднённых фенолов. Показано, что катализатор КГЩTi сохраняет активность при многократном использовании (не менее 19 циклов) в рамках реализованной концепции структурного конструирования.

- Установлено, что двухатомные фенолы селективно дегидрируются 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохиноном с образованием соответствующих бензохинонов и 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила (суммарный выход > 99 %). Выявлено, что присутствие воды приводит к отклонению от расчётной стехиометрии процесса вследствие протекания дополнительных восстановительных превращений в системе, содержащей железосодержащие компоненты. Показано вовлечение водной среды в протекание восстановительных процессов, влияющих на материальный баланс реакции. Полученные результаты уточняют представления о механизме дегидрирования и подтверждают способность пространственно затруднённых хинонов выступать эффективными и обратимыми акцепторами атомов водорода.

- Для отдельных стадий промышленно ориентированного процесса ДТБФ → ТТБДФХ → ТТББФ получены и сопоставлены кинетические характеристики, позволившие установить лимитирующие стадии и обосновать условия и продолжительность процесса. Для окисления ДТБФ до ТТБДФХ на гетерогенном щелочном катализаторе КГЩTi определена эффективная энергия активации 38 ± 4 кДж/моль; показано, что данная стадия описывается кинетикой первого порядка по ДТБФ и протекает в кинетической области при 85–90 °C. Для реакции дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом установлена кинетика второго порядка по ТТБДФХ и высокая энергия активации (E_a = 188 ± 26 кДж/моль), что обосновывает необходимость применения гетерогенного катализатора и проведение процесса в температурном ин-

тервале 160–180 °C. На основе полученных кинетических зависимостей были установлены оптимальное время контакта и температурные режимы, что сформировало научную основу промышленной реализации процесса.

- Установлены количественные материальные взаимосвязи между отдельными стадиями циклического превращения ДТБФ → ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4′-бифенол, позволяющие описать суммарную эффективность процесса в установившемся режиме. Показано, что при селективности образования 4,4′-бифенола 99,92 %, практически полной конверсии ТТББФ (≥ 99,9 %) и выходе ТТБДФХ по ДТБФ около 72 % суммарный выход 4,4′-бифенола по отношению к исходному ДТБФ составляет ≈ 65,6 %, а организация возврата фильтратов и циркуляции непрореагировавшего ДТБФ обеспечивает достижение суммарной конверсии ДТБФ свыше 95 %.

- Разработан технологически реализуемый метод получения олигопирокатехолатов металлов переменной валентности (Ni, Cu, Co, Fe, Mn), включающий стадию олигомеризации пирокатехиновых фрагментов с образованием натриевой формы олигопирокатехолата (ОПК-Na_2) и последующий катионный обмен с неорганическими солями соответствующих двухвалентных металлов. Показано, что полученные материалы формируют новый класс гетерогенных каталитических систем, обеспечивающих высокую активность в реакциях жидкофазного окисления меркаптанов, сопоставимую с активностью промышленных фталоцианиновых катализаторов, при более простой технологии синтеза и потенциально более низкой себестоимости.

- Выявлены кинетические закономерности реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия в щелочной среде в присутствии нового гетерогенного катализатора – олигопирокатехолата меди, иммобилизованного на полиэтилен высокой плотности (ОПК-Cu/ПЭВП), и установлены оптимальные условия, обеспечивающие ~90 % конверсию изопропилмеркаптида натрия.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость выполненной работы заключается в развитии научных представлений о механизмах восстановления стерически затрудненных

хинонов, а также каталитических процессов окисления и дегидрирования пространственно затруднённых фенольных соединений и хинонов с использованием щелочных гетерогенных катализаторов. Получены новые данные о влиянии природы активного компонента и фазового состояния катализатора на селективность и скорость целевых реакций.

Расчёт материальных балансов и анализ стадий синтеза 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона, 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила и 4,4′-бифенола позволили определить оптимальные направления превращения хиноидных и фенольных соединений, обобщённые в виде схем, расширяющих теоретическую основу разработки новых селективных процессов их синтеза.

Системное исследование влияния хинонсодержащих соединений на стабильность полимерных материалов показало, что их можно рассматривать не только как стабилизаторы, но и как функционализирующие добавки полимерных матриц, что существенно расширяет подходы к созданию новых классов функциональных органических материалов.

Практическая значимость заключается в разработке и реализации на пилотном уровне гетерогенно-каталитической технологии получения 3,3´,5,5´-тетра-*трет*-бутил-4,4´-дифенохинона, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила и 4,4'-бифенола.

Разработан технологически реализуемый способ получения олигохинонов дегидрированием двухатомных фенолов стерически затрудненными хинонами в водно-углеводородной среде. Подтверждены стабилизирующие свойства олигохинонов при стабилизации полифениленсульфида и антирадиационные свойства в полипропилене.

Создан эффективный гетерогенный катализатор ОПК-Cu/ПЭВП для жидкофазного окисления меркаптидов натрия в щелочной среде, превосходящий по активности катализаторы на основе мономерных пирокатехолатов и промышленного фталоцианинового катализатора, при сохранении стабильной каталитической активности не менее чем в 30 последовательных циклах. Полученный катализатор

внедрен в промышленность в технологии демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов в АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов» (Акт внедрения от 11.11.2025 г.). Предприятиями ПАО «Орскнефтеоргсинтез», АО «Газпромнефть-Московский НПЗ» и ООО «Первый Завод» закуплены лицензионные права и находятся на стадии строительства блоки демеркаптанизации углеводородного сырья с возможностью использования катализатора ОПК-Cu/ПЭВП.

Разработаны технические условия и утверждены паспорта безопасности химической продукции для 4,4'-бифенола, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона и гетерогенного катализатора ОПК-М на основе пирокатехолатов металлов переменной валентности.

На основании результатов работы получено 3 патента Российской Федерации.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования явился комплексный подход к разработке и изучению каталитических процессов синтеза органических веществ, включающий применение теоретического анализа, лабораторного синтеза, физико-химических методов идентификации веществ и масштабируемых технологических решений. Работа выполнена с использованием современных представлений химической технологии, гетерогенного катализа, а также физической органической химии и химии высокомолекулярных соединений.

В ходе исследования были использованы методы неорганического и органического синтеза, позволяющие осуществлять направленную модификацию структуры, как катализаторов, так и целевых фенольных и хинонных соединений. Синтез проводился при варьировании состава и условий, как на лабораторном, так и на пилотном уровне. В работе использован комплекс методов анализа: ЯМР-спектроскопия (^{1}H и ^{13}C) – для подтверждения строения синтезированных соединений; ИК-спектроскопия – для идентификации функциональных групп; электронная просвечивающая и сканирующая микроскопия – для изучения поверхности катализаторов; титриметрия, газовая и жидкостная хроматография – для количественного анализа; ЭПР-спектроскопия и метод электронно-ядерного двойного резонанса

(ЭЯДР, ENDOR) – для исследования окружения парамагнитных центров; элементный анализ – для установления элементного состава; порошковая рентгенодифракция (XRD) – для изучения фазового состояния; масс-спектрометрия MALDI-TOF – для определения молекулярной массы соединений.

В ходе кинетических исследований были определены порядки реакций, скорости протекания процессов, конверсии и селективность, а также изучено влияние температуры, концентрации реагентов и кислорода на эффективность катализаторов. Полученные данные использованы для расчёта технологических параметров и проектирования реактора. Выполнены расчёты материальных балансов многостадийного процесса превращения 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в 4,4′-бифенол, включающего стадии окисления до 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохинона, восстановления до 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила и последующего деалкилирования, с оценкой выхода и воспроизводимости.

Проведена оценка влияния синтезированных хинонсодержащих соединений на термическую стабильность и радиационную стойкость полимерных материалов (полифениленсульфид, полипропилен).

Совокупность применённых методов позволила установить механизмы протекания реакций, подтвердить структуру целевых продуктов и обосновать промышленную перспективность разработанных катализаторов и соединений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Гетерогенные щелочные катализаторы на основе кислородсодержащих сероорганических промоторов (КОФ), а также твёрдого гидроксида натрия, модифицированного оксидами титана (КГЩTi) и кобальта (КГЩCo) для процессов окисления стерически затрудненных фенолов.

2. Технология получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона и 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила с применением гетерогенных щелочных каталитических систем.

3. Способы получения олигохинонов путём окислительного дегидрирования дигидроксибензолов с использованием 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона или 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-стильбенхинона, обеспечивающие целенаправленное формирование олигомерных хинонных структур.

4. Стабилизирующие свойства олигохинонов при модификации полифениленсульфида, а также их антирадиационное действие в полипропилене, подтверждающее возможность применения олигохинонсодержащих добавок в качестве функциональных стабилизаторов полимерных материалов.

5. Способ получения олигопирокатехолатов металлов переменной валентности, обеспечивающий формирование гетерогенных каталитических систем с активными центрами металлов в различных степенях окисления и высокой каталитической активностью в процессах жидкофазного окисления сероорганических соединений.

6. Гетерогенный катализатор на основе олигопирокатехолата меди для технологии жидкофазного окисления меркаптидов в водно-щелочной среде, характеризующийся высокой эффективностью, стабильностью при многократном использовании в процессах демеркаптанизации углеводородного сырья.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Отраженные в диссертации научные положения соответствуют паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ в пунктах 1, 4 и 5.

Личный вклад автора. Представленные результаты получены лично автором или под его руководством. Им предложена тема исследования, сформулированы цели и задачи, разработаны и реализованы подходы и методы их решения. Под руководством автора созданы лабораторные стенды, разработаны методики, а также спроектированы и реализованы пилотные установки на промышленных площадках ООО «НТЦ «Ахмадуллины».

Работа по разработке технологии получения и наработке опытных партий 3,3´,5,5´-тетра-*трет*-бутил-4,4´-дифенохинона, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидрокси-бифенила и 4,4'-бифенола выполнена в рамках реализации Программы развития ФГБОУ ВО «КНИТУ» (ПСАЛ Приоритет 2030).

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась воспроизводимостью полученных закономерностей для объектов исследования, анализом полученных экспериментальных данных и сравнением их с литературными данными, использованием современных методов и оборудования. Основные положения исследования доложены на российских и международных научных конференциях: XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, 2025 г.; Международная конференция по химии и физико-химии олигомеров, Черноголовка, 2022 г. и 2024 г.; XX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», Нальчик, 2024 г.; IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах», Казань, 2024 г.; IX Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024», Москва, 2024 г.; Всероссийская научная конференция, посвященная 60-летнему юбилею кафедры Технологии пластических масс «Актуальные проблемы науки о полимерах-2018», Казань, 2018 г.; XX и XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016 г., Сочи 2024 г.; Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования», Москва, 2015 г.

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 17 научных публикациях, в том числе 10 статьях в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендуемых ВАК РФ для размещения основных результатов диссертаций, 7 статей опубликованы в рецензируемых изданиях, индексируемых в Scopus и WoS; получено 3 патента РФ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 2 глав обзора литературы, 3 глав результатов и их обсуждения, заключения, экспериментальной части, списка сокращений, списка цитируемой литературы и приложений. Диссертация содержит 435 страниц машинописного текста, 75 таблиц и 124 рисунков. Список цитируемых источников содержит 460 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и основные задачи исследования, отмечена новизна

исследования и его практическая значимость. **Первая глава** содержит анализ современных направлений исследований и технологий в области синтеза 4,4′-бифенола, 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила (ТТББФ) и 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона (ТТБДФХ). Рассмотрены основные методы синтеза указанных соединений, их структурные, физико-химические свойства, а также стабилизирующие свойства ДТБХ и ТТБДФХ в составе полимерных материалов. **Во второй главе** рассмотрены механизмы и особенности олигомеризации хинонсодержащих соединений, включая влияние условий среды и природы реагентов. Приведен анализ антиоксидантных свойств получаемых олигомеров, а также данные по каталитической активности металлсодержащих олигогидрохинонов, в том числе их потенциал как многофункциональных реагентов. **Третья глава** посвящена разработке новых гетерогенных катализаторов, а также оптимизации условий синтеза 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила (ТТББФ) и 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона (ТТБДФХ). Представлены расчёты материального баланса по стадиям синтеза: ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4′-бифенол. Рассмотрены пути интенсификации процессов и повышения селективности. **В четвертой главе** представлен новый подход к олигомеризации хинонов, основанный на их дегидрировании с участием ТТБДФХ и 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-стильбенхинона. Подробно описаны синтез и характеристика новых олигопирокатехолатов металлов переменной валентности (Ni, Cu, Co, Fe, Mn), включая их структурный и фазовый анализ. **Пятая глава** содержит анализ возможностей практического применения синтезированных олигохинонов и олигопирокатехолатов металлов переменной валентности. Рассмотрены три основных направления: каталитическое окисление меркаптидов, промышленная демеркаптанизация СУГ, а также модификация полимерных материалов для повышения их термо- и радиационной стойкости. **Шестая глава** включает описание применённых методик синтеза, условий проведения реакций и аналитических методов. Представлены данные по структурным, фазовым и элементным характеристикам полученных веществ, а также параметры испытаний их каталитической и стабилизирующей активности. В приложениях приведены

паспорта безопасности химической продукции масштабированных продуктов, документы о государственной регистрации предоставления прав на интеллектуальную собственность, а также акты внедрения.

Автор выражает глубокую признательность Казанской химической школе за преемственность научных традиций и вдохновляющую атмосферу научного творчества. Особая благодарность академику Эмануэлю Н.М. за научное наследие и пример служения науке, профессорам Антипину И.С., Мукменевой Н.А., Бухарову С.В., Харлампиди Х.Э., к.х.н. Нугумановой Г.Н. и к.х.н. Шкодич В.Ф. – за ценные советы и поддержку на всех этапах работы, профессиональную помощь и конструктивные обсуждения. Отдельную и сердечную благодарность автор выражает своей маме, к.х.н. Ахмадуллиной А.Г., учёному в области сероорганических соединений, за многолетнюю поддержку, неоценимые научные советы и вдохновение, оказавшие значительное влияние на выбор темы и успешную реализацию исследования.

ГЛАВА 1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ 4,4'-БИФЕНОЛА, 3,3′,5,5′-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-4,4′-ДИФЕНОХИНОНА И 3,3',5,5'-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-4,4'-ДИГИДРОКСИБИФЕНИЛА (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1 Способы получения 4,4'-бифенола

Ароматические димеры находят широкое применение в органическом синтезе и представляют важный интерес для фармацевтической и химической промышленности. Основными особенностями ароматических соединений являются: прочная молекулярная структура, высокая электронная плотность и симметрия, которые оказывают важное влияние на полимерные материалы. Благодаря этому ароматические полимерные материалы широко используются в технических пластмассах, полимерных мембранах и т.д. Интерес к ароматическим полимерам растет с каждым годом, поэтому поиск новых функциональных ароматических мономеров и исследования их синтетических методов является актуальной и востребованной задачей ученых.

4,4'-Бифенол может быть использован как мономер для получения жидкокристаллических полимеров [1, 2]. Синтетические полимеры из 4,4'-бифенола с модифицированными уретановыми, поликарбонатными, полисульфоновыми и эпоксидными молекулярными фрагментами используются для производства конструкционных пластмасс и композиционных материалов [3, 4], антиоксидантов для резины и пластмасс [5], промежуточных красителей и стабилизаторов нефтепродуктов [6].

4,4'-Бифенол может быть синтезирован с высокими выходами путем деалкилирования 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила [7, 8]. Другими производственными процессами являются щелочное плавление 4,4'-бифенилдисульфоновой кислоты при 280-370 °C [9, 10, 11], вываривание солей бензидин-бисдиазония и декарбоксилирование 4,4'-дигидроксибифенил-2-карбоновой кислоты [12]. Симметрично алкилированные 4,4'-дигидроксибифенилы, такие как 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенил, получают преимущественно путем окислительного сочетания соответствующих замещенных монофенолов. При этом на первом этапе обычно образуются дифенохиноны, которые необходимо

восстанавливать. Сам фенол при взаимодействии с различными окислителями как правило образует изомерные смеси бифенолов [8]. Эти смеси также образуются путем щелочного плавления 4,4'-дигидроксибифенилсульфона [11]. Более подробные методики синтеза представлены ниже.

1.1.1 Метод щелочного плавления ароматических производных сульфонов и сульфокислот

Одним из распространённых методов получения 4,4'-бифенола является термическая обработка бифенил-4,4'-дисульфоновой кислоты или её солей в расплаве гидроксида щелочного металла. В указанном процессе применяется от 7 до 14 молей гидроксида калия, при необходимости возможно дополнительное введение гидроксида натрия в количестве до 8 молей. Кроме того, в состав реакционной смеси включают карбонат щелочного металла. Реакцию (1.1.1.1) осуществляют в интервале температур 280–360 °C. Такой подход обеспечивает высокую эффективность синтеза и позволяет получать 4,4'-бифенол с высоким выходом и чистотой продукта [13].

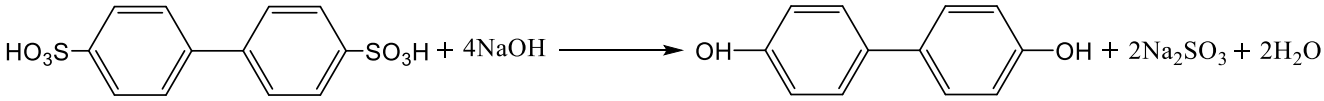


Схема 1.1.1.1

1.1.2 Методы получения 4,4'-бифенола с использованием металл- и металлорганических соединений. Реакции Сузуки-Мияура, Стилле, Ульмана

Восстановительное гомосочетание арилгалогенидов представляет собой эффективный метод получения биарилов. В одном из подходов используется цинковая пыль и формиат аммония в метаноле, что позволяет синтезировать биарилы с выходами от средних до высоких. В качестве исходных соединений применяются арилгалогениды, содержащие как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители. Реакция проводится в метанольной среде при температуре около 65 °C, что соответствует температуре кипения метанола, и обычно продолжается от

12 до 24 часов. Добавление одного эквивалента гидроксида натрия существенно ускоряет процесс и повышает эффективность реакции. В зависимости от структуры исходных арилгалогенидов, выход целевых биарилов варьируется в пределах 50–90 % [14].

Вариантом данного подхода является использование палладиевых катализаторов. Так, для синтеза диметоксидиарила использовали катализатор палладий на угле в присутствии 4-метоксибензолхлорида, формиата натрия, гидроксида натрия и бензилтриметиламмонийхлорида. Реакция продолжалась 2 часа, выход целевого продукта составил 40 % [15]. В другом случае проводили реакцию гомосочетания хлорфенола с использованием палладиевого катализатора, нанесённого на мезопористый диоксид кремния, в присутствии формиата натрия и гидроксида калия. Реакция проводилась при температуре 30 °C в течение 6 часов, обеспечивая выход бифенола 86 % [16].

Синтез биарилов из арилхлоридов осуществляется с использованием каталитической смеси безводной соли никеля (чаще всего $NiCl_2$) и трифенилфосфина в присутствии восстанавливающего металла, такого как цинк, магний или марганец. Реакция проводится в органическом растворителе, например, диметилформамиде или N-метилпирролидоне, при температуре 80–120 °C в течение нескольких часов. В зависимости от природы заместителей и типа восстановителя выходы продуктов варьируются от 60 до 95 % [17].

Электросинтез биарилов из арилгалогенидов проводится в спиртовой среде (метанол или этанол) с использованием никелевых катализаторов, таких как Ni-соль или комплексы никеля. Реакция протекает при потенциале 4,5–5,5 В и токе 50–100 мА в течение 2–4 часов при температуре 25–60 °C. Выходы конечных продуктов в этом случае достигают 70–90 %, что зависит от структуры исходного арилгалогенида [18, 19].

4,4′-Бифенол может быть синтезирован с использованием реакции Сузуки–Мияура, которая представляет собой одну из наиболее эффективных палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания для построения биарильных структур. В

данном случае исходными соединениями служат 4-бромфенол и 4-гидроксифенилборная кислота, которые подвергают взаимодействию в присутствии палладиевого катализатора, такого как тетракис(трифенилфосфин)палладий(0) ($Pd(PPh_3)_4$), и основания, например, карбоната калия. Реакцию по схеме 1.1.2.1 обычно проводят в смеси органического растворителя (например, диметилформамида) и воды при нагревании в интервале температур 80–100 °C под инертной атмосферой (аргон или азот). По завершении реакции проводят экстракцию органическим растворителем, полученный сырой продукт очищают перекристаллизацией или хроматографией, в результате чего получают целевой 4,4′-бифенол с выходом, как правило, 60–90 % [20]. Наночастицы палладия, инкапсулированные в поли(амидоаминный) дендример, используются в реакции Стилле, проводимой в водной среде при комнатной температуре (23 °C). Продолжительность реакции составляет от 6 до 12 часов, выходы целевых биарильных соединений достигают 75–88 % [21].

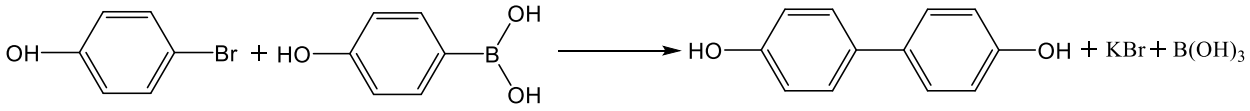


Схема 1.1.2.1

Среди других методов следует отметить катализируемую медью реакцию сочетания пара-галогенфенола, проводимую в присутствии соли двухвалентной меди и металлического самария. Реакция протекает в диметилсульфоксиде при температуре около 100 °C на протяжении 12–24 часов, с выходами 60–85 % в зависимости от типа галогена и условий [22]. Также используются металлокомплексы палладия и никеля, такие как бис(1,5-циклооктадиен)никель или тетракис(трифенилфосфин)никель. Эти соединения катализируют реакции в присутствии основания и восстановителя при температуре 80–110 °C, в растворителе (чаще всего тетрагидрофуран или толуол), обеспечивая выходы от 65 до 90 % [23] .

В реакциях с участием индия арил- и винилгалогениды подвергаются обработке металлическим индием в присутствии катализатора Pd-C в водно-органической среде при температуре 50–70 °C. Продолжительность реакции составляет 6–8

часов, а выходы целевых продуктов достигают 80–93 % [24]. Щелочные и кислотные методы, включающие стадии гидролиза и дегалогенирования, проводят в условиях расплава гидроксида щелочного металла при температуре 280–360 °C и обеспечивают выходы в пределах 70–90 % в зависимости от используемого соединения [10].

Реакция Вюрца, основанная на взаимодействии арилгалогенидов металлическим натрием, проводится при температуре 180–250 °C с использованием металлического натрия или аналогичного активного металла в инертной атмосфере. Выходы бифенолов в этом случае составляют 60–80 % [25].

1.1.3 Метод получения 4,4'-бифенола окислением фенолов и кислотокатализируемой конденсацией

Окисление фенолов представляет собой эффективный метод синтеза бифенолов. Окисление большинства простых фенолов и некоторых производных анилина тетрахлоридом или окситрихлоридом ванадия приводит к образованию димерных продуктов преимущественно в пара-положении. Например, при смешении эквимолярных количеств фенола и тетрахлорида ванадия (Схема 1.1.3.1) в инертном растворителе с последующим гидролизом удаётся выделить 4,4'-бифенол, 2,4'-бифенол и 2,2'-бифенол в соотношении 8:4:1 с общим выходом 55–65 %. Остальная часть продукта представлена непрореагировавшим фенолом и около 5 % хлорированных бифенолов. Интересно, что сам фенол не окисляется окситрихлоридом ванадия при условиях протекания реакции с тетрахлоридом ванадия. Предполагается, что окислительное сочетание осуществляется через перегруппировку электронов в комплексах, содержащих как минимум два фенольных (или феноксидных) остатка и один металлоцентр. Существуют экспериментальные доказательства образования феноксидов ванадия. Селективность процесса можно объяснить формированием полярного или ионного переходного состояния, в котором на ароматическом кольце появляются заряды [26, 27].

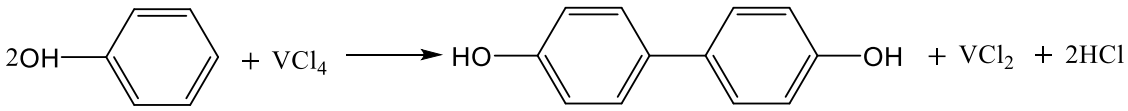


Схема 1.1.3.1

Кислотно-катализируемая конденсация также является действенным методом получения бифенолов. Так, реакция N-ацил- и N-сульфонил-O-арилгидроксиламинов с бензолом в кислой среде приводит к образованию 2- и 4-бифенолов. Анализ состава продуктов, направления реакции и влияния заместителей у атома азота и бензольного кольца указывает на участие иона феноксения в механизме. Образующийся ион феноксения далее взаимодействует с молекулой бензола или другими нуклеофилами, образуя биарильные продукты [28].

Термолиз эфиров представляет собой ещё один путь синтеза биарилов. При нагревании фенилбензоата с обратным холодильником в течение 10 дней в атмосфере азота образуются фенол, орто- и пара-бифенолы, дифенил и окись углерода. Аналогично, при термолизе фенилфенилацетата в указанных условиях образуются толуол, дибензил, стильбен, фенол, орто- и пара-бензилфенолы, 9-фенилксантен, а также вода и оксид углерода. При термолизе бензилбензоата происходит декарбоксилирование с выделением толуола, дифенилметана, дибензила, стильбена и бифенила. В свою очередь, термолиз бензилфенилацетата сопровождается образованием диоксида углерода, толуола, дибензила и стильбена. Исследования показали, что все эти процессы протекают по свободнорадикальному механизму, включающему гомолитический разрыв либо связи O–CO, либо O-алкильной связи, за которым следует распад образующихся радикалов [29].

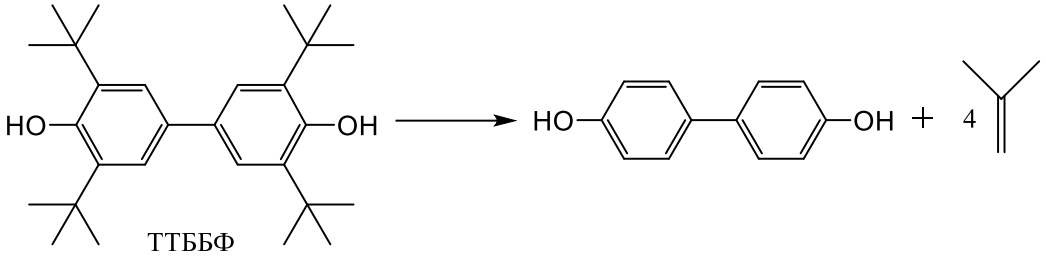
1.1.4 Метод получения 4,4'-бифенолов деалкилированием 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-бифенола или восстановлением 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона

1.1.4.1 Деалкилирование 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-пара-бифенола

Метод синтеза с использованием алюминия и п-крезола начинается с загрузки в круглодонную колбу объёмом 100 мл, оснащённую воздушным холодильником и магнитной мешалкой, 25 г п-крезола и 0,017 г алюминиевой фольги. Смесь нагревают до кипения и полного растворения алюминия, после чего охлаждают ниже 150 °C и добавляют 25 г (0,061 моль) 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дигидроксибифенила. Поверх холодильника устанавливают ловушку Дина-Старка и конденсатор с сухим льдом для улавливания и измерения объёма выделяющегося изобутилена. Смесь постепенно нагревают при перемешивании до 194 °C, при этом собирают 20 мл изобутилена. После завершения реакции (1.1.4.1.1) смесь охлаждают, разбавляют 50 мл толуола, фильтруют и промывают свежим толуолом. Полученный 4,4'-бифенол сушат в вакууме при 110 °C в течение 4 часов, достигая выхода 94 % [30].

В качестве альтернативного подхода к деалкилированию 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дигидроксибифенила может применяться метансульфоновая кислота. Реакцию проводят при температуре 150 °C в среде, состоящей из смеси алканов и толуола, продолжительностью 2 часа [8]. Другим эффективным подходом является применение гетерогенного катализатора Nafion-H: деалкилирование проводят при кипячении в толуоле, достигая выхода бифенола 97 %, при этом побочным продуктом выступает *трет*-бутилтолуол с выходом 98 % [31, 32]. Кроме того, в патенте [33] в качестве катализатора описано применение пара-толуолсульфокислоты, реакцию проводят при 180 °C, 5 ч. В другом патенте [34] предложено использовать разнообразные металлсодержащие кислотные катализаторы для проведения деалкилирования в сульфолане при 190 °C. Кроме того, при термическом деалкилировании смеси 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилбифенола, 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, орто-

трет-бутилфенола и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола в присутствии пара-толуолсульфокислоты в автоклаве при температуре 210–220 °С, давлении 0,05 МПа и продолжительности от 8 до 16 часов достигается выход бифенола 65 % [35].



ТТББФ

Схема 1.1.4.1.1

1.1.4.2 Восстановление 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона

Одним из возможных путей получения бифенола является окислительное дегидрирование фенола. Например, при взаимодействии фенола с 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилдифенохиноном при температуре 240 °С в течение 40 минут протекает реакция окислительного дегидрирования, приводящая к образованию бифенола, регенерации исходного дифенохинона, а также формированию изомерных побочных продуктов. Это подтверждает сложный характер механизма, включающего промежуточные стадии с участием хинонных структур [36].

Другим методом является окислительная конденсация фенола, проводимая над твердыми катализаторами, содержащими металлы, такие как медь, кобальт, марганец или хром. Эти катализаторы способствуют соединению двух фенольных молекул с образованием бифенола за счёт окислительной активации ароматического кольца [37]. Также в качестве эффективных катализаторов описаны аминокомплексы меди, которые проявляют высокую активность и селективность в реакции окислительной конденсации, обеспечивая образование нужного бифенольного продукта [38, 39].

Кроме того, бифенолы могут быть получены путём восстановления хинонных соединений. Так, восстановление 3,3',5,5'-ди-*трет*-бутилдифенохинона про-

водят в присутствии катализатора на основе рутения при температуре 130 °C и давлении водорода 20 psi в течение 2 часов. В результате получается целевой бифенол с высокой степенью восстановления исходного хинона [6].

1.1.5 Метод получения бифенола щелочным гидролизом алкильных эфиров бифенола и дегалогенированием диарилгалогенов по реакции Вюрца

Щелочной гидролиз алкильных эфиров бифенола представляет собой эффективный метод получения дигидроксиарильных соединений (Схема 1.1.5.1). В частности, было показано, что с использованием гидрида натрия и триметилсилисульфида натрия в качестве реагентов можно проводить щелочной гидролиз диметиловых эфиров бифенола. В исследованиях Хву и Тцей было установлено, что при проведении реакции в 1,3-диметил-2-имидазолидиноне при температуре 185 °C в запаянной ампуле достигается высокий выход продуктов – до 96 % [40]. В последующих экспериментах те же авторы использовали смесь бис(триметилсилил) амидов натрия и бис(изопропил) амидов лития в среде тетрагидрофурана и 1,3-диметил-2-имидазолидинона, также в запаянной ампуле при температуре 185 °C. Этот подход позволил повысить эффективность реакции и достичь выхода до 99 % [41].

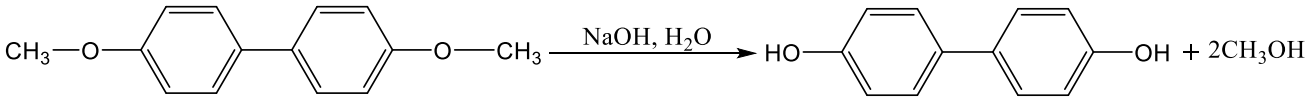


Схема 1.1.5.1

Одним из альтернативных методов деметилирования ароматических метиловых эфиров является применение трибромида бора. Процесс протекает при комнатной или пониженной температуре. Для синтеза бифенола реакцию проводили в дихлорметане, начиная с охлаждения до минус 80 °C и постепенно нагревая смесь до комнатной температуры в течение 24 часов. Полное деметилирование обеспечивало выход целевого бифенола 86 % [42].

Кроме того, синтез бифенолов возможен через дегалогенирование диарилгалогенидов по реакции Вюрца, при которой металлический натрий используется в

качестве восстановителя [43]. Процесс проводят при высокой температуре – в диапазоне 180–250 °C – в инертной атмосфере (азот или аргон) с использованием растворителей, таких как толуол или ксилол. В этих условиях происходит образование органических радикалов вследствие металл-галоген обмена, после чего следует их рекомбинация с образованием биарильных связей. Реакция протекает по механизму, включающему образование ионов натрия и взаимодействие их с галогеном, приводящее к эффективному формированию целевых бифенолов. В зависимости от структуры исходных соединений и параметров реакции, выход продуктов может достигать 60–80 %.

1.1.6 Биотехнологические методы получения 4,4'-бифенола

Биогидроксилирование с использованием ферментов грибов Beauveria bassiana представляет собой перспективный биотехнологический подход к селективной модификации различных органических субстратов. В работе [44] описано биогидроксилирование амидов, а также родственных им аминогруппосодержащих, кетоновых и углеводородных соединений с использованием ферментов штамма Beauveria bassiana ATCC 7159. Исследование распределения продуктов реакции, а также данные, полученные при селективном ингибировании с применением специфических ингибиторов цитохрома Р-450 (изосафрола, 1-аминобензотриазола и фенилацетилена), указывают на наличие в клетках B. bassiana множества ферментов-гидроксилаз с различной субстратной специфичностью. В статье представлена парадигма интерпретации механизмов микробного гидроксилирования, а также описаны существующие модели активных центров ферментов, действующих в этих биотрансформациях.

Другим биокаталитическим методом является окислительное связывание фенолов под действием пероксидазы хрена. При этом в присутствии перекиси водорода происходит ферментативное окисление фенола, в результате которого образуются димеры, тримеры и полимеры более высокой молекулярной массы. Эти полимерные продукты, как правило, нерастворимы в воде и могут быть отделены из реакционной смеси посредством центрифугирования. Однако в ходе анализа также

были выявлены низкомолекулярные соединения, такие как о,о'-бифенол, п,п'-бифенол, о,п'-бифенол, о-феноксифенол и п-феноксифенол, что свидетельствует о возможности направленного синтеза биарильных структур на основе ферментативных систем [45].

Заключение

4,4'-Бифенол представляет собой важный синтетический мономер, широко используемый в производстве термостойких полимеров, эпоксидных смол, антиоксидантов, стабилизаторов и жидкокристаллических материалов. С учетом расширяющегося спектра его применения, актуальной задачей является разработка высокоэффективных, селективных и экономически оправданных методов его получения.

В данной главе проанализированы различные подходы к синтезу 4,4'-бифенола, включая щелочное плавление сульфокислот, металл- и металлорганические методы (реакции Сузуки, Ульмана, Стилле и др.), окислительную конденсацию, электросинтез, термолиз эфиров и биотехнологические пути. Несмотря на достижения в области катализируемых металлосодержащими соединениями реакций, многие из этих подходов характеризуются недостатками: невысокой селективностью, сложностью очистки, необходимостью использования дорогостоящих или токсичных реагентов, а также значительными энергозатратами.

На этом фоне метод деалкилирования пространственно-замещённых бифенильных производных, в частности 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила, представляется наиболее перспективным направлением синтеза 4,4′-бифенола. Он обеспечивает высокие выходы целевого продукта (до 97 %), мягкие и воспроизводимые условия реакции, возможность использования как гомогенных (метансульфоновая кислота, п-толуолсульфокислота), так и гетерогенных катализаторов (например, Nafion-H), а также простой контроль за стадиями процесса, включая отгонку изобутилена. Кроме того, данный подход позволяет избежать стадий окисления и восстановления, характерных для ряда альтернативных методов, и существенно снижает образование побочных продуктов. Всё это делает деалки-

лирование предпочтительным методом с точки зрения промышленной применимости, масштабируемости и экологической устойчивости синтеза, превращая его в ключевое направление в технологии получения 4,4'-бифенола.

1.2 Способы получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона

3,3′,5,5′-Тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинон (ТТБДФХ) представляет собой важное органическое соединение, сочетающее в себе высокую химическую стабильность и реакционную способность. Оно широко используется как исходное соединение для получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила (ТТББФ) – ключевого промежуточного продукта в синтезе 4,4′-бифенола, который, в свою очередь, является ценным мономером в производстве термостойких полимеров, антиоксидантов, стабилизаторов и композиционных материалов. Таким образом, синтез ТТБДФХ занимает центральное место в цепочке получения функциональных ароматических мономеров, критически важных для современной химической и материаловедческой промышленности.

Кроме того, ТТБДФХ находит самостоятельное применение в органическом синтезе как мягкий дегидрирующий агент, позволяющий избирательно окислять различные субстраты в мягких условиях. Его использование обеспечивает высокий уровень селективности и совместимость с чувствительными функциональными группами, что делает его востребованным в тонком органическом синтезе и синтезе биоактивных соединений.

В настоящей главе рассматриваются основные подходы к синтезу ТТБДФХ, включая окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола как органическими и неорганическими окислителями, так и молекулярным кислородом в присутствии каталитических систем. Приводится сравнительный анализ эффективности, селективности, устойчивости катализаторов, а также экологических и технологических аспектов различных методов. Основной акцент сделан на разработке селективных и промышленных технологий, обеспечивающих стабильный синтез ТТБДФХ с высоким выходом продукта и снижением образования побочных отходов.

1.2.1 Окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола с использованием органических и неорганических окислителей

При использовании различных пероксидных окислителей состав образующихся продуктов заметно варьируется. Например, взаимодействие 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (ДТБФ) с *трет*-бутилгидропероксидом в мягких условиях (температура не выше 30 °С) при катализе ди-(метилбензоата)кобальтом сопровождается получением ТТБДФХ – выход 31 % и 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинона (ДТББХ) – 59 % (см. схему 1.2.1.1) [46]:

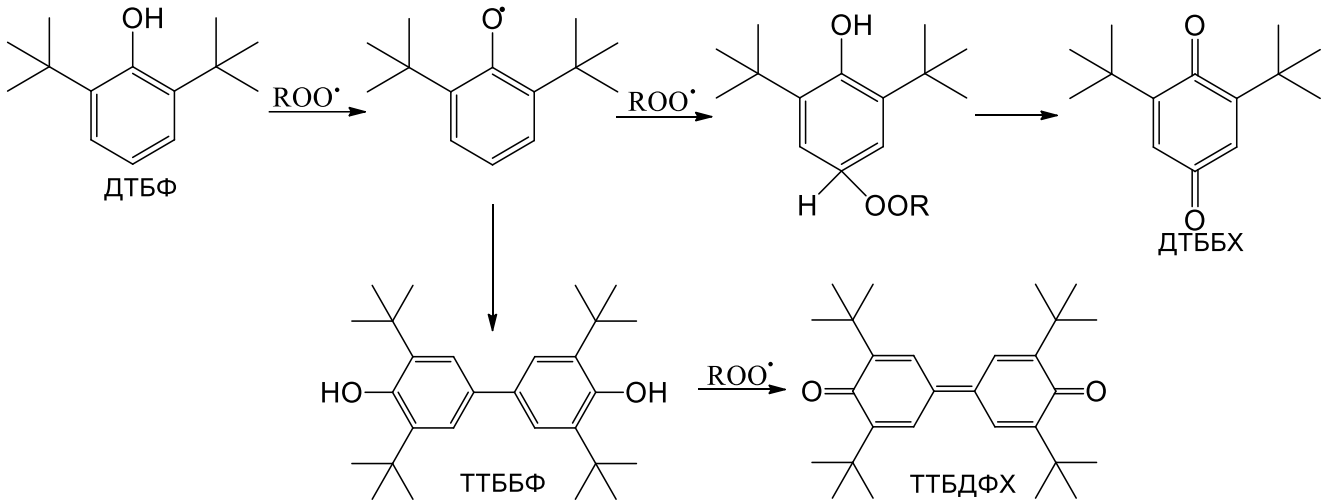


Схема 1.2.1.1

Взаимодействие ДТБФ с дибензоилпероксидом [47] протекает с образованием ТТБДФХ (50 %) и 3,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенилбензоата (16 %) по схеме 1.2.1.2.

Полимерные салицилдииминовые комплексы ванадия и молибдена окисляют ДТБФ в среде *трет*-бутилпероксида до ДТББХ и ТТБДФХ [48]. Аналогичные работы проведены и для салицилендиминовых комплексов марганца (II) [49].

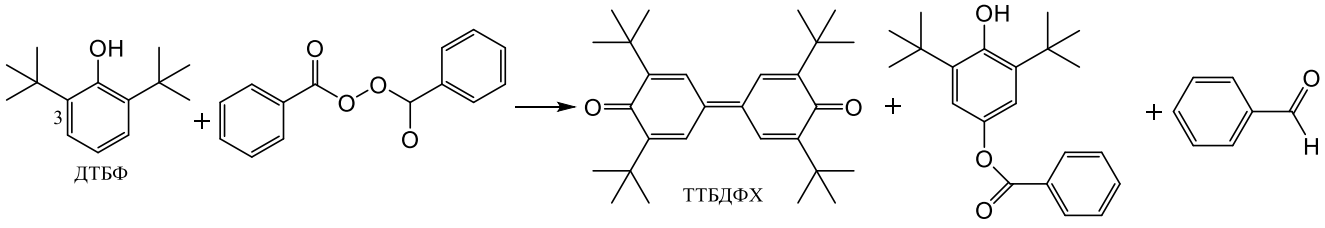


Схема 1.2.1.2

При проведении реакции окисления с применением пероксида водорода и трифторуксусной кислоты в роли катализатора достигается выход ТТБДФХ, составляющий 70 % [50]. При взаимодействии ДТБФ с пероксидом никеля в бензольном растворе при температуре 40 °С возможно достижение выхода ТТБДФХ до 99,9 % [51, 52].

Окисление пероксидом водорода возможно также и в уксусной кислоте при 120°С в течение 2 часов [53].

Кроме того, окисление ДТБФ с использованием гомогенных металлокомплексных катализаторов в ряде случаев сопровождается низкой селективностью: наряду с целевым ТТБДФХ в продуктах реакции обнаруживается также 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинон (см. схему 1.2.1.3), что негативно сказывается на выходе основного соединения [54, 55].

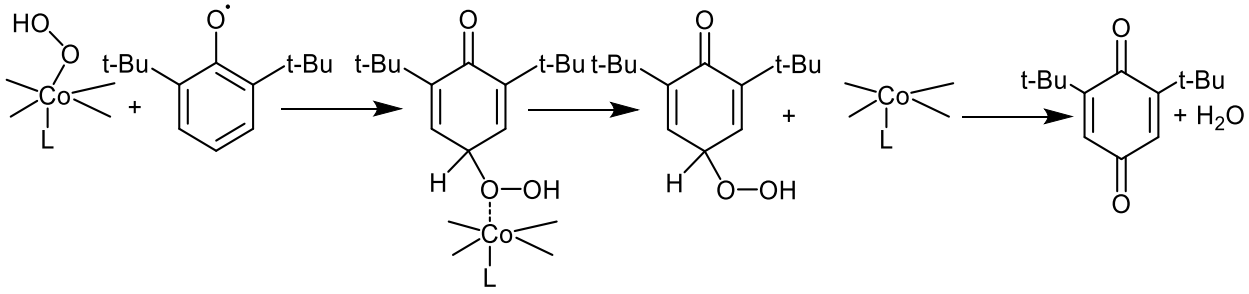


Схема 1.2.1.3

В следующей работе [56] было проведено окисление ДТБФ *трет*-бутилгидропероксидом и тетрасульфонатом фталоцианина кобальта (II) ([CoPcTS]$^{4-}$) в смеси метанол – вода 4:1. В результате были получены преимущественно продукты сочетания ТТБДФХ и ТТББФ при соотношении окислитель/субстрат менее 10. Конверсия ДТБФ составила 70 % через 3 ч и 86 % через 8 ч при исходном количестве ДТБФ, *трет*-бутилгидропероксида и [CoPcTS]$^{4-}$ в миллимолях 0,300, 1,52 и 3,0×10^{-3} соответственно. ТТББФ редко обнаруживается среди продуктов окисления ДТБФ, предположительно вследствие его дальнейшего окисления до ТТБДФХ. При этом также происходит деградация [CoPcTS]$^{4-}$ под действием *t*-BuOOH. Около ¾ катализатора разложилось в течение первого часа и около 2 % катализатора осталось

через 8 часов. Те же авторы [57] показали, что при использовании тетрасульфонат-фталоцианина железа в аналогичных условиях также осуществляется окисление ДТБФ до ТТБДФХ. При этом мольное соотношение катализатор:субстрат:окислитель составляло 1:400:500. Конверсия ДТБФ в течение первых 3 минут составила 70-80 %.

Выход ТТБДФХ достигает 95,2 % при использовании имидазольных и бензотриазиновых комплексов меди с пероксидом водорода [58].

Силикаты титана в водно-пероксидной среде также успешно окисляют ДТБФ. Контроль образования ТТБДФХ осуществляли хроматографическими методами. Реакцию проводили при 70 °С [59]. Этими же авторами было показано, что композиция оксида титана и золота более селективны по отношению к окислению ДТБФ, что приводит к 100 % выходу ТТБДФХ в смеси метанола и пероксида водорода [60].

Авторы следующей работы исследовали реакцию бромида ди-*трет*-бутилбензола в среде пиридина. В процессе реакции искомый бромид димеризуется в ТТБДФХ [61].

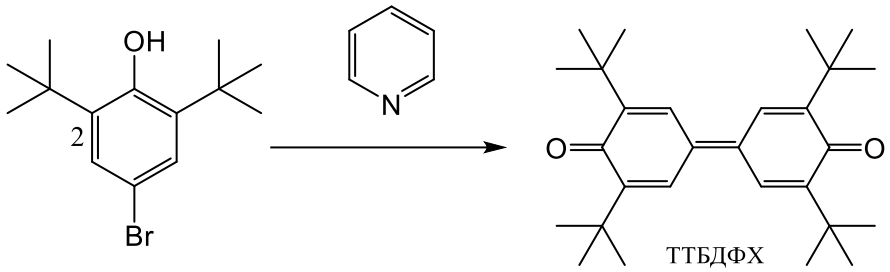


Схема 1.2.1.4

Также известен метод применения оксоаммонийных солей для окисления ДТБФ до ТТБДФХ. Например, производное 4-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидоксила окисляет фенол в течение 20 минут при комнатной температуре с выходом 80-82 % [62]. Используя также пиперидиновые производные российские исследователи окислили фенолы в течение 48 часов [63, 64].

В представленных ниже патентах ТТБДФХ получали различными способами. Так, в работе [65] его синтезировали окислением 2,6-ди-*трет*-бутилфенола

пероксидом водорода на полупроводниковых материалах, модифицированных благородными металлами (Au, Zr, Pd, Ce), в растворе ацетонитрила при выдержке 4–6 часов.

Согласно данным патента [66] в автоклав загружают 200 г ДТБФ и 1 г 50 %-ого раствора гидроксида калия. В реактор подают кислород до достижения манометрического давления 0,7 МПа, после чего смесь нагревают до 200 °С в течение 30 минут. В результате реакции получают 147,5 г целевого продукта – ТТББФ, 11,0 г побочного ТТБДФХ и 31,7 г непрореагировавшего исходного ДТБФ.

В следующем патенте [67] к раствору $K_3Fe(CN)_6$ и КОН в инертной среде азота добавляли раствор ДТБФ и перемешивали в течение 5 ч с получением ТТБДФХ, который восстанавливали Zn в присутствии AcOH с получением ТТББФ. В патенте [68] также использовали $K_3Fe(CN)_6$ и КОН в качестве катализатора окисления. В то время как комплексы железа (III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой в основном окисляют ДТБФ до ДТББХ с максимальной конверсией [69].

Комплексы висмута в присутствии кристаллического йода окисляют фенол и его производные до хинона [70].

Фотоокисление ДТБФ в присутствии сенсибилизатора эритрозина в течение 30 часов приводит к выходу ТТБДФХ 42 % [71].

Смесь ТТБДФХ и ТТББФ была получена при ферментативном окислении ДТБФ грибной тирозиназой при pH 6,8. Кроме того, авторы этого патента показали, что получить ТТБДФХ можно также при окислении оксидами свинца, марганца, серебра и комплексом меди с аминами [72]. При использовании галогенидов меди американскими исследователями была также показана возможность окисления алкилфенолов до хинонов [73].

Смесь ТТБДФХ и ДТББХ была получена при обработке ДТБФ озонидом трифенилфосфита [74].

Электрохимическое окисление ДТБФ в щелочном метаноле позволяет получить ТТБДФХ с выходом 93 % [75].

ТТБДФХ с выходом 89 % получается и при хлорировании дисульфида бис(*трет*-бутилфенола) с последующей обработкой реакционной смеси триэтиламином [76].

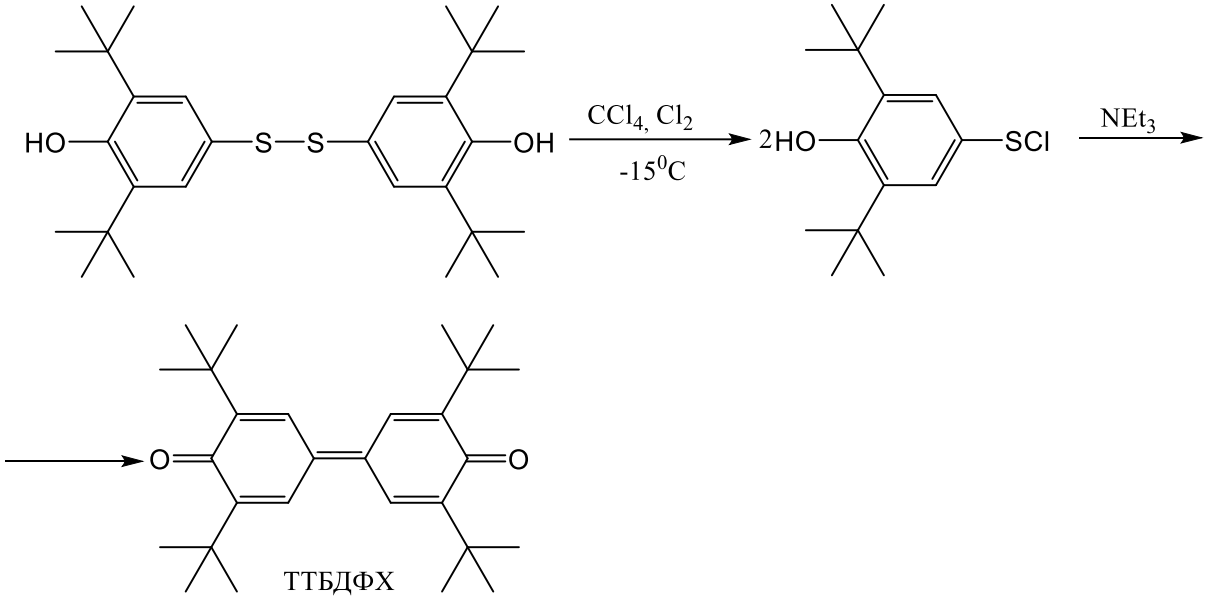


Схема 1.2.1.5

Известны также примеры прямого окисления фенолов с использованием альтернативных окислителей. В частности, описана реакция окислительной димеризации ДТБФ в присутствии хлорамина в качестве катализатора [77]. Предполагается, что процесс протекает по радикальному механизму. Реакцию проводят при температуре 120–145 °С в безкислородной среде (азот) и с избытком фенола. При таких условиях выход ТТБДФХ достигает 54 %.

Как показано в работе [78], взаимодействие ДТБФ с моно- и двухлористой серой приводит к образованию ТТБДФХ с выходом до 70 %. При окислении пространственно затруднённых фенолов нитритами металлов (Cu, Cd, Pb, Ag, Zr, Cr) в присутствии ангидридов перхлор- или перфторкарбоновых кислот [79, 80] избирательно формируются производные бензохинона. Для ДТБФ в таких условиях основным продуктом реакции является ТТБДФХ. Также установлено, что в присутствии йодной кислоты в растворе диметилформамида 2,6-диалкилфенолы, обладающие стерической защитой, эффективно превращаются в дифенохиноны [81]. По

данным ЭПР-спектроскопии, реакция протекает по радикальному механизму. Процесс проводят при температуре 85–95 °С в течение 5–10 минут, достигая выхода ТТБДФХ до 94 %. Изучение реакции образования различных продуктов радикальных взаимодействий метанольного раствора ДТБФ с кристаллическим йодом и перекисью водорода, в том числе и с образованием ТТБДФХ, была представлена в работе [82]. Этим же автором были изучены механизмы радикального взаимодействия [83] .

Авторами работы [84] была изучена реакция взаимодействия при комнатной температуре оксида азота (IV) с ДТБФ, изучено влияние растворителя на процесс окисления и нитрования ДТБФ.

Было также показано, что при взаимодействии тионилхлорида с 2-(ацетиламино)-3-[3′,5′-ди-*трет*-бутил)-4гидроксифенил]-пропановой кислотой вместо ожидаемого хлорангидрида аминокарбоновой кислоты были получены ТТБДФХ и ТТББФ с выходами 44 % и 56 % соответственно [85].

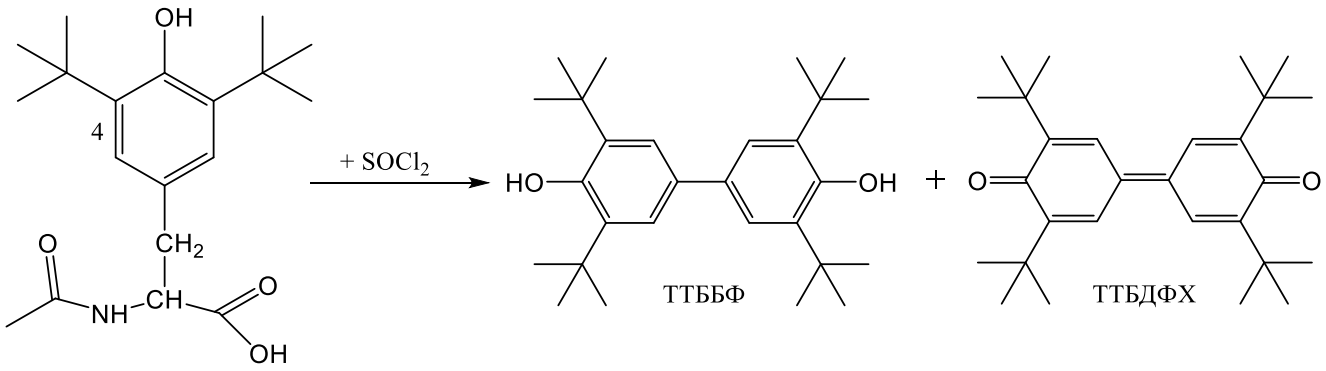


Схема 1.2.1.6

Кроме того, при использовании нитрата серебра в спирто-основной среде было осуществлено аналогичное окисление ДТБФ до ТТБДФХ [86].

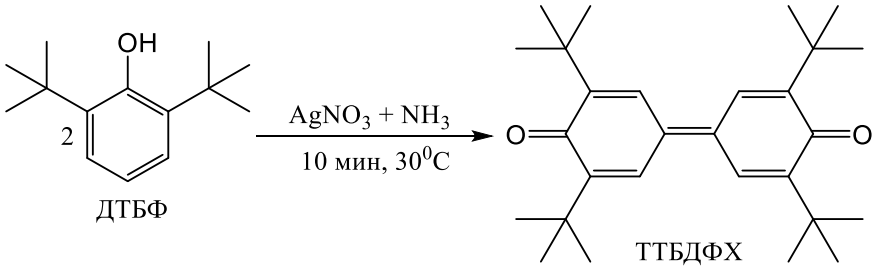


Схема 1.2.1.7

При использовании оксида свинца и 70 %-ной хлорной кислоты авторы следующей работы получили смесь ДТББХ и ТТБДФХ [87].

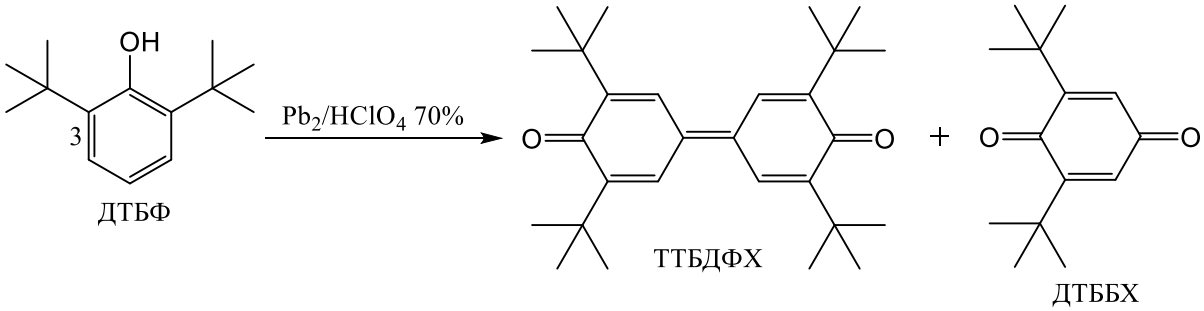


Схема 1.2.1.8

В польском патенте [88] ТТБДФХ получают с высоким выходом и селективностью путем окисления ДТБФ (I) $HClO_4$ в водном растворе MeCN с последующим окислением водным раствором $Ce(ClO_4)_4$ (II) с использованием 2 моль II на моль I.

В японском патенте [89] дифенохиноны получают окислением бисфенолов оксокислотами. Смесь раствора ТТББФ в толуоле и водного раствора HNO_3, содержащая $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$ перемешивали при 85 °C в течение 30 мин; выход ТТБДФХ составил 99,5 %, чистота – 100 %.

Кремниевые производные полученные из литиевых солей ДТБФ димеризуются под действием оксида свинца в ТТБДФХ [90].

Необычная реакция окисления ДТБФ до ДТББХ с использованием молекулярных сит, цеолитов и различных металлокомплексов фталоцианинов была описана в патенте [91].

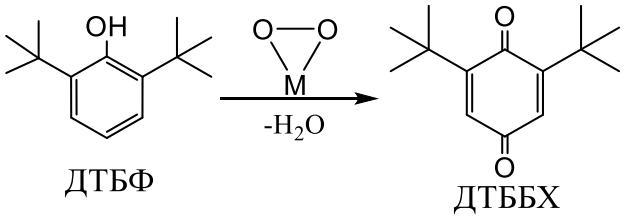


Схема 1.2.1.9

Окисление ДТБФ оксидом марганца (IV) приводит к образованию ТТБДФХ с выходом до 88-90 % [92, 93].

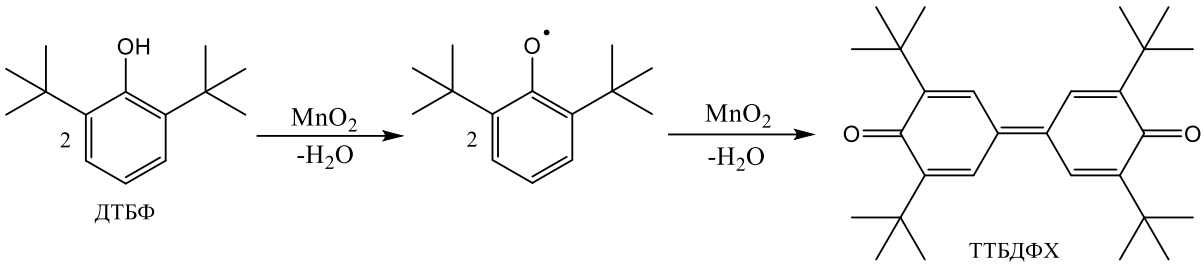


Схема 1.2.1.10

Использование ацетата марганца (III) при окислении различных замещенных фенолов приводит к образованию биарилов с выходами 64-95 % [94, 95]. В следующей работе при окислении фенола [$Mn(OAc)_3$] при 100 °С в течение 5 минут был получен ТТБДФХ с 98 % выходом [96].

Ионы марганца, закреплённые на оксиде магния, обеспечили 100 % конверсию при окислении ДТБФ, превосходя по эффективности ионы кобальта, меди и железа. Максимальный выход ТТБДФХ (98 %) был достигнут при использовании 16,7 мас.% катализатора в бензольной среде [97]. Кроме того, ионы марганца, интеркалированные на оксиды кальция, лантана, циркония и цинка, также проявляют 100 % селективность в окислении фенолов, однако наибольший выход продукта наблюдается исключительно при применении оксида магния.

Гетеробиметаллические комплексы Cu-Co-Cu и Cu-Fe-Cu в зависимости от аминного лиганда и пероксидного окислителя окисляют ДТБФ до ТТБДФХ с выходом до 98 % [99].

Дифенохиноны также получали окислением алкилфенолов в присутствии катализаторов MgO, содержащих ионы Mn, Cu, Co и/или Fe. Водные растворы $Mn(NO_3)_2$ и MgO перемешивали 10 часов при комнатной температуре, сушили и прокаливали в атмосфере азота при 600 °С в течение 2 часов с получением катализатора MgO, содержащего 1 % Mn^{2+}. Раствор ДТБФ в бензоле перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре в присутствии катализатора с получением 94 % ТТБДФХ [100].

Окисление ДТБФ в хлороформе перманганатом калия при 50˚С привело к образованию ТТБДФХ с выходом 67 % [101]. В другой работе в течение 1,5 часов и температуре 51°С был достигнут выход в 90 % [102]. При использовании того же окислителя выход ТТБДФХ составил 92,9 % [103].

Смесь оксидов кремния, ванадия и вольфрама окисляют соответственно ДТБФ до ТТБДФХ с выходом 100 % соответственно. Реакция осуществлялась при комнатной температуре в течение 24 часов. Помимо этого, в обзоре была отмечена высокая эффективность окисления ДТБФ с использованием различных окислительных систем, включая хлориды железа под действием микроволнового излучения, хлориды меди, карбонат серебра, нитрат аммония в трифторуксусной кислоте, изопентилнитрит, ацетат кобальта (III) и гексацианоферрат калия [104, 105]. Для всех перечисленных вариантов выход целевого продукта находился в диапазоне 90–100 %. Кроме того, было показано, что хлориды кальция, алюминия, цинка и железа, проявляющие свойства кислот Льюиса, также эффективно окисляют фенол, обеспечивая высокие выходы продуктов [106].

При использовании мезопористых силикатов ванадия селективность образования ТТБДФХ достигла 98,5 %. Условия окислительной реакции были 50°С и 3 часа [107].

Сплав оксидов стронция и марганца количественно окисляет ДТБФ до ТТБДФХ в течение 3 часов [108].

Макроциклические аминовые комплексы железа способны окислять ДТБФ с выходом до 32 % ТТБДФХ [109].

Поли(стирен-со-диметиламиноэтил)метакрилат и поли(метил-метакрилат-со-диметиламиноэтил)метакрилат были получены в процессе совместного окисления ДТБФ пероксидом водорода и комплекса три(2-аминоэтил)амина меди. Причем без применения катализаторного комплекса меди реакция не протекает [110].

Авторы работы [111] сообщают, что полимерные комплексы $\{[Cu_6(TTTMB)_8I_3]9I_{26}H_2O\}_n$ и $\{[Cu_6(TTTMB)_8(OH)_4(H_2O)_6]8(NO_3)34.5H_2O\}_n$ обладают высокой каталитической активностью при окислении ДТБФ. Аналогичные

результаты получены и для гибридных комплексов NPV_6Mo/C. Выход ТТБДФХ составил 81 % [112].

Интерес представляет реакция окисления ДТБФ и гидрохинона с использованием оксида азота (IV) в качестве окислителя при мольном соотношении гидрохинона к NO_2 0,5:1 [113].

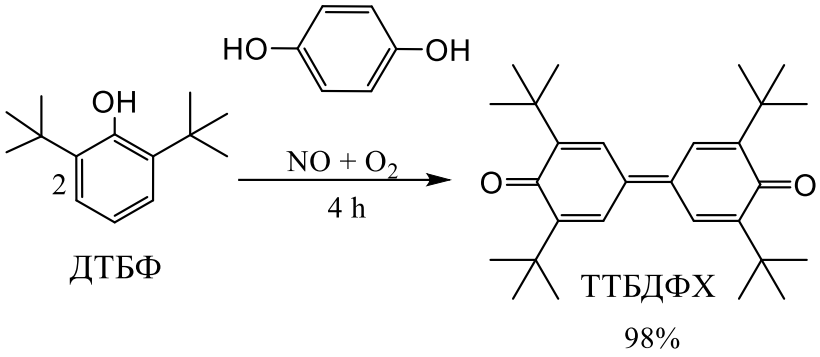


Схема 1.2.1.11

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что, несмотря на высокую степень превращения в ТТБДФХ и мягкие температурные условия, прямое окисление фенолов пероксидными агентами представляет собой экономически нецелесообразный путь. Это обусловлено постоянным потреблением дорогостоящего окислителя, образованием токсичных побочных продуктов, взрывоопасностью используемых пероксидов, а также необходимостью применения коррозионностойкого оборудования. В этом контексте наибольший интерес вызывают регенеративные каталитические процессы, в которых в качестве окислителя используется доступный и экологически безопасный молекулярный кислород воздуха.

1.2.2 Окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола молекулярным кислородом

Образование ТТБДФХ при окислении ДТБФ обусловлено процессом C–C-димеризации феноксильных радикалов, возникающих в ходе окисления стерически затруднённого ДТБФ молекулярным кислородом (см. схему 1.2.2.1).

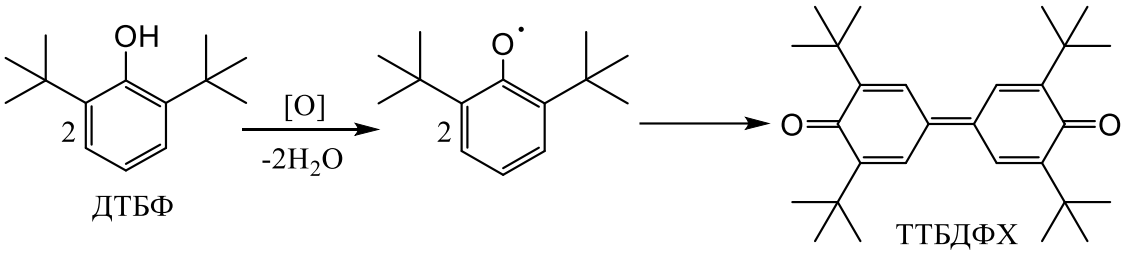


Схема 1.2.2.1

Образование феноксильных радикалов при окислении фенолов подтверждено методом ЭПР-спектроскопии, а их физико-химические характеристики подробно рассмотрены в ряде обзорных публикаций [114, 115] и специализированных монографий [116, 117]. Интенсивное окисление стерически затруднённых фенолов молекулярным кислородом в отсутствие металлорганических катализаторов наиболее эффективно протекает в щелочной среде [118, 119, 120, 121, 122]. Состав образующихся продуктов определяется как структурой исходного фенола, так и параметрами реакции. Для ДТБФ процесс протекает по анион-радикальному механизму, при котором первым интермедиатом является феноксильный радикал, вступающий затем в реакцию димеризации (см. схему 1.2.2.2) [116, 117, 123]. Реакция проводится при 50–100 °C, преимущественно в полярных растворителях, таких как этанол или *трет*-бутанол. В данных условиях выход ТТБДФХ может достигать 98 % [123, 124].

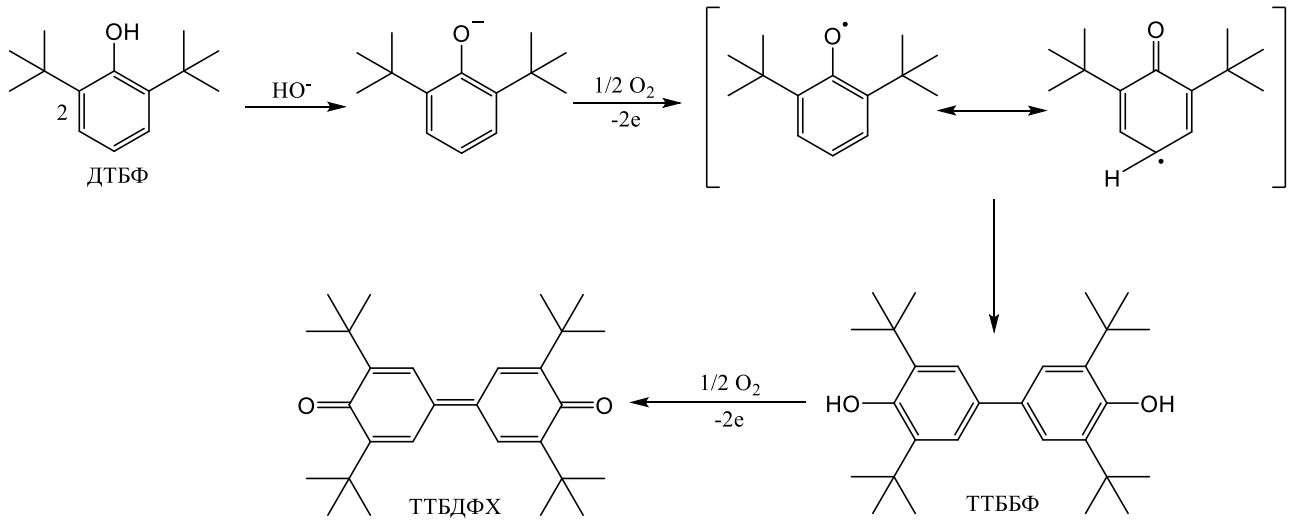


Схема 1.2.2.2

Окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов с различными пара-заместителями (например, CH_3, C_2H_5, $CH(CH_3)_2$, CH_2OCH_3, $CH_2OC_2H_5$, CH_2NH_2, $CH_2N(CH_3)_2$) в водно-спиртовых щелочных растворах под действием молекулярного кислорода приводит к образованию 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида или ДТББХ. Формирование хинонной структуры наблюдается при достаточно высокой концентрации кислорода в системе.

Ключевым недостатком таких процессов в щелочной среде является затруднённая регенерация щёлочи, что, как правило, требует её последующей нейтрализации кислотами. Это не только увеличивает расход реагентов, но и сопровождается образованием сточных вод, повышая как эксплуатационные затраты, так и экологическую нагрузку на производство антиоксидантов [125, 126, 127].

Добавление металлорганических катализаторов позволяет существенно повысить скорость окисления пространственно затруднённых фенолов. Особенно активно изучены реакции с участием гомогенных каталитических систем на основе медных солей в сочетании с аминами [54, 128, 129, 130, 131]. Выход и селективность реакции определяются совокупностью факторов, включая строение фенольного субстрата, тип катализатора, состав реакционной системы, природу реакционной среды и температурный режим.

В работе [132] изучено влияние растворителя, окислителя и температуры на селективность окисления кислородом 2,6-дизамещённых фенолов с использованием каталитической системы на основе медь-аминного комплекса и оксидов металлов. Установлено, что в неполярной среде при комнатной температуре и присутствии аминов диоксид свинца способствует преимущественному образованию полифениловых эфиров через C–O-сочетание. В то же время в кислой среде при повышенных температурах реакция идет по пути C–C-сочетания с образованием дифенохинонов. Для целенаправленного получения бензохинонов авторы рекомендуют использовать диметилформамид в качестве растворителя.

Согласно данным [133], для окисления стерически затруднённых фенолов применяются различные медные комплексы с пиридиновыми и аминовыми лигандами. Также исследованы катализаторы на основе медных комплексов с основаниями Шиффа, которые показали высокую активность в окислении ДТБФ [134].

Влияние магнитного поля на окисление ДТБФ салицилендииминовых комплексов кобальта было изучено в [135]. В зависимости от силы магнитного поля максимальный выход ТТБДФХ составил 70 %.

В других работах были приведены электрохимические характеристики используемых комплексов кобальта с основаниями Шиффа на основе салициловой кислоты [136] [137] [138].

Описан метод синтеза ТТБДФХ, основанный на окислении ДТБФ молекулярным кислородом или воздухом с использованием биядерных карбоксилатных комплексов меди (II) в качестве катализаторов [139].

Известно, что один из промышленных способов получения ТТБДФХ, основанный на применении медно-аммиачного комплекса ацетата меди (I), был реализован на опытно-промышленной установке в Стерлитамаке для производства 4,4′-бифенола на основе ТТББФ [140]. Однако, несмотря на мягкие условия проведения реакции (около 60 °C) и практически полную конверсию исходного фенола, процесс оказался технологически нестабильным, что ограничило его дальнейшее использование. Каталитический раствор сохранял активность в течение трёх циклов, после чего в системе накапливались смолы, приводившие к снижению выхода целевого соединения. Это требовало регулярной замены катализатора, увеличивая расход реагентов и объём сточных вод.

Дополнительной проблемой стало ухудшение качества получаемого ТТББФ из-за остаточных примесей солей меди, способных инициировать нежелательные процессы окисления в полимерных материалах, где применялся антиоксидант. Указанные технологические и экологические трудности стали причиной прекращения производства ТТББФ на данной установке.

Установлено, что соли меди (I) и лития в среде уксусной кислоты и её ангидрида способны окислять ДТБФ до ТТБДФХ [141]. Аналогичный результат наблюдается при взаимодействии производных медных (I) комплексов с ДТБФ в присутствии кислорода, что приводит к димеризации фенола с образованием ТТБДФХ [142].

В ряде исследований [143, 144] рассмотрены альтернативные катализаторы на основе металлов с переменной валентностью. В частности, окисление ДТБФ успешно осуществляется с участием основных оксидов MgO, CaO, La_2O_3, ZrO_2, ZnO, модифицированных катионами Mn^{2+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} [54]; а также в присутствии соединений, содержащих такие металлы, как Cu, Mn, Fe, Ni, Co, Pd, V [6], и Cr, Mo, Zn, Pt, Pd [121]. Перспективными оказались также гетерополикислоты [145]; а также соли и отдельные комплексы Co^{2+} и Fe^{3+} [70, 146].

Механизм реакции включает образование комплекса металла переменной валентности, который первоначально окисляет ДТБФ, а затем сам регенерируется кислородом воздуха (схема 1.2.2.3).

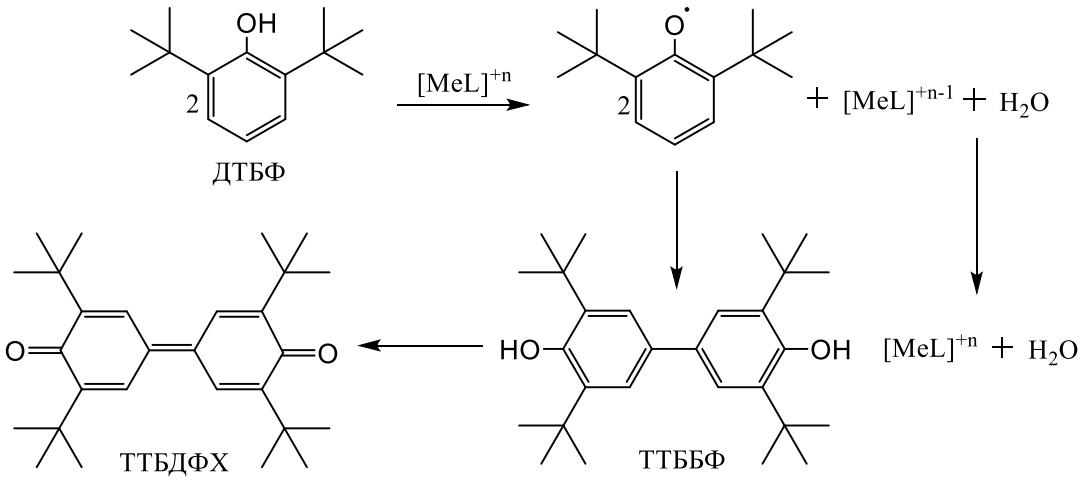


Схема 1.2.2.3

Согласно данным работы [147] на первом этапе каталитического цикла катализатор присоединяет молекулу кислорода с образованием димерного комплекса, находящегося в равновесии с мономерной формой. Направление этого равновесия зависит от природы растворителя: в полярной среде оно смещается в сторону мономера.

Образующийся аддукт кислород–салькомин способен осуществлять перенос атома водорода от молекулы фенола, инициируя окислительный процесс (схема 1.2.2.4).

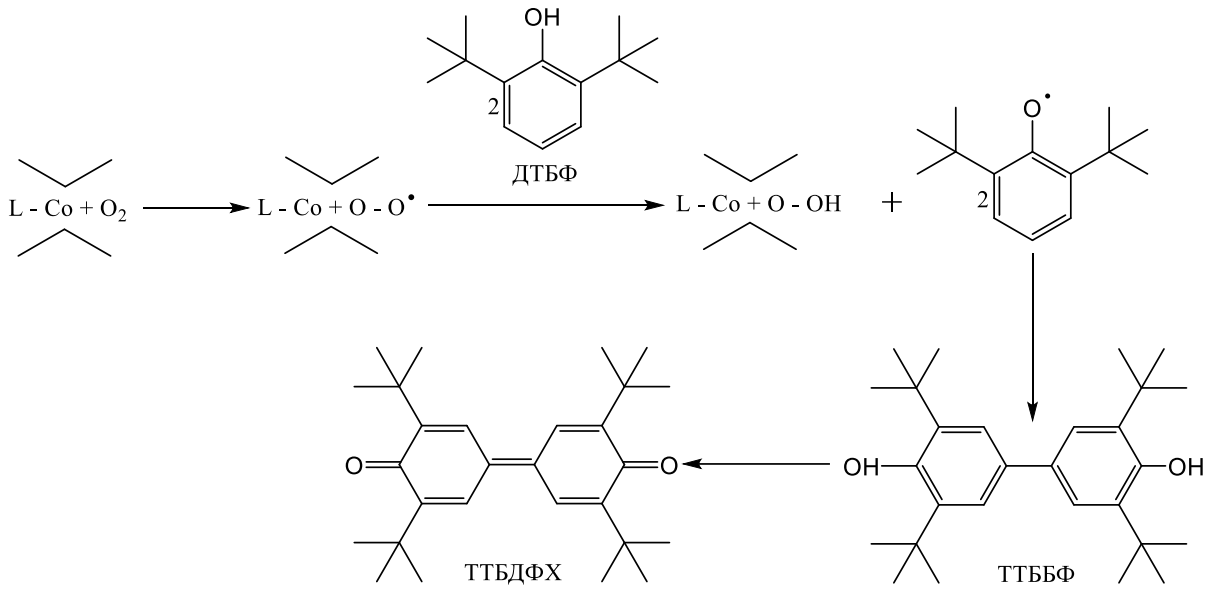


Схема 1.2.2.4

Ряд исследований [129, 147, 148, 149], посвящён гомогенно-каталитическому окислению моно- и дизамещённых фенолов с использованием металлфталоцианиновых комплексов. Установлено, что применение этих катализаторов позволяет направленно получать соответствующие бензохиноны и дифенохиноны с высокой селективностью.

Синтез бензохинонов возможен, в частности, в присутствии бис(салицилальдегид)этилендиаминового комплекса кобальта, а также кобальтфталоцианина в диметилформамиде, который одновременно выполняет функцию лиганда по отношению к катализатору [147]. Показано, что при окислении 2,6-ди-*трет*-бутилфенола до ТТБДФХ высокую каталитическую активность проявляют фталоцианиновые комплексы меди и марганца. Кроме того, в присутствии железофталоцианина и при достаточном времени реакции наблюдается практически полное превращение исходного фенола в ТТБДФХ [129]. В работе [150] исследована возможность замены фталоцианинов на порфирины кобальта, железа, марганца и меди в качестве катализаторов окисления замещенных фенолов. В последующей работе [151] показано,

что ДТББХ и ТТБДФХ могут быть получены из ДТБФ с высоким выходом и селективностью при мягких условиях. Металлопорфирины CoTPP и MnTPPCl (TPP = тетрафенилпорфирин) использовали в качестве катализаторов, а кислород – в качестве окислителя.

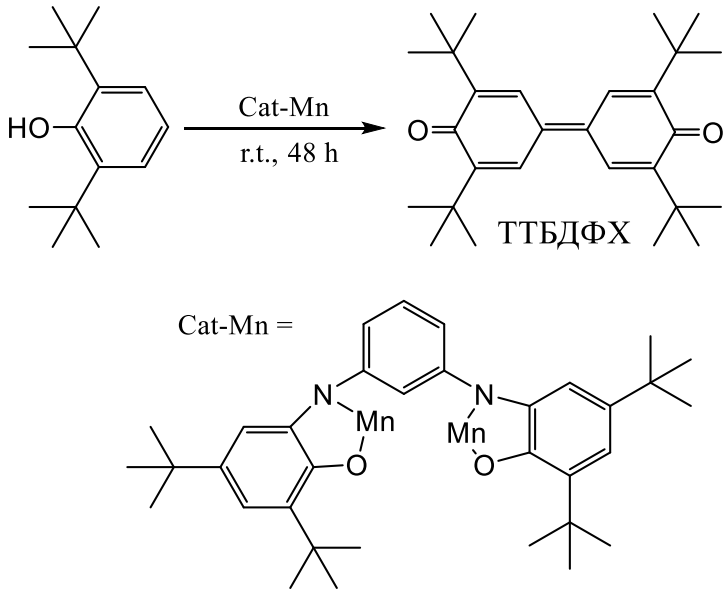


Схема 1.2.2.5

Окисление 2,6-$(Me_3C)_2C_6H_3OH$ используется в тестовой реакции для изучения каталитической активности Mn-порфирина, нанесенного на цеолит. Каталитические частицы регенерируются либо химически, либо электрохимически. Каталитическая система на цеолитах, подвергнутая электрохимической регенерации, приводила к высокой селективности в отношении дифенохинона [152].

Изучено окисление ДТБФ молекулярным кислородом в различных каталитических системах с использованием CoTPP, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные пара-заместители в фенильных группах, в качестве катализаторов. Установлено, что активность катализаторов уменьшается в ряду CoT(p-OCH_3)PP > CoT(p-CH_3)PP > CoTPP > CoT(p-Cl)PP > CoT(p-CN)PP, что согласуется с последовательным снижением электронодонорных свойств заместителей. Показано, что скорость окисления ДТБФ и селективность образования ТТББХ в системе MnTPPCl–$NaBH_4$–O_2 значительно возрастают при увеличении концентрации

$NaBH_4$, тогда как в его отсутствии реакция протекает менее эффективно. При повышении температуры скорость реакции возрастает, тогда как селективность системы снижается. Активность и селективность реакции в системе FeTPPCl–$NaBH_4$–O_2 значительно ниже, чем в системе MnTPPCl–$NaBH_4$–O_2. Добавление пиридина приводит к увеличению скорости и селективности реакции по сравнению с системой MnTPPCl–$NaBH_4$–O_2. Дикислородный комплекс рассматривается как промежуточный продукт, формирование которого влияет на скорость и селективность процесса [153]. Окислительная димеризация фенолов с выходом до 96 % дифенохинонов протекает в метаноле в присутствии комплекса $Cu(NH_3)_4(OAc)_2$.

Количественный выход ТТБДФХ достигался в течение 48 часов при комнатной температуре с применением комплексов марганца с пространственно-замещёнными фенольно-иминиевыми гибридными лигандами [154].

Комплексы ацетата кобальта с пиридиндикарбоксиамидами окисляют ДТБФ до ТТБДФХ с выходом до 45 % в среде диметилформамида (ДМФА) при 60 °С в течение 24 ч. Реакцию проводят при давлении кислорода 0,1 МПа (избыточное). При этом значительная часть исходного соединения превращается в монохинон [155]. Индийскими исследователями использован комплекс бис(салицилальдегид)этилендииминато кобальта для окисления алкилзамещённых фенолов; установлено, что эффективность процесса зависит от природы растворителя [156].

Ацетилацетонатные комплексы кобальта и марганца в присутствии 3-метилбутаналя при комнатной температуре в течение 48–72 ч обеспечивают практически полную конверсию ДТБФ и выход ТТБДФХ 65–70 % [157].

Тетрасульфофталоцианины кобальта интеркалированные на гидроксиды магния и алюминия показали высокую эффективность в окислении ДТБФ даже после 3200 циклов [158].

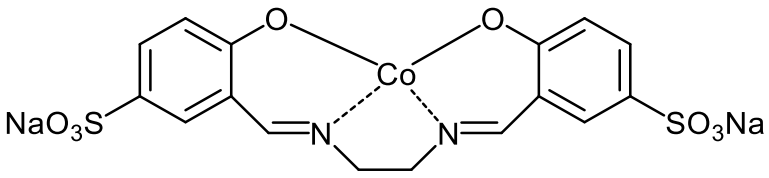
Смесь гидроксида рутения и оксида алюминия окисляют ДТБФ до ТТБДФХ с добавкой воды в течение 48 часов с конверсией 94 % и выходом 88 % при 100 °С и давлении кислорода 1,0 кгс/см^2 [159].

В то же время химически полученные оксиды магния окисляют ДТБФ до ТТБДФХ в течение 1 часа с выходом до 95 % [160].

Исследование процесса гомогенно-каталитического окисления ДТБФ молекулярным кислородом в присутствии комплексов кобальта – N,N′-этиленбис(4-оксисалицилидениминато)-кобальта (4-оксисалькомина, обозначенного как А) и салькомина (В) – показало, что щелочные добавки, такие как карбонат натрия (Na_2CO_3) и гидроксид натрия (NaOH), существенно влияют на распределение продуктов реакции [148].

В случае катализатора (А) без добавок выход ТТБДФХ и ДТББХ составляет 10 % и 50 % соответственно; при добавлении Na_2CO_3 – 47 % и 53 %; при добавлении NaOH – 56 % и 44 %. При использовании катализатора (В) без щелочной добавки выходы составляют 10 % и 29 %, с Na_2CO_3 – 38 % и 62 %, а с NaOH – 50 % и 50 % соответственно.

Использование саленовых комплексов кобальта позволяет окислять ДТБФ до ТТБДФХ с выходом до 85 %, при этом образуется также ДТББХ (до 15 %). Повышение щёлочности среды приводит к увеличению константы скорости окисления примерно в 2,5 раза по сравнению с нейтральными условиями [161, 162].



При использовании полианилиновых олигомеров и их комплексов с палладием установлено, что дисперсность полианилина и наличие палладия оказывают существенное влияние на выход и состав продуктов окисления ДТБФ. Так, при применении полианилина без добавки палладия выход ТТБДФХ составлял 65 %, ДТББХ – 12 %, а количество непрореагировавшего ДТБФ – около 8 %. В присутствии палладия соотношение продуктов изменялось до 39, 11 и 50 % соответственно [163].

Полианилиновые производные без металлов были также исследованы в качестве катализаторов окисления фенолов. Реакцию проводили при 70°С в течение 40

часов. Выход ТТБДФХ составил до 81% в зависимости от количества добавленного катализатора [164]. В другой работе выход ТТБДФХ достигал 89 % [165].

Этими же авторами показано, что при использовании полианилиновых комплексов с оксидами железа выход ТТБДФХ достигает 84 %, тогда как применение только полианилина приводит к снижению выхода ТТБДФХ до 8 % и увеличению содержания непрореагировавшего ДТБФ до 79 % [166].

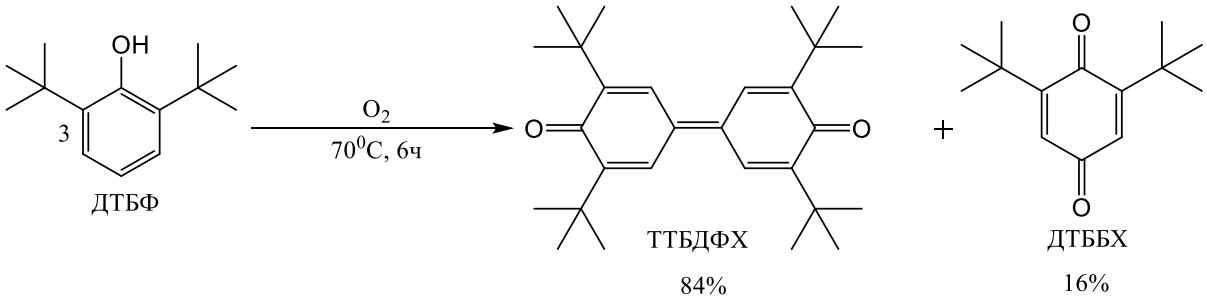


Схема 1.2.2.6

В то же время гибридные комплексы железа и олова с цианидными противоионами увеличивают выход ТТБДФХ до 90-95 % в течение 15-30 минут [167].

Полиаминовые хелатные комплексы кобальта с пиколином, тетраэтиленпентамином и другие, как аналоги фталоцианинов, окисляют ДТБФ до ДТББХ и ТТБДФХ. Продукты реакции исследовали хроматографическим методом. Конверсия исходного ДТБФ была практически полной [168].

Установлено, что N-алкилиминодиацетатные комплексы молибдена эффективно окисляют ДТБФ при температуре 34 °C в течение 25 часов, обеспечивая практически полное превращение субстрата. Результат сохраняется при варьировании соотношения катализатора, его лигандной оболочки и концентрации пероксида водорода [169].

Кроме того, при использовании 2,5–7,5 мол.% тетрафторбората оксида азота (II) в качестве катализатора в системе дихлорметан/трифторуксусная кислота (соотношение 4:1), окисление ДТБФ при температуре минус 15 °C в течение 1 часа приводит к образованию ТТБДФХ с выходом 73 % [170].

При взаимодействии оксодихлорида молибдена, содержащего две молекулы ацетонитрила, с литиевыми солями ДТБФ образуется смесь, включающая исходный фенол, ТТБДФХ, а также новый комплекс, идентифицированный как четырёхкоординированный диоксадиароилоксид молибдена [171].

Формазанатные комплексы никеля (II) с бромидом способны окислять ДТБФ до ТТБДФХ при низких температурах. Реакция проводится в толуоле при минус 80 °C с последующим постепенным нагревом реакционной смеси до комнатной температуры [172].

В работе [149] указано, что введение щелочных добавок существенно повышает окислительные свойства металлфталоцианинов переменной валентности. Однако, как показали исследования устойчивости каталитической активности водорастворимых производных металлфталоцианинов в реакциях окисления меркаптанов в сильнощелочной среде [173], при отсутствии субстрата данные катализаторы подвергаются окислительной деструкции в объёме щелочной фазы, что вызывает постепенную деактивацию системы.

Существуют также альтернативные методы синтеза ТТБДФХ, включая кислотный катализ [174, 175] и межфазное катализирование с применением краун-эфиров [176]. В частности, при окислении ДТБФ с применением межфазного катализатора 18-краун-6 и щелочи выход ТТБДФХ достигал 97 %. Тем не менее этот метод слабо подходит для промышленного внедрения: активность каталитической системы заметно снижается при повторных циклах, а сам 18-краун-6 является дорогостоящим и труднодоступным реагентом.

Ключевой проблемой при применении гомогенных катализаторов на основе металлов переменной валентности остаётся загрязнение целевого продукта остатками катализатора. Из-за трудностей полной отмывки, примеси солей металлов могут сохраняться в продукте и, при введении антиоксиданта в полимер, инициировать процессы его окислительной деструкции [177], снижая эффективность стабилизации.

Для уменьшения указанных рисков предлагается использование металлокомплексных катализаторов, закреплённых на твёрдых носителях (углеродных материалах, оксиде алюминия и других) [143], либо иммобилизованных комплексов на поверхности носителя [178, 179, 180, 181]. Так, при нагревании смеси сульфата меди и оксида алюминия (0,2 экв.) с ДТБФ в хлорбензоле при 140 °C в течение 8 часов с пропусканием воздуха удалось получить ТТБДФХ с выходом до 94 % [182].

Применение металлокомплексных катализаторов, нанесённых на твёрдую подложку, представляет собой направление в катализе, объединяющее достоинства гомогенных и гетерогенных систем и снижающее их характерные недостатки [183]. Переход от растворимых кобальтовых комплексов к их полимерно-иммобилизованным аналогам обеспечивает заметный рост селективности окисления ДТБФ [178, 184], а также повышает устойчивость катализатора при многократном использовании.

Фиксация кобальтфталоцианина на полимерной основе полностью устраняет проблему его окислительного разрушения в щелочной среде, увеличивая срок службы системы [185]. В исследованиях [186, 187] описана технология окисления ДТБФ молекулярным кислородом воздуха в присутствии щелочного промотора, при этом в качестве катализатора используется фталоцианин кобальта, иммобилизованный на полимерной подложке. Такой тип гетерогенной каталитической системы исключает загрязнение целевого продукта остатками металлов, предотвращает попадание соединений переменной валентности в сточные воды и обеспечивает высокую стабильность каталитической активности при синтезе ТТБДФХ.

Дальнейшее усовершенствование процесса было достигнуто за счёт замены фталоцианина кобальта на более активный тетрахлорфталоцианин кобальта [188], что позволило существенно повысить эффективность окисления стерически затруднённых фенолов.

К основным недостаткам методов [187, 188] относится постепенное обводнение щелочного промотора из-за образования воды в ходе реакции, что требует её

периодической отгонки. Этот фактор затрудняет непрерывную эксплуатацию промотора и делает использование таких катализаторов малоэффективным на второй стадии синтеза антиоксидантов – стадии дегидрирования.

Терминальные комплексы бикарбоната никеля с пиридиновыми и анилиновыми лигандами способны также окислять ДТБФ до ТТБДФХ в присутствии кислорода [189].

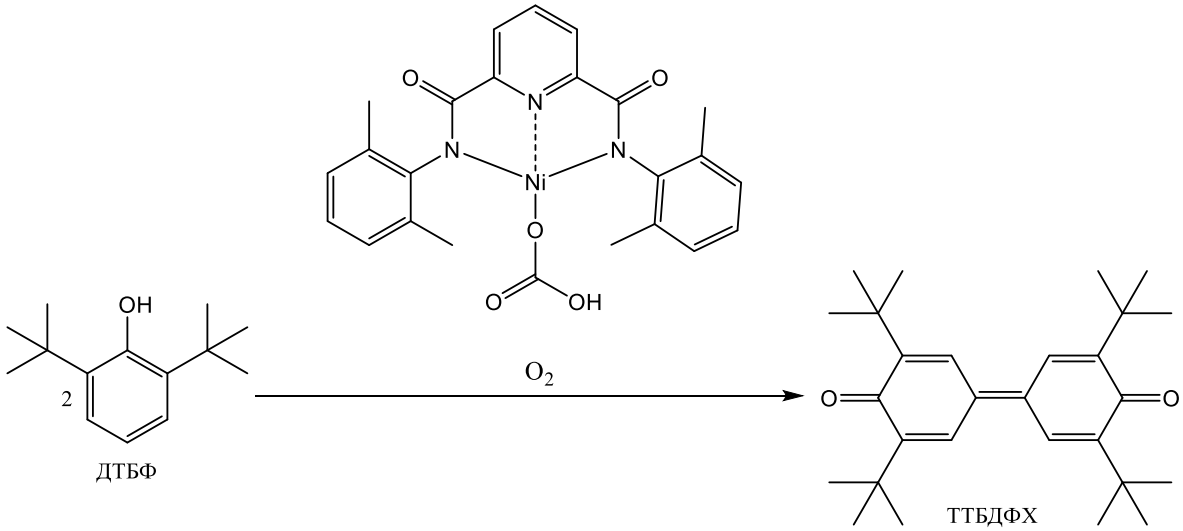


Схема 1.2.2.7

При использовании смешанного катализатора Ru-Co-Fe-CO_3 с минеральной основой типа гидроталкит и кислорода выход ТТБДФХ достиг 96 % при продолжительности реакции 24 часа и температуре 50°С. Этими же исследователями были проведены опыты на других сочетаниях различных металлов, в частности меди, магния, никеля, ванадия, палладия и алюминия [190, 191, 192].

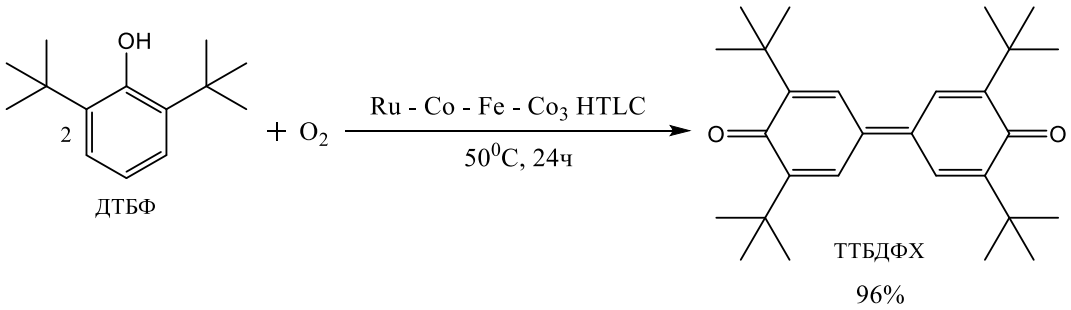


Схема 1.2.2.8

В японском патенте [193] описана димеризация ДТБФ до ТТБДФХ методом жидкофазного окисления кислородом в расплаве с использованием металлических эмульсий. Реакционную смесь, содержащую осушенный воздух, ДТБФ и эмульсию меди или марганца в терпенах, выдерживали при температуре 170 °C и атмосферном давлении в течение 20 ч. В результате реакции получено 55,6 % ТТББФ, 21,2 % ТТБДФХ и 23,2 % непрореагировавшего ДТБФ.

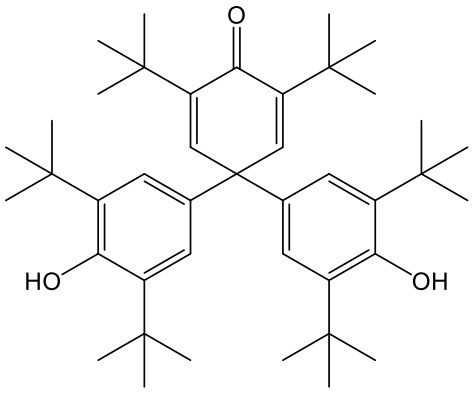
В патенте [194] описан способ каталитического окислительного сочетания ДТБФ с молекулярным кислородом воздуха в присутствии биядерного комплекса меди (I) – бис(2-гидроксикислород-1,10-фенантролина) – в качестве катализатора. Реакцию проводят в подходящем растворителе при температуре 28–30 °C в течение 11–12 часов, с получением ТТБДФХ с высоким выходом.

Катализатор синтезируется путём диспергирования 2,2′-бифенилдикарбоновой кислоты, бромида меди и гидроксида натрия в водной среде с последующим добавлением этанольного раствора 1,10-фенантролина. Основными достоинствами метода являются высокая селективность процесса и его проведение при относительно низкой температуре.

Метод синтеза ТТБДФХ описан также в патенте [195]. ДТБФ и щёлочь смешивали в реакторе, после чего добавляли воду и органический растворитель. Далее продувая воздухом и нагревая реакционную массу до 60 °C в течение 1-24 ч получают ТТБДФХ с выходом 50-90 %. Растворителем реакции является смесь воды и органического растворителя. Мольное соотношение щелочи и фенольного компонента составляет 0,001:1-0,999:1.

Согласно патенту СССР [122], ТТБДФХ получают окислением ДТБФ молекулярным кислородом при повышенной температуре в органическом растворителе в присутствии щелочного катализатора. Упрощение процесса достигается применением катализатора в виде смеси КОН и гидропероксида кумола. В качестве растворителя используется толуол; реакцию проводят при 60–80 °C, при мольном соотношении фенол : КОН : кумол, равном 50 : (10–15) : (1–1,5).

В работе [196] установлено, что 2,6-ди-*трет*-бутил-4-йодофенол в сильно-щелочной среде и при наличии кислорода вступает в реакцию с образованием кетокарбена А. Характер конечных продуктов и продолжительность реакции зависят от концентрации кислорода. Наряду с ТТББФ, ТТБДФХ и ДТББХ был выделен оксоциклогексадиенилиденбисфенол, молекулярная структура которого подтверждена рентгеноструктурным анализом:



Образование ТТБДФХ возможно также при использовании металлокомплексов типа $[L_2Cr]M_2O_2(THF)y$ (L = – $OSiPh_2OSiPh_2O$– , $M^+ = Li^+$, Na^+ , K^+ и y = 4, 5). Активность катализатора изменяется в ряду $[L_2Cr]Na_2O_2<[L_2Cr]Li_2O_2<[L_2Cr]K_2O_2$. [197]

Формирование гибридных хинонов наблюдается также при окислении двух молекул 3,5-замещённых фенолов в присутствии медьсодержащих гуанидиновых комплексов. Реакция протекает в хлористом метилене при комнатной температуре в течение 2 ч при концентрации катализатора 1 моль %. Выход гибридного хинона составляет 70 % [198]. Кроме того, для окисления ДТБФ описано применение поливинилпирролидоновых комплексов меди и других органических полимеров с N-гетероциклическими лигандами [199, 200, 201]. Также использованы ионные редокс-активные гуанидиновые жидкости, обеспечивающие окисление фенолов в ацетонитриле при 60 °C в течение 25 ч с выходом ТТБДФХ до 82 % [202].

Установлено, что макроциклические комплексы меди на основе фурана способны окислять ДТБФ до ТТБДФХ в течение 5 минут и сохраняют каталитическую активность при многократном использовании (до 25 циклов) [203].

Мезопористые комплексы меди с силикатом аммония в присутствии кислорода также способны окислять ДТБФ до ТТБДФХ в щелочной среде в течение 24 ч [204]. Дисульфидные комплексы меди обеспечивают окисление ДТБФ до ТТБДФХ с выходом более 95 % [205].

Окислительная конденсация связи углерод-углерод была также изучена в работе при использовании внутримолекулярных смешанных медных комплексов оснований Шиффа и фенола. Реакция эффективно протекает при комнатной температуре в смеси дихлорметана и метанола в течение 48 часов [206]. В продолжение этих исследований были изучены комплексы меди и кобальта с основаниями Шиффа в аналогичной реакции окисления фенола, о чём сообщается в работе [207]. Медные и кобальтовые комплексы оснований Шиффа с хромофорными группами в аналогичных условиях были исследованы в [208]. Комплексы оснований Шиффа и фталоцианинов с кобальтом иммобилизованные на латексный полимер использовали для окисления ДТБФ [209, 210], а также в водно-мицелярной среде с применением сульфированных фталоцианинов кобальта [211, 212].

Комплексы вида $[Cu_2(\mu\text{-}OH)_2(L–L)_2]X_2 \cdot nH_2O$, где L–L – бипиридил, его замещённые аналоги, фенантролин, замещённый фенантролин или дипиам (2,2′-дипиридиламин); X – Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}; n = 0–5, исследовались как катализаторы автоокисления ДТБФ в соответствующий ТТБДФХ. Каталитическая активность значительно варьировала в зависимости от природы лиганда и противоиона. Добавление хлорида в мольном соотношении 1:1 с медью существенно увеличивало выход целевого продукта. Небольшое количество воды оказывало положительное влияние на процесс, тогда как избыток лиганда ингибировал, а в отдельных случаях полностью подавлял реакцию. Наиболее эффективными катализаторами оказались галогенидные комплексы дипиама. Реакция протекала в мягких условиях: высокая каталитическая активность сохранялась даже при 20 °C и пониженном давлении кислорода [213]. Кроме того, медные комплексы с этилендиаминтетрауксусной кислотой также проявили эффективность в окислении ДТБФ в метанольной среде [214].

В работе [215] исследовано применение оснований Шиффа, полученных реакцией фталилдиальдегида и 4-метил- или 4-бутил-2,6-диформилфенола с этилендиамином в этаноле, в качестве лигандов для комплексов меди и кобальта, используемых в реакциях окисления ДТБФ. Окисление проводилось в смеси дихлорметана и метанола (1:1, 50 мл) при перемешивании в течение 48–60 часов.

Образование ТТБДФХ также возможно при окислении ДТБФ комплексами дихлората терпиридинового комплекса золота, который связывается с кислородом в промежуточный аддукт и образует впоследствии при взаимодействии с ДТБФ стабильные радикалы [216].

Гибридные катализаторы на основе углеродных нанотрубок и атомов золота практически с количественным выходом окисляют ДТБФ при комнатной температуре в среде хлороформ/слабощелочная вода [217].

Образование стабильных радикалов при окислении ДТБФ было также зафиксировано при каталитическом взаимодействии комплексов гидроксида меди с ароматическими тридентантными аминами. Далее происходит рекомбинация двух радикалов до ТТБДФХ [218]. Процесс окисления ДТБФ до ТТБДФХ был изучен при получении карбеновых комплексов бромидов и хлоридов никеля и палладия с натриевыми солями ДТБФ [219].

Окислительная димеризация фенолов с образованием ≤96,0 % дифенохинонов происходила в метаноле, содержащем комплекс $Cu(NH_3)_4(OAc)_2$ [220].

При микроволновом воздействии на ДТБФ с добавкой оксаметасиликата меди (II) выход ТТБДФХ достигает 98 % в течение 3 минут. [221]

В работе [222] были синтезированы комплексы трис(1-нитрозо-2-нафтолато)марганца(III), трис(2-нитрозо-1-нафтолато)марганца(III), а также бис(1-нитрозо-2-нафтолато) марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II), и исследована их каталитическая активность в реакциях окисления фенолов. Наилучшие выходы дифенохинонов были получены при каталитическом окислении с использованием бис(1-нитрозо-2-нафтолато)марганца (II) при 23°C в атмосфере O_2 (1 атм) в присутствии фосфинового лиганда. Аналогично, фенолы полностью превращались в соответствующие дифенохиноны вместе с небольшими количествами

бензохинонов под давлением O_2 (20 атм) при 50 °C за короткий промежуток времени. Было доказано, что катализатор на основе Mn (II), O_2 и фосфиновый лиганд необходимы для каталитического окисления фенола. Механизм каталитического окисления обсуждался на основе измерения циклических вольтамперограмм комплексов (нитрозонафтолато)металлов, выделенных интермедиатов и влияния добавок.

Ванадо-молибден-фосфатные комплексы обеспечивают количественную конверсию ДТБФ при выходе ТТБДФХ 96 %. Потенциал окисления используемого катализатора составляет 0,68 В [223].

Заключение

На основании проведенного анализа методов синтеза 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона можно сделать вывод, что несмотря на значительное разнообразие подходов – от традиционного использования пероксидных окислителей до современных катализаторов на основе переходных металлов и иммобилизованных систем – выбор оптимального пути зависит от требований к чистоте продукта, уровню отходов, затратам на реагенты и устойчивости к масштабированию.

Методы, основанные на использовании химических окислителей (пероксидов, оксидов металлов, нитритов и др.), позволяют получать ТТБДФХ с высокими выходами (до 99 %), однако сопряжены с рядом ограничений: необходимостью использования дорогих или опасных реагентов, сложностью очистки продукта, а также низкой экологичностью процессов. В то же время, каталитическое окисление молекулярным кислородом, особенно в присутствии иммобилизованных металлокомплексов (например, фталоцианинов кобальта на полимерных носителях), демонстрирует высокую эффективность, стабильность и экологическую безопасность, открывая путь к созданию регенеративных, устойчивых процессов.

Таким образом, наиболее перспективным направлением в синтезе ТТБДФХ является разработка и совершенствование гетерогенных катализаторов для окисления ДТБФ кислородом воздуха. Эти системы сочетают высокую селективность,

устойчивость к дезактивации, возможность многократного использования и минимальный экологический след, что делает их приоритетными для промышленной реализации процессов синтеза ТТБДФХ.

1.3 Способы получения и свойства 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенил представляет собой перспективный фенольный антиоксидант, обладающий высокой термической и химической стабильностью, а также выраженными ингибирующими свойствами по отношению к свободнорадикальному окислению полимеров. Интерес к данному соединению обусловлен его эффективностью в стабилизации синтетических каучуков, особенно применяемых в шинной промышленности, таких как СКИ-3 и СКД. Технико-экономический анализ, проведённый в НИИ шинной промышленности, показал, что промышленное внедрение производства ТТББФ может стать конкурентоспособной альтернативой традиционно используемым аминным стабилизаторам.

Благодаря высокой эффективности, экологической безопасности (отнесение к IV классу опасности) и способности проявлять так называемый «внутренний синергизм» через образование в процессе эксплуатации производных дифенохинона – таких как ТТБДФХ – ТТББФ выходит за рамки обычного антиоксиданта. Он способен не только улавливать пероксидные радикалы, но и генерировать дополнительные активные формы, поддерживающие антиокислительную защиту. Это делает его особенно ценным в стабилизации термочувствительных полимеров.

Кроме того, ТТББФ используется как полупродукт для синтеза 4,4′-бифенола – структурообразующего мономера в создании инженерных полимеров, таких как полиэфиры, поликарбонаты, полисульфоны и полиуретаны. Комплексная функциональность и низкая токсичность соединения соответствуют актуальным требованиям к антиоксидантам нового поколения, а также глобальным тенденциям на рынке полимерной стабилизации.

1.3.1 Свойства 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

Проведённый анализ технологической и экономической эффективности показал, что одним из наиболее перспективных решений для стабилизации шинных марок синтетических каучуков является организация промышленного производства ТТББФ, применяемого в составах СКИ-3 и СКД [224]. По себестоимости этот антиоксидант сопоставим с одним из наиболее дешёвых аминных стабилизаторов – 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолином, однако по экологическим показателям значительно превосходит аминные аналоги.

Сравнительная оценка санитарно-гигиенических характеристик антиоксидантов демонстрирует, что фенольные стабилизаторы, такие как Агидол-1 (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) и Агидол-2 (2,2-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол)), относятся к 4-му классу опасности и характеризуются существенно более высокими предельно допустимыми концентрациями в воздухе рабочей зоны (например, для Агидола-1 – до 50 мг/м³). В то же время аминные антиоксиданты, включая Диафен ФП (N-изопропил-N´-фенилфенилен-1,4-диамин) и Агидол АФ-2 (этилендиаминометилфенол), классифицируются как более опасные вещества (2-й и 3-й классы) с низкими предельными концентрациями – порядка 0,06 мг/м³ и 1,0 мг/м³ соответственно. Это подтверждает, что фенольные антиоксиданты не только экологичнее, но и безопаснее в производственных условиях по сравнению с аминными стабилизаторами [225].

ТТББФ используется как эффективный стабилизатор для широкого спектра полимерных материалов [226]. Помимо этого, исследуются его потенциальные медицинские и фармакологические применения – в частности, антихолестериновое и гиполипидемическое действие [227], а также активность в составе бактерицидных препаратов [228]. Кроме того, ТТББФ применяется как стабилизирующий компонент, предотвращающий электрохимическое разрушение нематических жидких кристаллов в электрооптических устройствах, включая дисплеи [229], а также в фототермографических системах для генерации жёлтого изображения [230].

Во многих исследованиях ТТББФ рассматривается как промежуточный продукт при синтезе 4,4′-бифенола (см. схему 1.3.1.1) [6, 33, 231, 232, 233]. Последний,

в свою очередь, обладает антиоксидантными свойствами [226] и используется как дигидроксильный компонент при получении конструкционных полимеров – в реакциях с фосгеном, двухосновными кислотами, полиэпоксидами, полиизоцианатами и другими мономерами [231, 234].

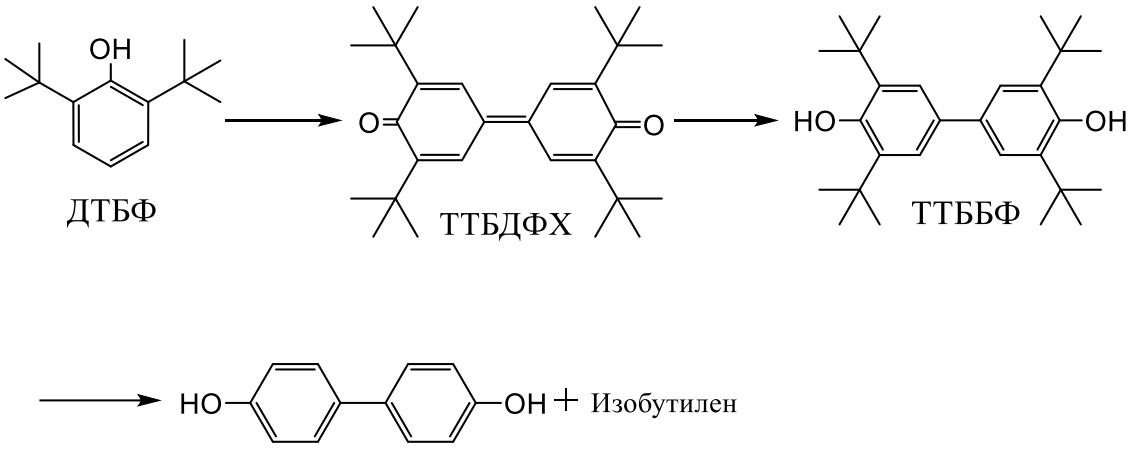


Схема 1.3.1.1

В исследованиях [235, 236] установлено, что ТТББФ является одним из немногих фенольных антиоксидантов, демонстрирующих эффективность, сопоставимую с аминными стабилизаторами при защите каучуков общего назначения, таких как изопреновый (СКИ-3) и дивиниловый (СКД) каучук.

Поскольку механизм окисления носит свободнорадикальный характер, для оценки эффективности антиоксидантов традиционно используется отношение константы скорости их реакции с пероксидными радикалами цис-полиизопрена (k_7) к константе скорости передачи цепи в процессе радикального окисления (k_2) [237]. Этот показатель служит ключевым критерием при сравнении защитной способности различных стабилизаторов.

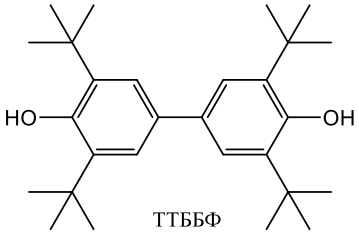
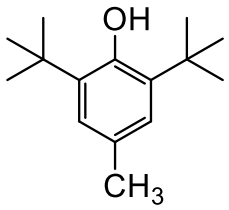
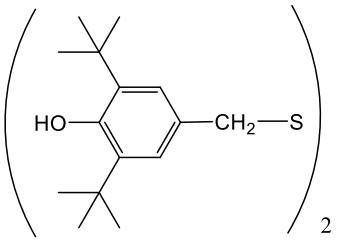
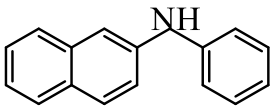
$$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R^{\cdot} \longrightarrow RO_2^{\cdot} \qquad (1.3.1.1)$$

$$RO_2^{\cdot} + IH \xrightarrow{k_7} ROOH + I^{\cdot} \qquad (1.3.1.2)$$

Анализ данных таблицы 1.3.1.2 показывает, что ТТББФ демонстрирует более высокую эффективность в стабилизации СКИ-3 по сравнению не только с широко применяемыми фенольными антиоксидантами, такими как 4-метил-2,6-ди-*трет*-

бутилфенол и (4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)сульфид, но и с аминным стабилизатором фенил-β-нафтиламином.

Таблица 1.3.1.2 – Эффективность антиоксидантов при стабилизации цис-1,4-полиизопрена

Антиоксидант	k_7/k_2
1	2
 ТТББФ	$1{,}2 \times 10^4$
 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол	$4{,}3 \times 10^2$
 (4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилбензил)сульфид	$5{,}4 \times 10^2$
 фенил-β-нафтиламин	$1{,}4 \times 10^3$

Ингибированное окисление полимеров, протекающее при участии фенольных стабилизаторов (ArOH), как известно [238], описывается рядом элементарных стадий, включающих взаимодействие антиоксиданта с радикальными промежуточными частицами:

$$ROO^{\cdot} + ArOH \rightarrow ROOH + ArO^{\cdot} \qquad (1.3.1.3)$$

$$R^{\cdot} + ArOH \rightarrow RH + ArO^{\cdot} \qquad (1.3.1.4)$$

$ROO^{\cdot} + ArO^{\cdot} \rightarrow$ Молекулярные продукты (1.3.1.5)

$ROO^{\cdot} + ArO^{\cdot} \rightarrow ArOH$ + Молекулярные продукты (1.3.1.6)

$R^{\cdot} + ArO^{\cdot} \rightarrow ArOR$ (1.3.1.7)

$ArO^{\cdot} + ArO^{\cdot} \rightarrow ArO–OAr$ (1.3.1.8)

$ArO^{\cdot} + RH \rightarrow ArOH + R^{\cdot}$ (1.3.1.9)

$ArOH + ROOH \rightarrow$ Молекулярные продукты или свободные радикалы (1.3.1.10)

Химические превращения с участием ингибиторов, относящихся к хиноидным соединениям OArO:

$R^{\cdot} + OArO \rightarrow R\ OArO^{\cdot}$ (1.3.1.11)

$R^{\cdot} + R\ OArO^{\cdot} \rightarrow ROArOR$ (1.3.1.12)

$H^{\cdot} + OArO \rightarrow HOArO^{\cdot}$ (1.3.1.13)

$H^{\cdot} + HOArO^{\cdot} \rightarrow HOArOH$ (1.3.1.14)

Предполагается, что высокая эффективность ТТББФ как стабилизатора обусловлена его способностью окисляться до ТТБДФХ при термоокислительном старении полимеров. При этом формируется динамически равновесная система, в которой продукты окисления ТТББФ принимают активное участие в подавлении процессов деструкции полимерной матрицы [115, 239].

Иными словами, ТТББФ, выступая в роли ловушки для пероксидных радикалов, в процессе стабилизации трансформируется в ТТБДФХ – соединение с антиоксидантной активностью. Известно, что хиноидные структуры способны эффективно взаимодействовать с алкильными ($R^{\cdot}$) и водородными ($H^{\cdot}$) радикалами, образующимися в процессе деструкции полимеров, снижая их реакционную способность и тормозя развитие цепных процессов окисления [240]. В совокупности эти механизмы объясняют выраженное стабилизирующее действие ТТББФ.

Современное развитие производства антиоксидантов для полимерной промышленности ориентировано на несколько ключевых направлений, обеспечивающих их конкурентоспособность:

1. Повышение эффективности за счёт использования композиций антиоксидантов, демонстрирующих синергетическое взаимодействие;

2. Разработка многофункциональных соединений с так называемым «внутренним синергизмом», способных обеспечивать комплексную защиту от различных факторов старения (теплового, кислородного, озонного, светового и УФ-воздействия). К таким соединениям относятся, в частности, полифункциональные фенолы, серосодержащие стабилизаторы и ТТББФ;

3. Расширение производства и совершенствование технологий получения непылящих форм антиоксидантов, что способствует улучшению условий труда, промышленной гигиены и точности дозирования стабилизаторов в полимерные композиции.

Фенольные антиоксиданты отличаются высокой эффективностью, низкой летучестью и отсутствием токсичности, что позволяет использовать их в материалах, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами, а также в косметической и медицинской продукции. В промышленности пластмасс их доля составляет около 56 % от общего объема применяемых антиоксидантов, в то время как фосфитные соединения занимают 32 %, а тиоэфиры – около 9 %. Ожидается, что спрос на фенольные и фосфитные антиоксиданты будет расти в связи с увеличением объемов производства и вторичной переработки пластмасс.

С учетом совокупности таких характеристик, как многофункциональность, эффективность и экологическая безопасность, ТТББФ полностью соответствует современным требованиям, предъявляемым к антиоксидантам. Это обусловливает устойчивый интерес к усовершенствованию методов его получения с целью разработки технологически и экономически обоснованного способа, подходящего для промышленного внедрения. Указанное направление активно развивается, что подтверждается многочисленными исследованиями, посвященными решению данной задачи [140, 186, 241, 242].

Проведённый анализ свойств 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила позволяет заключить, что ТТББФ является высокоэффективным, многофункциональным и экологически безопасным антиоксидантом, обладающим значительным потенциалом для применения в стабилизации синтетических каучуков и других полимерных материалов. Он демонстрирует превосходные показатели

по сравнению с аминными антиоксидантами не только по классу опасности и допустимым концентрациям, но и по кинетическим параметрам ингибирования окислительных процессов.

Одной из ключевых особенностей ТТББФ является его способность к автоокислительному превращению в ТТБДФХ – соединение дифенохиноидной природы, обладающее собственным антиоксидантным действием. Эта реакция реализует механизм внутреннего синергизма, при котором одно соединение обеспечивает многоуровневую защиту полимера на протяжении всего срока эксплуатации. Таким образом, ТТББФ функционирует не только как перехватчик радикалов, но и как предшественник вторичных стабилизаторов.

В условиях усиления требований к безопасности, эффективности и универсальности антиоксидантов, ТТББФ полностью соответствует современным тенденциям в области разработки защитных добавок для полимеров, может служить не только объектом прикладных разработок в шинной и пластмассовой промышленности, но и научной платформой для создания новых классов высокоэффективных антиоксидантных систем.

1.3.2 Способы получения 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

В литературе описаны как одностадийные, так и двухстадийные подходы к получению ТТББФ. Одностадийные методы основаны на прямом окислении 2,6-ди-*трет*-бутилфенола кислородом или окислителями в присутствии различных катализаторов. Несмотря на кажущуюся технологическую простоту, эти процессы характеризуются низкой селективностью, образованием окрашенных побочных продуктов (в частности, ТТБДФХ), а также сложностью управления температурно-концентрационными режимами, что ограничивает их промышленное применение.

Наиболее перспективными считаются двухстадийные схемы, включающие начальное окисление ДТБФ до ТТБДФХ, с последующим восстановлением последнего с образованием ТТББФ. Такие процессы позволяют более гибко контролировать каждую стадию и обеспечивают более высокие выходы целевого продукта. Однако и здесь имеются трудности – необходимость использования катализаторов,

часто требующих трудоемкой очистки, высокие температуры и давления, а также образование трудноутилизируемых стоков и загрязнение ТТББФ остаточными примесями.

Проведённый обзор существующих подходов к синтезу ТТББФ подчёркивает, что, несмотря на большое количество патентов и экспериментальных работ, универсального, экологически чистого и экономически эффективного метода синтеза пока не существует. Это определяет необходимость поиска новых катализаторных систем, условий синтеза и технологических решений, способных обеспечить высокую чистоту продукта, минимальные потери и соответствие современным требованиям устойчивого производства.

На сегодняшний день известные методы синтеза ТТББФ, как правило, включают две основные последовательные стадии. Первая из них – окисление ДТБФ с образованием ТТБДФХ, что отражено на схеме 1.3.2.1(а):

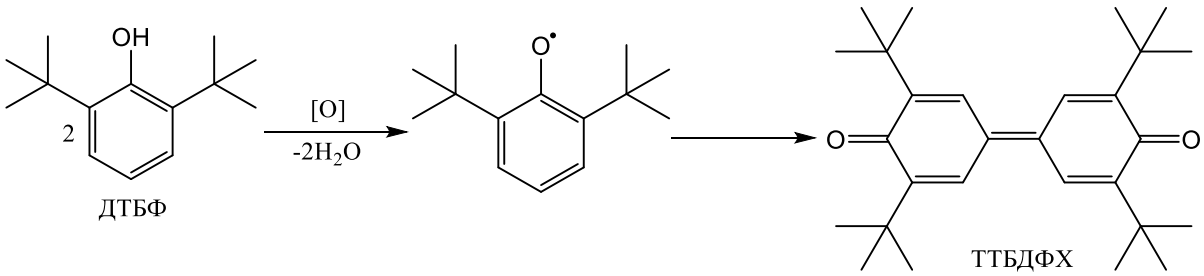


Схема 1.3.2.1 (а)

Второй стадией процесса является окислительное дегидрирование ДТБФ с участием ТТБДФХ, полученного на первом этапе. Эта реакция приводит к образованию целевого продукта – ТТББФ и представлена на схеме 1.3.2.1(б):

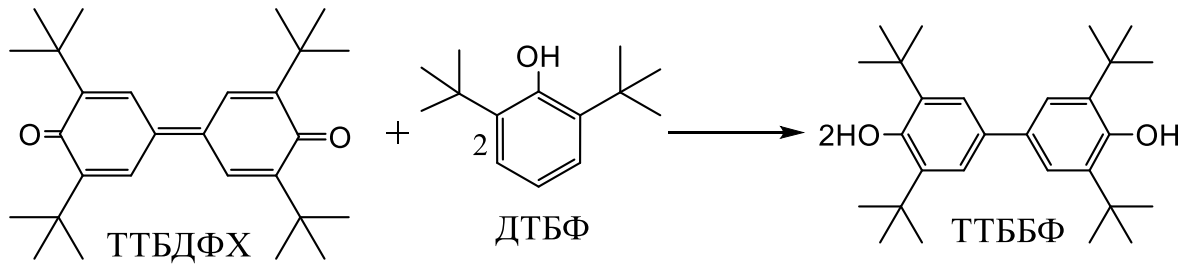


Схема 1.3.2.1 (б)

Вторая стадия синтеза ТТББФ заключается в дегидрировании ДТБФ с участием ТТБДФХ, полученного на первом этапе окисления. Реакцию проводят при 200–250 °С в инертной среде без доступа кислорода, под давлением, используя катализаторы – щёлочи, амины, кислоты или соли алюминия [36, 118, 126]. Однако использование таких катализаторов значительно усложняет процесс последующего выделения и очистки антиоксиданта от их остатков.

При работе со щелочным катализатором требуется тщательно промывать ТТББФ до его контакта с воздухом, чтобы предотвратить частичное окисление до ТТБДФХ, придающего продукту нежелательную окраску и ухудшающего его товарные свойства [120]. В случае применения гомогенных металлорганических катализаторов также необходима многоступенчатая очистка, включая перекристаллизацию в инертной атмосфере, поскольку остаточные следы катализатора могут инициировать окислительную деструкцию полимера, стабилизированного неочищенным ТТББФ. Всё это усложняет процесс, увеличивает его стоимость и сопровождается образованием значительных объёмов сточных вод.

Температурный режим второй стадии во многом зависит от выбора катализатора и обычно составляет 200–250 °С [119], что требует проведения реакции при повышенном давлении [6]. В связи с этим важной задачей является снижение температуры процесса с целью уменьшения его энергоёмкости и требований к оборудованию.

Среди альтернативных методов синтеза ТТББФ можно выделить восстановление ТТБДФХ с участием соединений металлов переменной валентности при 125–145 °С [234], а также бромирование ДТБФ в присутствии перхлората серебра [243].

В работе [242] предложен способ получения ТТББФ, основанный на термическом дегидрировании в апротонных растворителях, таких как диметилформамид, диметилацетамид или ацетонитрил, а также в одноатомных спиртах. Реакцию проводят под атмосферным или повышенным давлением в безкислородной среде при температуре 160–180 °С в течение 5–7 часов. Механизм данного процесса представлен на схеме 1.3.2.2.

На первом этапе реакции происходит перенос протона от молекулы ДТБФ к ТТБДФХ с образованием комплекса, содержащего ионные пары. Внутри данного комплекса реализуется передача электрона от фенольного соединения к хиноидному фрагменту, что приводит к образованию феноксильного и гидроксибисфеноксильного радикалов. Эта стадия протекает очень быстро и не оказывает решающего влияния на общую кинетику процесса.

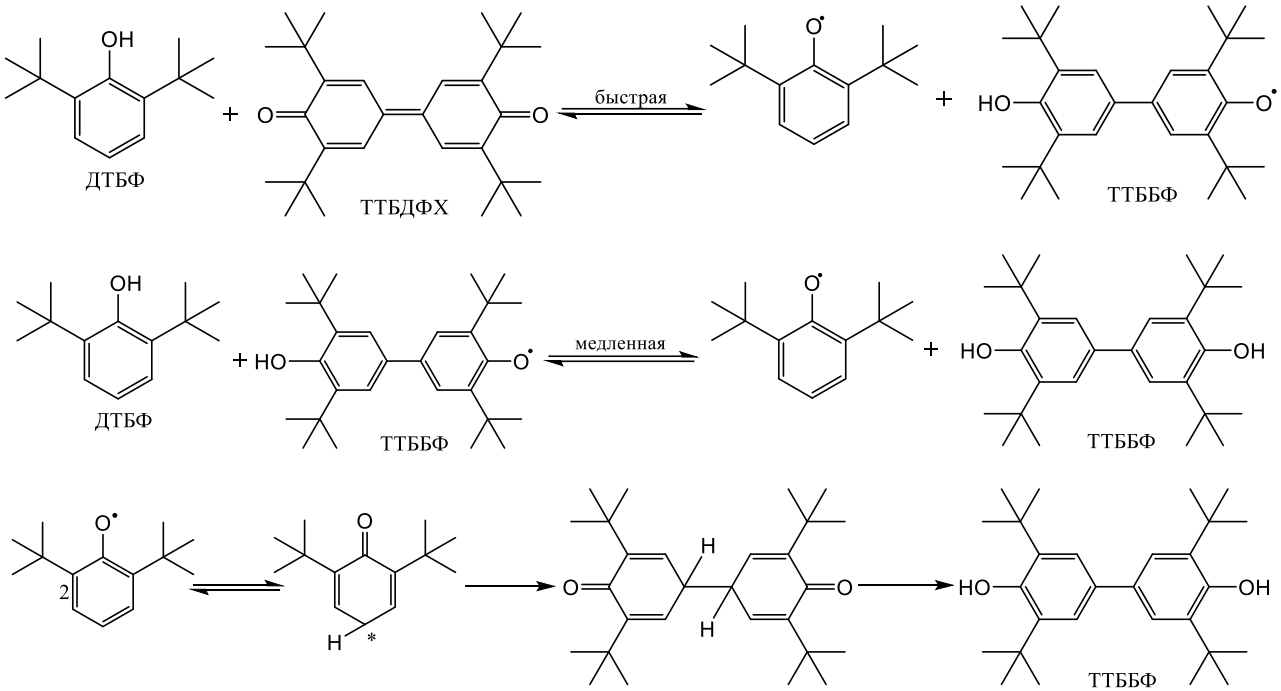


Схема 1.3.2.2

На следующем этапе гидроксибисфеноксильный радикал реагирует со второй молекулой ДТБФ, что сопровождается переносом электрона и протона от фенольного субстрата к радикалу. Итогом данного взаимодействия является образование целевого продукта – ТТББФ. Данный этап протекает значительно медленнее, поэтому именно он является лимитирующим в общем механизме. Побочный феноксильный радикал, образующийся на обеих стадиях, способен вступать в димеризацию с образованием 4,4′-бисциклогексадиенона, который в полярной среде изомеризуется в ТТББФ.

Несмотря на эффективность механизма, метод характеризуется технологическими ограничениями. Продолжительная реакция требует оборудования, устойчивого к высоким температурам и коррозии, что повышает металлоёмкость установки. Помимо этого, применение высококипящих апротонных растворителей требует сложной очистки получаемого продукта и сопровождается образованием значительного количества сточных вод, что осложняет их последующую утилизацию.

С технологической точки зрения более эффективным считается метод, описанный в патенте [244], где обе стадии синтеза ТТББФ реализуются в единой реакционной среде с добавлением щелочного компонента. Такая схема (см. схему 1.3.2.3) упрощает процесс, снижает энергозатраты и уменьшает количество побочных отходов.

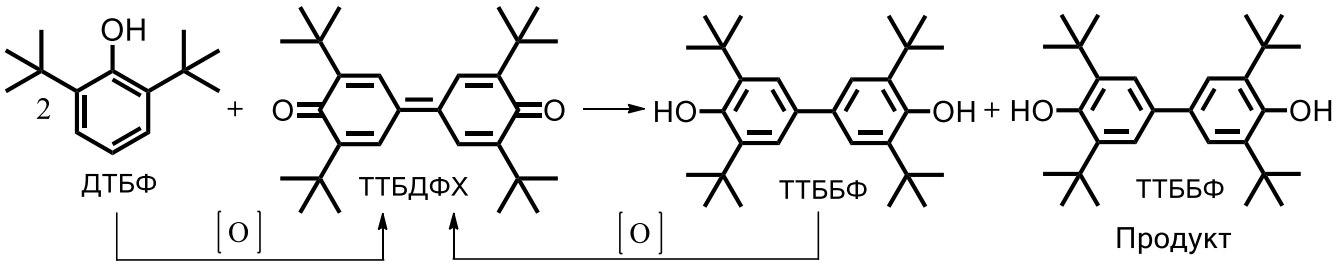


Схема 1.3.2.3

Согласно описанному подходу, на первой стадии осуществляется окисление ДТБФ до ТТБДФХ. Далее, при нагревании в присутствии двух молей ДТБФ, образующийся ТТБДФХ вступает во взаимодействие с субстратом и на второй стадии превращается в ТТББФ. В суммарном превращении участвуют один моль ТТБДФХ и два моля ДТБФ, в результате чего образуются два моля ТТББФ.

Такая схема допускает реализацию процесса в циклическом режиме: одна из образующихся молекул ТТББФ может возвращаться на первую стадию и вновь окисляться до ТТБДФХ, тогда как вторая выделяется из системы как целевой продукт. Таким образом обеспечивается непрерывность процесса. Цикличность предполагает, что ТТБДФХ, вновь образующийся при окислении ТТББФ, далее реагирует с очередной порцией ДТБФ с образованием ТТББФ, обеспечивая повторное протекание цикла.

Такой подход представляет технологический интерес с точки зрения экономической эффективности: окисление ТТББФ до ТТБДФХ протекает легче, чем первичное окисление ДТБФ, что способствует снижению энергозатрат. Кроме того, учитывая высокую растворимость ТТББФ в углеводородных растворителях, при его выделении методом кристаллизации неизбежны потери, поскольку часть антиоксиданта остаётся в фильтрате. Рециркуляция последнего на первую стадию позволяет минимизировать такие потери и увеличить выход продукта.

Несмотря на определённые преимущества, данный метод обладает рядом критических недостатков. Наличие в целевом продукте остатков щелочного катализатора требует обязательной стадии нейтрализации с использованием кислот, а также многоступенчатой промывки. Это приводит к значительному перерасходу реагентов и образованию загрязнённых сточных вод, существенно увеличивая эксплуатационные затраты и усложняя процесс их последующей утилизации.

Анализ доступных литературных источников показывает отсутствие надёжных гетерогенно-каталитических систем, способных с высокой эффективностью работать одновременно на этапе окисления ДТБФ до ТТБДФХ и на стадии его дальнейшего дегидрирования до ТТББФ. Данный пробел подчёркивает актуальность исследований, направленных на создание новых катализаторов, и является обоснованием для выбора направления настоящей диссертационной работы.

С практической точки зрения интерес представляет подход, описанный в патенте США [118], В данной технологии обе ключевые стадии – окисление 2,6-дизамещённых фенолов и последующее взаимодействие образовавшегося окисленного продукта с фенолом – совмещены в одном реакторе с использованием единого катализатора (гидроксида щелочного металла) и общего растворителя – толуола. Промежуточный продукт (ТТБДФХ) не выделяется из реакционной массы, что значительно упрощает процесс. Первая стадия проводится при 50–100 °С, вторая – при 250–270 °С в бескислородной атмосфере под давлением до 3,5 МПа. Количество катализатора варьируется в пределах 0,2–2,0 моль на 1 моль исходного фенола.

Хотя метод отличается высокой эффективностью и обеспечивает значительный выход ТТББФ, его практическое применение ограничено рядом существенных

недостатков. Катализатор быстро дезактивируется под действием реакционной воды, утрачивая гетерогенную структуру, что снижает его работоспособность и требует дополнительной регенерации или полной замены. Перед контактом с воздухом возникает необходимость в его нейтрализации, поскольку остаточная щёлочь способна инициировать нежелательное окисление ТТББФ в ТТБДФХ, что негативно влияет на качество целевого продукта.

Кроме того, данный процесс сопровождается увеличенным расходом реагентов (щелочи, кислоты и воды) и генерацией значительных объёмов сточных вод с высоким содержанием солей, утилизация которых связана с дополнительными затратами и экологическими рисками. Применение концентрированных щелочных растворов, высоких температур и давления требует использования дорогостоящего коррозионностойкого оборудования, что повышает капитальные и эксплуатационные расходы. В совокупности эти факторы делают метод технологически сложным и экономически менее привлекательным для промышленного масштабирования.

1.3.2.1 Одностадийные методы синтеза 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

Одним из решений в данной области является метод, предложенный Роджером Эрли в 1980 г. [245] основанный на прямом окислении ДТБФ молекулярным кислородом в расплаве без применения растворителей. Такой подход позволяет избежать стадии удаления растворителя и снизить количество побочных отходов. Реакция проводится в интервале температур 95–250 °C с использованием оксида меди в качестве катализатора. Наиболее эффективным считается катализатор с удельной поверхностью 5–50 м²/г, а оптимальное мольное соотношение CuO к ДТБФ составляет 1–1,8:1. Для обеспечения стабильного протекания процесса поддерживается pH 7–10, а продолжительность реакции варьирует в пределах 1,5–4 часов.

При температуре 250 °C метод Эрли обеспечивает конверсию ДТБФ до 96 % при селективности по ТТББФ около 97 %. Однако побочный продукт – ТТБДФХ – окрашивает антиоксидант в жёлтый цвет, что может ухудшать его коммерческие

характеристики. Для выделения ТТББФ из реакционной смеси используется экстракция хлорсодержащими углеводородами, чаще всего метиленхлоридом. Существенным недостатком этого процесса является применение порошкообразного оксида меди без носителя, что значительно осложняет его отделение от продукта и снижает удобство масштабирования.

В то же время метод Рейчела (1980 г.) [119] основанный на окислительной димеризации ДТБФ, исключает использование растворителей и позволяет проводить реакцию при 175–200 °C и давлении 0,35–1,4 МПа. В качестве катализаторов применялись соли щелочных металлов слабых кислот, аминные основания или их смеси, а длительность процесса составляла менее часа. Несмотря на короткое время реакции, данный подход отличается высокой энергоёмкостью из-за необходимости поддержания одновременно повышенной температуры и давления. Подача кислорода строго контролировалась: его количество ограничивалось стехиометрическим, необходимым только для целевой реакции, что исключало образование побочных продуктов глубокого окисления.

Несмотря на оптимизацию условий, достигнутые показатели оказались неудовлетворительными: конверсия ДТБФ не превышала 60 %, а селективность по ТТББФ – 70 %. Кроме того, после завершения заданного времени дальнейшего превращения исходного вещества не происходило. Эти особенности существенно ограничивают технологическую привлекательность метода.

В исследовании Майкла Клиффтона и Стефена Картера (1989 г.) [73] описан способ получения ТТББФ окислением ДТБФ в присутствии смеси галогенида меди и тетраметилендиамина при 90–120 °C и пониженном давлении (0,01–0,18 атм) в течение 1–3 ч. Конверсия ДТБФ не превышала 60 %, селективность по ТТББФ была ниже 60 %. Метод не обладает технологическими преимуществами, поскольку сопровождается образованием сопоставимого количества побочного продукта – ТТБДФХ, что осложняет выделение целевого соединения и снижает эффективность процесса.

В работах Танака Микио (1992 г.) [66, 246] предложен метод получения ТТББФ окислением ДТБФ молекулярным кислородом в безрастворной системе. В

качестве катализаторов использовали гидроксиды щелочных металлов и соли переходных элементов (Mn, Fe, Cu, Ce, Mo, V, Pd). Процесс проводили при 70–300 °C, 0,6–0,7 МПа и 0,5–5 ч, при расходе кислорода 0,001–0,1 м³/ч на 1 моль ДТБФ. Конверсия достигала 80 %, селективность по ТТББФ – 93 %, при содержании ТТБДФХ до 10 %. Метод отличается высокой скоростью реакции, но требует повышенных температур и давлений, сопровождается образованием побочных продуктов и затруднён очисткой конечного соединения из-за присутствия остаточных солей катализатора.

В работе Микио Кавахара (2004 г.) [247] описан метод получения ТТББФ окислением 2,6-ди-*трет*-бутилфенола молекулярным кислородом в присутствии щелочного катализатора (NaOH или KOH) в толуоле. Массовая доля катализатора составляла 0,1–2 %, процесс проводили при 170–200 °C, 0,9–4,9 МПа и 6–10 ч. Реакция протекала в двух последовательно соединённых реакционных зонах с подачей кислорода после нагрева до заданной температуры (см. рис. 1.3.2.1.1). Максимальная конверсия ДТБФ не превышала 80 %, селективность по ТТББФ достигала 97 %. К недостаткам метода относятся высокая температура и давление, продолжительность процесса и неполное превращение исходного реагента, ограничивающие его масштабирование.

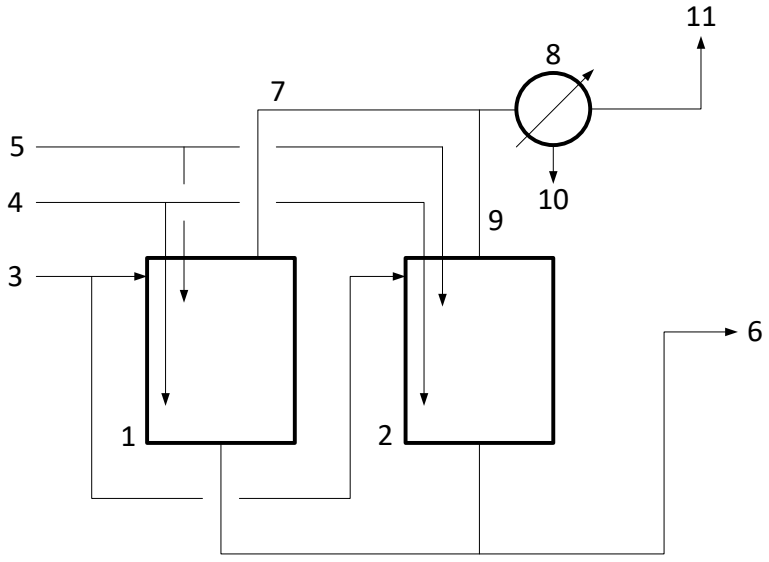


Рисунок 1.3.2.1.1 – Принципиальная технологическая схема синтеза ТТББФ:

1 – реактор 1; 2 – реактор 2; 3 – подача исходного компонента (ДТБФ); 4 – подача кислорода; 5 – загрузка катализатора; 6 – отвод продуктов реакции; 7, 9 – воздушная смесь; 8 – теплообменник; 10 – вода; 11 – воздух

Анализ существующих одностадийных подходов к синтезу ТТББФ позволяет сделать следующий вывод: во всех рассмотренных вариантах наблюдаются трудности в управлении процессом, достижении высокой конверсии и селективности, а также в предотвращении образования побочного продукта – ТТБДФХ, возникающего в результате частичного окисления ТТББФ (см. схему 1.3.2.1.1).

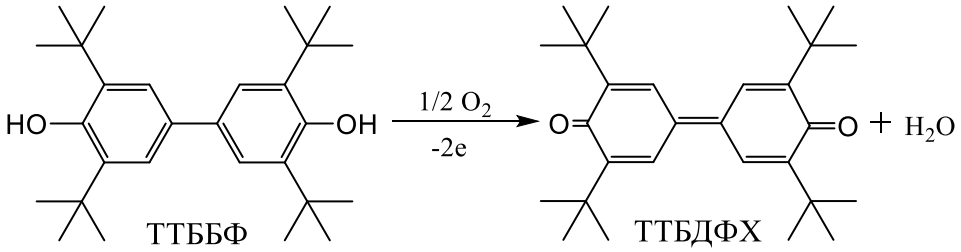


Схема 1.3.2.1.1

Учитывая перечисленные ограничения, одностадийные методы синтеза ТТББФ представляются малоэффективными и технологически неприменимыми для промышленной реализации.

1.3.2.2 Двухстадийные способы синтеза 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

В исследовании Роберта Строма (1983 г.) [120] синтез ТТББФ проводили в две стадии. На первой – окисляли ДТБФ кислородсодержащими газами при 100 °C и давлении 1,35–2,4 МПа в течение 1–3 ч в о-дихлорбензоле, используя оксиды благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os) в качестве катализаторов. Полученный ТТБДФХ выделяли кристаллизацией.

На второй стадии ТТБДФХ восстанавливали ДТБФ (1:2 моль) в токе азота при 60–150 °C в течение 1–4 ч, применяя метанол и другие низшие алканы как растворители. Селективность достигала 99 %, а 1 % остаточного ТТБДФХ придавал продукту слабую желтую окраску.

В работе Р. Строма (1984 г.) [121] процесс синтеза был модифицирован по сравнению с предыдущим исследованием [120]. На первом этапе реакцию проводили при 50–150 °C и 0,3–3,5 МПа в присутствии оснований, хелатных комплексов металлов или гетерогенных металлсодержащих катализаторов. В качестве среды использовали алифатические и ароматические углеводороды, спирты или хлорорганические соединения. Длительность реакции – 1–2 ч, конверсия не превышала 85 %.

Особенностью методики [121] является возврат фильтрата, содержащего растворённый ТТББФ, со второй стадии на первую, что снижало риск взрывоопасности и расход катализатора. Окислителем служил кислород или его смеси с инертными газами (например, воздух); выбор растворителя существенного влияния не оказывал. После завершения первой стадии без выделения промежуточных продуктов в реакционную смесь вводили ДТБФ (2–10:1 моль к ТТБДФХ). За час окисления ТТББФ достигалась конверсия до 85 %.

Вторая стадия – восстановление ТТБДФХ – проходила при 25–100 °C за 3 ч. Автор не приводит данные о выходе. Преимуществом метода является низкая температура второй стадии, недостатком – неполная конверсия исходных соединений.

В исследовании Вальтера Круза и Джона Стефена (1984 г.) [122] подробно изучена стадия восстановления ТТБДФХ. Процесс проводили в токе водорода с использованием гетерогенного катализатора, нанесённого на носитель (0,1–10 % мас.). Реакцию осуществляли при 30–150 °C – на 5–10 °C ниже температуры кипения растворителя, в среде алкилбензолов (толуол, этилбензол, пропилбензол) при давлении около 0,68 МПа в течение 2–3 ч. Конверсия не превышала 95 %, а остаточный ТТБДФХ придавал продукту жёлтый оттенок. Селективность по ТТББФ достигала 99 %.

К достоинствам метода относится использование катализатора, закреплённого на носителе, что упрощает отделение продукта. Недостатками являются неполная конверсия и необходимость применения дополнительного оборудования – станции генерации водорода; срок службы катализатора и число циклов его использования не указаны.

В патенте Джорджа Мина и Джона Грамлинга (1989 г.) [123] синтез ТТБДФХ проводят в две стадии с применением щелочных катализаторов.

На первой стадии ДТБФ окисляют гидропероксидом водорода (50–70 %) в щелочной среде при 75–100 °C в присутствии агента фазового переноса. В качестве катализаторов используют органические и неорганические основания (амины, пиридин, соединения щелочных металлов) в количестве 0,01–0,3 моль на 1 моль ДТБФ. Процесс длится 1–2 ч до полного расходования окислителя; при его нехватке часть ДТБФ остаётся и служит восстановителем на следующем этапе.

На второй стадии при 175–200 °C ТТБДФХ реагирует с остаточным ДТБФ, образуя ТТББФ. Длительность – 1–12 ч, конверсия 65–75 %, селективность до 97 %. Недостатки метода – низкая степень превращения, жёлтая окраска продукта, высокая температура и использование гидропероксида, повышающие пожаро- и взрывоопасность процесса.

В исследовании Грегори Каплана (2004 г.) [125] синтез ТТББФ проводили в две стадии с использованием катализатора, образующегося при взаимодействии галогенидов меди (Br или Cl) с тетраалкилендиамином.

На первой стадии ДТБФ окисляли кислородом при 30–50 °C в присутствии ~0,05 % катализатора, пропуская газ снизу по высоте реактора. При достижении конверсии 35–40 % подачу кислорода прекращали и отгоняли растворитель (метанол или другой низший спирт). Длительность – 3–4 ч.

После ректификации растворителя температуру повышали до 130–160 °C и вели процесс ещё 3–4 ч. Полученная смесь содержала 70–80 % ТТББФ, 20–30 % ДТБФ и до 2 % ТТБДФХ.

Недостатки метода – невысокая конверсия, энергоёмкая ректификация и трудность удаления гомогенного катализатора.

В технологическом регламенте [248], подготовленном под руководством профессора кафедры ТСК КХТИ А. Г. Лиакумовича (1980 г.), подробно описан опытно-промышленный процесс получения ТТББФ. Синтез включает две стадии. Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 1.3.2.2.1.

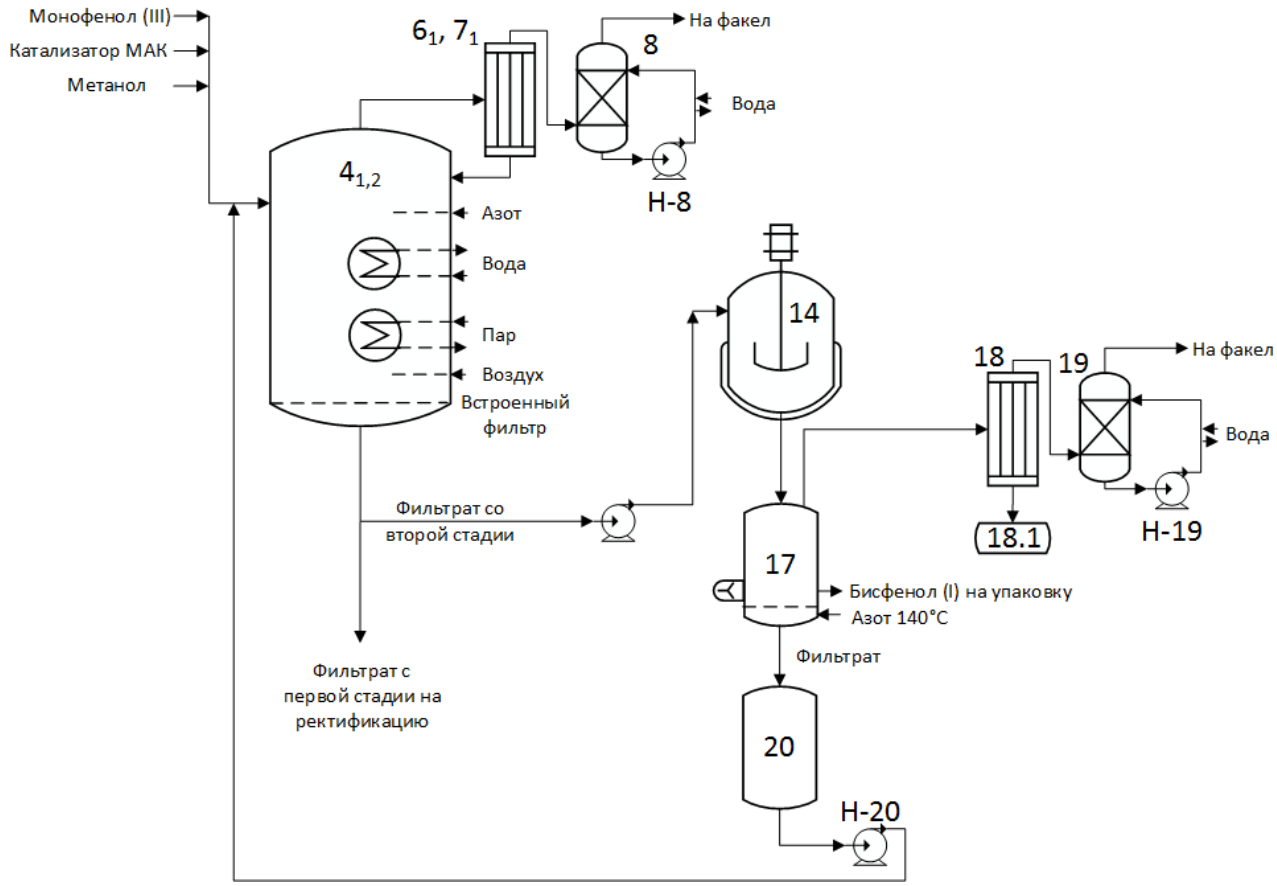


Рисунок 1.3.2.2.1 – Принципиальная технологическая схема получения ТТББФ

На первом этапе окисление ДТБФ проводят кислородом воздуха в метанольной среде с применением медно-аммиачного комплекса в качестве катализатора. Реакция протекает при 60 °С и избыточном давлении 0,29 МПа в течение пяти часов. По завершении процесса продукты подвергают кристаллизации, отделяют фильтрованием, а полученный фильтрат направляют на ректификацию. Кристаллы ТТБДФХ промывают последовательно: сначала холодным метанолом, затем горячим паровым конденсатом на протяжении 1–1,5 ч для удаления остатков катализа-

тора. Эта стадия необходима, так как соединения меди, попадая в конечный продукт, вызывают его каталитическую деградацию и ускоряют окислительное старение полимерных материалов.

Вторая стадия, представляющая собой восстановление ТТБДФХ, проводится в том же реакционном аппарате при температуре 170 °С и давлении 2,1 МПа без использования катализатора. Для проведения процесса к предварительно кристаллизованному ТТБДФХ добавляют ДТБФ и метанол в массовом соотношении 3:1 (ДТБФ : ТТБДФХ), при этом концентрация метанола составляет около 50 %. Реакция длится 10 часов. Затем смесь охлаждают, кристаллизуют ТТББФ, промывают его охлаждённым метанолом и сушат в токе горячего азота при 140 °С. Получаемый продукт имеет жёлтую окраску из-за остаточного содержания ТТБДФХ, допускаемого по ТУ 38-30319-78 до 10 %.

Несмотря на успешную наработку опытных партий, технология не получила промышленного внедрения. Основными проблемами стали длительность процесса и трудности полного удаления медно-аммиачного катализатора, который создаёт риск снижения стабильности полимеров при последующем использовании ТТББФ.

Заключение

Комплексный анализ литературных и патентных источников, посвящённых синтезу 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила, позволяет сделать вывод о том, что на сегодняшний день отсутствует полностью отлаженная промышленная технология, обеспечивающая стабильное получение данного соединения с высоким выходом, селективностью и минимальной экологической нагрузкой. Недостатками одностадийных методов являются невысокие показатели конверсии и селективности, трудности, связанные с отделением катализаторов, а также образование нежелательных побочных хиноидных соединений, что существенно осложняет синтез ТТББФ высокой чистоты. Двухстадийные процессы, несмотря на более высокий контроль и воспроизводимость, сопровождаются рядом существен-

ных недостатков: длительное время реакции, высокая энергоемкость, необходимость использования агрессивных или трудноудаляемых катализаторов, а также сложность удаления промежуточных продуктов и катализаторных остатков.

Особое внимание заслуживают работы, в которых предлагаются новые катализаторы и подходы к объединению стадий синтеза в едином технологическом цикле. Наиболее перспективными с этой точки зрения являются гетерогенные каталитические системы, которые позволяют отказаться от этапов экстракции и перекристаллизации, а также обеспечивают возможность повторного использования катализатора без потери активности. Однако и эти методы требуют дальнейшей оптимизации с точки зрения стабильности катализатора, масштабируемости и устойчивости к воде, выделяющейся в ходе реакции.

Таким образом, необходимость повышения технологической и экономической эффективности синтеза ТТББФ, наряду с задачей снижения его экологической нагрузки, определяет актуальность и значимость дальнейших научных исследований в данном направлении. Результаты подобных исследований способны стать основой для создания конкурентоспособных и экологически безопасных процессов получения антиоксидантов нового поколения для полимерной промышленности.

1.3.3 Стабилизирующая эффективность 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила в модельных реакциях ускоренного старения

В настоящем разделе рассмотрены результаты сравнительных испытаний ТТББФ с промышленными антиоксидантами в составе синтетических каучуков, полиолефиновых полимеров, топлив и биологических систем. Особое внимание уделено его синергетическому действию в присутствии продуктов окисления – ТТБДФХ, а также перспективам использования в медицине, сельском хозяйстве и органическом синтезе.

Эффективность ТТББФ в качестве антиоксиданта была исследована в модельных системах на примере синтетических каучуков (изопреновый – СКИ-3, бу-

тилкаучук – БК, бутадиеновый – СКД-Н), полимеров олефинового ряда (полиэтилен, полипропилен), а также в дизельном топливе, как компонент медицинских препаратов и кормовой добавки для сельскохозяйственных животных.

В работах [235, 249, 250] выполненных при участии НТЦ ОАО «Нижнекамскнефтехим», был проведён анализ эффективности ТТББФ в сравнении с типовыми промышленными антиоксидантами при стабилизации различных каучуков – СКИ-3, СКД-Н и БК. Для изопренового каучука СКИ-3 в качестве эталонных ингибиторов окисления использовали аминный антиоксидант Дусантокс-L и фенольный Агидол-2. Результаты испытаний показали, что образцы, стабилизированные ТТББФ, продемонстрировали наибольшую стойкость к термоокислительному старению, сохраняя более высокие показатели вязкости по Муни и эластического восстановления по сравнению с аналогами.

Аналогичная тенденция отмечена и для бутадиенового каучука СКД-Н: применение ТТББФ позволило существенно снизить скорость окислительных процессов и увеличить индукционный период окисления. В случае образцов, стабилизированных Агидолом-2, наблюдается заметное ухудшение вязкостных характеристик после старения, тогда как ТТББФ обеспечивает их стабильность.

Испытания БК подтвердили более высокую эффективность ТТББФ по сравнению с Агидолом-2. Применение ТТББФ обеспечивает лучшее сохранение физико-механических свойств полимера после ускоренного старения, что указывает на его потенциал как универсального антиоксиданта для эластомерных материалов.

Серия работ [251, 252, 253] показала высокую эффективность ТТББФ в полипропилене и полиэтилене: добавление этого антиоксиданта значительно увеличивает индукционный период окисления. Единственным недостатком является слабый желтоватый оттенок материала, который появляется после введения ТТББФ. Однако использование комбинированных систем, например смеси ТТББФ с трис(2,4-ди-*трет*-бутилфенил)фосфитом (Irgafos 168), позволяет не только увеличить индукционный период окисления примерно в 1,5 раза по сравнению с применением ТТББФ в чистом виде, но и уменьшить интенсивность окрашивания.

Согласно данным [254], нестабилизированный полипропилен подвергается мгновенной окислительной деструкции. Промышленные антиоксиданты BASF (Ciba) серии Irganox® (1098, HP2215, 1010, B215) показали сравнительно низкую эффективность, тогда как ТТББФ продемонстрировал стабилизирующие свойства, превышающие показатели упомянутых коммерческих продуктов в 3–6 раз при идентичных условиях.

Данные термогравиметрического и дифференциально-термического анализов (рис. 1.3.3.1, 1.3.3.2) свидетельствуют о высокой эффективности ТТББФ. Применение данного антиоксиданта приводит к смещению температуры начала термической деструкции и температуры потери массы полимера в сторону более высоких значений (табл. 1.3.3.1). Это указывает на расширение рабочего температурного диапазона и увеличение срока службы материала.

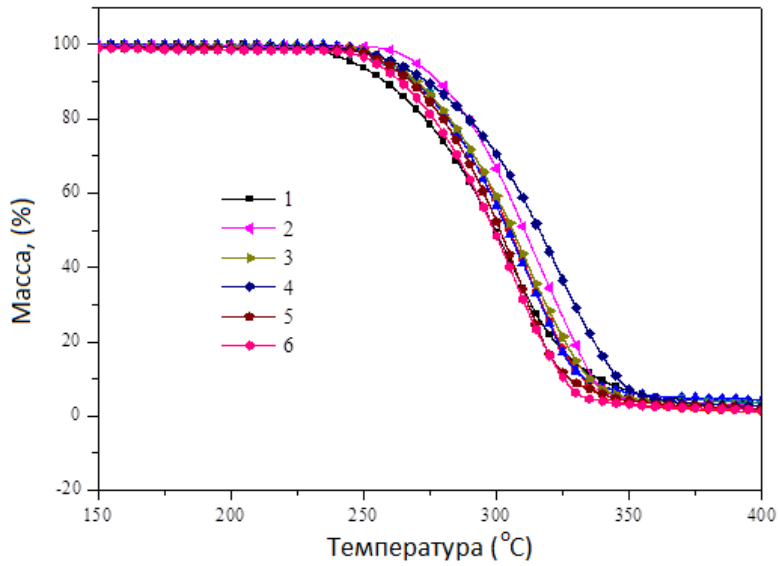


Рисунок 1.3.3.1 – Термогравиметрические кривые полипропилена, стабилизированного различными антиоксидантами

Повышенная антиоксидантная активность ТТББФ объясняется высокой лабильностью атомов водорода в гидроксильных группах ароматических колец, что облегчает передачу атомов водорода в радикальных реакциях. В результате соединение быстро окисляется с образованием ТТБДФХ, стабилизируя свободные радикалы и препятствуя дальнейшему развитию окислительных цепей (см. схему 1.3.3.1).

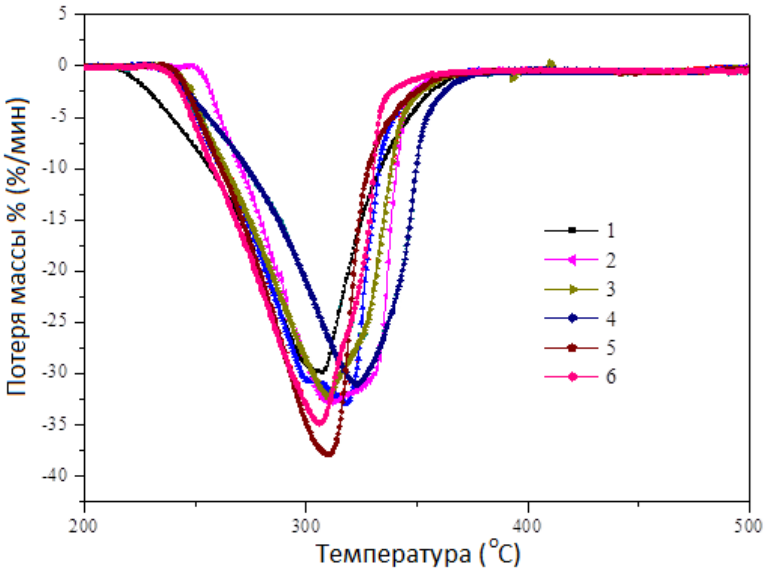


Рисунок 1.3.3.2 – ДТА-кривые образцов полипропилена с добавками антиоксидантов

Таблица 1.3.3.1 – Температурные характеристики термической деструкции полипропилена

Образец	**$T_{5\%}$ (ºC)**	**$T_{50\%}$ (ºC)**	**T_{max} (ºC)**
1 (без АО)	247	299	307
2 (ТТББФ)	270	311	310
3 (Irganox® 1098)	260	306	310
4 (Irganox® HP2215)	262	316	323
5 (Irganox® 1010)	258	301	310
6 (Irganox® B215)	254	299	306

Соединения с хиноидной структурой известны как эффективные ловушки алкильных радикалов. Исходя из этого, можно предположить наличие синергетического эффекта при совместном использовании ТТББФ и ТТБДФХ в определённых концентрационных соотношениях при стабилизации полимерных материалов [235, 249, 250, 253].

В работах [235, 249, 250, 253] была проведена оценка эффективности ТТББФ, ТТБДФХ и их комбинаций при стабилизации изопренового каучука СКИ-3 (табл. 1.3.3.2).

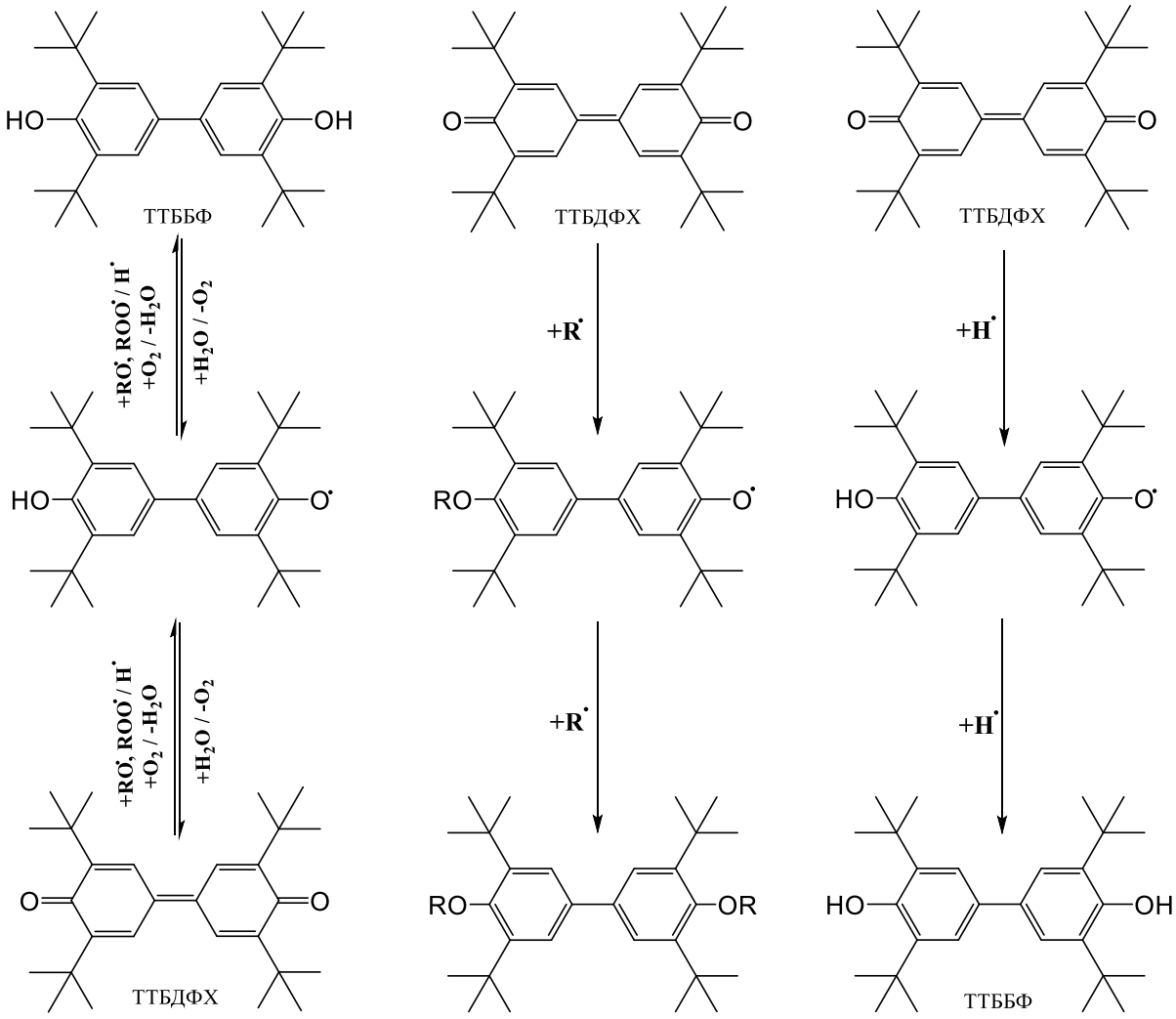


Схема 1.3.3.1

Анализ данных таблицы 1.3.3.2 показывает, что введение 20 % мас. ТТБДФХ уменьшает изменение показателей вязкости и эластического восстановления по Муни, служащих индикаторами старения изопренового каучука. Полученные результаты подтверждают наличие синергетического эффекта между ТТББФ и ТТБДФХ.

Схожие закономерности отмечены и для изотактического полипропилена марки Moplen (табл. 1.3.3.3) [253].

Таблица 1.3.3.2 – Физико-механические характеристики изопренового каучука СКИ-3, стабилизированного различными антиоксидантами, полученные в модельных испытаниях ускоренного старения воздухом в течение 90 мин при температуре 140 °С

АО, 0,25 мас.%	**Эластическое восстановление по Муни**		**Вязкость по Муни МБ1+4 (100^0), ед.**	
	до старения	**после старения**	**до старения**	**после старения**
ТТББФ (I)	10,0	6,8	73,1	66,7
I-80 %,II-20 %	10,3	7,3	73,8	68,5
I-60 %,II-40 %	10,5	6,5	73,8	65,1
ТТБДФХ (II)	10,4	6,3	73,2	64,5

Анализ данных таблицы 1.3.3.3 показывает, что композиции ТТББФ и ТТБДФХ в соотношениях 4:1 и 3:2 существенно увеличивают индукционный период окисления по сравнению с использованием каждого из компонентов отдельно [253].

Таблица 1.3.3.3 – Антиокислительная эффективность смеси ТТББФ и ТТБДФХ при автоокислении изотактического полипропилена марки Moplen при температуре 130 °С

ТТБДФХ × 10^{-4} моль/кг	**ТТББФ × 10^{-4} моль/кг**	**Индукционный период, ч**
-	5,0	155
1,0	4,0	220
2,0	3,0	270
3,0	2,0	50
4,0	1,0	25
5,0	-	10

В таблице 1.3.3.4 представлены результаты [255] стабилизирующей эффективности ТТББФ, которые оценивались по термоокислительному старению каучуков марки СКН-1865 и СКН-2665. Показан удовлетворительный уровень пластоэластических свойств каучуков с содержанием в них антиоксиданта ТТББФ 0,23 и 0,3 м.ч. Растворимость каучука с опытным антиоксидантом в процессе старения соответствует ТУ. Образование гель фракции полностью отсутствует.

Таблица 1.3.3.4 – Результаты термоокислительного старения каучуков марки СКН-1865 и СКН-2665 с антиоксидантом ТТББФ и Вулканокс BKF (температура старения 150 °С, время старения 1 и 3 часа)

Наименование показателей	**СКН-1865**						**СКН-2665**					
	Вулканокс BKF			**ТТББФ**			**Вулканокс BKF**			**ТТББФ**		
Дозировка антиоксиданта, % мас.	0,23			0,23			0,3			0,3		
Время старения, час	0	1	3	0	1	3	0	1	3	0	1	3
Вязкость по Муни, МБ 1+4 (100 °С), усл. ед.	72	69	65,2	70,4	68,6	70	71,3	66,4	65,5	72	68	68
Антиоксидант, % мас.	0,2	0,14	0,08	-	-	-	0,29	0,28	0.22	-	-	-
Растворимость, % масс.	99,4	92,7	82,6	98,2	98,1	98,1	100	100	97,5	100	100	97,2
Гель, % мас.	отс.	отс.	6	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.
Набухание геля, % мас.	отс.	отс.	143,6	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.

Особую практическую ценность представляют исследования, посвящённые повышению устойчивости минеральных и синтетических масел, а также моторных топлив к окислению и смолообразованию [239]. В результате этих процессов загрязняются фильтры и форсунки, что вызывает перебои и нестабильность работы двигателей внутреннего сгорания. В работе [239] изучалось влияние фенольных антиоксидантов на термоокислительную стабильность дизельного топлива. Установлено, что эффективность ингибиторов убывает в последовательности ТТББФ > Агидол-1 > Ирганокс 1010, а значения коэффициентов ингибирования ($\alpha = k_7/k_2$) для этих соединений равны 1,6 : 1 : 0,8. Комбинация адсорбционной очистки и добавления ТТББФ обеспечивает значительное удлинение индукционного периода окисления и уменьшает интенсивность смолообразования.

ТТББФ также находит применение в медицине как низкомолекулярный антиоксидант. Проведённые эксперименты показали, что обработка нейрональных

клеток ТТББФ (50–100 мкМ в течение 1 часа) снижает уровень окислительного стресса за счёт нейтрализации активных форм кислорода и азота, а также уменьшает экспрессию гена фактора, индуцируемого гипоксией, у лабораторных животных [115, 140, 240, 241]. Совместное введение ТТББФ и витамина С, либо их по отдельности, повышало антиоксидантную защиту плазмы и тканей, снижало воспалительные реакции и предотвращало повреждение почечной ткани, демонстрируя их высокую эффективность для защиты сосудов и почек.

По данным [256, 257] ТТББФ проявляет нейропротекторное действие, предотвращая апоптоз нейронов и снижая уровень окислительного стресса. В экспериментальной модели инсульта на животных фармакологические дозы ТТББФ эффективно подавляли гибель нервных клеток, вызванную патологической дисфункцией. Предполагается, что механизм действия основан на связывании активных форм кислорода и реакционноспособного азота, что приводит к уменьшению повреждений клеток и увеличению их выживаемости.

Применение синтетического фенольного антиоксиданта ТТББФ (Bisphenol-5) в кормлении сельскохозяйственных животных показывает убедительную эффективность в улучшении продуктивных и физиологических показателей без признаков токсичности. В работах [258, 259, 260, 261] доказаны его антиоксидантные свойства и высокая биологическая активность. В исследовании, проведённом на цыплятах-бройлерах (КФХ «Гудакен», Республика Татарстан), добавление Bisphenol-5 в дозировке 0,0082 г на 1 кг комбикорма обеспечило значительные преимущества: увеличение живой массы птиц в среднем на 2,4–13,6 %, улучшение обмена веществ, а также повышение мясной продуктивности при отсутствии интоксикации. Кроме того, при использовании антиоксиданта отмечено повышение переваримости сухого вещества, протеина, жира, клетчатки, усиление азотистого обмена (+13,2 %) и усвоение кальция (+10,1 %), фосфора (+10,25 %).

Исследования на крупном рогатом скоте (телята и откормочные бычки) подтвердили корректность дозирования Bisphenol-5 (оптимально 2–4 мкМоль/кг массы) и показали рост живой массы на 11 % у телят, снижение затрат корма на 0,38–0,41 ЭКЕ, и экологический отклик +14,2 % увеличения суточного прироста у

бычков. Морфологические и биохимические параметры крови оставались в норме, без признаков дистрофии или интоксикации.

Введение Bisphenol-5 в рацион уток родительского стада (дозировка 12,5–50 г/т) в течение 60 дней показало существенные улучшения: увеличение яйценоскости на 14,4 %, выходимости потомства, а также улучшение качества инкубационных яиц [262].

Отдельно стоит отметить клинико-токсикологические испытания: опыт на крысах, оценка мутогенности, аллергичности и канцерогенности препарата, проведённые в ФГБНУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», не выявили негативных эффектов при рекомендованных дозах.

Базовая технология применения ТТББФ подразумевает микродозовку (0,0002–0,005 % кормовой массы) с обязательным дозированием и специальным оборудованием (кормовые миксеры, прессы). Продукт сопровождается сертифицированной инструкцией по применению.

Кроме того, ТТББФ рассматривается как перспективный компонент лекарственных средств для профилактики и лечения сердечно-сосудистых заболеваний [227, 263].

На основании литературных данных можно заключить, что ТТББФ является высокоэффективным антиоксидантом для различных типов полимеров. В процессе стабилизации полимеров ТТББФ окисляется до ТТБДФХ, который выступает ловушкой для алкильных радикалов. Совместное присутствие ТТББФ и ТТБДФХ (в оптимальных концентрационных соотношениях) способно вызывать синергетический эффект, усиливая антиоксидантную защиту.

Помимо роли в процессах стабилизации полимеров, ТТБДФХ может иметь самостоятельное значение. Он рассматривается в качестве переносчика заряда в электрофоточувствительных материалах [258] и электрофотографических фоторецепторах [264]. Кроме того, изучена его эффективность как дегидрирующего агента [186, 242]; установлено, что ТТБДФХ может селективно катализировать де-

гидрирование соединений с водород-гетероатомными связями, что открывает возможности для получения функциональных химических добавок для полимерных материалов.

Заключение

Таким образом, анализ экспериментальных результатов и литературных данных показал, что ТТББФ является высокоэффективным антиоксидантом для стабилизации карбоцепных полимеров различной степени насыщенности. По своим антиокислительным свойствам он сопоставим с промышленными аминными антиоксидантами, отличающимися более высокой токсичностью, и превосходит по эффективности фенольные антиоксиданты отечественного производства. При этом ТТББФ продемонстрировал наилучшие показатели по величине индукционного периода окисления и по повышенной температуре начала термической деструкции, что подтверждает его перспективность в качестве промышленного стабилизатора.

Способность ТТББФ образовывать синергические смеси с ТТБДФХ позволяет существенно увеличить индукционные периоды окисления, а также повысить стойкость полимеров и топлив к термоокислительному старению. Дополнительно продемонстрирована биологическая активность ТТББФ, открывающая возможности его применения в фармакологии и животноводстве. Все это подтверждает высокую прикладную значимость и необходимость развития технологий его промышленного получения.

ГЛАВА 2 ПОЛИХИНОНЫ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

2.1 Способы получения полихинонов

Анализ технологии получения ТТББФ показывает, что наибольшую эффективность обеспечивает двухстадийный метод (см. схему 1.3.2.1). Вторая стадия процесса – восстановление ТТБДФХ – может быть реализована с применением различных восстановителей. Одним из таких соединений является гидрохинон – типичное редокс-активное соединение, которое в ходе окисления превращается в 1,4-бензохинон.

Согласно литературным данным, гидрохинон и 1,4-бензохинон могут подвергаться полимеризационным превращениям с образованием полигидрохинона и/или полихинона (см. схему 2.1.1) [265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277].

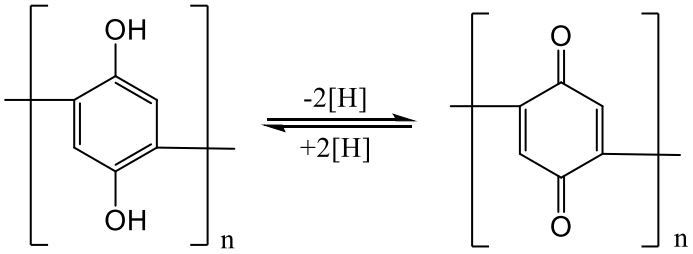


Схема 2.1.1

Получающиеся полимерные системы относятся к классу сопряжённых структур. Конъюгированные полимеры состоят из цепочек sp^2-гибридизованных атомов углерода, что обеспечивает делокализацию π-электронов и высокую проводимость заряда. Эти материалы известны как электроактивные полимеры и в последние десятилетия находят всё более широкое применение в электротехнической и электронной промышленности [278, 279, 280, 281, 282], включая изготовление электродов и электролитов для аккумуляторов, создание сенсорных и хемотронных систем, разработку оптических устройств, а также производство компонентов бытовой и вычислительной техники.

Для термостойких полимеров, например полигетероариленов, традиционные антиоксиданты на основе фенольных или аминных групп не проявляют достаточной эффективности при температурах свыше 250 °C. В таких условиях стабилизирующую роль могут выполнять соединения с развитой системой сопряжённых связей, которые эффективно взаимодействуют с парамагнитными центрами и радикалами, образующимися в ходе термодеструкции, и обладают повышенной термостойкостью [278].

Согласно данным [270, 271] полигидрохинон может использоваться для стабилизации поливинилхлорида и бутадиен-стирольных каучуков. Синтез этого полимера возможен методом окислительной полимеризации, включающей последовательное окисление и поликонденсацию мономеров (гидрохинона и 1,4-бензохинона) в присутствии щелочных или кислотных катализаторов, либо в нейтральной среде при повышенных температурах. Также возможна полимеризация в присутствии супрамолекулярных матриц.

В работе [265] гидрохинон окисляют в 30 %-ном водно-аммиачном растворе, после чего полученный полимер нейтрализуют водным раствором HCl. Исследования [266, 267] описывают окисление гидрохинона и 1,4-бензохинона кислородом воздуха в щелочной среде с использованием гидроксидов щелочных металлов. В работе [268] поликонденсация 1,4-бензохинона осуществляется в присутствии кислот Льюиса ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $BF_3 \cdot OEt_2$), при этом наибольшая активность отмечена у эфира трёхфтористого бора.

Другие подходы включают использование супрамолекулярных матриц, например дезоксихолевой кислоты [269], где реакция проводится при 47 °C в течение семи суток с регулированием pH раствора гидроксидом натрия и соляной кислотой. Согласно [270] полихинон также можно синтезировать с применением хлорида олова (II) в присутствии кислот Льюиса. В работе [271] используются разбавленная серная кислота, трифторид бора в уксусной кислоте или этоксид натрия в этаноле. Исследование [272] описывает получение полихинона из поли-1,4-диметоксибензола, который обрабатывают 48 %-ным раствором HBr в течение 24 часов, после чего добавляют 0,1 н NaOH.

2.1.1 Катионная полимеризация

Катионная полимеризация (схема 2.1.1.1) [271] начинается с инициирующей стадии, в ходе которой под действием кислотного катализатора происходит активация 1,4-бензохинона с образованием реакционноспособных интермедиатов катионной природы. Дальнейшие превращения протекают по сложному механизму, включающему последовательные стадии электрофильного взаимодействия активированных частиц с молекулами 1,4-бензохинона, а также сопряжённые окислительно-восстановительные процессы, приводящие к формированию олигомерных и полимерных структур. Завершение процесса связано с дезактивацией реакционноспособных центров, что может происходить в результате переноса протона, взаимодействия с нуклеофильными частицами среды или иных побочных превращений, приводящих к прекращению роста макромолекулярной цепи.

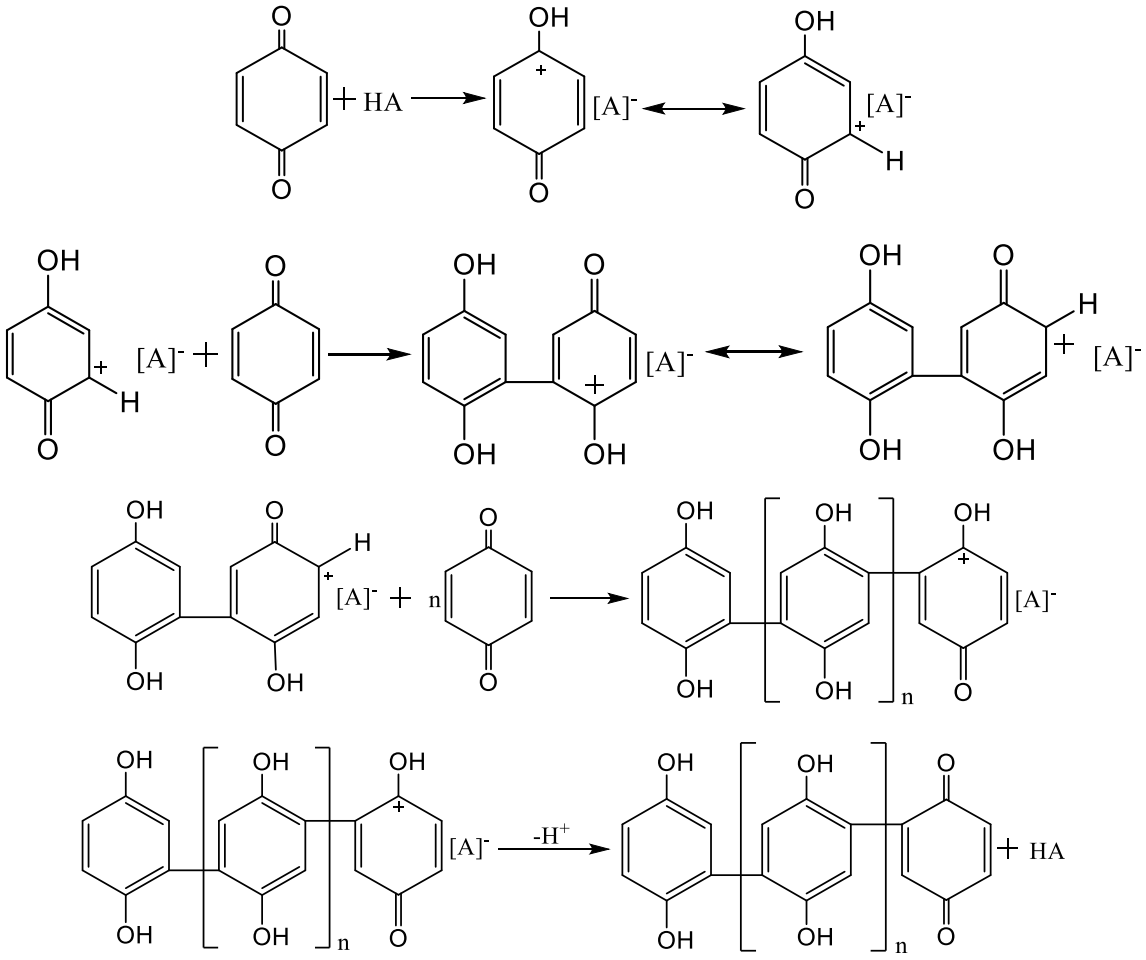


Схема 2.1.1.1

2.1.2 Высокотемпературная радикальная полимеризация

Высокотемпературная радикальная полимеризация 1,4-бензохинона в водной фазе (схемы 2.1.2.1, 2.1.2.2) [283] протекает с участием воды и, главным образом, гидроксид-ионов. Формирующийся при этом реакционный комплекс облегчает одноэлектронный перенос на молекулу 1,4-бензохинона при нагревании, что приводит к образованию семихиноновых радикалов (радикальных интермедиатов). Далее эти радикальные частицы вступают в последующие реакции присоединения и сопряжённые превращения, обеспечивая развитие цепного процесса полимеризации:

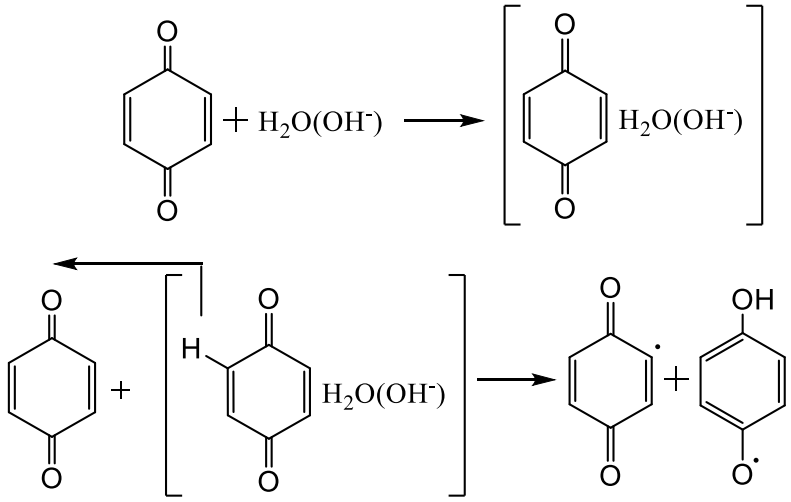
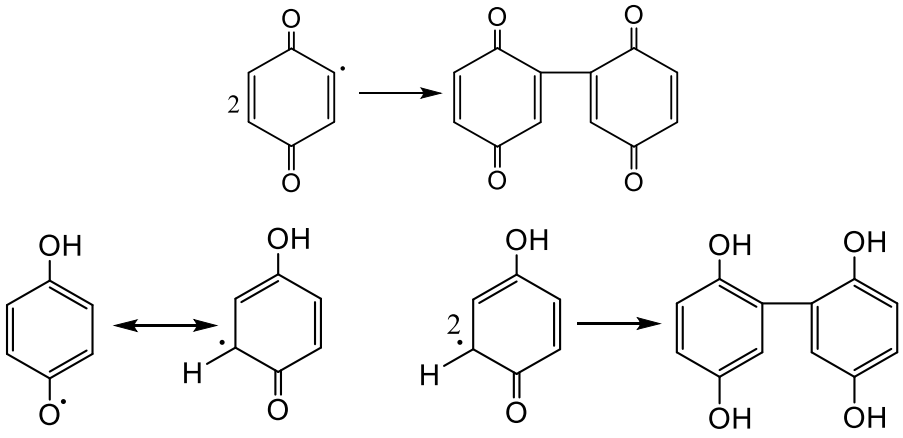


Схема 2.1.2.1

Реакция рекомбинации радикальных частиц приводит к формированию димеров, тримеров, тетрамеров и последующему росту полимерной цепи.



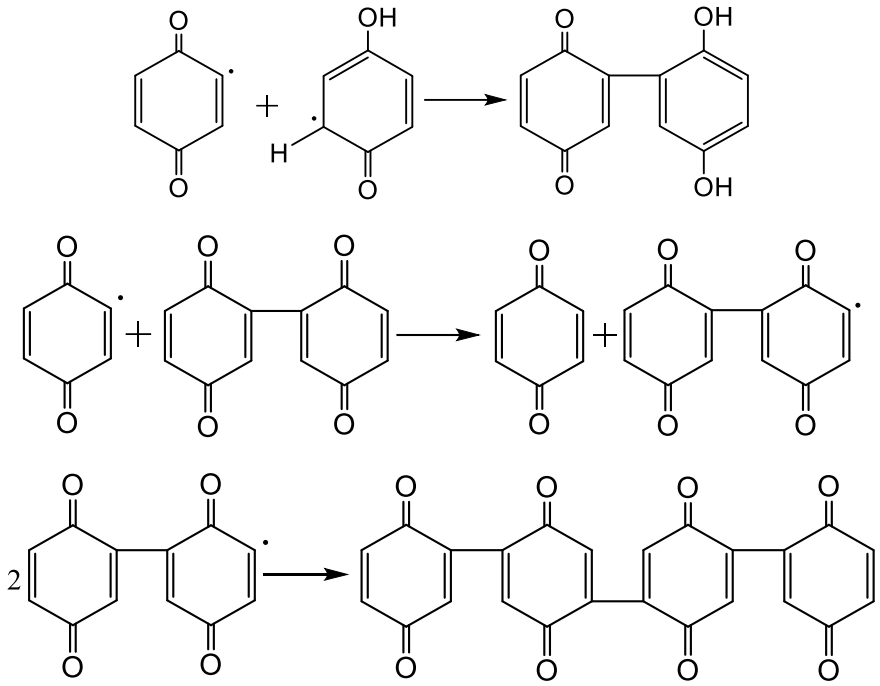


Схема 2.1.2.2

2.1.3 Окислительная поликонденсация двухатомных фенолов и хинонов

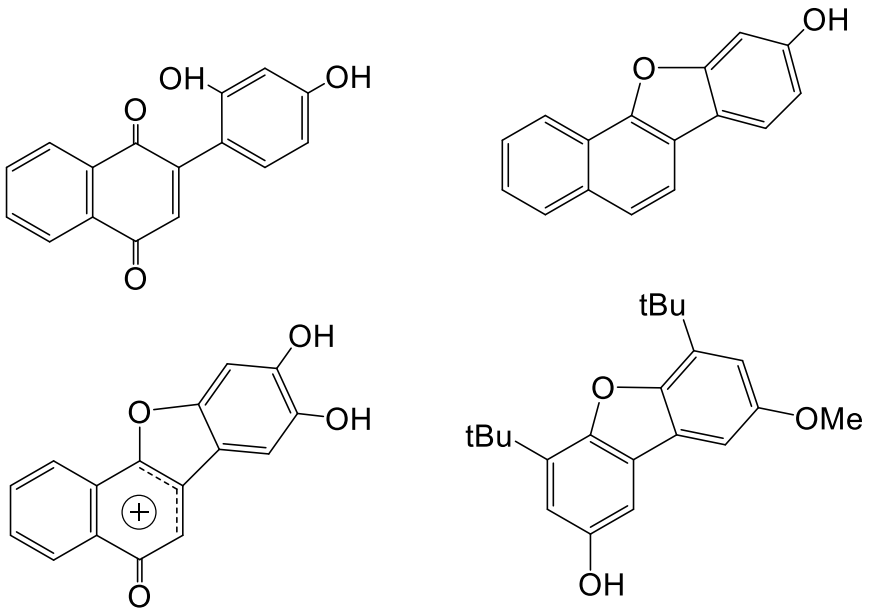
Полихиноны синтезируют путем окислительного дегидрирования гидрохинона, бензохинона, хингидрона, пирокатехина или их смесей в нейтральной, кислой либо водно-щелочной среде.

Известны работы по способу получения олиго и полигидрохинонов путем реакций окисления гидрохинонов различными комплексами металлов и их производных. Окислительная полимеризация гидрохинона в присутствии солей шести и трехвалентного хрома представлена в работах [284, 285]. Были проведены спектроскопические исследования протекания окислительной полимеризации гидрохинона в присутствии Cr (VI) и изменения структуры окислительно-восстановительных продуктов. Результаты показали, что Cr (VI) может окислять гидрохинон до бензохинона при pH 3,0, и реакция приводит к значительному увеличению pH раствора. Бензохинон быстро накапливался в начале реакций, однако при увеличении времени реакции содержание бензохинона снижалось, вероятно, за счет протекания реакций полимеризации. Данные физико-химических методов анализа показали, что Cr (VI) восстанавливался до Cr (III), причем содержание Cr (III), связан-

ного с карбоксильными группами, постепенно возрастало в течение 24 часов реакции. Это согласуется с результатами ИК-спектроскопии, подтверждающими, что именно карбоксильные группы органических молекул ответственны за связывание Cr (III). Химический состав осадков, полученных при кислотной обработке супернатантов реакций Cr (VI) и гидрохинона в течение 24 ч, был аналогичен составу комплекса Cr (III)-гидрохинон. Результаты исследования показали, что при образовании Cr (III) ионы хрома могут образовывать металлический мостик, способствующий образованию более крупной полимеризованной органической молекулы. На основании проведенных исследований авторы предполагают, что катион металла играет важную роль в окислительной полимеризации малых органических молекул.

Использование комплекса меди (II) с 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазациклононаном при окислительной полимеризации фенола позволяет получить полимер с улучшенной термической стабильностью по сравнению с полимеризацией, проводимой в отсутствие катализатора [286]. Другие комплексы меди также исследовались в процессах полимеризации гидрохинона [287, 288, 289]. Так, в работе [288] в качестве катализаторов полимеризации гидрохинона использовались медно-аммиачные комплексы. Эти комплексы не только действовали как катализаторы, но и связывались с поли(гидрохиноном) в процессе полимеризации. При кислотном гидролизе для удаления комплексов получен термостойкий поли(гидрохинон) со степенью полимеризации 2–9 и выходом 63,2 %. Медно-аммиачные комплексы также ускоряют скорость полимеризации в три раза по сравнению с использованием только аммиачного раствора.

Известны также данные о внутримолекулярной окислительной циклизации стерически замещенных полифенолов и хинонов в высокомолекулярные полиароматические циклические фураны [290, 291, 292]:



Аналогичные полибензофураны образуются при окислении гидрохинонов в кислой среде, в частности серной кислоте [293, 294].

Будучи сильным окислителем, бернессит (минерал из оксидов марганца, кальция, калия и натрия) при окислительной полимеризации принимает электрон от гидрохинона, который окисляется до 1,4-бензохинона, далее происходит высвобождение CO_2 и фрагментов карбоновой кислоты, образование родохрозита и конечное образование гуминоподобных полифенольных полимеров. Эти открытия имеют фундаментальное значение для понимания каталитической роли бернессита и механизма абиотического образования гуминовых веществ в природе [295, 296, 297, 298, 299, 300]. Полимеризацию гидрохинона на поверхности различных минералов и оксидов металлов изучали в ряде исследований [301, 302, 303]. Особое внимание уделялось оксидам железа, марганца, алюминия и кремния, а также минералам – монтморрилониту, тефроиту, актинолиту, роговой обманке, фаялиту, авгиту, биотиту, мусковиту, альбиту, ортоклазу, микроклину, кварцу и нонтрониту.

Кроме того, известен способ окисления резорцинов концентрированной хлорной кислотой (70 %) в присутствии четыреххлористого титана с получением полимерных соединений с числом звеньев от 3 до 7. Результаты хроматографических методов анализа продуктов реакции в смесях резорцины-$HClO_4$ доказывают существование многочисленных полимеров и олигомеров. Спектрометрические

результаты показывают, что основным продуктом реакции резорцина - $HClO_4$ является полимер, в котором бензольные кольца соединены вместе через кислород и свободные концевые ОН-группы. Основная цепь линейная. Однако нельзя исключать существование нелинейных (разветвленных) полимеров. Соединения с хиноидной структурой могли образовываться лишь в небольших количествах. Механизм реакции включает цепное окисление с участием свободных радикалов [304]. Использование $TiCl_4$ для полимеризации фенолов описано также в следующих работах [305, 306]. Химическую полимеризацию гидрохинона в присутствии $TiCl_4$ осуществляли следующим образом: к раствору гидрохинона (1 г, 0,012 моль) в 100 мл сухого хлороформа при комнатной температуре добавляли раствор безводного $TiCl_4$ (9,07 г, 0,048 моль), приготовленный в 100 мл сухого хлороформа. Полученный раствор перемешивали около 17 ч при комнатной температуре, затем получали переосаждением из 400 мл метанола поли(2,5-гидрохинон) в виде голубовато-черного порошка с последующей последовательной экстракцией в Сокслете метанолом и ацетоном для удаления остаточного окислителя и олигомеров.

Полимеризация с использованием четыреххлористого титана описана также в работах [305].

Китайские исследователи в качестве катализатора окисления фенолов использовали дезоксихолевую кислоту при 47 °C [269].

Альтернативным методом синтеза полигидрохинонов является окислительная полимеризация гидрохинона с использованием различных персульфатов в кислой среде, подробно описанная китайскими исследователями в патенте [307]. При окислении в системе пероксид водорода и ионы трехвалентного железа по версии авторов работы [308] сначала образуется бензохинон, далее дигидрокси-пара-бензохинон, который в свою очередь уже полимеризуется.

Совместная полимеризация хитозана и гидрохинона в кислых условиях кислородом воздуха приводит к образованию редокс-активного гидрогеля, где полигидрохинон поперечно связан с молекулами хитозана [309, 310].

2.1.4 Полимеризация хинонов в присутствии галогенидов металлов

Согласно методике, полихиноны получают полимеризацией п-бензохинона в среде органического растворителя (гептана) в присутствии хлорида алюминия (III) в качестве катализатора. Процесс проводят при температуре кипения гептана. Продолжительность реакции – 5 часов. Выделяют полимер в виде черного порошка. Выход полихинона 74 %. К недостаткам данного метода относится наличие дополнительной стадий очистки от катализатора и умеренный выход продукта [311].

Поликонденсацию п-бензохинона также проводят в присутствии органического растворителя, например, нитрометана или диметилсульфоксида и в качестве катализатора используют эфират трехфтористого бора $BF_3 \cdot Et_2O$. Реакция проводится 5 часов при температуре 100 °С. В течение всего процесса через раствор пропускают азот, а по завершении реакции продукт отфильтровывают. В зависимости от природы растворителя выход полигидрохинона может достигать 85 %. Данный способ упрощает технологию получения полигидрохинона и снижает ряд дополнительных операций по очистке от катализатора [312]. Также известны патенты СССР, где поликонденсацию бензохинона проводили в присутствии хлористого алюминия [313], серной кислоты [314], эфирата трехфтористого бора [315, 316], триэтиламина [317].

В работах [318, 319] проведено исследование поликонденсации бензохинона в присутствии катализаторов $ZnCl_2$, $AlCl_3$ и $BF_3 \cdot Et_2O$. Установлено, что эффективность катализаторов возрастает в ряду $BF_3 \cdot Et_2O > AlCl_3 > ZnCl_2$. Катализ с использованием эфирата трифторида бора обеспечивает более высокий выход и чистоту полигидрохинона, а полученные полимеры отличаются повышенной термической стабильностью. Согласно данным химического и спектрального анализа, они проявляют полупроводниковые и окислительно-восстановительные свойства.

В литературе описан метод синтеза полихинонов, основанный на ацилировании ароматических и гетероароматических соединений, а также их кислородсодержащих производных, диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в присутствии катализаторов Фриделя–Крафтса. На один моль диангидрида используют 4–5 молей катализатора. Реакцию проводят при 250–300 °С до 24 часов, до-

стигая выхода сухой поликетонокислоты до 70 % [320]. Недостатками данного метода являются высокая энергоемкость процесса и потребность в большом количестве катализатора.

Полимеризация 1,4-бензохинона может протекать по катионному механизму (с применением разбавленной серной кислоты или комплекса трифторида бора с уксусной кислотой) либо по анионному механизму с использованием этоксида натрия в этаноле в качестве катализатора. Среднечисленные молекулярные массы продуктов полимеризации варьируются от 10 000 до 47 000 в зависимости от природы катализатора и его концентрации. Элементный и спектральный анализы показали, что в полимерных цепях, полученных обоими механизмами, присутствуют ядра как хинона, так и гидрохинона [271, 321].

Установлено, что соотношение хинон/гидрохинон меняется в зависимости от природы катализатора. Полученные продукты термически стабильны до ~200 °C, легко подвержены как окислению, так и восстановлению.

Существует двухстадийный метод синтеза полихинона, включающий поликонденсацию ароматических и гетероароматических соединений с производным ароматической тетракарбоновой кислоты в присутствии безводных хлоридов металлов. На первой стадии образуются растворимые предполимеры, которые затем подвергают термообработке в вакууме, при этом выход предполимера достигает 75 % [322]. Основным недостатком данного подхода является образование значительного объёма сточных вод, содержащих ионы используемых металлов и продукты их гидролиза.

Также известен способ получения полихинона с числом повторяющихся звеньев не менее 20, содержащего π-сопряжённую систему. Такой алкилзамещённый полихинон характеризуется растворимостью не менее 50 мг на 10 мл N-метилпирролидона. Его синтез осуществляют полимеризацией дигалогенированных ароматических соединений в присутствии соединений никеля (II) при температуре 30–100 °C в органическом растворителе, продолжительность реакции составляет 10–

100 часов [323]. Основной недостаток – значительная длительность процесса. Аналогичный метод применяется при катализе комплексами никеля с бипиридилом [324, 325].

2.1.5 Полимеризация на основе диазониевых солей ароматических соединений

Описан метод синтеза полихинона путем поликонденсации дигалогензамещенного бензохинона с фенилдиазониевой солью [326] в водно-спиртовой среде при температуре от 0 °С до комнатной. Недостатком данного способа является эквимолярное образование солей в ходе поликонденсации, что приводит к значительному объему сточных продуктов.

Аналогичный метод был использован советскими учеными при полимеризации бензохинона фенилдиазониевой солью. При этом полученные олигогидрохиноны имеют молекулярную массу от 450 до 750 Да и обладают парамагнитными свойствами, что было подтверждено исследованиями ЭПР [327]. В следующей работе также описана методика получения полинафтохинонов с использованием диазониевых солей в метаноле при катализе ацетатом натрия или же окислением нафтолов 25 %-ной азотной кислотой [328, 329, 330].

2.1.6 Электрохимическая полимеризация фенолов

Одним из способов полимеризации фенолов является использование электрохимического способа. Электрохимическая полимеризация меркаптогидрохинона представлена в работе [331].

Авторы следующей работы [332] сообщили об использовании электрополимеризации для преобразования водного гидрохинона в твердофазный полигидрохинон (ПГХ) с псевдоемкостными характеристиками, а также о применении этого окислительно-восстановительного продукта для переноса электронов в анодной системе микробного топливного элемента. Результаты микроскопии и спектроскопии показали, что обработка подложки из графитового войлока кислотами эффективна в увеличении количества связанных с поверхностью кислородсодержащих

групп, обеспечивая лучшую адгезию ПГХ к поверхностям графитового войлока. Электрохимические измерения показали, что полученный продукт ПГХ-ГВ обладал высокой псевдоёмкостью из-за быстрого и обратимого окислительно-восстановительного цикла между гидрохиноном и бензохиноном. Микробный топливный элемент, оснащённый анодом ПГХ-ГВ, достиг максимальной удельной мощности 633,6 мВт·м$^{-2}$, что значительно превышает значения 368,2, 228,8 и 119,7 мВт·м$^{-2}$, соответствующие элементам с эталонными ПГХ-ГВ, ГВ и графитовыми анодами соответственно. Увеличение мощности было объяснено введением окислительно-восстановительного ПГХ, богатого группами С–ОН и С=О, которые способствовали увеличению внеклеточного переноса электронов и усилению бактериальной адгезии на аноде.

Электрохимическую полимеризацию гидрохинона на платиновом электроде провели японские исследователи. Структура поли(дигидроксифенилена) подтверждена спектроскопическими измерениями. Полимеризация протекает по окислительному и катионному механизмам. Образующийся таким образом поли(дигидроксифенилен) представляет собой электроактивный полимер нернстовского типа (E°=0,7 В по сравнению с Ag/AgCl в кислой среде) и проявляет окислительно-восстановительную реакцию посредством двухэлектронного переноса, сопровождающуюся диссоциацией протона на Pt электроде [333, 334]. Этой же группой были получены полимеры электроактивированным дегалогенированием дибромдиацетилгидрохинонов на нульвалентных комплексах никеля [335, 336].

Электрополимеризация гидрохинона на электроде, полученном из лигнина и оксидов цинка была описана китайскими исследователями [337].

Обработка гидрохинона электрическим током на модифицированном платиной полиэтилкарбазольном электроде в растворе 5 М $HClO_4$ приводит к образованию соединения с выраженными электрохимическими и проводящими свойствами, характеризующегося пониженными значениями импеданса [338]. Похожие работы были проведены в растворе $LiClO_4$ на электроде из пиррола и метилполипирролидоне с образованием полимерных хиноидных соединений [339].

2.1.7 Полимеризация фенолов и хинонов щелочными реагентами

Одним из способов мягкой полимеризации гидрохинонов и фенолов является их щелочная обработка в условиях нагрева. Однако, в следующей работе было показано, что гидрохинон легко олигомеризуется в щелочном фосфатном буфере при комнатной температуре в течение 50 часов [340].

Процесс полимеризации 1,4-бензохинона в описанном способе проводят с использованием метанола и сухого KOH в качестве катализатора, при его содержании 5–10 мас.% относительно массы мономера. Реакция протекает при температуре 20–40 °C в течение 60 минут. Основным недостатком данного метода является относительно низкий выход полигидрохинона, составляющий 54–65 % [341].

Водорастворимые линейные полимеры могут быть получены методом щелочной полимеризации монофенола в присутствии ферроцианида калия в качестве катализатора [342].

Другая работа посвящена изучению олигомеризации гидрохинона, происходящей при его окислении кислородом в водной щелочной среде. Отмечена высокая реакционная способность гидрохинона по сравнению с фенолом. Для этой реакции предложен механизм радикальной рекомбинации, сопровождающийся миграцией протонов. Постоянство скорости автоокисления до 100 %-ной конверсии гидрохинона связано с быстрой рекомбинацией семихиноновых радикалов и переходом их в фенольную форму. Следовательно, в этот период не происходит снижения концентрации OH-групп. Реакционная способность олигогидрохинона при автоокислении существенно снижается по мере увеличения длины макромолекул из-за их превращения в стабильные макросемихиноновые радикалы [343, 344]. Этой же группой исследователей изучена полимеризация бензохинона в щелочных условиях [283, 345, 346], тогда как в присутствии поликаприламида аналогичные опыты выполнены другой исследовательской группой [347].

Полимеризацию гидрохинона и бензохинона в щелочных растворах калия, натрия и лития, а также их исследование в качестве аналогов гуминовых кислот, проводили в работе [348].

При взаимодействии бензохинона с раствором тиосульфата натрия в спиртовой среде был получен продукт полимеризации, представляющий собой олигомер с высокими биологическими свойствами, растворимый в воде и спирте [349].

2.1.8 Биотехнологические способы получения полигидрохинонов

Известны способы окрашивания хлопчатобумажного волокна с помощью олигомерных продуктов полимеризации гидрохинона на хитозановой платформе [350, 351]. Был разработан новый и простой метод биоокрашивания с использованием лакказного катализа олигомеризации гидрохинона. Полимеризацию гидрохинона с матрицей хитозана контролировали с помощью УФ-спектрофотометра по оптической плотности реакционного раствора. Спектры ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье показали наличие Н-связи и протекание реакции Шиффа между хитозаном и полимеризованным гидрохиноном. Сканирующая электронная микроскопия показала, что поверхность окрашенного хлопкового волокна отличается большей шероховатостью по сравнению с контрольным образцом. Кроме того, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия также выявила наличие комплекса хитозан/полимеризованный гидрохинон и полимеризованный гидрохинон на окрашенных хлопковых волокнах. Этот подход на основе хитозана дает возможность биологического окрашивания и для других целлюлозных материалов. Известны также работы по использованию в качестве катализатора пероксидазы [352, 353] и других ферментов [273, 354, 355, 356, 357, 358].

Хемоэнзимная полимеризация [273, 274] представляет собой биокаталитический подход, при котором ферментативный катализ используется для селективного моногликозилирования гидрохинона в водной среде (схема 2.1.8.1). На первом этапе свободный гидрохинон вступает в реакцию с ферментом, выступая в роли субстрата, в результате чего образуется поли(гидрохинон-гликозид). Далее, под действием соляной кислоты происходит дегликозилирование этого промежуточного соединения, что приводит к формированию конечного продукта – поли(гидрохинона).

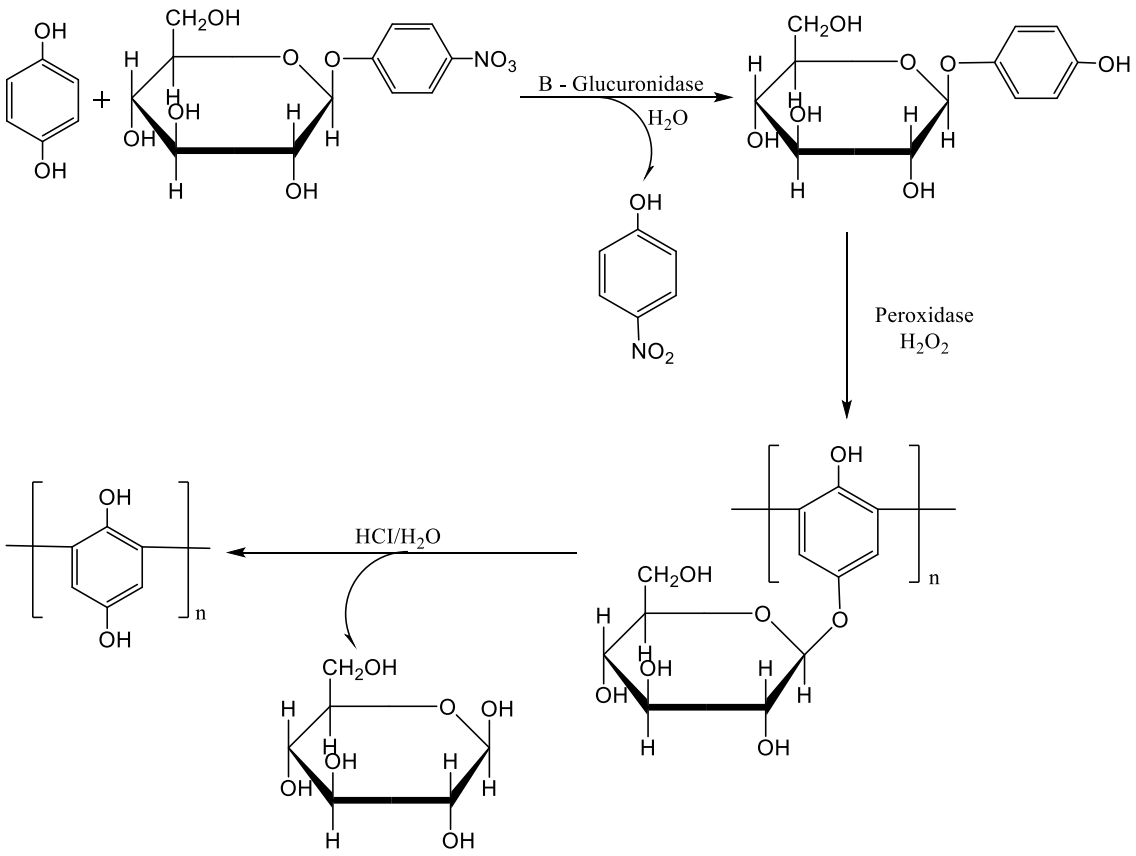


Схема 2.1.8.1

2.2 Каталитические, антиоксидантные и энергоаккумулирующие свойства металлокомплексов полихинонов

В ряде работ, начиная с исследования 1977 г. [359], описано изучение каталитической активности различных металлов на полигидрохиноновой подложке. Авторы получили органические хиноновые полимеры, содержащие функциональные группы сульфоновой кислоты и ионы палладия, которые проявили высокую эффективность в селективном окислении этилена в ацетальдегид. Палладиевые катализаторы, закрепленные на полимере, показали стабильную активность в окислении этилена без сокатализатора $CuCl_2$. В работе определены скорости и кинетика реакции с образованием ацетальдегида. Анализируется роль комбинации Pd (II) и полихинона в каталитическом процессе и проводится сравнение катализаторов, закреплённых на носителе, с гомогенным катализатором $PdCl_2$–$CuCl_2$.

Образование координационных соединений металла с гидрохиноном было продемонстрировано на примере соли перхлората меди [360]. При взаимодействии

1,3-бис[N-2-(2'-пиридилэтил1)формимидоил]-2,5-дигидроксибензола с бис(перхлоратом) меди (II) образуется стабильный комплекс. Также известны и гибридные комплексы основания Шиффа, полученные на основе гидрохинона и ацетата меди [361].

Синтезирован полигидрохинон/Fe_3O_4, применяемый как гетерогенный катализатор в активации персульфата для эффективной деградации родамина B (RhB). Полигидрохинон/Fe_3O_4 показал лучшие каталитические характеристики, чем ПГХ и Fe_3O_4, а также возможность каталитического рециклинга. Результаты показали, что ПГХ/Fe_3O_4 сохраняет хиноновые звенья, а присутствие хиноновых фрагментов успешно ускоряет деградацию по сравнению с Fe_3O_4 благодаря роли хинона, способствующей окислительно-восстановительному циклу Fe. В экспериментах исследовано влияние концентрации ПГХ/Fe_3O_4, персульфата, pH и температуры на эффективность разложения родамина B персульфатом. Установлено, что повышение температуры приводит к значительному ускорению деградации родамина B, при этом кинетика процесса соответствует модели псевдопервого порядка [362, 363].

В работах [271, 321] исследованы антиоксидантные свойства полихинонов в составе стирол-бутадиенового каучука. Установлено, что введение смешанной композиции полихинон – серная кислота снижает степень износа (прочности на разрыв) до 10 % в течение двух недель, тогда как добавка окисленного полихинона – этоксилата натрия уменьшает этот показатель до 8,1 % (табл. 2.2.1). При этом параметр ухудшения предельного удлинения при 100 °С для композиции полихинон – серная кислота оказался наименьшим – 41,3 % (табл. 2.2.2).

Гетерогенные катализаторы, полученные на основе полипирокатехолата и частиц магнетита, показали высокую эффективность в реакции Фентона при разложении метиленового синего [364]. Для успешной окислительной деградации флюмехина в сточных водах был использован комплексный катализатор на основе наноуглеродных трубок, магнетита и полихинона [365].

Таблица 2.2.1 – Изменение прочности на разрыв бутадиен-стирольного

каучука при термоокислительном старении при 100 °С

Состав	Время в днях					
		0	2	4	7	14
Без добавок	А	22,0	19,5	17,5	15,5	12,0
	%	0,0	11,4	22,7	29,5	45,5
Аминный антиоксидант 6 PPD	А	24,0	25,0	22,5	22,0	21,5
	%	0,0	4,2	6,3	8,3	10,4
Аминный антиоксидант Nonex-BLE	А	24,0	22,5	21,5	20,0	17,5
	%	0,0	6,3	10,4	16,6	27,1
Полихинон – Серная кислота 0-8 %	А	20,0	19,5	19,0	18,5	18,0
	%	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0
Полихинон – Серная кислота 0-8 % окисленный	А	21,0	23,0	21,5	19,0	18,5
	%	0,0	-9,5	-2,3	9,5	11,9
Полихинон – этоксилат натрия	А	14,0	23,5	23,0	22,5	19,5
	%	0,0	-67,9	-64,3	-60,7	-39,3
Полихинон – этоксилат натрия окисленный	А	18,5	19,0	18,5	17,5	18,0
	%	0,0	-2,7	0,0	5,4	8,1
А – прочность на разрыв, МПа. % – относительное изменение прочности по сравнению с исходным значением.						

Таблица 2.2.2 – Изменение предельного удлинения бутадиен-стирольного каучука при термоокислительном старении при 100 °С

Состав	Время в днях					
		0	2	4	7	14
Без добавок	А	650	420	360	280	200
	%	0,0	35,4	44,6	56,9	69,2
Аминный антиоксидант 6 PPD	А	700	550	460	430	400
	%	0,0	21,4	34,0	38,6	42,9
Аминный антиоксидант Nonex-BLE	А	680	470	435	390	330
	%	0,0	30,9	36,0	42,6	51,5
Полихинон – Серная кислота 0-8 %	А	630	450	420	400	370
	%	0,0	28,6	33,3	36,5	41,3
Полихинон – Серная кислота 0-8 % окисленный	А	530	460	370	320	270
	%	0,0	13,2	30,8	39,6	49
Полихинон – этоксилат натрия	А	700	600	500	400	300
	%	0,0	14,3	28,5	42,9	51,4
Полихинон – этоксилат натрия окисленный	А	620	460	400	350	300
	%	0,0	25,8	35,5	43,5	51,6
А – предельное удлинение. % – относительное изменение показателя по сравнению с исходным значением.						

Представлено физико-химическое исследование хелатирования железа (III) катехолатными лигандами полифенолов чёрного чая. В зависимости от кислотности в катехолатной среде могут образовываться различные комплексы железа со стехиометрией от 1 до 3 лигандов на один атом Fe [366].

Yassin и Sabaa исследовали реакцию 1,4-бензохинона с тетрахлоридом олова в отсутствие растворителей [367, 368]. В результате реакции образуются полимерные производные хинон-олова, не содержащие связанный хлор, хлорхиноны, хингидрон, а также лишь незначительные количества газообразных Cl_2 и HCl. Содержание олова варьируется в зависимости от мольных соотношений реагентов и достигает максимума (7 %) при наименьшем соотношении $SnCl_4$. Наличие связи Sn-Sn в полимерных производных подтверждено химически и спектроскопически. Разработан механизм, основанный на образовании радикальных интермедиатов, которые могут отвечать за продукты реакции. Ввиду хиноидной природы, высокой термостабильности и наличия связей Sn-Sn производные полихинон-олово подлежат исследованию в качестве ловушек радикалов при стабилизации полимерных изделий против процессов радикальной деструкции для поливинилхлоридных полимеров.

Обзорная работа по применению полигидрохинонов и полихинонов в качестве стабилизаторов полимеров приведена в [369, 370].

Дегалогенирование с последующей поликонденсацией дихлорхинонов в присутствии комплекса нульвалентного никеля приводит к образованию полихинонов с развитой системой π-сопряжения. Поли(2-метилантрахинон-1,4-диил) и поли(антрахинон-1,5-диил) восстанавливаются химически с дитионитом $Na_2S_2O_4$, а также электрохимически с образованием полупроводниковых материалов [371].

Наноструктурирование полимеров позволяет существенно повысить эффективность электрокаталитических процессов, таких как электроокисление муравьиной кислоты (HCOOH). Для этого был изготовлен электрод из нержавеющей стали, который модифицировали поли(1-амино-9,10-антрахинон-со-о-фенилендиами-

ном), а затем подвергали обработке с использованием темплата, способного к химическому восстановлению. Полученные поли(1-амино-9,10-антрахиноновые) нанопроволоки формировали методом электросинтеза.

Такая структура обеспечила эффективное электрокаталитическое окисление муравьиной кислоты с образованием адсорбированного CO, быстро превращающегося в CO_2. В дальнейшем в полимерные нанопроволоки электрохимическими методами вводили наночастицы платины, при этом пики окисления наблюдались около 1000 мВ, а плотность тока увеличивалась примерно в четыре раза [372].

Олигохинонсодержащие соединения находят широкое применение в качестве материалов для накопления ионно-электронной энергии. В частности, хинонсодержащие редокс-полимеры рассматриваются как перспективные катодные материалы для высокоэнергетических водных цинк-ионных аккумуляторов благодаря их регулируемой молекулярной структуре, высокой теоретической ёмкости и отличной электрохимической обратимости, что подтверждается результатами, приведёнными в работе [373]. В данной работе разработан композит с ядро-оболочечной структурой на основе углеродных нанотрубок и поли(хинон-тиомочевины), синтезированный методом межфазной полимеризации. Композит характеризуется высокой электрохимической эффективностью при применении в цинк-ионных батареях.

Кроме того, Guo и соавторы [374] предложили использовать поли(хинон-1,4-диаминоантрахинон) в качестве катодного материала для стабилизации хранения ионов Zn^{2+}. Данный материал содержит хелатирующие группы C=O и атомы азота, распределённые вдоль протяжённых сопряжённых цепей, что повышает его функциональную активность. Он демонстрирует удельную разрядную ёмкость 158 мА·ч/г при токе 0,02 А/г и сохраняет до 75 % ёмкости после 400 циклов, что делает его перспективным катодным материалом для водных цинк-ионных аккумуляторов.

Заключение

Проведённый анализ показал, что сопряжённые полимеры хиноидной природы обладают высокой термической стабильностью, электроактивностью и антирадикальной активностью. Эти свойства делают их эффективными стабилизаторами термочувствительных полимеров, а также перспективными материалами для электротехники, оптоэлектроники, сенсоров и энергоаккумулирующих устройств.

Особое внимание в последние годы привлекает каталитический потенциал металлсодержащих полихинонов, включая комплексы полигидрохинонов с ионами палладия, меди, железа и олова. Такие гибридные системы действуют как гетерогенные катализаторы в реакциях окисления, деградации красителей, активации персульфатов и в реакциях Фентона.

Полимеры хиноидной природы также проявляют выраженную антиоксидантную активность в бутадиен-стирольных каучуках, снижая износ и термоокислительное старение, что делает их потенциальной альтернативой токсичным аминным стабилизаторам.

Кроме того, полихинонсодержащие материалы перспективны для накопления ионно-электронной энергии, особенно как катоды в водных Zn^{2+}-аккумуляторах, благодаря высокой ёмкости и электрохимической стабильности. Композиты на основе поли(хинон-тиомочевины) и поли(хинон-1,4-диаминоантрахинона) демонстрируют высокую эффективность и устойчивость.

Таким образом, разработка новых методов синтеза функционализированных полихинонов представляет актуальное направление в создании стабилизаторов, катализаторов и электроактивных материалов нового поколения, сочетающих экологическую безопасность, функциональность и стойкость к термоокислительному разрушению.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ 3,3′,5,5′-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-ДИФЕНОХИНОНА И 3,3′,5,5′-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-4,4′-ДИГИДРОКСИБИФЕНИЛА

Настоящая работа посвящена созданию и обоснованию новых гетерогенно-каталитических подходов к управлению окислительно-восстановительными превращениями пространственно затруднённых фенольных и сероорганических соединений, ориентированных на получение функциональных хинонных производных и их практическое применение в циклических технологических процессах и промышленных системах.

В основе работы лежит развитие представлений о роли хиноидных структур, сероорганических соединений и воды в формировании активных центров и механизмах переноса кислорода и водорода в жидкофазных системах. Это позволило перейти от эмпирического подбора условий к целенаправленному конструированию каталитических систем с заданными функциональными свойствами.

На первом этапе сформулированы и экспериментально подтверждены принципы формирования состава гетерогенного водно-щелочного катализатора (КОФ), основанные на контролируемом введении кислородсодержащих сероорганических промоторов. Установлено, что продукты их окисления не только повышают эффективную основность системы, но и интенсифицируют межфазный перенос и стабилизируют активные кислородные формы, что принципиально меняет кинетику процесса. В результате реализовано жидкофазное окисление ДТБФ без индукционного периода с практически полной конверсией и высокой селективностью по ТТБДФХ, при одновременном подавлении образования побочных продуктов и высокой циклической стабильности катализатора.

Развитие этих идей привело к реализации концепции структурного конструирования гетерогенных щелочных катализаторов нового типа (КГЩTi и КГЩCo), в которых активность определяется не только химическим составом, но и иерархической организацией твёрдой фазы. Поэтапное формирование каркасных структур

типа Na–Ti–O, введение каталитически активных компонентов и создание гидрофобного поверхностного слоя обеспечили устойчивую работу катализаторов в условиях, близких к технологическим. Показано, что такие системы сохраняют активность при многократном использовании и позволяют целенаправленно управлять направлением окисления и дегидрирования стерически затруднённых фенолов.

Полученные каталитические решения легли в основу разработки циклического технологического процесса ДТБФ → ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4′-бифенол, в котором хинонные и фенольные формы выступают как взаимно обратимые функциональные компоненты. Проведённая оценка эффективности процесса на основе материальных балансов отдельных стадий, подтверждённых при масштабировании от лабораторного до пилотного уровня, показала высокую степень использования фенольного сырья. Реализация возврата маточных растворов и рециркуляции непрореагировавшего ДТБФ позволила обеспечить суммарную конверсию сырья в установившемся цикле выше 95 % и сформировать технологически устойчивую схему получения 4,4′-бифенола.

В работе установлены закономерности дегидрирования двухатомных фенолов хинонными акцепторами водорода, представляющие интерес для понимания механизмов протекающих процессов. Показано, что пространственно затруднённые хиноны являются эффективными и обратимыми акцепторами атомов водорода, тогда как вода в присутствии соединений железа способна активно участвовать в электронном обмене и переносе протонов, изменяя стехиометрию процесса. Эти результаты существенно уточняют современные представления о механизмах взаимодействия воды с хиноидными структурами и расширяют возможности управления окислительно-восстановительными реакциями.

Логическим развитием хинонной концепции стало создание нового класса гетерогенных каталитических систем – олигопирокатехолатов металлов переменной валентности. Разработанный метод их получения обеспечивает формирование регулярных структур, демонстрирующих высокую активность в реакциях жидкофазного окисления меркаптанов. На примере катализатора ОПК-Cu/ПЭВП показана не

только его высокая каталитическая эффективность, превосходящая промышленные фталоцианиновые системы, но и технологическая реализуемость и экономическая целесообразность, подтверждённые промышленной апробацией в процессе демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов.

Таким образом, в работе предложен комплексный подход, объединяющий:

- фундаментальные исследования механизмов хинон-фенольных и сероорганических превращений,

- целенаправленное конструирование гетерогенных каталитических систем,

- разработку циклических и ресурсосберегающих технологических процессов, и их успешную пилотную и промышленную реализацию.

Полученные результаты характеризуются научной новизной и внутренней логической согласованностью, а также представляют интерес с точки зрения практического применения, формируя предпосылки для дальнейшего развития хинонных и олигокатехолатных материалов в промышленной химии и нефтехимии.

3.1 Промотированная каталитическая система КОФ: влияние сульфоксидов и сульфонов на жидкофазное окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола

Синтез пространственно-затруднённых бифенолов и дифенохинонов является актуальным направлением современной органической химии благодаря их высокой реакционной способности и роли в получении функциональных материалов и полимеров. Особое значение имеет разработка эффективных методов получения специфических фенольных и хинонных соединений, таких как 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинон, 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидрокси-бифенил, 4,4′-бифенол, а также олигохинонов и соединений на их основе, используемых при создании каталитических систем, что представляет значительный интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения.

Анализ литературных данных показывает, что значительное количество методов синтеза ТТБДФХ основано на применении щелочного катализа [66, 119, 120, 122, 176, 188, 236, 244, 246, 247, 249, 375, 376, 377]. Механизм реакции представлен на схеме 3.1.1.1.

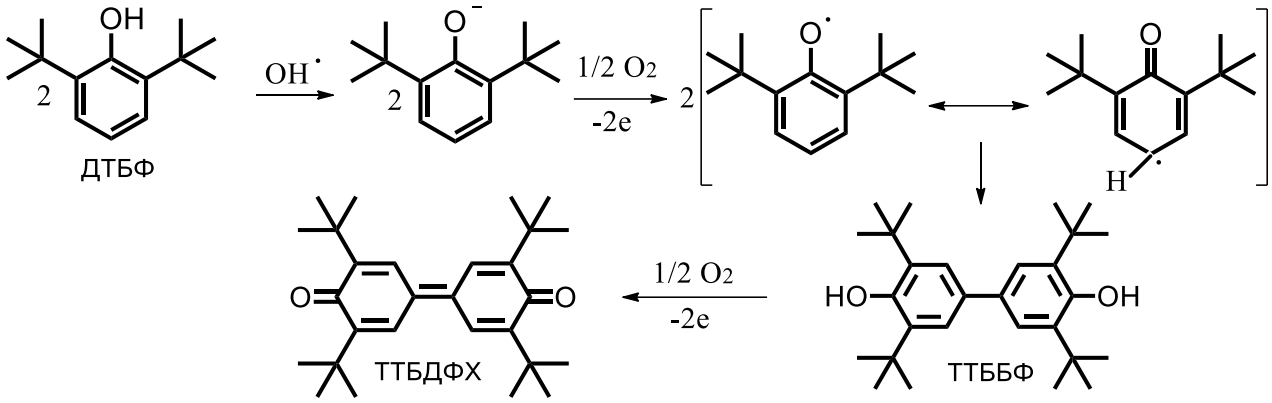


Схема 3.1.1

Окисление ДТБФ в щелочной среде протекает по анион-радикальному механизму, в ходе которого образуется феноксильный радикал. Этот радикал склонен к димеризации с образованием ТТББФ, который на следующем этапе окисляется до ТТБДФХ [249]. Как показано на схеме 3.1.1.1, инициирование процесса связано с образованием гидроксид-аниона, образующегося при диссоциации гидроксида щелочного металла. Однако применение только щелочной среды не обеспечивает достаточной скорости реакции, что делает необходимым использование более эффективных каталитических систем с повышенной окислительной активностью.

Совместное применение щелочных катализаторов и других основных реагентов (со-катализаторов) позволяет значительно повысить конверсию и улучшить селективность целевого продукта [66, 73, 120, 143, 188, 244, 245, 246, 248, 250].

Для усиления основной среды в реакции окисления ДТБФ перспективно применение систем суперосновaний, включающих сульфоксиды и гидроксиды щелочных металлов, как показано в работах Н.М. Витковской, МакГрегора, Стюарта, О'Доннела и соавторов [378, 379, 380, 381, 382, 383].

Стюарт и О'Доннел [381] установили, что активность гидроксид-ионов в водных растворах диметилсульфоксида возрастает пропорционально его концентрации. Это приводит к увеличению реакционной способности оснований, что позволяет проводить многие реакции, катализируемые основаниями, при комнатной температуре или существенно ниже традиционных температурных режимов. Например, Крам и его коллеги [382] установили, что реакции восстановления по Вольфу–

Кишнеру и элиминирования по Коупу способны протекать уже при температуре окружающей среды.

Кингсбури [383], исследуя механизмы нуклеофильного катализа в присутствии диметилсульфоксида, показал, что ускорение реакций связано в первую очередь со снижением энтальпии активации, а также частично с ростом энтропии активации, обусловленным десольватацией реагентов и стабилизацией переходного состояния. Эффект проявляется уже при низких концентрациях ДМСО и носит универсальный характер, не завися от заряда реагирующих частиц.

С целью повышения основности реакционной среды на стадии окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в настоящей работе рассматривается применение нового катализатора – КОФ (катализатора окисления фенолов). Данный катализатор представляет собой водно-щелочной раствор гидроксида калия, содержащий продукты глубокого окисления сероорганических соединений. Получение КОФ осуществляется в процессе гетерогенно-каталитической демеркаптанизации бутановой фракции в ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» [384] и ПАО «ТАИФ-НК».

КОФ – это вязкая, непрозрачная жидкость красновато-коричневого цвета с плотностью в пределах 1,4–1,5 г/см³ и высокой щелочностью, составляющей не менее 5,3 г-экв/дм³. Температура его замерзания находится около 0 °С, что делает его удобным для применения в различных условиях.

Для изучения состава КОФ были проведены хромато-масс-спектрометрия и спектрометрия с энергетической дисперсией. Образец для анализа предварительно нейтрализовали 5 %-ным раствором соляной кислоты до pH = 7, затем удаляли воду отпариванием, а оставшийся солевой остаток растворяли в этаноле, фильтровали от осадка и направляли на исследование.

В составе КОФ были выявлены следующие основные компоненты: диметилсульфоксид (9,3÷10,2 %), диметилсульфон (16,5÷18,2 %), этилметилсульфон (3,5÷3,8 %), метилметантиосульфонат (1,8÷2,0 %), метиловый эфир метансульфокислоты (2,0÷2,2 %), гидроксид калия (28,5÷31,5 %) и вода (33,5÷37,1 %).

Результаты элементного анализа (метод СЭД, без учета водорода) показали, что в КОФ содержится примерно 17,5 % атомарного углерода (11,0 % по массе),

около 63,9 % атомов кислорода (53,7 % по массе), 7,8 % серы (13,2 % по массе) и 10,8 % калия (22,1 % по массе).

Синтез ТТБДФХ проводится в растворителе, обеспечивающем высокую растворимость как ТТБДФХ, так и ТТББФ. Сравнительный анализ показал, что наибольшей растворяющей способностью обладает толуол (рис. 3.1.1, табл. 3.1.1), что обусловило выбор толуола в качестве основного растворителя. Применение толуола позволяет достичь максимального насыщения раствора ТТБДФХ, обеспечивая повышение выхода продукта за цикл и снижение себестоимости процесса.

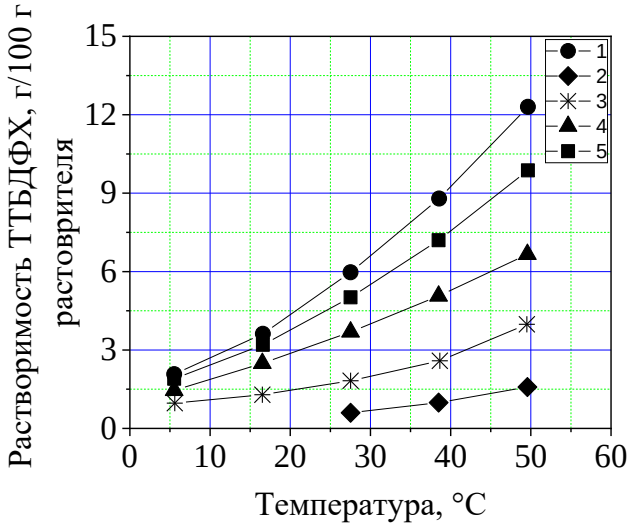


Рисунок 3.1.1 – Влияние температуры на растворимость ТТБДФХ в различных растворителях: 1 – толуол; 2 – циклогексан; 3 – декалин; 4 – гептан; 5 – ацетон

Таблица 3.1.1 – Влияние температуры на растворимость ТТБДФХ и ТТББФ в толуоле

T, °C	**Растворимость, г/100 г растворителя**	
	ТТББФ	**ТТБДФХ**
20	3,8	3,6
30	12	6
40	21	8,8
50	31	12,3
60	42	16,5
70	55	21,4
80	70	26,5
90	-	32

3.1.1 Каталитическая активность водно-щелочных систем при жидкофазном окислении 2,6-ди-трет-бутилфенола

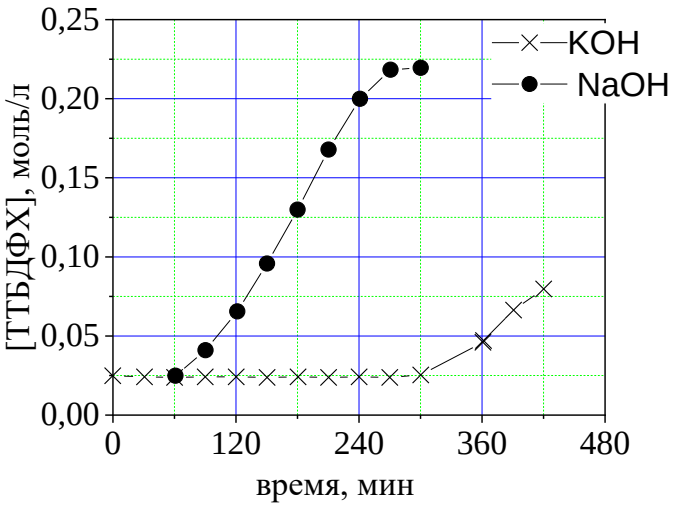
Каталитическая система КОФ представляет собой водно-щелочной раствор, в связи с чем её активность целесообразно сопоставить с модельными растворами гидроксидов натрия и калия.

Для оценки влияния природы катиона щелочного металла на каталитические свойства щелочных растворов в реакции окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола были проведены эксперименты с водными растворами гидроксидов натрия и калия концентрацией 16 моль/л (рис. 3.1.1.1). Концентрацию 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона определяли фотоколориметрическим методом.

Концентрация 16 моль/л выбрана как обеспечивающая высокую основность и скорость образования фенолят-ионов при сохранении катализатора в гетерогенном состоянии. Содержание катализатора в реакционном растворе 3 % мас. оптимально для формирования устойчивой дисперсии с развитой межфазной поверхностью: при меньших количествах ограничено образование фенолятов, при больших – наблюдается укрупнение капель и снижение эффективности процесса.

Согласно экспериментальным данным (рис. 3.1.1.1), индукционный период окисления ДТБФ до ТТБДФХ при использовании гидроксида калия (τ = 60 мин) в пять раз короче, чем при гидроксиде натрия (τ = 300 мин), что указывает на более высокую каталитическую активность KOH.

Для интерпретации результатов рассмотрен механизм окисления ДТБФ, включающий обратимое взаимодействие с щелочным раствором и образование фенолята (схема 3.1.1.1).



Выход ТТБДФХ через 300 мин:

1 - с KOH – 93 %;

2 - с NaOH – 9 %

Рисунок 3.1.1.1 – Кинетические кривые окисления ДТБФ в присутствии водных растворов KOH и NaOH. Условия процесса: температура – 85 °С, скорость перемешивания – 1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол; содержание катализатора [16 моль/л] щелочного раствора в реакционной смеси – 3 % мас.

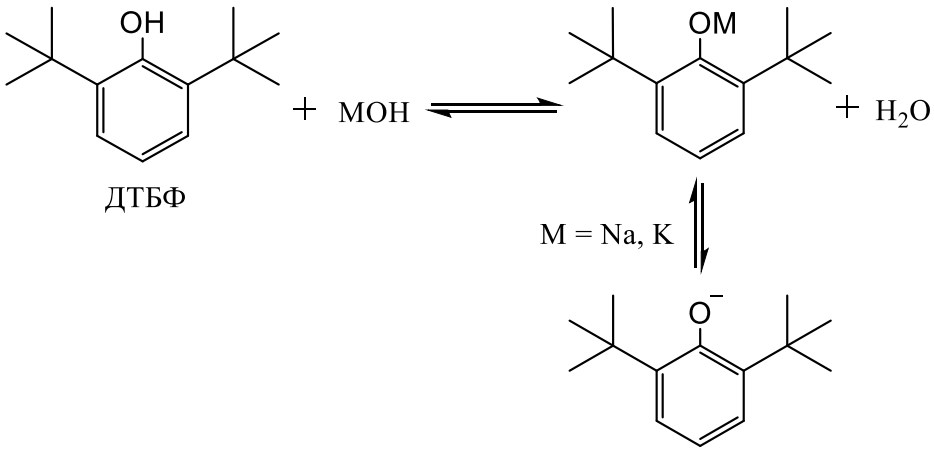


Схема 3.1.1.1

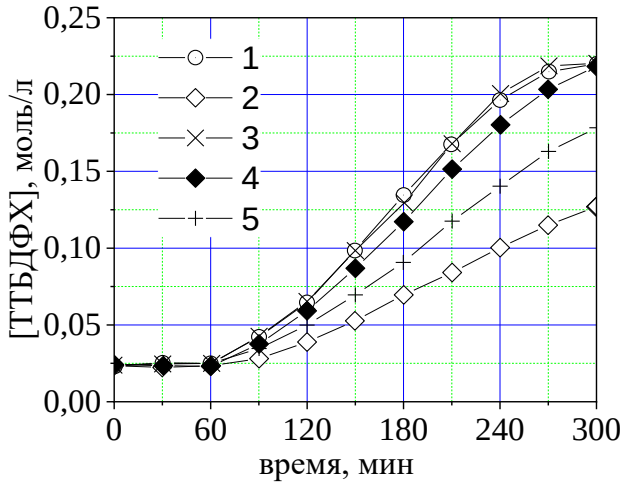
Увеличение радиуса катиона щелочного металла приводит к формированию более рыхлой и менее стабилизированной структуры калиевого фенолята, что облегчает отрыв электрона и повышает его реакционную способность. Это подтверждает более высокую каталитическую активность KOH по сравнению с NaOH.

Высокая реакционная способность водного раствора KOH указывает на его перспективность для дальнейшего применения и сравнительного анализа с катализатором КОФ.

Газохроматографический анализ реакционной смеси до и после окисления ДТБФ в присутствии 16 моль/л водного раствора KOH (3 % мас.) показал, что при начальной концентрации ДТБФ ≈ 1023 мг/дм³ (89,5 %) через 300 мин его содержание снижается до 11,8 мг/дм³ (1 %), что соответствует конверсии ≈ 98,8 %. Основным продуктом является ТТБДФХ, концентрация которого возрастает с 111,3 мг/дм³ (9,7 %) до 1051,6 мг/дм³ (92,9 %). Дополнительно образуется до 5,3 % ТТББФ (60,3 мг/дм³) и около 0,5 % ДТББХ (9,1 мг/дм³). Продолжительность реакции – 300 мин.

Для ускорения процесса окисления в реакционную смесь в начале синтеза вводят небольшое количество конечного продукта – ТТБДФХ, содержащего примеси ТТББФ и ДТББХ. Согласно данным [186, 249], добавление ТТБДФХ на этапе окисления ДТБФ в щелочной среде значительно повышает скорость и селективность процесса. В дальнейших опытах в исходную смесь добавляли 0,1 часть ТТБДФХ от массы ДТБФ. Реакция окисления ДТБФ протекает в гетерогенной системе «органическая жидкая фаза (толуол) – водно-щелочная каталитическая фаза – газообразный окислитель (O_2)». Водно-щелочная каталитическая фаза образует диспергированную водную фазу в виде эмульсии; кислород подают в жидкую фазу.

Предварительные эксперименты подтвердили, что при скорости перемешивания 1400 об/мин и подаче кислорода с кратным расходом 200 $ч^{-1}$, окисление ДТБФ в присутствии 16 моль/л раствора KOH протекает в кинетической области. При таких условиях реакция в реакторе идеального перемешивания не ограничивается диффузионными процессами и осуществляется в режиме, не зависящем от интенсивности перемешивания и теплообмена (см. рис. 3.1.1.2 и 3.1.1.3).



Выход ТТБДФХ через 300 мин:

1 – 52 %;

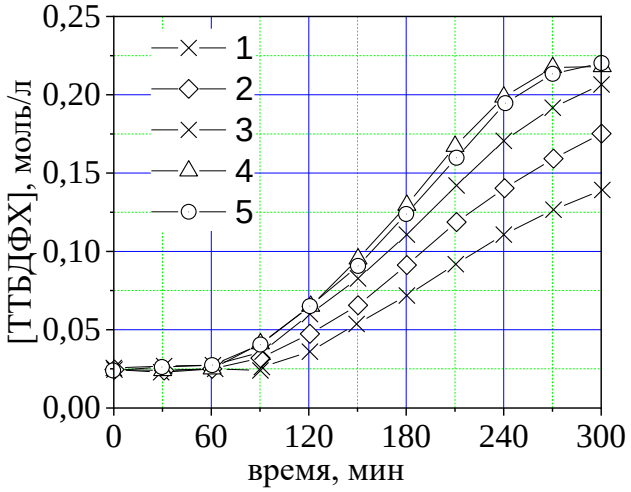
2 – 73 %;

3 – 93 %;

4 – 93 %;

5 – 93 %

Рисунок 3.1.1.2 – Кинетические кривые окислении ДТБФ при раличной объемной скорости подачи кислорода: 1 – 50 $ч^{-1}$; 2 – 100 $ч^{-1}$; 3 – 150 $ч^{-1}$; 4 – 200 $ч^{-1}$; 5 – 250 $ч^{-1}$. Условия: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН]



Выход ТТБДФХ через 300 мин:

1 – 59 %;

2 – 74 %;

3 – 89 %;

4 – 93 %;

5 – 93 %

Рисунок 3.1.1.3 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных скоростях вращения мешалки: 1 – 600 об/мин; 2 – 800 об/мин; 3 – 1000 об/мин; 4 – 1200 об/мин; 5 – 1400 об/мин. Условия: температура – 85 °С, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, концентрация катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН]

ИК-спектр полученного ТТБДФХ (3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона) характеризуется наличием четких полос, соответствующих основным

функциональным группам молекулы (рис. 3.1.1.4). В спектре отчетливо фиксируется интенсивная полоса валентных колебаний карбонильных групп (C=O) в области 1655–1665 см$^{-1}$, что подтверждает присутствие хиноидной структуры. В области 2955–2865 см$^{-1}$ наблюдаются характерные полосы валентных колебаний метильных и метиленовых групп *трет*-бутильных заместителей. Полосы в интервале 1600–1580 см$^{-1}$ и 1500–1460 см$^{-1}$ соответствуют валентным и деформационным колебаниям ароматического кольца. Также видны полосы средней интенсивности в области 1380–1360 см$^{-1}$, характерные для алкильных групп.

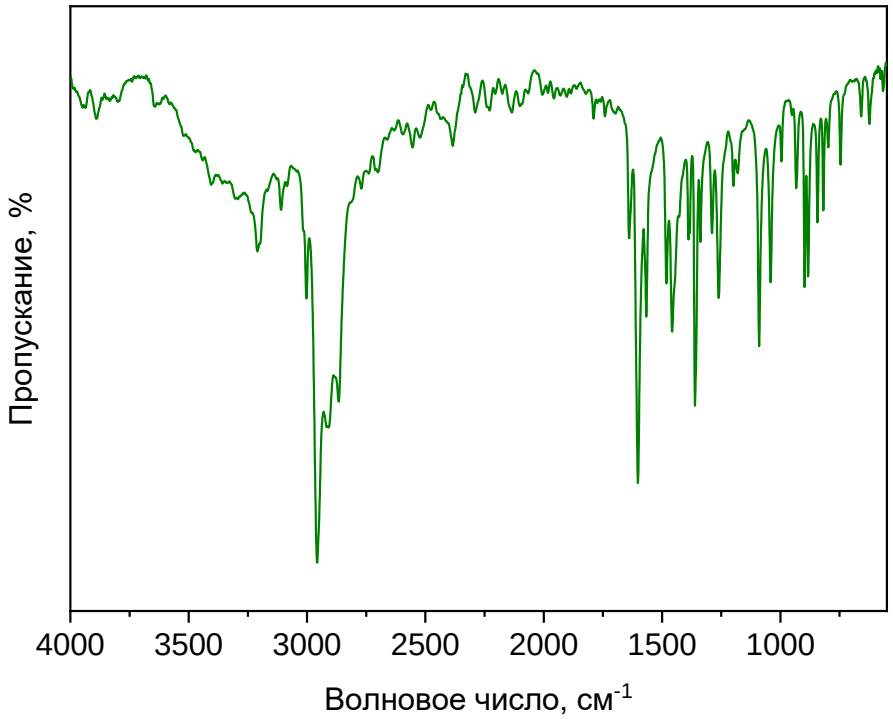
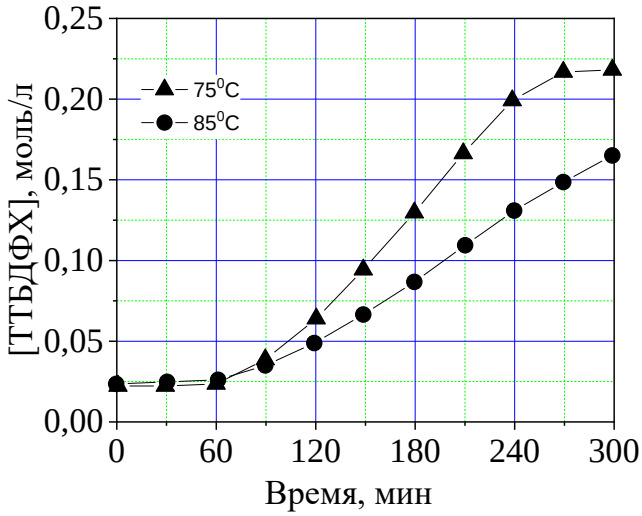


Рисунок 3.1.1.4 – ИК спектр ТТБДФХ

Отсутствие узкой полосы в области 3200–3600 см$^{-1}$ подтверждает отсутствие фенольных гидроксильных групп пространственно затруднённых фенолов и наличие именно хиноидной формы. Совокупность полос в ИК-спектре идентична спектру ТТБДФХ из базы данных NIST, что подтверждает корректность установленной структуры. Температура плавления синтезированного образца ТТБДФХ, измеренная методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), составила 242,5 °C, что соответствует литературным данным для этого соединения [98].

Для поиска оптимальных параметров процесса окисления ДТБФ были изучены влияние температуры, концентрации и количества гидроксида калия на скорость реакции.

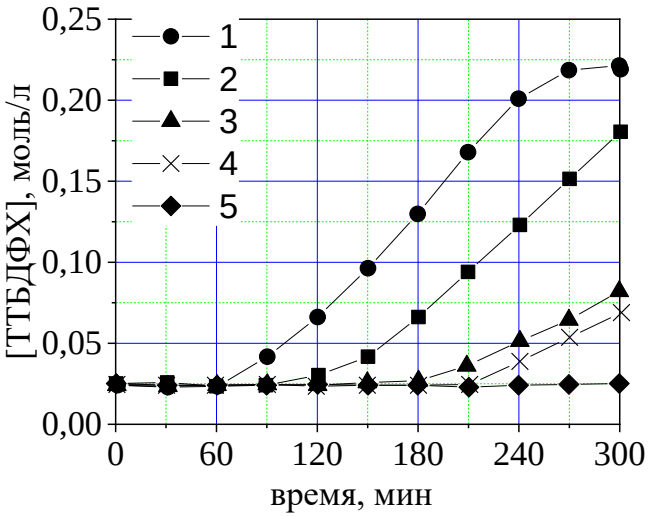
Как видно из рисунка 3.1.1.5, снижение температуры с 85 °С до 75 °С существенно замедляет окислительный процесс. Температура 85 °С соответствует точке кипения азеотропной смеси толуол–вода. Дальнейшее повышение температуры в лабораторных условиях требует интенсивного конденсирования парогазовой фазы, а в промышленных – увеличенного расхода теплоносителя для поддержания режима. Проведённые эксперименты показали, что именно 85 °С является оптимальной температурой для эффективного окисления ДТБФ в щелочной среде.



Выход ТТБДФХ через 300 мин:
1 - при 75°С – 69 %
2 - при 85°С – 93 %

Рисунок 3.1.1.5 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных температурах. Условия реакции: скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН]

На рисунке 3.1.1.6 представлена зависимость выхода и скорости образования ТТБДФХ от концентрации щелочного раствора. С уменьшением концентрации щёлочи наблюдается замедление процесса и увеличение индукционного периода, что связано с меньшей скоростью формирования фенолят-анионов и их пониженной концентрацией в реакционной среде.



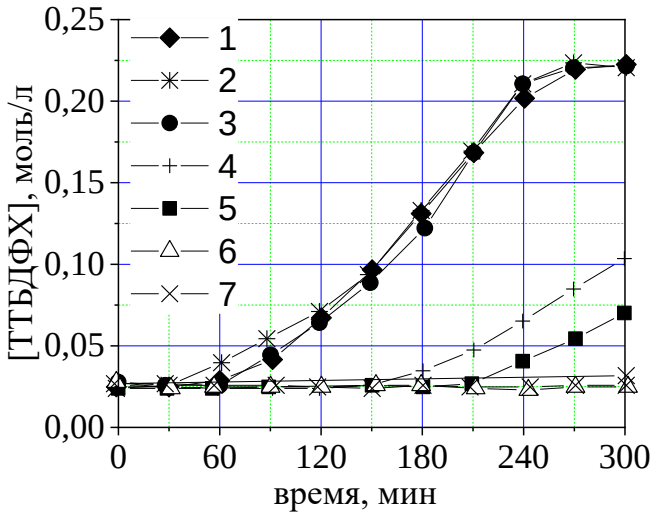
Выход ТТБДФХ через 300 мин:
1 – 93 %; 2 – 75 %
3 – 33 %; 4 – 31 %
5 – 9 %

Рисунок 3.1.1.6 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных концентрациях гидроксида калия в катализаторе: 1 – [16 моль/л]; 2 – [13,5 моль/л]; 3 – [10,0 моль/л]; 4 – [6,8 моль/л]; 5 – [4,0 моль/л]. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас.

Среди изученных систем наибольшую каталитическую активность проявил водный раствор KOH с концентрацией 16 моль/л. При концентрации 4,0 моль/л и ниже реакция окисления ДТБФ в течение 300 минут практически не протекает.

Результаты анализа влияния концентрации катализатора на кинетику процесса подчёркивают необходимость поддержания его стабильного уровня, так как образующаяся в ходе окисления вода разбавляет щелочной раствор, снижая скорость реакции и удлиняя индукционный период.

Для поиска оптимального соотношения между водно-щелочным катализатором и толуольным раствором ДТБФ была проведена серия модельных экспериментов. На рисунке 3.1.1.7 показана зависимость выхода ТТБДФХ от концентрации катализатора (водный раствор KOH [16 моль/л]). Данные свидетельствуют о том, что максимальная активность катализатора достигается в диапазоне 1,5–3,5 % мас.



№ п/п	Концентрация КОН, % мас.	Выход ТТБДФХ через 300 мин, %
1	0,8	29
2	1,6	93
3	2,4	93
4	3,2	93
5	4,8	44
6	7,6	9
7	14,4	9

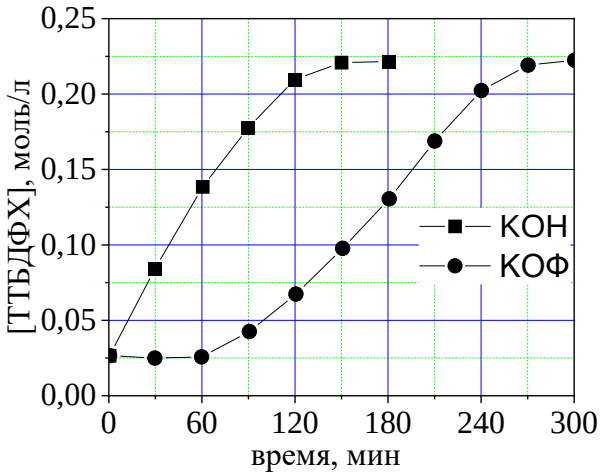
Рисунок 3.1.1.7 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных количествах катализатора – водного раствора КОН [16 моль/л]. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол

Зависимость выхода ТТБДФХ при окислении ДТБФ в толуольном растворе от количества щелочного водного раствора катализатора обусловлена гетерогенной природой реакционной системы. Поскольку процесс протекает в двухфазной системе «органический растворитель – щелочной водный раствор», решающим фактором является величина межфазной поверхности. При оптимальной концентрации щелочного раствора и достаточной интенсивности перемешивания образуется высокодисперсная эмульсия с минимальным размером капель водной фазы, что обеспечивает максимальную площадь межфазного контакта и, как следствие, наибольший выход целевого продукта. При дальнейшем увеличении содержания щелочного компонента наблюдается коалесценция капель и укрупнение дисперсной фазы, что приводит к снижению эффективной площади контакта фаз и уменьшению выхода ТТБДФХ. Снижение концентрации щёлочи ниже оптимального уровня ограничивает образование фенолят-ионов, являющихся активными промежуточными частицами в процессе окисления, что также негативно отражается на эффективности процесса.

Экспериментально установлены оптимальные условия окисления ДТБФ до ТТБДФХ в присутствии водного раствора гидроксида калия. Наибольшая активность катализатора наблюдается при концентрации водного раствора KOH 16 моль/л и содержании в реакционной смеси 1,5–3,5 % мас., при этом система остаётся гетерогенной и легко отделяется декантацией. Недостатком раствора KOH указанной концентрации является относительно низкая скорость окисления и продолжительный индукционный период.

3.1.2 Эффективность катализатора КОФ и роль сероорганических промоторов

Как правило, повышение каталитической активности щелочных растворов достигается за счёт увеличения их концентрации, однако на практике использование сверхконцентрированных систем (более 50 % мас.) ограничено технологическими трудностями, связанными с высокой вязкостью, коррозионностью и дополнительными энергозатратами. В этой связи особый интерес представляет катализатор КОФ, содержащий сравнительно низкую концентрацию щёлочи (8 моль/л, 30 % мас.), но при этом демонстрирующий заметно более высокую активность (рис. 3.1.2.1) в реакции окисления ДТБФ по сравнению с концентрированным раствором KOH (16 моль/л, 60 % мас.). Такое поведение может свидетельствовать о специфике механизма катализа, обусловленной присутствием в составе КОФ продуктов глубокого окисления сероорганических соединений, выполняющих функцию промоторов и способствующих повышению эффективной основности реакционной среды.



Выход ТТБДФХ через 150 мин:
1 - с КОН – 40 %
2 - с КОФ – 91 %

Рисунок 3.1.2.1 – Кинетические кривые окисления ДТБФ в присутствие различных катализаторов. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас.

Ускорение реакции при применении катализатора КОФ, вероятно, обусловлено присутствием в его составе продуктов глубокого окисления сернистых соединений. Введение сульфоксидов и сульфонов в водно-щелочные растворы приводит к повышению эффективной основности среды [378, 379, 380], что сопровождается усилением её нуклеофильных и основных свойств по сравнению с традиционными растворами гидроксидов щелочных металлов. Согласно данным, представленным в работах Stewart и O'Donnell [381], а также Cram [382] и Kingsbury [383], такие соединения, как диметилсульфоксид (ДМСО), обладают высокой диэлектрической проницаемостью (~47 при 25 °С). В водно-щелочных системах их присутствие способствует изменению структуры сольватационной оболочки ионов и ослаблению межионных взаимодействий, что может приводить к повышению реакционной способности гидроксид-ионов.

В растворе происходит формирование ион-сольватных комплексов типа K^{+}•DMSO, которые экранируют положительный заряд катиона и тем самым усиливают основность свободного аниона OH^{-}. Возрастающая основность реакционной среды обеспечивает более быструю и полную диссоциацию фенольных соедине-

ний, в частности ДТБФ, до фенолят-анионов. Указанные анионы являются ключевыми интермедиатами в анион-радикальном механизме жидкофазного окисления фенолов кислородом. Таким образом, введение сульфоксидов и сульфонов, в том числе ДМСО и диметилсульфона ($ДМСО_2$), приводит к повышению эффективной основности щелочной системы [384], что способствует ускорению начальных стадий реакции, сокращению или устранению индукционного периода и повышению общей эффективности процесса.

Вторая важная роль сульфоксидов и сульфонов заключается в их способности к промотированию межфазных процессов [385]. Реакция окисления ДТБФ осуществляется на границе раздела фаз: органической (толуольной) и водной (щелочной). Одним из ключевых ограничивающих факторов таких систем является эффективность межфазного массопереноса фенолятов и молекулярного кислорода. Сульфоксиды и сульфоны обладают умеренной поверхностной активностью и способны снижать межфазное натяжение, что приводит к лучшему диспергированию водной щелочной фазы в толуоле. Это сопровождается формированием более мелких капель и увеличением общей межфазной поверхности.

Увеличение площади контакта фаз способствует ускорению массопереноса, что особенно важно в условиях ограниченной интенсивности перемешивания или при недостаточной подаче кислорода. Более того, образующиеся микродисперсные участки щелочной фазы могут функционировать как псевдофазные каталитические домены, в которых достигается высокая локальная концентрация фенолят-анионов и растворённого кислорода. Это облегчает формирование радикалов и их последующую димеризацию. Таким образом, наличие сульфоксидов и сульфонов в системе способствует более полному и эффективному вовлечению щелочной фазы в процесс окисления.

Следует также отметить, что сульфоны (например, диметилсульфон), помимо своего промотирующего действия, могут частично выполнять функцию реагента в процессе переноса кислорода [386]. В условиях окисления часть молекул сульфона способна отдавать атом кислорода, восстанавливаясь до соответствующего сульфоксида (ДМСО), который впоследствии вновь окисляется до сульфона.

Этот циклический процесс способствует дополнительной активации кислородных превращений и стабилизации радикальных интермедиатов в реакционной среде.

Наконец, на молекулярном уровне действие сульфоксидов сопровождается снижением энергетического барьера ключевых стадий реакции. Как показали исследования Kingsbury [382] и других авторов, в присутствии сульфоксидов уменьшается энтальпия активации основно-катализируемых реакций. Это достигается за счёт сольватации переходного состояния, стабилизации высокоэнергетических интермедиатов и вытеснения воды – как побочного продукта, так и возможного ингибитора процесса. В процессе окисления ДТБФ указанные эффекты способствуют ускоренному образованию фенолят-анионов, их превращению в феноксильные радикалы и последующей димеризации с образованием ТТББФ – ключевого промежуточного соединения в синтезе ТТБДФХ.

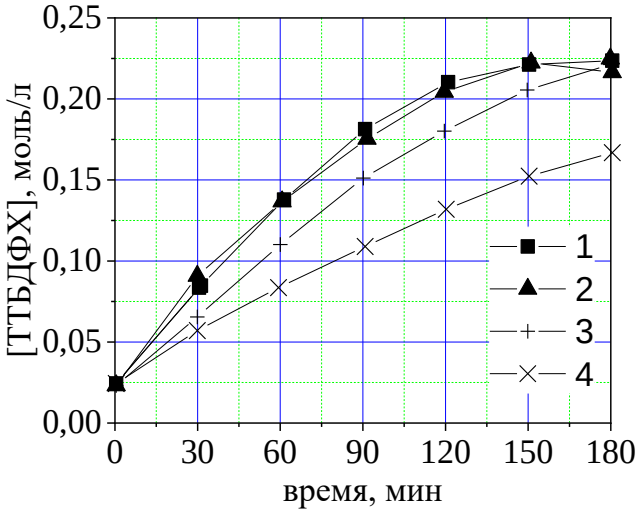
Таким образом, с теоретических позиций введение сульфоксидов и сульфонов в щелочной раствор обеспечивает комплексное усиление каталитической активности системы за счёт повышения основности, интенсификации межфазного переноса и снижения энергетических затрат на образование активных интермедиатов. Это объясняет высокую эффективность таких систем в реакции жидкофазного окисления ДТБФ молекулярным кислородом.

Результаты хроматографического анализа (табл. 3.1.2.1) до и после окисления ДТБФ в присутствии катализаторов – водного раствора КОН [16 моль/л] и КОФ – показали, что конверсия ДТБФ при использовании КОФ достигает 99,9 %, селективность по ТТБДФХ составляет 91 %, по ДТББХ – 0,3 %, а по ТТББФ – 9 %. Отмечено, что максимальная конверсия ДТБФ в присутствии КОФ достигается примерно в два раза быстрее, чем при использовании водного раствора КОН [16 моль/л] при одинаковой концентрации катализаторов.

Таблица 3.1.2.1 – Содержание исходных компонентов и продуктов окисления ДТБФ кислородом при применении катализаторов – водного раствора КОН [16 моль/л] и КОФ с их концентрацией в реакционной смеси 3,0 % мас. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 ч$^{-1}$, растворитель – толуол

Компонент	**Катализатор**				
	КОН			**КОФ**	
	Время окисления, мин				
	0	**150**	**300**	**0**	**150**
	Концентрация, мг/дм^3				
ДТБФ	1023	612,7	11,8	1027,7	0,9
ДТББХ	4,8	8,7	9,1	6,0	9,2
ТТБДФХ	111,3	449,1	1051,6	107,7	1018,4
ТТББФ	4,7	68,3	60,3	6,5	93,7
Выход ТТБДФХ		40 %	93 %		91 %

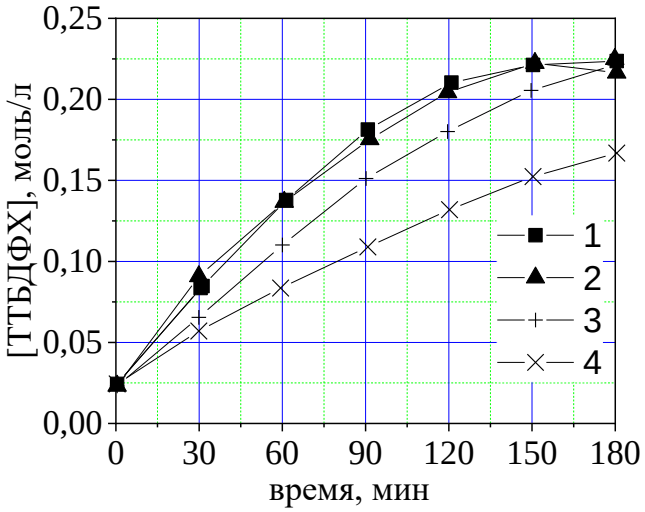
С целью подтверждения кинетического характера процесса окисления ДТБФ в присутствии катализатора КОФ было проведено исследование зависимости выхода ТТБДФХ от объемной скорости подачи кислорода и частоты вращения мешалки (рис. 3.1.2.2, 3.1.2.3).



Выход ТТБДФХ через 150 мин	Объемная скорость подачи кислорода, ч$^{-1}$	Начальная скорость, $V_0 \cdot 10^5$, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$
1 – 63 %	100	1,56
2 – 83 %	150	2,34
3 – 91 %	200	3,11
4 – 91 %	250	3,08

Рисунок 3.1.2.2 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных объемных скоростях подачи кислорода: 1 – 100 ч$^{-1}$; 2 – 150 ч$^{-1}$; 3 – 200 ч$^{-1}$; 4 – 250 ч$^{-1}$. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –

1400 об/мин, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН]



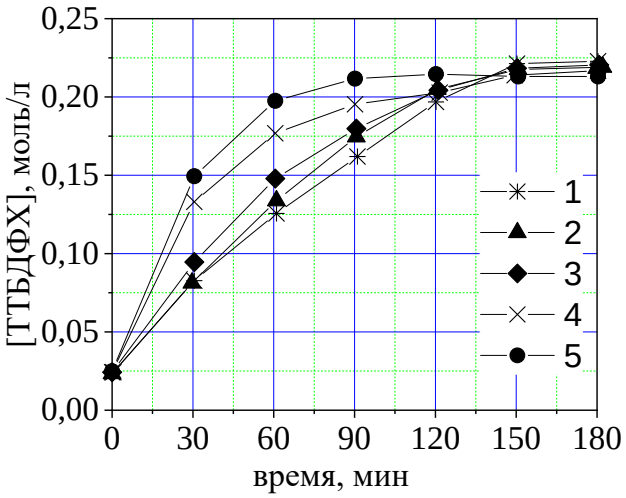
Выход ТТБДФХ через 150 мин	Скорость вращения мешалки, об/мин	Начальная скорость, $V_0 \cdot 10^5$, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$
1 – 71 %	800	1,9
2 – 87 %	1000	2,48
3 – 91 %	1200	3,03
4 – 91 %	1400	3,11

Рисунок 3.1.2.3 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных скоростях вращения мешалки: 1 – 800 об/мин; 2 – 1000 об/мин; 3 – 1200 об/мин; 4 – 1400 об/мин. Условия реакции: температура – 85 °С, объемная скорость подачи кислорода – 200 ч$^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН]

Результаты экспериментов подтвердили ранее полученные данные для окисления ДТБФ в присутствии водного раствора гидроксида калия. Далее исследования проводились при следующих условиях: скорость перемешивания – 1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 ч$^{-1}$.

Изучение влияния температуры на скорость окисления ДТБФ кислородом с использованием катализатора КОФ показало, что снижение температуры на 10 °С снижает начальную скорость процесса ($V_{нач.\,85} = 3{,}11 \times 10^{-5}$ (моль/л)/с; $V_{нач.\,75} = 2{,}74 \times 10^{-5}$ (моль/л)/с), однако не оказывает влияния на конверсию ДТБФ в целевой продукт – ТТБДФХ. Следует учитывать и растворимость ТТБДФХ в толуоле: уменьшение температуры на 10 °С (с 85 до 75 °С) снижает её приблизительно на 20 %. Поэтому оптимальной для реакции с катализатором КОФ является температура 85 °С.

Исследование зависимости скорости окисления ДТБФ от концентрации катализатора КОФ показало отсутствие индукционного периода. При увеличении концентрации катализатора наблюдается рост начальной скорости реакции (рис. 3.1.2.4).



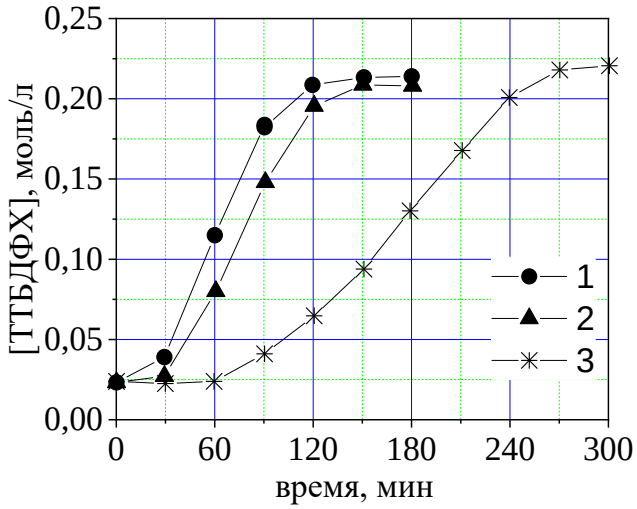
№ п/п	Конц. КОФ, % мас.	Начальная скорость, $V_0 \cdot 10^5$, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$
1	1,5	2,78
2	3,0	3,11
3	4,4	3,47
4	7,1	4,28
5	13,3	4,83

Рисунок 3.1.2.4 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных концентрациях катализатора КОФ. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 ч$^{-1}$, растворитель – толуол, концентрация катализатора [16 моль/л КОН]

Отсутствие индукционного периода и заметное ускорение окисления ДТБФ в присутствии КОФ по сравнению с модельными щелочными растворами, вероятно, связано с присутствием кислородсодержащих серосодержащих соединений (промоторов), таких как диметилсульфоксид. Эти вещества усиливают основность системы и повышают активность гидроксид-анионов.

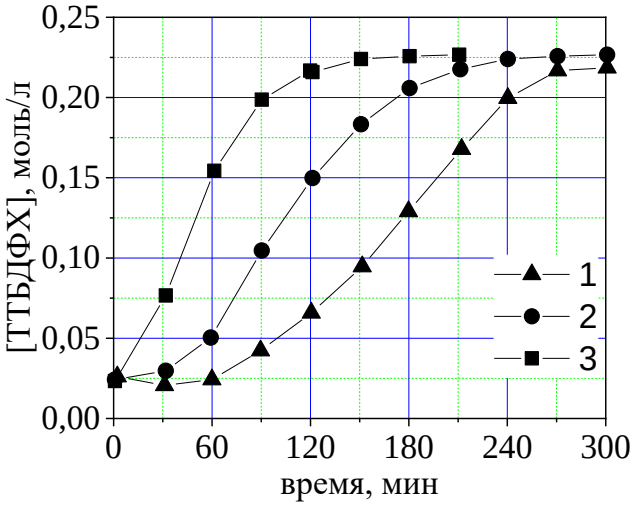
При использовании модельного раствора гидроксида калия [16 моль/л] (рис. 3.1.1.8) увеличение концентрации катализатора сверх определённого уровня приводит к ингибированию реакции. Для катализатора КОФ такая зависимость не проявляется.

Для лучшего понимания механизма ускоряющего действия КОФ было проведено исследование влияния отдельных сероорганических соединений – ДМСО (рис. 3.1.2.5) и ДМСО$_2$ (рис. 3.1.2.6) – на процесс окисления ДТБФ. Эти соединения были выявлены в составе КОФ методом хромато-масс-спектрометрии.



№ п/п	Промотор ДМСО, моль.
1	0,0064
2	0,0032
3	-

Рисунок 3.1.2.5 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при разных концентрациях ДМСО. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания – 1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН]



№ п/п	Промотор $ДМСО_2$, моль
1	-
2	0,0053
3	0,0106

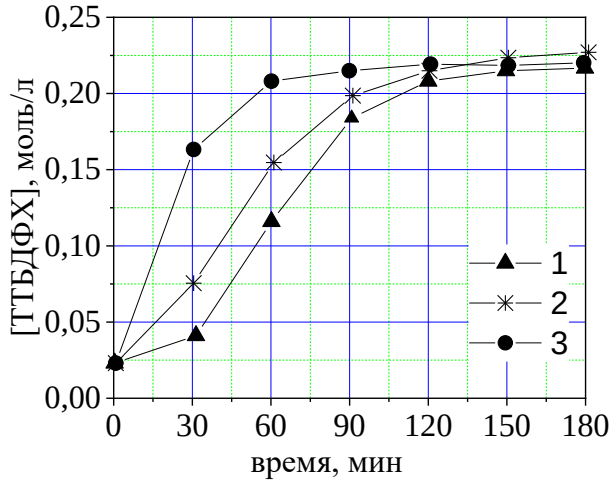
Рисунок 3.1.2.6 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при разных концентрациях $ДМСО_2$. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания – 1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН]

Согласно полученным данным, в модельных системах добавление отдельных компонентов, таких как диметилсульфоксид или диметилсульфон, в 60 %-ный водный раствор КОН приводит к ускорению окисления ДТБФ кислородом. При этом

рост концентрации диметилсульфоксида и диметилсульфона при фиксированном содержании гидроксида калия повышает скорость реакции.

Дополнительно была проведена реакция с использованием комбинации диметилсульфоксида и диметилсульфона, что позволило создать модельный щелочной раствор, близкий по составу к катализатору КОФ (рис. 3.1.2.7).

Как видно из рисунка 3.1.2.7, совместное использование диметилсульфоксида и диметилсульфона значительно ускоряет процесс окисления ДТБФ и устраняет индукционный период, аналогично реакции в присутствии катализатора КОФ (рис. 3.1.2.4).



1 – [ДМСО] = 0,0064 моль;

2 – [$ДМСО_2$] = 0,0106 моль;

3 – [ДМСО] = 0,0064 моль + [$ДМСО_2$] = 0,0106 моль

Рисунок 3.1.2.7 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных типах модельных каталитических систем. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [16 моль/л КОН].

Результаты экспериментов подтверждают высокую эффективность каталитической системы КОФ на стадии окисления ДТБФ.

3.1.3 Воспроизводимость каталитической системы КОФ при жидкофазном окислении 2,6-ди-трет-бутилфенола

При оценке перспективности новой каталитической системы важнейшим фактором является не только её активность и селективность, но и стабильность при

многократном использовании, а также воспроизводимость свойств при получении различных партий. В этой связи особое внимание было уделено исследованию эксплуатационной устойчивости щелочного катализатора КОФ в условиях повторных циклов окисления ДТБФ, а также проверке воспроизводимости его каталитических характеристик при отборе образцов с промышленной установки в разные временные периоды.

Результаты проведённых испытаний по многократному использованию катализатора КОФ представлены в таблице 3.1.3.1.

Таблица 3.1.3.1 – Время достижения полной конверсии ДТБФ в зависимости от числа циклов работы щелочного катализатора КОФ. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [8 моль/л КОН]

№ цикла	**Время достижения полной (100 %) конверсии ДТБФ, мин.**	**№ цикла**	**Время достижения полной (100 %) конверсии ДТБФ, мин.**
1	150	9	170
2	155	10	200
3	160	Отпарка КОФ от воды	
4	170	11	150
5	200	12	155
Отпарка КОФ от воды		13	160
6	150	14	170
7	155	15	200
8	160	Отпарка КОФ от воды	
		16	150

Аналогично предыдущим экспериментам с катализатором КОФ, селективность по ТТБДФХ сохранялась на уровне 91–92 %, а по ТТББФ – 8–9 %.

С первого по пятый цикл наблюдалось постепенное снижение активности КОФ. Увеличение времени, необходимого для полной конверсии ДТБФ, вероятно,

связано с накоплением реакционной воды. Установлено, что её удаление после пятого цикла восстанавливает активность катализатора и позволяет использовать его повторно.

Элементный анализ КОФ после 16-го цикла показал, что его состав не изменяется в процессе эксплуатации (табл. 3.1.3.2).

Таблица 3.1.3.2 – Элементный состав катализатора КОФ после 1-го и 16-го циклов работы (метод СЭД, без учета водорода)

Элемент	**Цикл 1**		**Цикл 16**	
	мас.%	**% атом.**	**мас.%**	**% атом.**
C	11,03	17,49	10,86	17,23
O	53,70	63,88	53,84	64,08
S	13,15	7,83	13,54	8,06
K	22,12	10,80	21,76	10,63
Сумма:	100,00	100,00	100,00	100,00

При выборе катализатора важнейшим критерием является стабильность его свойств, включая постоянство скорости и времени протекания реакции вне зависимости от партии.

Для оценки воспроизводимости каталитических характеристик щелочного катализатора КОФ, получаемого на установке демеркаптанизации бутановой фракции, были проведены испытания его активности в реакции окисления ДТБФ до ТТБДФХ. Отбор образцов катализатора осуществлялся четыре раза с интервалом в три месяца, что позволило оценить стабильность его состава и каталитической эффективности.

Результаты экспериментов, приведённые в таблице 3.1.3.3, показали, что КОФ сохраняет высокую активность, обеспечивая практически одинаковую скорость окисления ДТБФ и стабильные показатели конверсии в ходе всех серий испытаний.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что использование водного раствора гидроксида калия с концентрацией [16 моль/л] в качестве катализатора позволяет добиться высоких показателей селективности (до 92 %) и

конверсии ДТБФ (до 98,8 %). Однако данный катализатор характеризуется длительным индукционным периодом и низкой скоростью реакции, что ограничивает его практическую эффективность.

Таблица 3.1.3.3 – Содержание общей серы в разных партиях катализатора КОФ и выход целевого ТТБДФХ. Условия реакции: температура – 85 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель – толуол, содержание катализатора – 3 % мас. [8 моль/л КОН]

Проба №	**Дата получения образца катализатора КОФ с технологической установки демеркаптанизации**	**$S_{общ}$, % вес.**	**Выход ТТБДФХ, %**		
			30 мин	**90 мин**	**150 мин**
1	2012 (октябрь)	11,7±0,11	39,3	77,2	90,7
2	2013 (январь)	12,7±0,13	40,4	77,8	90,4
3	2013 (апрель)	12,1±0,12	39,6	77,4	91,2
4	2013 (июнь)	12,0±0,12	40,7	77,0	90,6

Предложен и исследован новый тип катализатора – КОФ, представляющий собой водно-щелочной раствор, содержащий продукты окисления сернистых соединений (диметилсульфоксид и диметилсульфон). Установлено, что КОФ ускоряет окисление ДТБФ (время полной конверсии сокращается вдвое по сравнению с КОН) при сохранении высокой селективности по ТТБДФХ (до 92 %) и возможности многократного использования.

Оптимальные условия жидкофазного окисления ДТБФ: 85 °С, объемная скорость подачи кислорода 200 $ч^{-1}$, перемешивание 1400 об/мин, концентрация катализатора – 3 % мас. Реакция в присутствии КОФ протекает в кинетической области без диффузионных ограничений, а добавление промоторов (ДМСО, $ДМСО_2$) дополнительно повышает активность и устраняет индукционный период.

Показано, что состав КОФ остаётся неизменным после 16 циклов, а активность полностью восстанавливается после удаления накопленной воды. Отборы катализатора с промышленной установки подтвердили его стабильность и эффективность в окислении ДТБФ.

Таким образом, КОФ является перспективной альтернативой традиционным щелочным катализаторам благодаря высокой активности, стабильности, простоте регенерации и технологической эффективности [387, 388, 389, 390].

3.2 Разработка, стабилизация и модификация гетерогенных щелочных катализаторов в окислительно-восстановительных реакциях пространственно-затруднённых фенолов и хинонов

3.2.1 Гетерогенные щелочные катализаторы: формирование гидрофобного слоя и повышение стабильности в реакциях окисления и дегидрирования пространственно-затруднённых фенолов

Согласно литературным данным, твёрдые гидроксиды щелочных металлов проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления ДТБФ и ТТББФ до ТТБДФХ, а также в процессах окислительного дегидрирования ДТБФ до ТТББФ. Однако для совершенствования технологических параметров этих процессов требуется дальнейшее исследование. В ряде работ [118, 119, 120, 121, 122] показано, что при окислении ДТБФ до ТТБДФХ и последующем восстановлении ТТБДФХ до ТТББФ с использованием водных и твёрдых форм гидроксидов щелочных металлов твёрдые гидроксиды постепенно разжижаются из-за поглощения воды, выделяющейся в эквимолярном количестве при синтезе ТТБДФХ. Это приводит к их растворению и переходу из твёрдой фазы в жидкую, что сопровождается снижением каталитической активности и стабильности системы.

С учётом этих факторов данный раздел посвящён разработке способов повышения стабильности твёрдого гидроксида щелочного металла за счёт предотвращения его дезактивации водой, поддержания гетерогенного состояния и обеспечения возможности циклического применения катализатора с полным его отделением от реакционной смеси.

Для реализации предложенного подхода был сформирован гидрофобный защитный слой на поверхности частиц твёрдого гидроксида, препятствующий проникновению воды, образующейся в процессе окисления пространственно затруднённых фенолов.

Катализатор готовили следующим образом: твёрдый гидроксид диспергировали в безводной углеводородной среде при комнатной температуре, затем нагревали смесь выше 100 °С и вводили расчетное количество ДТБФ, реагирующего с гидроксидом щелочного металла. В результате формировались феноляты щелочного металла с поверхностно-активными свойствами. Их гидрофобные пространственно затруднённые группы ориентировались в сторону углеводородного растворителя (схема 3.2.1.1), экранируя гидрофильные участки катализатора от воды. Образующаяся при этом вода удалялась из системы испарением при температуре ≥ 100 °С.

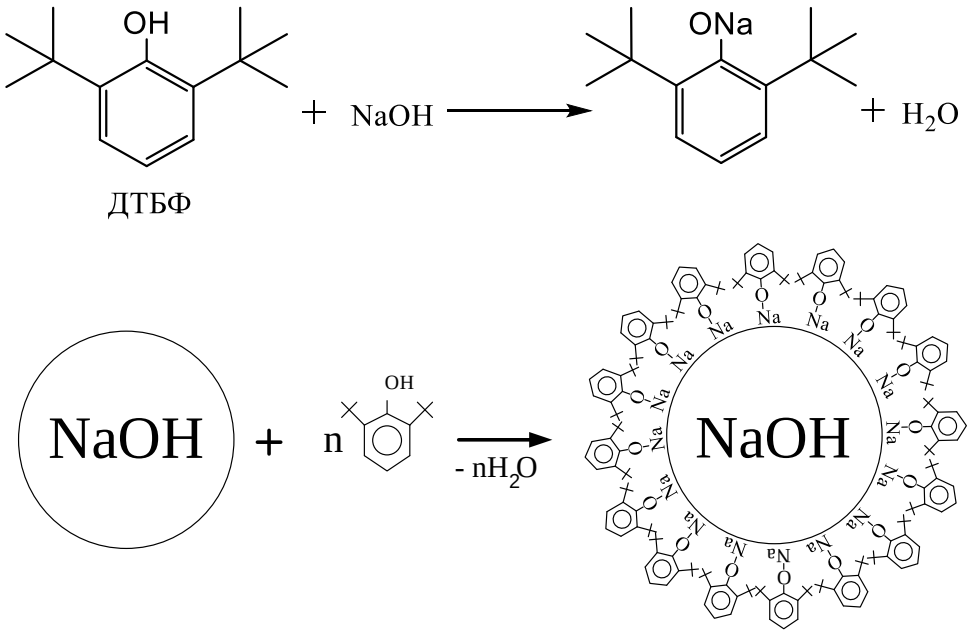


Схема 3.2.1.1

Анализ данных (рис. 3.2.1.1) показывает, что гетерогенный щелочной катализатор (КГЩ), полученный по предложенной методике, значительно превосходит по активности твёрдый гидроксид натрия в окислении ДТБФ кислородом до ТТБДФХ. Кинетическая кривая для КГЩ резко возрастает с первых минут реак-

ции, тогда как при использовании NaOH наблюдается замедленное начало процесса; на поздних стадиях различия сглаживаются, и скорости образования ТТБДФХ становятся сопоставимыми.

Реакция протекает в гетерогенной системе «твёрдый катализатор – жидкая реакционная среда – газообразный окислитель». Пространственно затруднённый фенол и растворитель образуют однородную жидкую фазу, тогда как катализатор находится в дисперсном твёрдом состоянии. Подвод кислорода осуществляется в жидкую фазу, при этом процесс протекает в условиях интенсивного перемешивания, обеспечивающего отсутствие выраженных диффузионных ограничений.

На графике (рис. 3.2.1.1) представлены кинетические кривые окисления ДТБФ для катализаторов КГЩ и измельчённого NaOH. При использовании NaOH на начальной стадии наблюдается низкий выход ТТБДФХ из-за взаимодействия ДТБФ с незащищённой поверхностью гидроксида и образования фенолятов натрия. По мере их накопления скорость реакции возрастает, и кинетика NaOH приближается к КГЩ, что подтверждается появлением суспензии фенолятов. В случае КГЩ образование суспензий не наблюдается: реакция протекает равномерно, с устойчивыми гидродинамическими условиями и высокой начальной скоростью, что обусловливает более высокую эффективность КГЩ как катализатора.

Эксперименты показали (рис. 3.2.1.2), что обычный NaOH постепенно теряет свою активность, разжижается и фактически перестаёт катализировать реакцию уже к концу серии циклов. Основная причина такой деградации – слабая защита частиц гидроксида фенолятами натрия, образующимися на ранних стадиях окисления ДТБФ. Эти феноляты не препятствуют контакту NaOH с водой, накопление которой в толуоле (при температуре синтеза ≤ 90 °C) вызывает разрушение активной фазы катализатора.

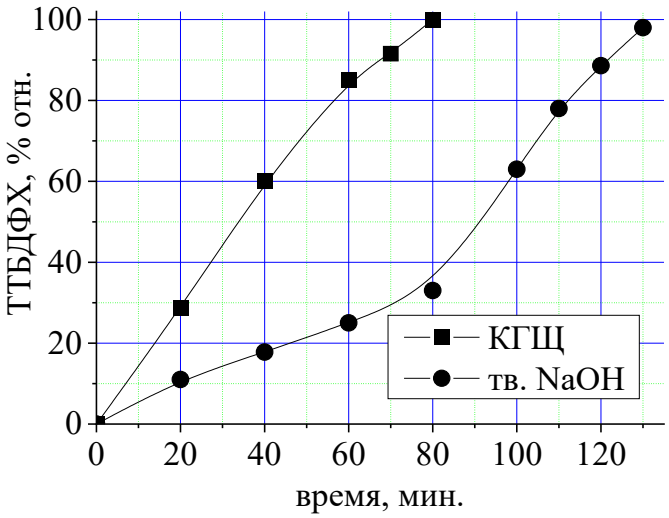


Рисунок 3.2.1.1 – Кинетические кривые окисления ДТБФ в присутствии катализатора КГЩ и твёрдого гидроксида натрия. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора – 4 мас.%

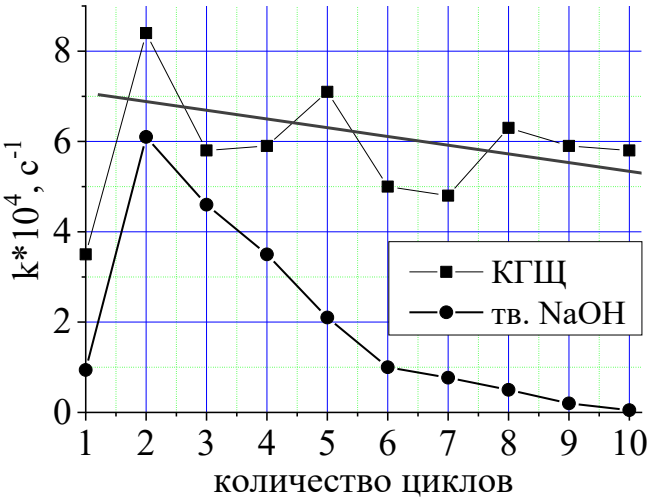


Рисунок 3.2.1.2 – Зависимость константы скорости окисления ДТБФ от количества циклов работы щелочных катализаторов. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора – 4 мас.%

Анализ динамики скорости реакции показал, что при переходе от первого ко второму циклу наблюдается рост константы скорости окисления ДТБФ. Это объясняется наличием в возвратном безводном толуоле до 0,125 моль/л растворённого ТТБДФХ, который ускоряет процесс [242]. Наличие этого продукта связано с его неполным выделением на стадии кристаллизации. Чтобы исключить влияние влаги, перед каждым новым циклом толуол осушали азеотропной отгонкой, что позволило точно оценить способность катализаторов поглощать воду только в ходе самой реакции.

КГЩ значительно превосходит NaOH по стабильности: за десять циклов его активность снизилась лишь на 9,1 %, тогда как NaOH полностью теряет каталитические свойства за тот же период.

Данные на рисунках 3.2.1.1 и 3.2.1.2 подтверждают, что предварительная обработка щелочи ДТБФ в безводной углеводородной среде при температуре свыше 100 °C формирует на её поверхности гидрофобную плёнку фенолятов натрия. Этот защитный слой предотвращает поглощение воды и образование суспензий фенолятов при синтезе ТТБДФХ и ТТББФ, что характерно для незащищённого NaOH.

Морфологический анализ катализатора КГЩ методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.2.1.3, 3.2.1.4) показал, что его частицы характеризуются псевдоглобулярной формой размером 150–1300 нм и окружены тонким полупрозрачным слоем, предположительно состоящим из фенолятов натрия. Внутри частиц наблюдаются тёмные области, соответствующие ядрам гидроксида натрия.

Состав поверхности катализатора КГЩ был уточнён методом сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом (рис. 3.2.1.5). Согласно данным (табл. 3.2.1.1), в его поверхностном слое содержатся углерод (26,66–65,90 % мас.), натрий (9,41–42,50 % мас.) и кислород (32,86–39,15 % мас.). Повышенное содержание углерода подтверждает образование углеводородного гидрофобного покрытия, а вариации содержания натрия указывают на неравномерное распределение защитного слоя.

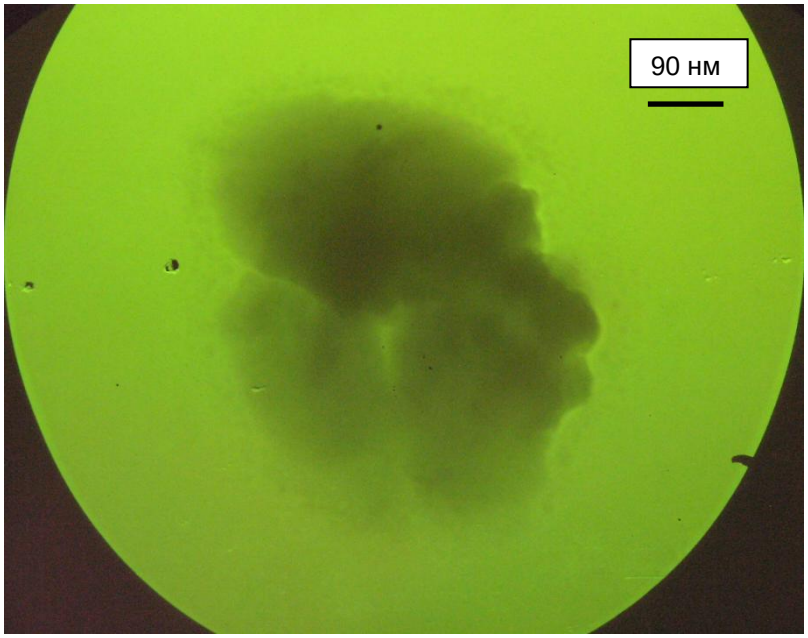


Рисунок 3.2.1.3 – Изображение катализатора КГЩ, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение 103 000)



Рисунок 3.2.1.4 – Изображение катализатора КГЩ, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение 115 000)

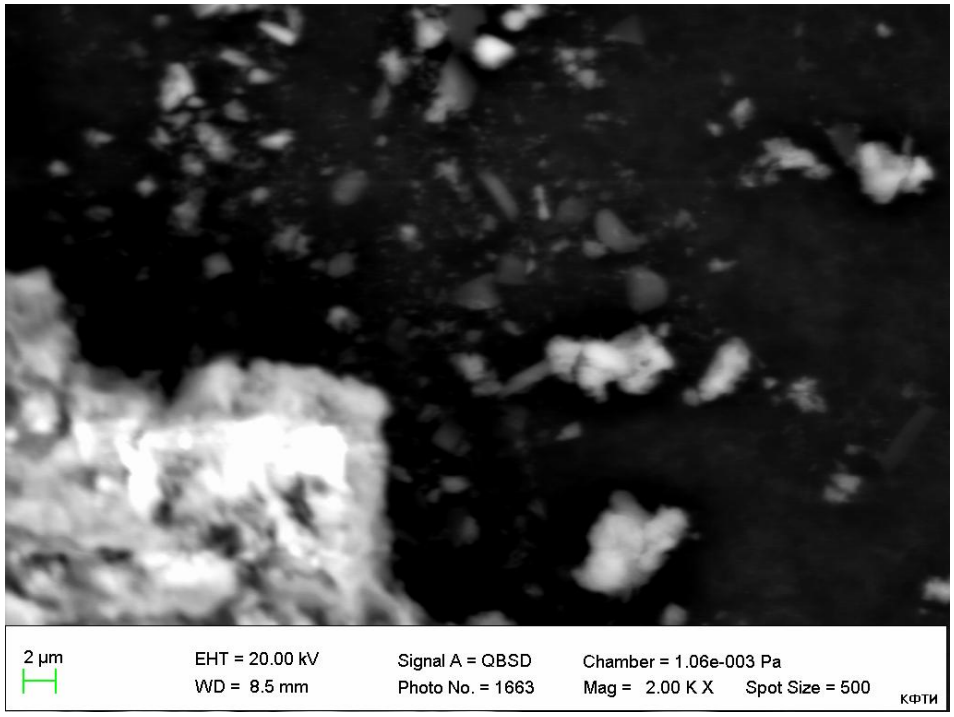


Рисунок 3.2.1.5 – Изображение поверхности катализатора КГЩ, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Таблица 3.2.1.1 – Результаты элементного анализа поверхностного слоя катализатора КГЩ

Элемент	**Количество, % мас.**	**Элемент**	**Количество, % мас.**	**Элемент**	**Количество, % мас.**
Образец № 1		**Образец № 2**		**Образец № 3**	
C	18,70	C	57,39	C	47,73
Na	42,50	Na	9,41	Na	12,35
O	37,27	O	32,86	O	39,15
Примесные включения					
S	0,35	Si	0,10	Si	0,09
K	1,18	S	0,08	K	0,04
		K	0,09	Mn	0,06
		Mn	0,08	Cu	0,06

Следует отметить, что, несмотря на достаточно продолжительное сохранение активности катализатора КГЩ при многократном использовании (до 10 циклов), со временем ухудшается его способность к осаждению и увеличивается размер частиц. Это можно связать с механическим разрушением катализатора по

схеме 3.2.1.2, при котором образуются более мелкие фрагменты с частично оголённой поверхностью NaOH, лишённой защитного гидрофобного слоя фенолятов. Такие участки становятся доступными для проникновения молекул реакционной воды. Дополнительным фактором может служить неполное исходное покрытие поверхности катализатора углеводородным слоем, что подтверждается варьирующим содержанием натрия на поверхности частиц (табл. 3.2.1.1).

Таким образом, модификация твёрдого гидроксида натрия с образованием гидрофобного слоя фенолятов позволила получить гетерогенный щелочной катализатор (КГЩ), отличающийся высокой активностью и устойчивостью. В отличие от NaOH, КГЩ сохраняет каталитические свойства не менее чем в 10 циклах работы при снижении активности всего на 9,1 %, обеспечивает высокую начальную скорость окисления и устойчив к дезактивации водой, что делает его перспективным для промышленного применения в процессах окисления пространственно затруднённых фенолов.

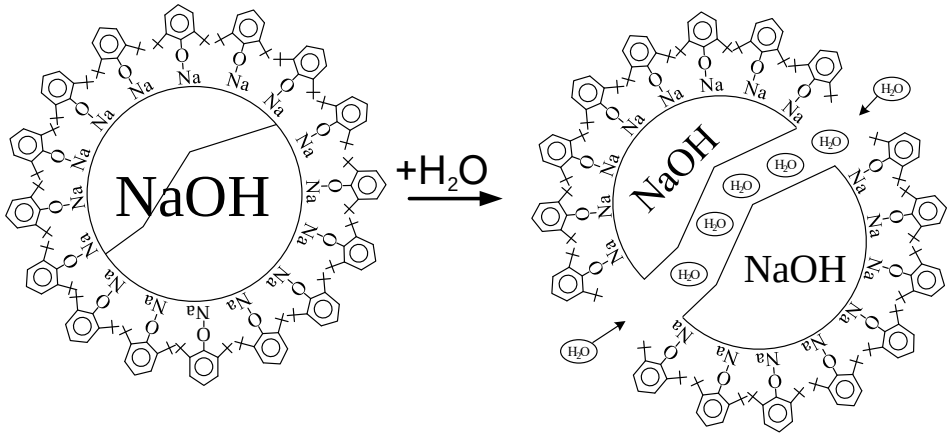


Схема 3.2.1.2

3.2.2 Повышение механической прочности и стабильности гетерогенных щелочных катализаторов при модификации диоксидом титана

При разработке гетерогенных щелочных катализаторов важной задачей является не только обеспечение высокой каталитической активности, но и повышение их механической прочности и устойчивости при многократном использовании. Вы-

явлено, что частицы твёрдого гидроксида натрия подвержены разрушению в процессе эксплуатации, что приводит к ухудшению осаждаемости катализатора и снижению его стабильности.

Диоксид титана был выбран в качестве оксидного компонента для формирования прочной поверхностной плёнки на частицах гидроксида натрия вследствие совокупности его уникальных поверхностных, кислотно-основных и структурных свойств. Поверхность TiO_2 характеризуется амфотерной природой и высокой плотностью гидроксильных групп Ti–OH, способных к депротонированию и участию в кислотно-основных взаимодействиях, что создаёт благоприятные условия для химической фиксации катионов щелочных металлов. Природа взаимодействия катиона Na^+ с кислородными центрами поверхности TiO_2 подтверждена квантово-химическими расчётами и экспериментальными исследованиями для модельных систем Na^+/TiO_2, в которых показано образование устойчивых поверхностных ионных комплексов типа $Ti–O^-Na^+$ [391] [392].

При контакте с гидроксидом натрия поверхность TiO_2 подвергается химической модификации, сопровождающейся депротонированием Ti–OH групп и образованием Na–Ti–O фрагментов, что свидетельствует о прочной фиксации катиона Na^+ в поверхностном слое оксида. Возможность такой химической фиксации Na^+ при обработке TiO_2 гидроксидом натрия экспериментально показана в ряде работ, посвящённых формированию натрий-титанатных структур и модификации поверхности TiO_2 в щелочной среде [393]. Эти процессы создают предпосылки для формирования прочной межфазной связи между частицами NaOH и диоксидом титана.

Существенным преимуществом TiO_2 по сравнению с другими распространёнными оксидами является его высокая химическая и структурная стабильность в щелочной среде [394]. В отличие от диоксида кремния, склонного к растворению с образованием силикатов [395], и оксида алюминия, формирующего сильно гидратированные поверхностные слои вследствие высокой гидрофильности [396] [397], диоксид титана сохраняет целостность кристаллической решётки и способность к химическому связыванию щелочных катионов. Оксид магния, несмотря на высокую основность, обладает менее развитой и менее разнообразной гидроксильной

поверхностью, что ограничивает число реакционноспособных центров для формирования прочных поверхностных связей с Na^+ [398]. Таким образом, именно TiO_2 занимает оптимальное положение среди оксидов, обеспечивая баланс амфотерности, развитой гидроксильной поверхности и щелочестойкости [399].

Дополнительным фактором, способствующим формированию устойчивой плёнки TiO_2 на поверхности гидроксида натрия, является усиление кислотно-основных взаимодействий в условиях ослабленной или отсутствующей сольватации, характерных для аполярных углеводородных сред. Показано, что на дегидратированных поверхностях оксидов энергия взаимодействия с кислотно-основными зондами существенно возрастает, что приводит к более прочной фиксации ионных и координационных комплексов на поверхности твёрдой фазы [400].

Дегидроксилирование поверхности TiO_2 и стабилизация адсорбированных ароматических углеводородов, прежде всего толуола, приводят к формированию устойчивого гидрофобного органического слоя на поверхности оксида [401] [402].

Совокупность указанных факторов – способность TiO_2 к прочному связыванию катионов Na^+, химическая стабильность в щелочной среде, развитая гидроксильная поверхность и усиление межфазных взаимодействий в аполярных растворителях – делает диоксид титана оптимальным материалом для создания прочной и устойчивой плёнки на поверхности гидроксида натрия.

Сравнительные результаты испытаний исходного катализатора КГЩ и модифицированного образца КГЩTi приведены в таблице 3.2.2.1, а также проиллюстрированы на рисунках 3.2.2.1–3.2.2.3.

Можно предположить, что модификация частиц твёрдого гидроксида натрия диоксидом титана приведёт к их укреплению за счёт образования на поверхности прочной каркасной плёнки, что проиллюстрировано на схеме 3.2.2.1. Формирование поверхностной плёнки Na–Ti–O способствует повышению механической прочности частиц катализатора и их стабильности в условиях многократного использования, предотвращая разрушение и снижение каталитической активности.

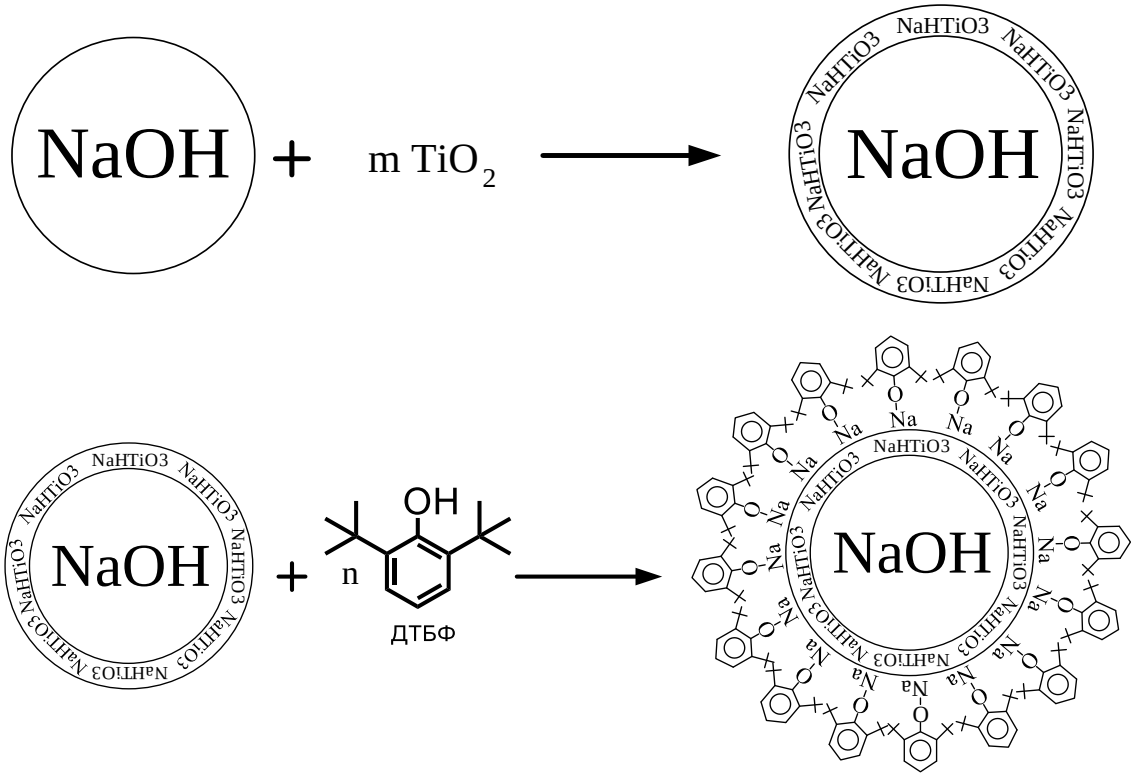


Схема 3.2.2.1

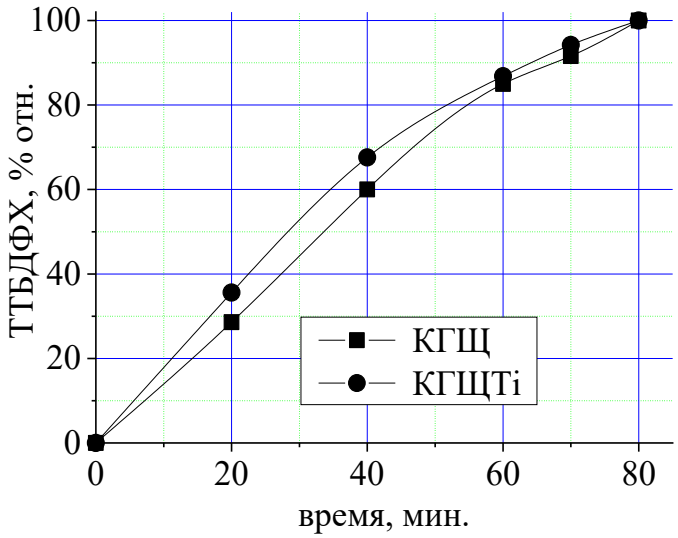


Рисунок 3.2.2.1 – Кинетические кривые окисления ДТБФ в присутствии катализаторов КГЩ и КГЩTi. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора – 4 мас.%

Сравнение каталитической активности исходного катализатора КГЩ и модифицированного образца КГЩTi показало, что добавление диоксида титана практически не влияет на активность катализатора в реакции окисления ДТБФ (рис. 3.2.2.1).

Модификация структуры катализатора КГЩ с использованием диоксида титана значительно улучшила его осаждение из углеводородного реакционного раствора, а также стабилизировала начальный объём и каталитическую активность катализатора КГЩTi при многократных циклах использования (табл. 3.2.2.1). Это указывает на то, что плёнка Na–Ti–O, выполняет роль прочного каркаса, частично покрывающего поверхность катализатора. Алкилированный фенол при этом заполняет оставшиеся открытые участки поверхности, формируя каталитически активные центры, обеспечивающие эффективное протекание окислительной реакции.

Таблица 3.2.2.1 – Зависимость времени 100 %-ной конверсии ДТБФ от количества циклов работы катализатора КГЩTi. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество исходного катализатора – 4 мас.%

Количество циклов	**Время 100 %-ной конверсии ДТБФ, мин.**	**Количество циклов**	**Время 100 %-ной конверсии ДТБФ, мин.**
1	50	11	50
2	25	Азеотропная осушка толуола от воды	
3	25	12	25
4	25	13	25
5	35	14	25
6	70	15	35
Азеотропная осушка толуола от воды		16	60
7	25	Азеотропная осушка толуола от воды	
8	25	17	25
9	25	18	25
10	30	19	25

Результаты изучения стабильности катализатора КГЩТi, представленные в табл. 3.2.2.1, показывают, что катализатор сохраняет свою активность и стабильность в течение 19 циклов окисления ДТБФ, что подтверждает его долговечность и эффективность при многократном применении.

Все эксперименты проводились в одной и той же толуольной среде. По завершении каждого цикла реакционную смесь отделяли от гетерогенного катализатора КГЩТi методом декантации. После охлаждения углеводородной фазы до комнатной температуры из неё кристаллизацией выделяли ТТБДФХ, который затем фильтровали. Оставшийся толуольный фильтрат, содержащий небольшое количество растворённого ТТБДФХ, возвращали в реактор совместно с катализатором КГЩТi.

Согласно данным таблицы 3.2.2.1, катализатор КГЩТi не поглощает влагу, образующуюся в процессе окисления ДТБФ, – вода остаётся в толуоле. Это отличие от незащищённого NaOH, который разжижается при насыщении растворителя влагой.

Эксперименты показали, что при превышении критической концентрации воды в толуоле (более 0,5 %) скорость окисления ДТБФ заметно падает. Полное восстановление активности КГЩТi достигается после удаления воды путём выпаривания или азеотропной отгонки до остаточного содержания не более 150 ppm. Для поддержания высокой эффективности окислительного процесса в технологической схеме синтеза ТТБДФХ необходимо предусмотреть узел для периодического или постоянного удаления воды из толуольной среды.

Исследования осаждаемости частиц КГЩТi показали, что в толуоле или декане частицы катализатора полностью оседают за 30 минут, но в присутствии ТТБДФХ процесс осаждения ускоряется до 15 минут. При наличии ДТБФ или ТТББФ скорость осаждения остаётся примерно на уровне 30 минут. Время осаждения контролировали по изменению окраски водной вытяжки из толуола с фенолфталеином.

Модифицированный катализатор КГЩТi представлен твёрдыми полидисперсными частицами бурого цвета размером 150–1300 нм и плотностью 2,0–2,5

г/см³. По данным [403], при размерах частиц существенно менее 100 мкм при прочих равных условиях снижается вероятность внешнедиффузионных ограничений. В настоящей работе при выбранных условиях перемешивания и подачи O_2 влияние внешнего массопереноса на скорость процесса не выявлено, что позволяет отнести реакцию к кинетической области и считать внутреннюю поверхность катализатора эффективно вовлечённой в процесс окисления.

Исследования (рис. 3.2.2.2) показали, что скорость окисления ДТБФ линейно возрастает при уменьшении размера частиц катализатора. Однако чрезмерное измельчение приводит к увеличению времени их осаждения, поэтому для дальнейших испытаний использовались частицы со средним размером не менее 600 нм. Определение размеров проводили с помощью электронной и сканирующей микроскопии.

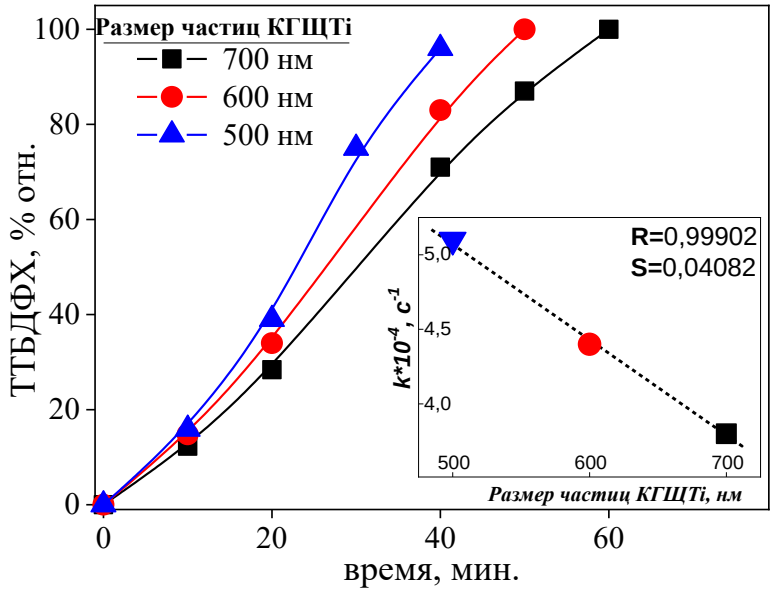


Рисунок 3.2.2.2 – Влияние размера частиц катализатора КГЩТi на окисление ДТБФ; во вкладке – Зависимость скорости окисления ДТБФ от размера частиц катализатора КГЩТi. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Выраженная активность твёрдого NaOH в процессе обусловлена совокупностью комплексных факторов, работающих синергетически. Во-первых, на его поверхности после высокотемпературной дегидратации формируются сильные базисные центры в виде пар O^{2-}/Na^{+}. Их высокая плотность и сила прямо коррелируют со скоростью протекания осново-катализируемых реакций, при этом такие центры легко дезактивируются при контакте с водой или CO_2 [404]. Во-вторых, при взаимодействии NaOH с ДТБФ образуется натрий-фенолят, который способен упорядоченно располагаться на поверхности катализатора, формируя плотный гидрофобный слой. Пространственно затруднённые *трет*-бутильные группы ориентируются в сторону углеводородного растворителя, экранируя гидрофильное ядро гидроксида и надёжно препятствуя контакту с водой, что обеспечивает сохранение катализатора в активном гетерогенном состоянии [405].

Изучение влияния типа щелочного металла в составе катализатора КГЩТi показало, что наибольшую активность в данной реакции проявляет гидроксид натрия (рис. 3.2.2.3).

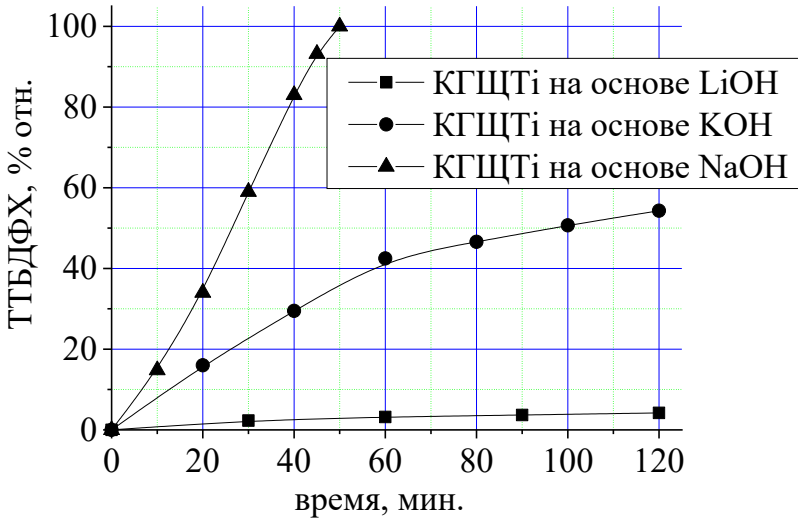


Рисунок 3.2.2.3 – Зависимость эффективности окисления ДТБФ от природы щелочного металла в катализаторе КГЩТi. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора – 4 мас.%

Третьим фактором являются различия между NaOH и KOH, обусловленные особенностями их фазового поведения, гигроскопичности и степенью ионной ассоциации в органической среде. В системах с объёмными фенолятами основным барьером массопереноса является гидрофобная оболочка аниона, тогда как природа катиона влияет на устойчивость ионных пар и агрегатов. Более высокая координационная способность Na^+ определяет отличия в степени ассоциации и отражается на кинетике процесса по сравнению с K^+ [406]. Кроме того, термодинамическое равновесие реакции образования фенолята смещено в сторону продуктов в системе NaOH + ДТБФ, что приводит к быстрому накоплению активной формы фенолята и сокращению индукционного периода [407].

Значительную роль играют также электронные эффекты ионных пар M^+/O^-. Поляризуемость атома кислорода фенолята возрастает в ряду $Li^+/O^- < Na^+/O^- < K^+/O^-$, что связано с увеличением радиуса катиона и ослаблением его электростатического взаимодействия с анионом. В результате пара K^+/O^- обладает наибольшей поляризуемостью, что облегчает перенос электрона к молекуле кислорода и ускоряет радикально-анионную цепь окисления ДТБФ в ТТБДФХ [408].

Однако повышенная электронная активность системы на основе KOH сопровождается меньшей фазовой стабильностью: высокая гигроскопичность и склонность KOH к разжижению при взаимодействии с водой приводят к изменению гетерогенности системы, усилению ионной подвижности и постепенной дезактивации катализатора.

В отличие от этого, системы на основе NaOH характеризуются более устойчивым фазовым состоянием и воспроизводимой структурой ионных пар, что обеспечивает более стабильные каталитические показатели в многократных циклах и при масштабировании процесса. Таким образом, KOH проявляет более высокую потенциальную электронную активность, тогда как NaOH демонстрирует лучшую интегральную эффективность за счёт сочетания достаточной реакционной способности и повышенной эксплуатационной стабильности.

Дополнительным преимуществом является высокая механическая устойчивость катализатора после его модификации диоксидом титана. Образующаяся при

этом на поверхности твёрдого NaOH плёнка Na–Ti–O нерастворима в воде и органических растворителях, повышает механическую прочность частиц и предотвращает их разрушение при многократных реакционных циклах [409].

В совокупности такие характеристики, как выраженная основность, способность образовывать защитный гидрофобный барьер, устойчивость к процессам гидратации и механическая прочность, определяют NaOH как наиболее эффективный щелочной компонент катализатора КГЩТi. Данный катализатор функционирует без индукционного периода, обеспечивает выход ТТБДФХ свыше 90 % за 150 минут и демонстрирует стабильную активность на протяжении 19 циклов. Для сравнения, KOH быстро разжижается водой и теряет каталитические свойства, а LiOH практически не проявляет активности в этой системе. Поэтому в качестве щелочного компонента катализатора КГЩТi был выбран твёрдый гидроксид натрия.

Метод просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3.2.2.4–3.2.2.8) позволил установить, что в катализаторе КГЩТi на основе NaOH формируются частицы твёрдого гидроксида натрия с полупрозрачной гидрофобной оболочкой. По предположениям, оболочка включает фенолят и Na–Ti–O. На рисунках 3.2.2.4 и 3.2.2.5 видно, что NaOH представлен тёмными равномерными частицами, покрытыми веществом иного состава.

Помимо частиц псевдоглобулярной формы различных размеров, в составе катализатора КГЩТi присутствуют линейные аморфные структуры с разветвлённой морфологией (рис. 3.2.2.6), закруглённые ленточные образования с эффектом самозакручивания (рис. 3.2.2.7), а также полые трубки, полости которых постепенно заполняются твёрдым гидроксидом натрия (рис. 3.2.2.8).

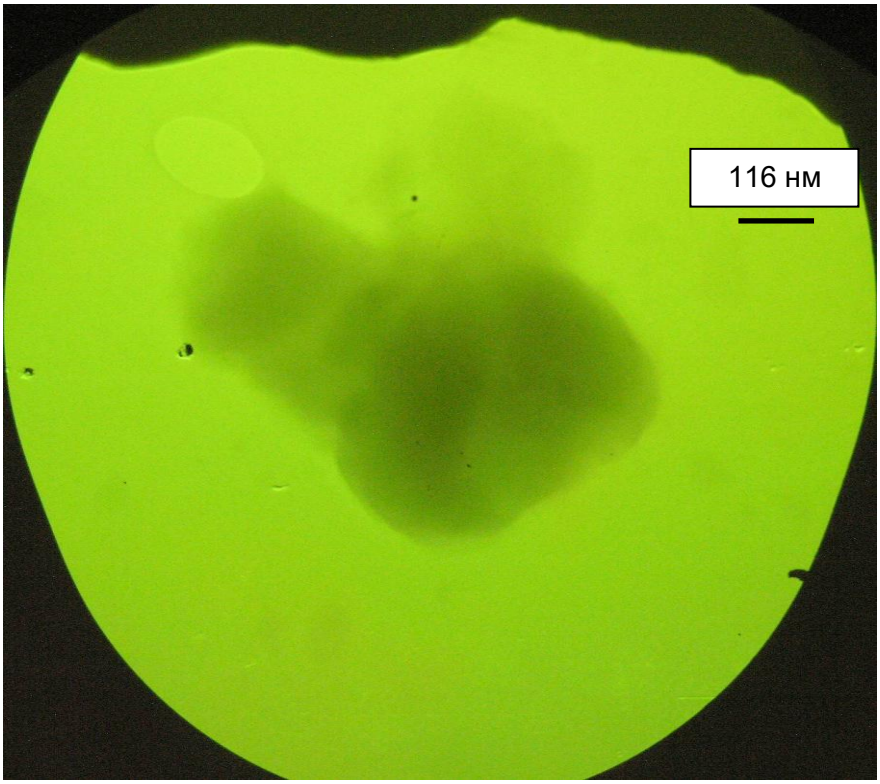


Рисунок 3.2.2.4 – Изображение катализатора КГЩTi, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение 74 000)

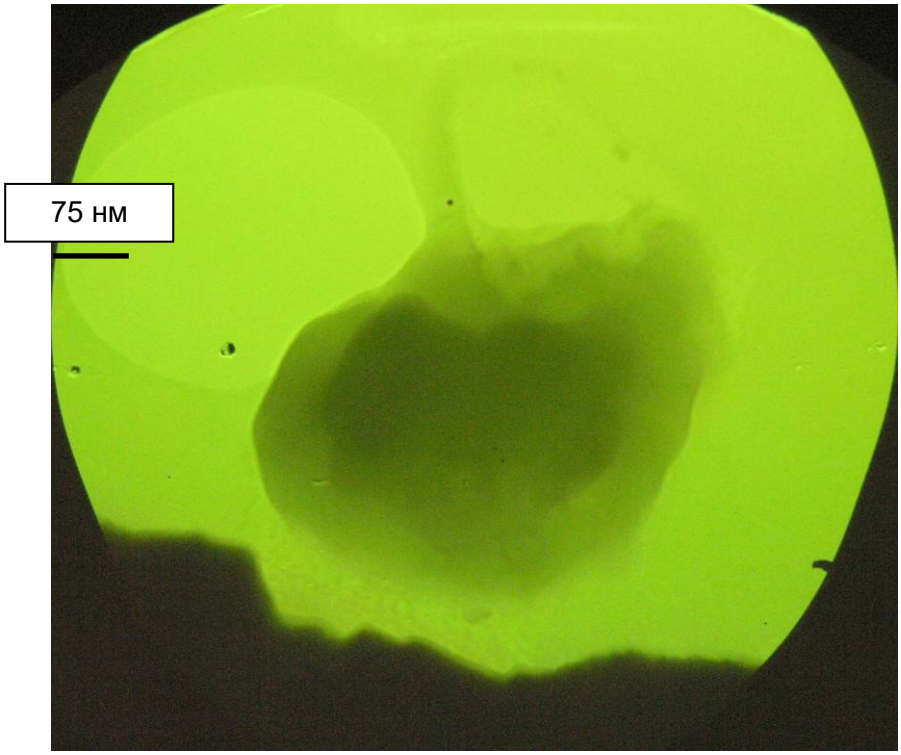


Рисунок 3.2.2.5 – Изображение катализатора КГЩTi, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение 114 000)

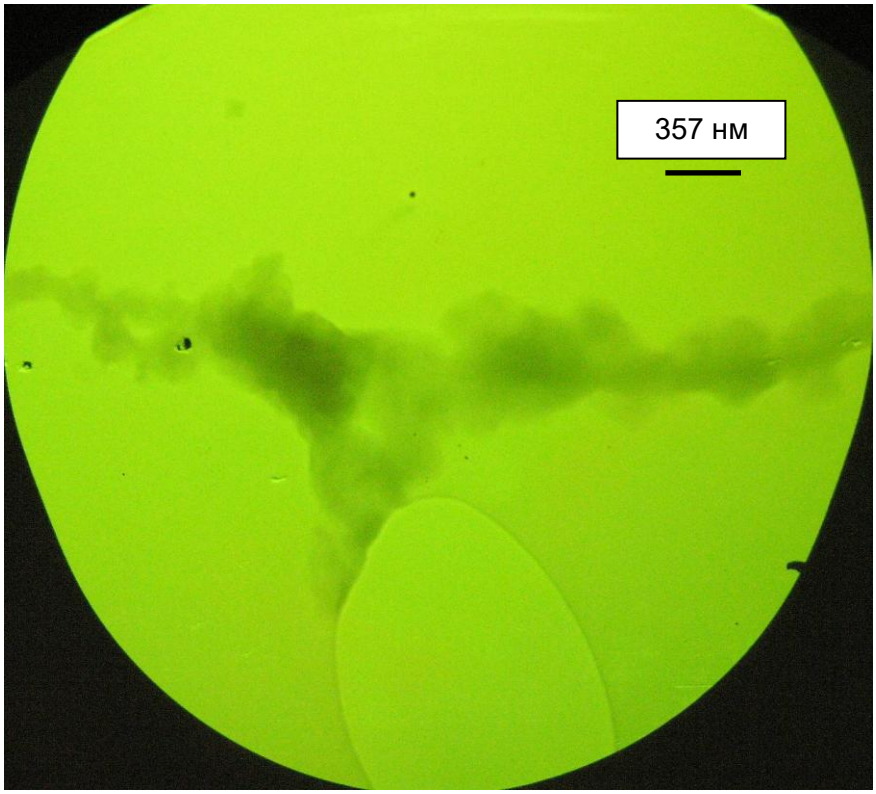


Рисунок 3.2.2.6 – Изображение катализатора КГЩTi, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение 24000)

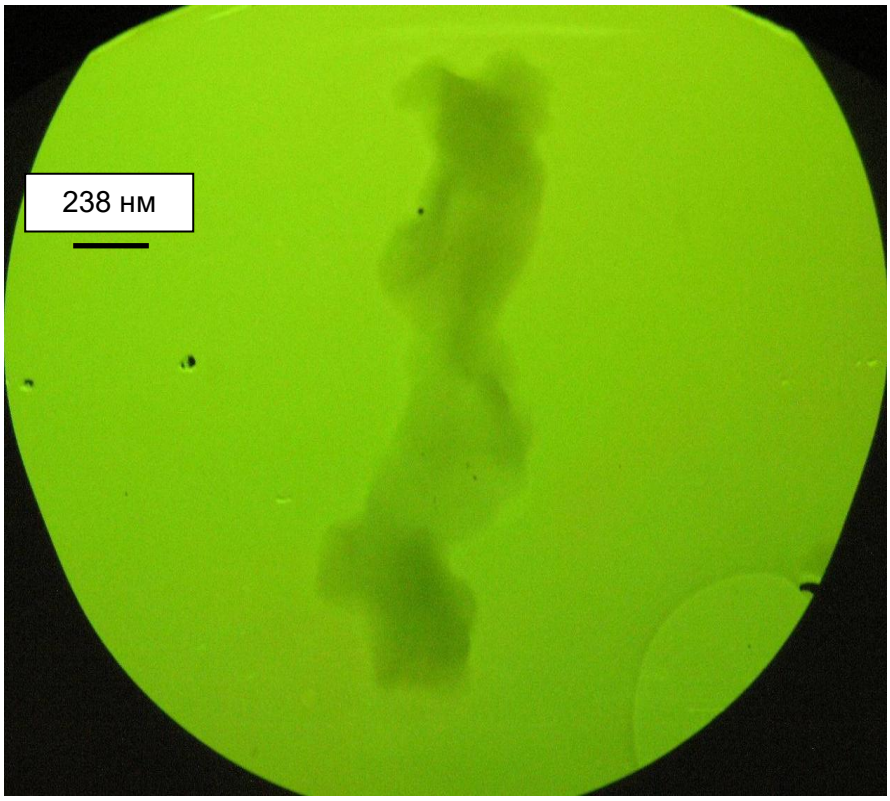


Рисунок 3.2.2.7 – Изображение катализатора КГЩTi, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение 36000)

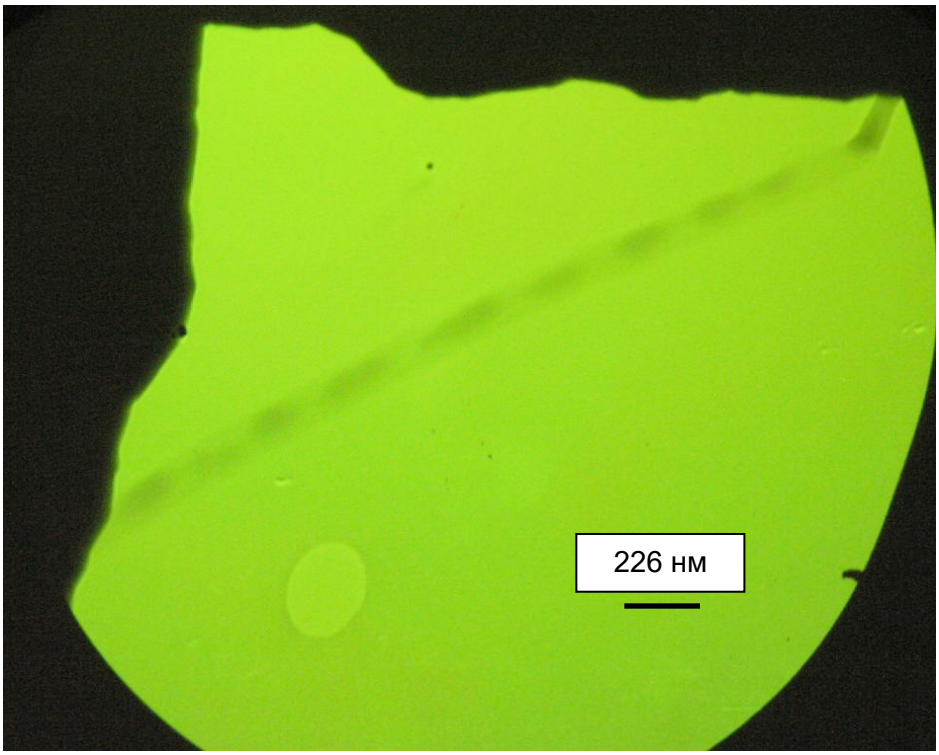


Рисунок 3.2.2.8 – Изображение катализатора КГЩТi, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (увеличение 38000)

Формирование трубчатых структур на основе Na–Ti–O (метатитаната натрия) и гидроксида натрия в этой каталитической системе выглядит закономерным, так как ряд исследований [410, 411, 412, 413] посвящён синтезу нанотрубок из данных материалов.

Для подтверждения присутствия в катализаторе гидрофобного органического слоя фенолятов образец КГЩТi нейтрализовали 0,1 Н раствором соляной кислоты. Полученную смесь подвергли гексановой экстракции, выделив верхний органический слой. Извлечённый экстракт и эталонные образцы ДТБФ, ТТББФ и ТТБДФХ были проанализированы методом ИК-спектроскопии (рис. 3.2.2.9 – 3.2.2.10).

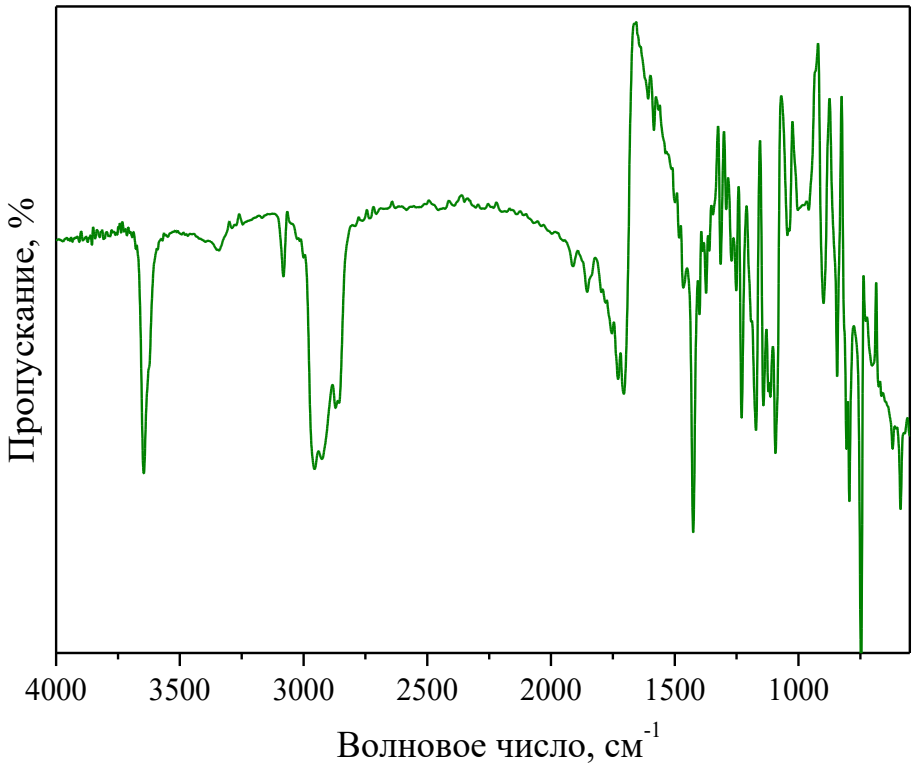


Рисунок 3.2.2.9 – ИК-спектр органического слоя катализатора КГЩТi

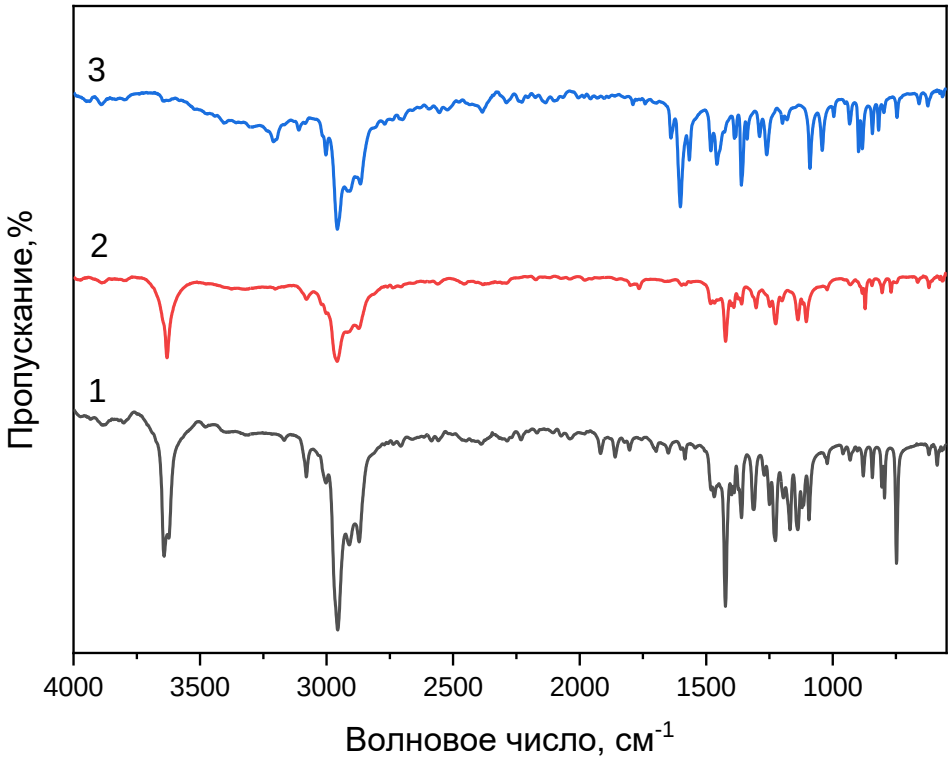


Рисунок 3.2.2.10 – ИК-спектры: 1 – ДТБФ; 2 – ТТББФ; 3 – ТТБДФХ

Анализ ИК-спектра органической составляющей катализатора КГЩТi (рис. 3.2.2.9) выявил интенсивные полосы в области 3640 $см^{-1}$ и 1710 $см^{-1}$, относящиеся к колебаниям ОН-групп фенольных соединений и карбонильных групп хиноидных структур, что свидетельствует о присутствии соответствующих фрагментов на поверхности катализатора.

С целью количественного определения доли ДТБФ, входящей в состав гидрофобного фенолятного слоя, формирующегося на поверхности КГЩТi, была проведена серия экспериментов, основанных на сравнении исходного количества ДТБФ с фактическим выходом ТТБДФХ, образующимся при окислении избыточного ДТБФ, оставшегося после гидрофобизации. По результатам исследований установлено, что для гидрофобизации 1,0 г катализатора КГЩТi требуется в среднем 0,035 г ДТБФ (табл. 3.2.2.2).

Таблица 3.2.2.2 – Количество ДТБФ, необходимое для гидрофобизации поверхности катализатора КГЩТi

№ п/п	**Количество КГЩТi, г.**	**Количество ДТБФ, г**	**Количество ДТБФ, расходуемое на гидрофобизацию 1,0 г КГЩТi, г**
1	5	0,5	0,035
2	4	0,5	0,038
3	3	0,5	0,031

Гидрофобный углеводородный слой катализатора КГЩТi дополнительно исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с фазовым элементным анализом поверхности. Согласно результатам анализа (табл. 3.2.2.3), поверхность катализатора содержит следующие элементы: углерод (13,72–43,15 % мас.), натрий (1,89–16,33 % мас.), кислород (43,53–44,27 % мас.) и титан (0,18–23,48 % мас.).

Присутствие углерода подтверждает наличие углеводородного слоя, определяющего гидрофобные свойства материала. Содержание натрия в КГЩТi (1,89–16,33 % мас.) заметно ниже, чем в катализаторе КГЩ (9,41–42,50 % мас.), что сви-

детельствует о более полном покрытии частиц NaOH гидрофобным слоем, включающим органическую составляющую (фенолят натрия) и неорганическую часть – плёнку Na–Ti–O и остаточный диоксид титана.

Таблица 3.2.2.3 – Элементный состав поверхностного слоя катализатора КГЩТi

Элемент	**Количество, % мас.**	**Элемент**	**Количество, % мас.**	**Элемент**	**Количество, % мас.**
Образец № 1		**Образец № 2**		**Образец № 3**	
C	43,15	C	34,82	C	13,72
Na	1,89	Na	14,54	Na	16,33
O	43,53	O	44,27	O	43,56
Ti	0,18	Ti	5,13	Ti	23,48
Примесные включения					
Al	0,43	Al	0,20	Si	0,24
Si	9,33	Si	0,37	S	0,13
S	0,03	S	0,14	Cl	0,44
Cl	0,09	K	0,46	K	1,09
K	1,08	Ga	0,06	Cu	0,29
Sr	0,28			Ga	0,05
				Br	0,66

Кроме того, области концентрации TiO_2 на изображениях КГЩТi (рис. 3.2.2.11, 3.2.2.12) проявляют локальные свечения, что подтверждает присутствие этого компонента на поверхности катализатора.

Следовательно, введение диоксида титана при модификации катализатора КГЩТi, несмотря на низкую собственную каталитическую активность TiO_2, существенно повышает устойчивость и эффективность катализатора [414] в реакции окисления стерически затрудненных фенолов. Благодаря формированию гидрофобного слоя фенолятов натрия и прочной плёнки Na–Ti–O катализатор сохраняет активность даже при воздействии влаги, легко отделяется от реакционной смеси и не растворяется в углеводородном растворителе. Эти особенности способствуют повышению чистоты конечного продукта и сокращению потерь катализатора.

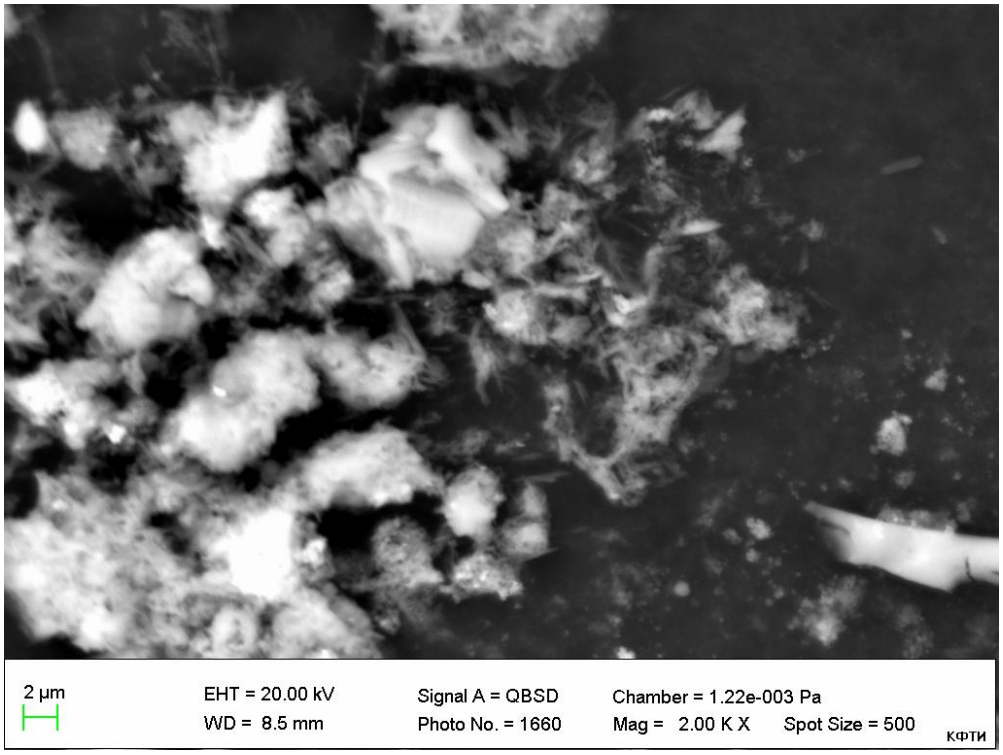


Рисунок 3.2.2.11 – Изображение поверхности катализатора КГЩТi, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

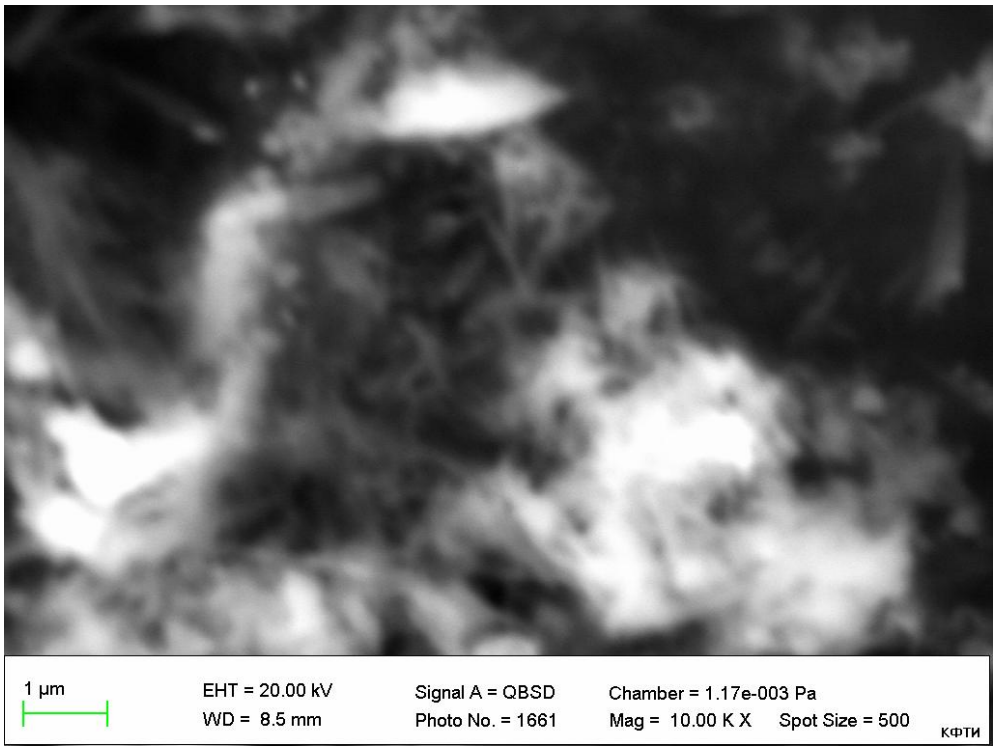


Рисунок 3.2.2.12 – Изображение поверхности катализатора КГЩТi, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

3.2.3 Модификация гетерогенных щелочных катализаторов оксидами переходных металлов: влияние d-электронной конфигурации на каталитическую активность

Модификация катализатора КГЩ диоксидом титана показала, что образование прочной нерастворимой плёнки на поверхности щёлочи способствует повышению его стабильности и долговечности. Однако, несмотря на улучшенные механических характеристик, активность TiO_2 как самостоятельного модификатора оказалась ограниченной. Это обусловило необходимость поиска других оксидов переходных металлов, обладающих более выраженными каталитическими свойствами.

Согласно данным литературы, эффективность оксидов металлов в реакциях окисления фенолов тесно связана с их d-электронной конфигурацией. В связи с этим была проведена серия исследований по модификации катализатора КГЩ оксидами d-элементов (TiO_2, MoO_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, NiO, Co_3O_4, CuO, ZnO) с целью выявления закономерностей их влияния на каталитическую активность и стабильность системы.

Результаты, полученные при исследовании катализаторов, модифицированных оксидами металлов d-элементов [415] в реакции жидкофазного окисления ДТБФ (рис. 3.2.3.1), согласуются с представлениями о роли d-электронной конфигурации и редокс-свойств оксидов. Наибольшая активность наблюдается при использовании катализаторов, модифицированных оксидами металлов с конфигурациями d^6-d^9 (например, оксид кобальта Co_3O_4 и оксид меди CuO). В случае с оксидом хрома Cr_2O_3 (d^3-элемент) также наблюдается активность выше, чем у диоксида титана TiO_2 (d^0).

Скорость окисления ДТБФ в присутствии катализатора КГЩCo превышает аналогичный показатель для КГЩTi в 1,7 раза, что согласуется с теоретическими представлениями и подтверждает важность обоснованного подбора металлического компонента катализатора с заданной d-электронной конфигурацией для повышения эффективности процесса окисления фенолов.

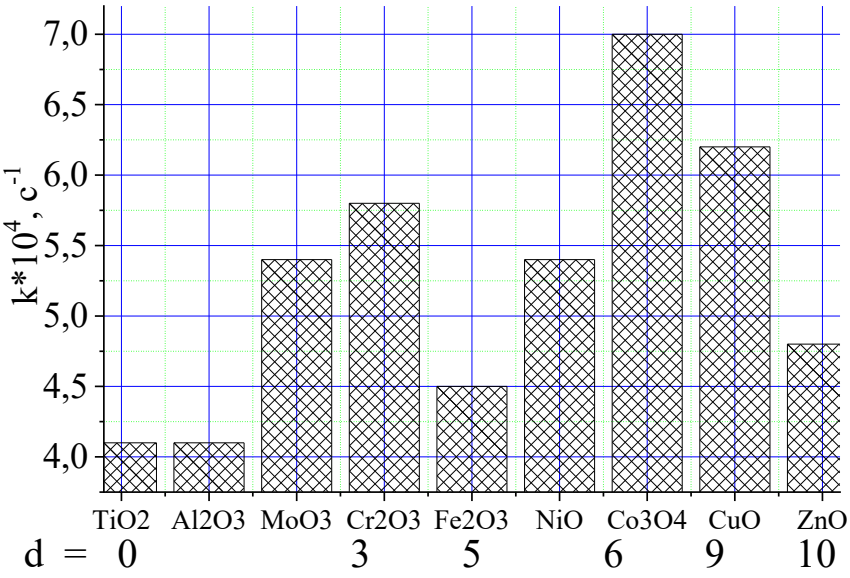


Рисунок 3.2.3.1 – Зависимость константы скорости окисления ДТБФ от природы оксида металла (М) в составе катализатора КГЩМ. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора – 4 мас.%

Результаты испытаний катализаторов КГЩМ на второй стадии синтеза – дегидрировании ДТБФ ТТБДФХ-ом с образованием ТТББФ (рис. 3.2.3.2) – демонстрируют значительные различия в активности по сравнению с процессом окисления ДТБФ кислородом. На стадии синтеза ТТББФ при 170 °С наибольшую активность проявили катализаторы КГЩ, модифицированные TiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3.

Из ранее выявленных закономерностей активности катализаторов при жидкофазном окислении ДТБФ кислородом следует, что наибольшую активность демонстрируют оксиды металлов с конфигурацией d^6–d^9, такие как CuO и Co_3O_4, что соответствует положениям теории кристаллического поля. Однако, на второй стадии (дегидрирование ДТБФ) эта корреляция теряет универсальность: наилучшую активность проявляют катализаторы на основе TiO_2 (d^0), Fe_2O_3 (d^5) и Al_2O_3 (не имеет d-электронов). Это указывает на изменение механизма реакции и иные требования к каталитическим свойствам.

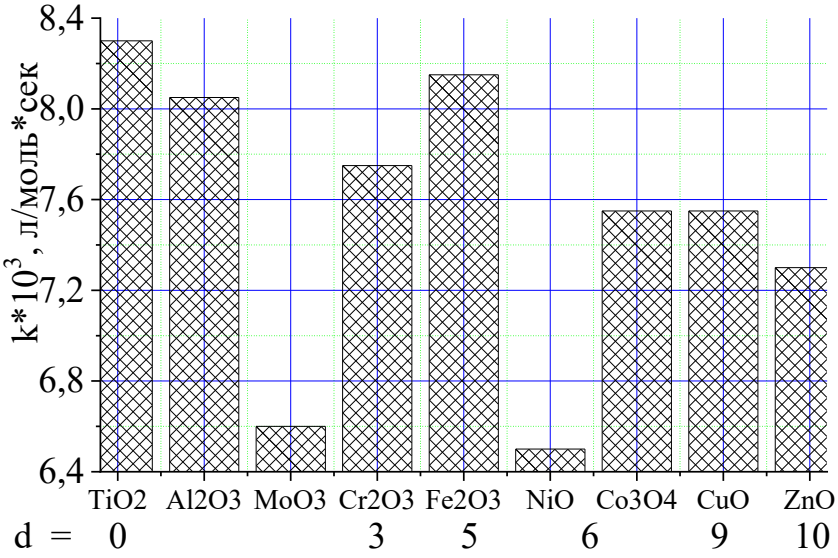


Рисунок 3.2.3.2 – Зависимость константы скорости дегидрирование ДТБФ ТТБДФХ-ом от природы оксида металла (М) в составе катализатора КГЩМ. Условия реакции: температура – 170 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель толуол, количество исходного катализатора – 0,25 мас.%

В щелочной среде дегидрирование ДТБФ протекает по последовательному механизму, включающему стадии одноэлектронных и протонных переносов с образованием феноксильных радикалов и хиноидных интермедиатов. Поверхность катализаторов КГЩ, модифицированных оксидами титана, железа и алюминия, в щелочной среде частично гидроксилирована и представлена системой гидроксильных (≡M–OH) и оксидных (≡M–O⁻) центров, способных к обратимому переносу электрона и протона. Эти центры играют ключевую роль в активации фенолят-анионов и стабилизации промежуточных радикальных форм, обеспечивая согласованное протекание дегидрирования без участия молекулярного кислорода.

На первой стадии реакции происходит делокализация заряда фенолят-иона с образованием феноксильного ион-радикала. Здесь катализатор выполняет функцию акцептора электрона, облегчая его перенос за счёт присутствия редокс-пар Ti^{4+}/Ti^{3+} и Fe^{3+}/Fe^{2+}, а также координационно ненасыщенных ионов Al^{3+}, обладаю-

щих выраженными Льюисовскими кислотными свойствами. Временное восстановление поверхности катализатора сопровождается формированием поверхностных гидридных и гидроксильных групп, участвующих в обратном протонном обмене.

На последующих стадиях дегидрирования, включающих передачу электрона молекуле ТТБДФХ, перенос протона и рекомбинацию радикальных частиц, поверхность катализаторов TiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3 обеспечивает согласованное взаимодействие между электронными и протонными процессами. Это достигается благодаря наличию на их поверхности донорно-акцепторных пар центров ($M–O^-$ / M–OH), способных одновременно поляризовать и стабилизировать переходные формы – феноксильные и хиноидные радикалы.

Катализаторы, проявляющие высокую активность при 170 °C (TiO_2, Fe_2O_3) [416, 417], обладают лучшей термической стабильностью и морфологией поверхности, способствующей удержанию и ориентации реагентов. Это особенно важно для дегидрирования, где нужна тесная контактная зона и минимизация побочных реакций.

Полученные данные подтверждают, что катализаторы КГЩTi и КГЩCo представляют наибольший интерес для дальнейших исследований в процессах окисления и дегидрирования стерически затрудненных фенолов, при этом КГЩTi отличается более высокой термостабильностью и свойствами, способствующими протеканию стадий дегидрирования, тогда как КГЩCo проявляет повышенную каталитическую активность в реакциях окисления.

Результаты анализа катализатора КГЩCo (табл. 3.2.3.1), выполненного методом сканирующей электронной микроскопии с элементным фазовым анализом, подтверждают наличие углеводородного слоя, о чём свидетельствует присутствие углерода (4,17–41,26 % мас.). Повышенное содержание натрия (11,80–43,43 % мас.) указывает на неравномерное покрытие поверхности гидрофобными компонентами, что может влиять на стабильность и каталитическую активность в реакциях окисления и дегидрирования фенолов.

Таблица 3.2.3.1 – Элементный состав поверхностного слоя катализатора КГЩСо

Элемент	Количество, % мас.	Элемент	Количество, % мас.	Элемент	Количество, % мас.
Образец № 1		**Образец № 2**		**Образец № 3**	
C	9,02	C	41,26	C	4,17
Na	43,43	Na	15,80	Na	11,80
O	46,88	O	40,35	O	19,80
Co	0,36	Co	0,42	Co	62,01
Примесные включения					
Al	0,01	Si	1,54	Al	0,20
Si	0,25	S	0,06	Si	1,33
Ga	0,05	Cl	0,05	Cl	0,09
		K	0,11	K	0,06
		Cu	0,12	Ca	0,03
		Br	0,30	Cu	0,53

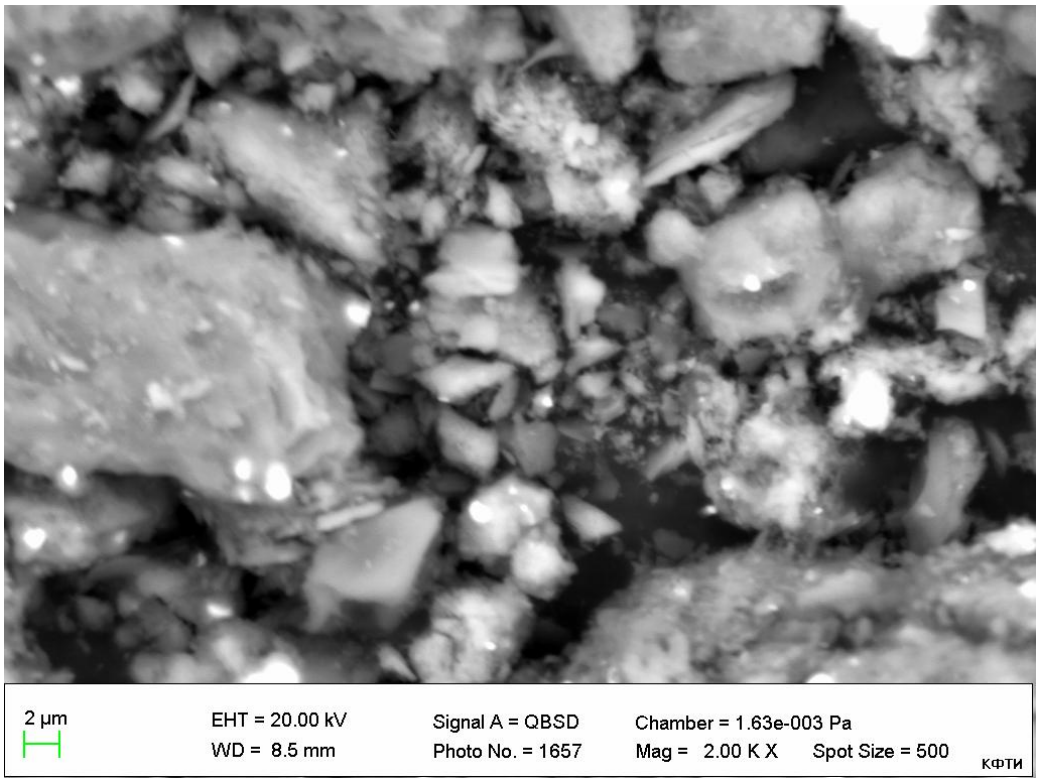
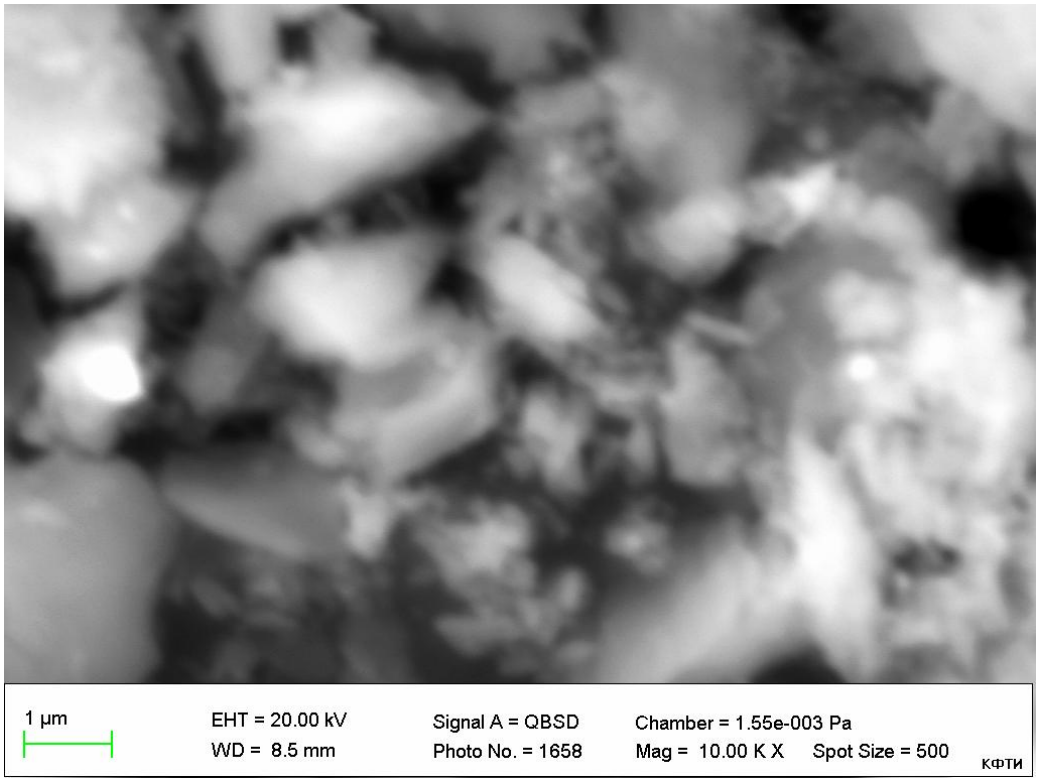


Рисунок 3.2.3.3 – Изображение поверхности катализатора КГЩСо, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии



Рисунки 3.2.3.4 – Изображение поверхности катализатора КГЩСо, полученные с использованием сканирующей электронной микроскопии

Высокий диапазон содержания кобальта (0,36–62,01 % мас.) свидетельствует о различной степени покрытия поверхности оксидом кобальта и его неравномерном распределении, что может сказываться на активности катализатора, особенно при высоких температурах и в реакциях дегидрирования.

Такие неоднородности в распределении элементов и компонентов на поверхности катализатора могут объяснять различия в активности катализаторов и их эффективности на разных стадиях синтеза. Возможно, для достижения максимальной активности и стабильности катализатора потребуется улучшение равномерности покрытия и гидрофобизации его поверхности.

Для дополнительного изучения неорганических компонентов катализатора КГЩСо был проведён рентгено-флуоресцентный анализ, результаты которого представлены в таблице 3.2.3.2 и отражают его элементный состав.

Катализатор КГЩСо, характеризующийся высокой активностью в окислительных процессах, присущих первой стадии синтеза ТТББФ, является наиболее

эффективным при целевом получении ТТБДФХ. Данный катализатор также целесообразно применять в случае использования автономной схемы циркуляции, поскольку он обеспечивает устойчивое и эффективное протекание окислительной стадии процесса.

Таблица 3.2.3.2 – Неорганический состав катализатора КГЩСо

Элемент	**% мас.**
Na	87,5
Co	9,5
Примесные включения	
Si	1,8
Cu	0,55
K	0,27
Fe	0,27
Ca	0,14

В случае раздельного подхода к проведению двух стадий синтеза ТТББФ, при котором для каждой стадии подбирается наиболее активный катализатор, рекомендуется применять КГЩСо на первом этапе, а КГЩТi – на втором.

В случае применения сквозного подхода к синтезу ТТББФ с использованием одного и того же катализатора и растворителя для обеих стадий оптимальным выбором является КГЩТi. Это связано с его высокой активностью на второй стадии процесса, которая характеризуется повышенной энергоёмкостью и значительной продолжительностью (температура около 180 °С, длительность ~120 мин).

Следовательно, для разработки экономически оправданной и экологически безопасной сквозной технологии двухстадийного получения фенольного антиоксиданта необходимо более детально исследовать активность катализатора КГЩТi на каждой из стадий – как при окислении ДТБФ и ТТББФ, так и в реакции дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом с образованием ТТББФ. Одновременно требуется углублённое изучение каталитических свойств катализатора КГЩСо, в частности его ак-

тивности в процессах жидкофазного окисления ДТБФ и ТТББФ, что позволит объективно оценить перспективность его применения в промышленной схеме синтеза. Данное направление рассматривается в следующих главах настоящей работы.

3.3 Кинетика жидкофазного окисления и дегидрирования пространственно-затруднённых фенолов в присутствии катализатора КГЩТi

3.3.1 Жидкофазное окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола в присутствии гетерогенного катализатора КГЩТi

Разработан новый состав и метод синтеза гетерогенного щелочного катализатора КГЩТi, основу которого формирует твёрдый гидроксид натрия, модифицированный диоксидом титана (Na–Ti–O) и фенолятом натрия. Катализатор демонстрирует устойчивость к воздействию реакционной воды в процессах окисления ДТБФ и ТТББФ [387, 388].

Дальнейшие исследования были посвящены кинетике жидкофазного окисления ДТБФ молекулярным кислородом до ТТБДФХ в присутствии КГЩТi.

Предварительные эксперименты показали, что при скорости перемешивания 1400 об/мин и кратности подачи кислорода 200 $ч^{-1}$ в присутствии суспензии катализатора процесс окисления протекает в кинетически контролируемой области.

Дальнейшие кинетические исследования проводились по методике, применяемой для гомогенных реакций. Ход окисления ДТБФ до ТТБДФХ отслеживался фотоколориметрически по увеличению концентрации окрашенного продукта – ТТБДФХ. Реакции проводились в толуоле с использованием технического кислорода и катализатора КГЩТi.

Кинетические кривые синтеза ТТБДФХ при различных начальных концентрациях ДТБФ представлены на рис. 3.3.1.1.

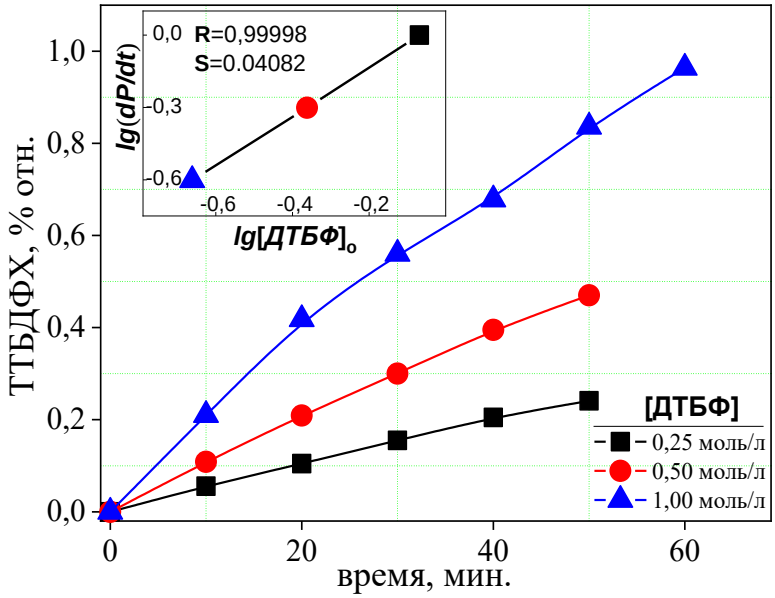


Рисунок 3.3.1.1 – Кинетические кривые окисления ДТБФ; во вкладке – Логарифмическая зависимость скорости образования ТТБДФХ от исходной концентрации ДТБФ в координатах lg(dP/dt) – lg[A₀]. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Анализ концентрационного порядка реакции с использованием дифференциального метода показал, что процесс окисления ДТБФ подчиняется кинетике первого порядка по ДТБФ, что подтверждается данными на рис. 3.3.1.1 (во вкладке). Однако при построении кривых окисления ДТБФ в полулогарифмических координатах наблюдается отклонение от линейности, что свидетельствует о влиянии образующегося продукта – ТТБДФХ – на скорость реакции.

Дальнейшие исследования показали, что введение ТТБДФХ в реакционную среду существенно ускоряет процесс окисления. При добавлении 0,065 моль/л ТТБДФХ скорость окисления ДТБФ возрастает примерно в два раза (рис. 3.3.1.2). Дальнейшее увеличение концентрации ТТБДФХ не повышает скорость реакции, что свидетельствует о достижении концентрационного предела его влияния.

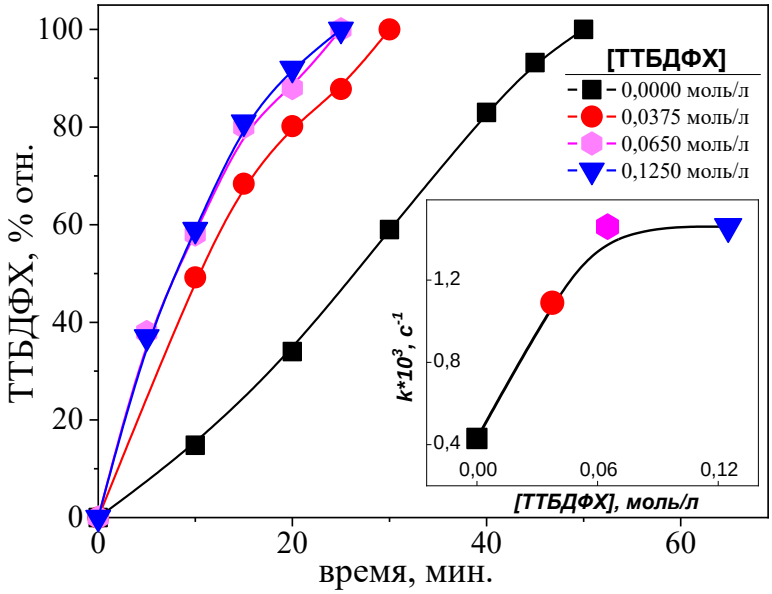


Рисунок 3.3.1.2 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных концентрациях добавки ТТБДФХ; во вкладке – Зависимость константы скорости окисления ДТБФ от добавки ТТБДФХ. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Ускоряющее действие ТТБДФХ в щелочной среде обусловлено его взаимодействием с феноксид-ионом, приводящим к образованию феноксильного радикала и гидроксибисфеноксильного ион-радикала (схема 3.3.1.1). Данный механизм позволяет миновать лимитирующую стадию генерации феноксильного радикала. В результате присутствие ТТБДФХ интенсифицирует процесс, способствуя активации радикальных частиц и ускоренному окислению ДТБФ [115, 123, 415].

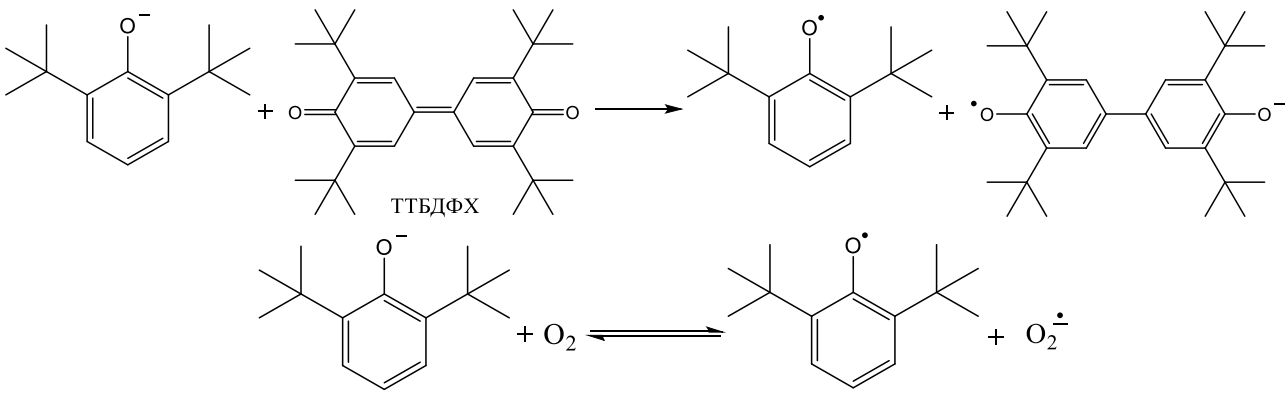


Схема 3.3.1.1

Результаты экспериментов по определению оптимального содержания катализатора КГЩТi в реакции окисления ДТБФ показали, что увеличение количества катализатора приводит к пропорциональному росту выхода ТТБДФХ (рис. 3.3.1.3).

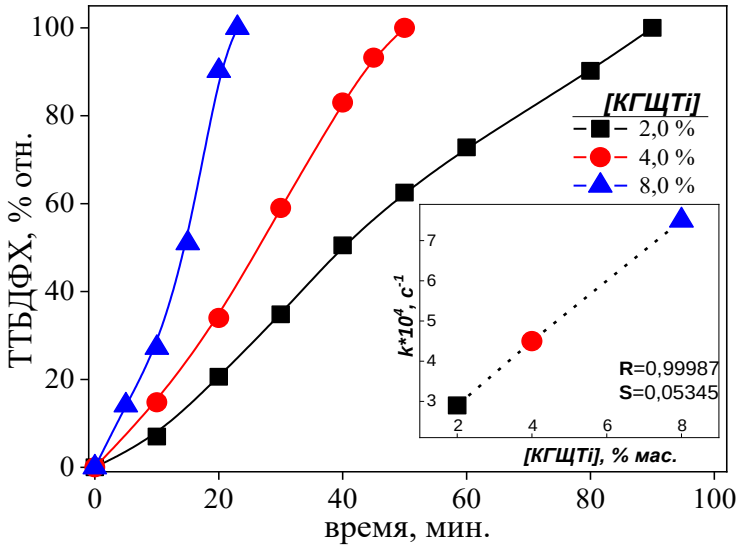


Рисунок 3.3.1.3 – – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных концентрациях катализатора КГЩТi; во вкладке – Зависимость константы скорости окисления ДТБФ от концентрации катализатора. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол

Как видно из рис. 3.3.1.3 (во вкладке), скорость окисления ДТБФ линейно зависит от концентрации катализатора КГЩТi, что указывает на первый порядок реакции по катализатору. Эта закономерность подтверждает, что процесс протекает в кинетически контролируемом режиме. При отсутствии катализатора КГЩТi реакция окисления ДТБФ практически не протекает.

На рисунке 3.3.1.4 представлена зависимость выхода ТТБДФХ от концентрации кислорода в газовой фазе, которую изменяли путём разбавления кислорода аргоном.

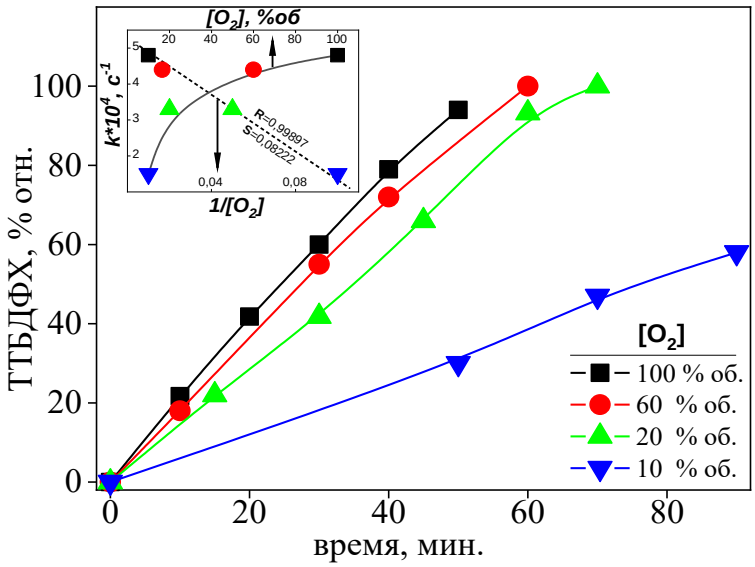


Рисунок 3.3.1.4 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных концентрациях кислорода в газе-окислителе; во вкладках – Зависимость эффективной константы скорости окисления ДТБФ от обратного значения концентрации кислорода; Зависимость эффективной константы скорости окисления ДТБФ от концентрации кислорода. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи газа-окислителя – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Как следует из данных на рис. 3.3.1.4 (во вкладке), зависимость эффективной константы скорости от концентрации кислорода носит криволинейный характер с последующим выходом на плато. При обработке данных в координатах эффективной константы скорости против обратной концентрации кислорода (рис. 3.3.1.4 (во вкладке)) экспериментальные точки ложатся на прямую.

Линейная зависимость эффективной константы скорости от обратной концентрации кислорода указывает на насыщение активных центров катализатора кислородом и подтверждает ограничение скорости стадии адсорбции.

Исследование влияния температуры на выход ТТБДФХ в процессе окисления ДТБФ (рис. 3.3.1.5) показало, что оптимальный температурный диапазон для проведения реакции составляет 85–90 °С.

На основании данных об изменении выхода ТТБДФХ при различных температурах были рассчитаны константы скорости реакции (табл. 3.3.1.1). Построенная

зависимость lg k от $1/T \times 10^3$ позволила определить значение энергии активации процесса (рис. 3.1.3.5 (во вкладке)).

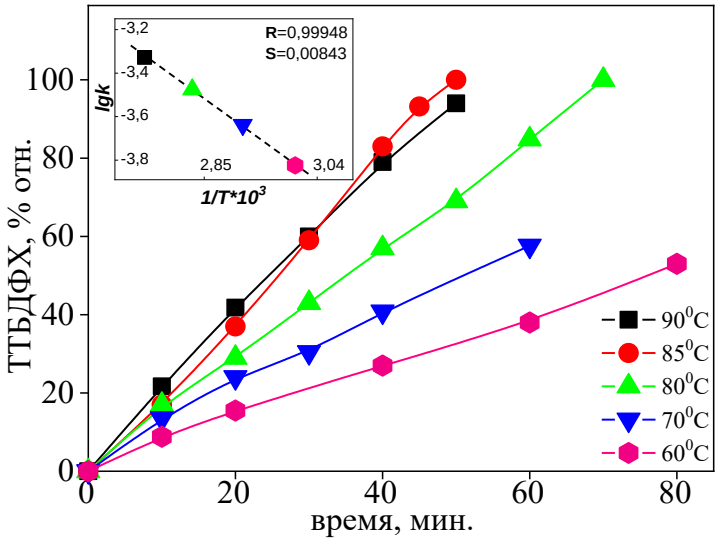


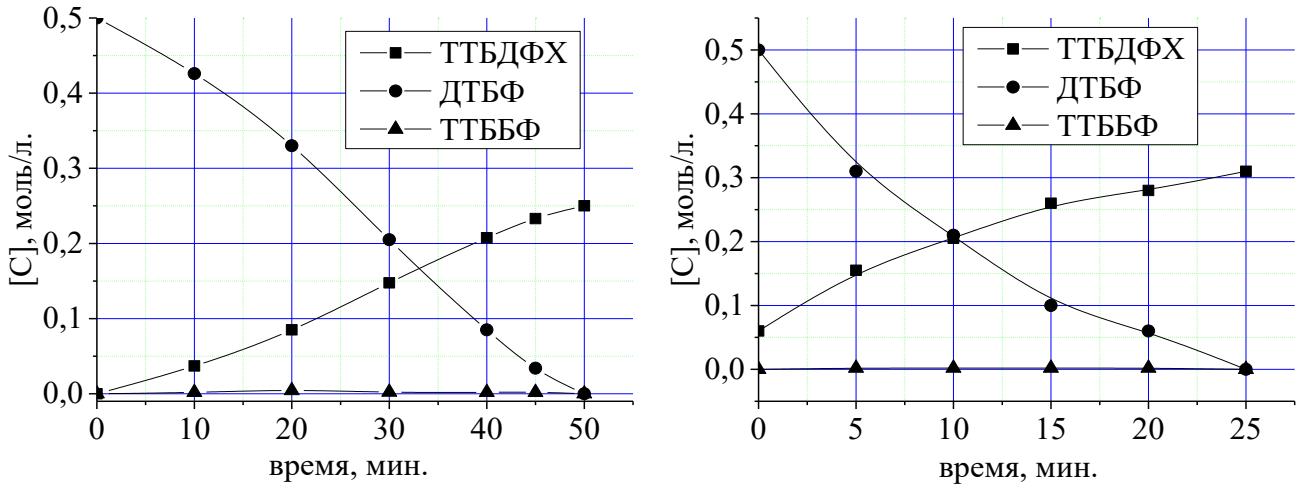
Рисунок 3.3.1.5 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных температурах; во вкладке – Зависимость lg k от $1/T \times 10^3$. Условия реакции: скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Таблица 3.3.1.1 – Значения констант скорости окисления ДТБФ при различных температурах, энергия активации реакции и предэкспоненциальный множитель

№ п/п	Температура, °С	Константа скорости реакции, $k \times 10^4$, $с^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль	A, $с^{-1}$	lnA
1	60	1,5	38 ± 4	162	5 ± 3
2	70	2,3			
3	80	3,4			
4	90	4,7			

Исследование селективности окисления ДТБФ по ТТБДФХ на катализаторе КГЩТi методом жидкостной хроматографии показало, что побочный ДТББХ не образуется независимо от присутствия ТТБДФХ в исходной смеси (рис. 3.3.1.6). Без добавки ТТБДФХ максимальная концентрация промежуточного продукта – ТТББФ – составляет около 0,0043 моль/л, тогда как при введении ТТБДФХ она

снижается почти вдвое, до 0,002 моль/л, что указывает на ускорение превращения ТТББФ. Кроме того, добавление ТТБДФХ сокращает время окисления ДТБФ с 50 до 25 минут при одинаковых условиях.



(а) (б)

Рисунок 3.3.1.6 – (а) Кинетические кривые окисления ДТБФ без добавления ТТБДФХ; (б) Кинетические кривые окисления ДТБФ с добавлением ТТБДФХ. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Анализ экспериментальных данных показал, что окисление ДТБФ кислородом в присутствии суспендированного гетерогенного щелочного катализатора КГЩТi протекает с высокой селективностью с образованием ТТБДФХ и воды в качестве основных продуктов. Установлено, что ТТБДФХ оказывает автокаталитическое воздействие, ускоряя процесс окисления. Кроме того, определены основные кинетические параметры реакции, необходимые для проектирования реактора и выбора оптимальных технологических условий процесса.

3.3.2 Жидкофазное окисление 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила в присутствии гетерогенного катализатора КГЩТi

ТТБДФХ может быть получен как при прямом окислении ДТБФ, так и через стадию окисления промежуточного ТТББФ. Согласно литературным источникам [244] и ранее проведённому анализу, процесс окисления ТТББФ является более предпочтительным, поскольку исключает стадию окислительной димеризации ДТБФ. В связи с этим было выполнено исследование закономерностей превращения ТТББФ в ТТБДФХ с применением катализатора КГЩТi. Данное направление важно также для оценки перспективы реализации обеих стадий синтеза ТТББФ в едином растворителе и с использованием одного катализатора КГЩТi по циклической схеме (см. схему 3.3.2.1). На первой стадии ДТБФ окисляется до ТТБДФХ, который на второй стадии взаимодействует с двумя молями ДТБФ с образованием двух молей ТТББФ. При этом одна из образующихся молекул ТТББФ может возвращаться в цикл и вновь окисляться до ТТБДФХ, тогда как другая выделяется из системы как целевой продукт.

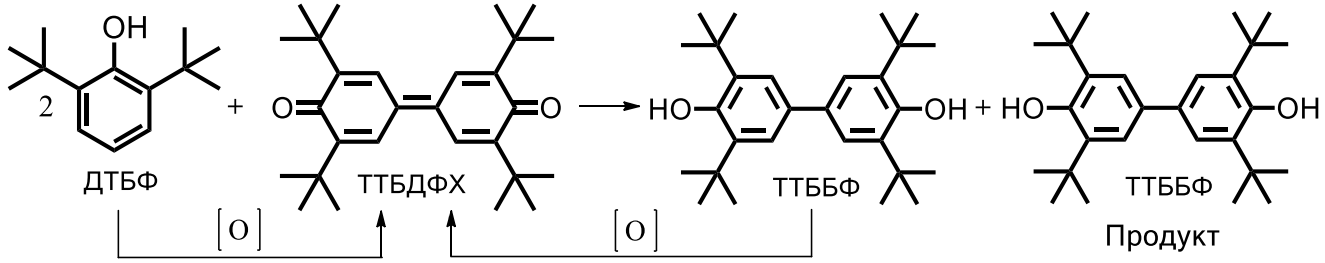


Схема 3.3.2.1

Серия предварительных экспериментов показала, что при скорости перемешивания 1400 об/мин и кратности подачи кислорода 200 $ч^{-1}$ в присутствии суспензии катализатора КГЩТi окисление ТТББФ протекает в кинетически контролируемой области. Реакцию окисления ТТББФ техническим кислородом проводили в толуольной среде с использованием катализатора КГЩТi. По результатам анализа порядка реакции по концентрации ТТББФ дифференциальным методом установлено, что реакция характеризуется дробным порядком, равным 0,5 (рис. 3.3.2.1).

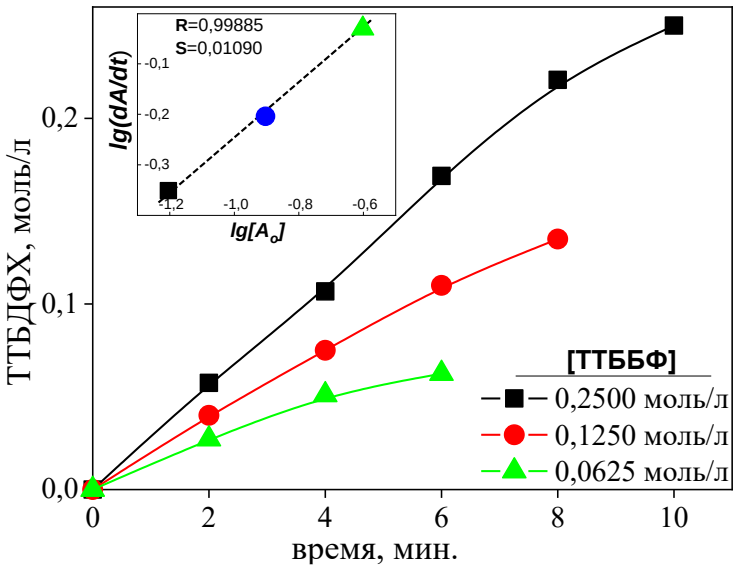


Рисунок 3.3.2.1 – Кинетические кривые окисления ТТББФ при различных исходных концентрациях ТТББФ; во вкладке – Логарифмическая зависимость скорости образования ТТБДФХ от исходной концентрации ТТББФ в координатах lg(dP/dt) – lg[A₀]. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания – 1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Экспериментальные данные показали, что с увеличением концентрации катализатора КГЩТi выход ТТБДФХ возрастает пропорционально (рис. 3.3.2.2). Зависимость скорости окисления ТТББФ от концентрации катализатора имеет линейный характер (рис. 3.3.2.2, вкладка), что указывает на первый порядок реакции по катализатору. В отсутствие КГЩТi процесс окисления ТТББФ практически не протекает.

На рисунке 3.3.2.3 представлена зависимость выхода ТТБДФХ в реакции окисления ТТББФ от концентрации кислорода в газовой фазе, используемой в качестве окислителя.

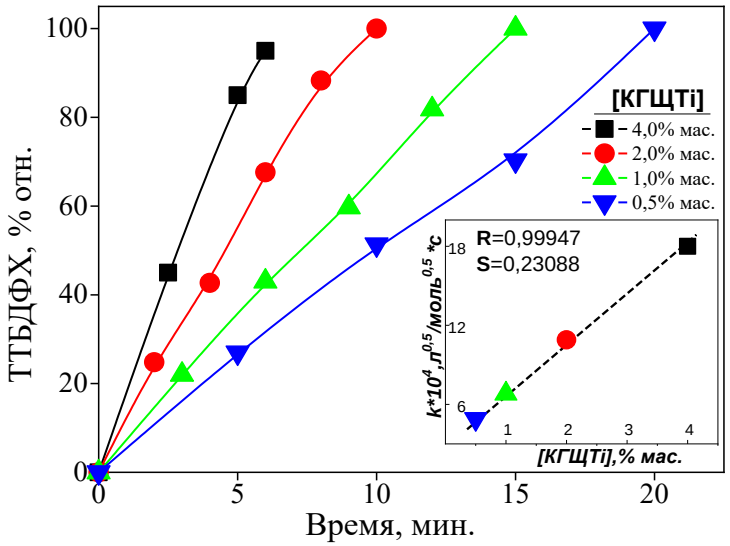


Рисунок 3.3.2.2 – Кинетические кривые окисления ТТББФ при различных концентрациях катализатора КГЩТi; во вкладке – Зависимость константы скорости окисления ТТББФ от концентрации катализатора КГЩТi. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания – 1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол

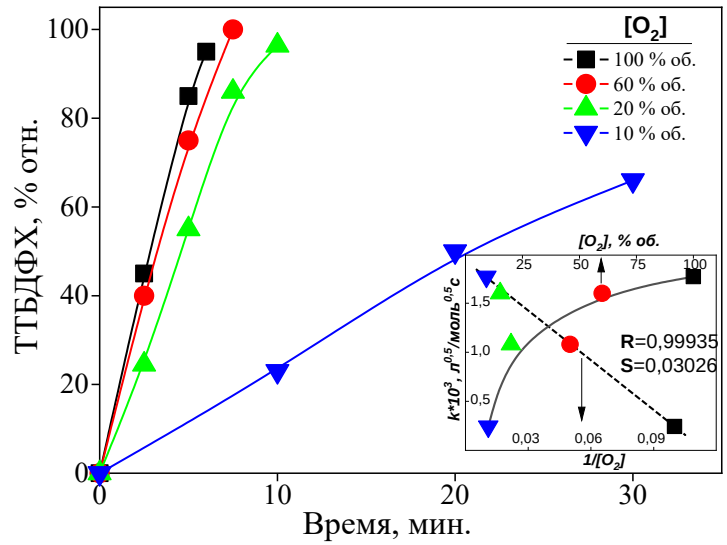


Рисунок 3.3.2.3 – Кинетические кривые окисления ТТББФ при различных концентрациях кислорода в газовой фазе; во вкладке – Зависимости эффективной константы скорости окисления ТТББФ от обратной концентрации кислорода в газе-окислителе и эффективной константы скорости окисления ТТББФ от концентрации кислорода. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи газа-окислителя – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Концентрацию кислорода изменяли разбавлением его аргоном. Как видно из данных на рис. 3.3.2.3 (вкладка), зависимость эффективной константы скорости от концентрации кислорода имеет криволинейный характер с выходом на плато, что указывает на достижение предельной скорости реакции при определённом содержании кислорода. Дальнейшее увеличение его концентрации не приводит к заметному росту скорости процесса.

Анализ зависимости эффективной константы скорости от величины, обратной концентрации кислорода, показал, что экспериментальные точки располагаются на прямой, что подтверждает псевдопервый порядок реакции по кислороду и указывает на протекание процесса по механизму с насыщением, согласующемуся с теоретическими положениями, изложенными в работах М. Лауренса и И. Э. Кассана [418].

Определение оптимальной температуры окисления ТТББФ на катализаторе КГЩТi показало, что наиболее интенсивное протекание реакции наблюдается при 85–90 °C (рис. 3.3.2.4), где достигается максимальный выход целевого продукта.

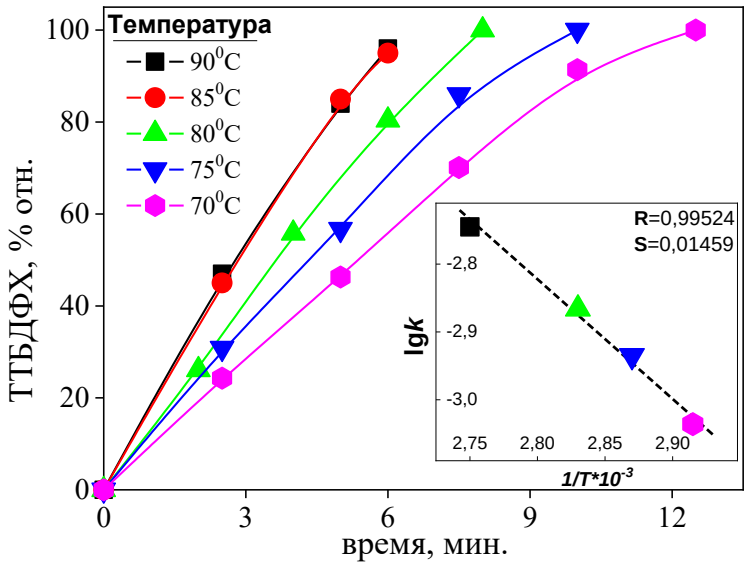


Рисунок 3.3.2.4 – – Кинетические кривые окисления ТТББФ при различных температурах; во вкладке –Зависимость логарифма константы скорости (lg k) от ве-

личины обратной температуры ($1/T \times 10^3$). Условия реакции: скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

На основании зависимости выхода ТТБДФХ от температуры рассчитаны константы скорости реакции (табл. 3.3.2.1), а построенная зависимость lg k от $1/T \times 10^3$ позволила определить энергию активации процесса (рис. 3.3.2.4, вкладка). Полученные данные уточняют тепловые характеристики реакции и описывают её температурную зависимость.

Таблица 3.3.2.1 – Константы скорости реакции окисления ТТББФ на катализаторе КГЩТi, рассчитанные при различных температурах, и соответствующее значение энергии активации

№ п/п	**Температура, °С**	**Константа скорости реакции, $k \times 10^3$, $л^{0,5}/моль^{0,5} \cdot с$**	**Энергия активации, кДж/моль**	**A, $л^{0,5}/моль^{0,5} \cdot с$**	**lnA**
1	70	0,9	34 ± 11	149	5 ± 4
2	75	1,32			
3	80	1,62			
4	90	1,8			

Исследование влияния добавок ТТБДФХ на конверсию ТТББФ подтвердило ранее установленную закономерность ускорения процесса окисления. Как видно из рис. 3.3.2.5, введение ТТБДФХ в исходную реакционную смесь существенно увеличивает скорость реакции, что свидетельствует об автокаталитическом характере действия ТТБДФХ в системе окисления ТТББФ. Эксперименты проводились с использованием 0,25 г катализатора КГЩТi – оптимального количества для эффективного интенсифицирования процесса.

Данные, представленные на рис. 3.3.2.5 (вкладка), показывают наличие пороговой концентрации ТТБДФХ, при превышении которой дальнейшее увеличение

его содержания не оказывает ускоряющего эффекта. Экспериментально установлено, что для смеси, содержащей 0,25 моля ТТББФ в 50 мл толуола и 0,5 % мас. катализатора КГЩТi, оптимальная начальная концентрация ТТБДФХ составляет не менее 0,05 моль/л.

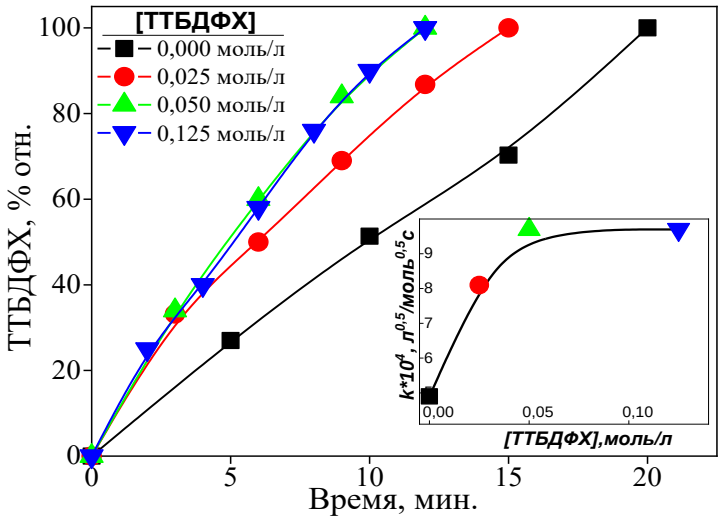


Рисунок 3.3.2.5 – Кинетические кривые окисления ТТББФ при добавке ТТБДФХ; во вкладке – Зависимость константы скорости окисления ТТББФ от концентрации ТТБДФХ. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%

Проведённые эксперименты позволили сделать ряд выводов. Подтверждено ускоряющее влияние ТТБДФХ, что свидетельствует об автокаталитической природе реакции. Дробный порядок реакции по ТТББФ (0,5) согласуется с кинетикой окисления ДТБФ, если учитывать число гидроксильных групп в молекулах: у ТТББФ их две, а у ДТБФ – одна. На основе полученных данных определены основные кинетические параметры реакции окисления ТТББФ, что позволяет использовать их для расчёта характеристик реактора и подбора оптимальных условий процесса.

3.3.3 Дегидрирование 2,6-ди-трет-бутилфенола 3,3′,5,5′-тетра-трет-бутилдифенохиноном в присутствии гетерогенного катализатора КГЩTi

В предыдущих разделах были подробно рассмотрены морфологические особенности, каталитическая активность и стабильность работы новых гетерогенных катализаторов КГЩМ на первой стадии синтеза ТТБДФХ, включающей окисление ДТБФ и ТТББФ с использованием молекулярного кислорода.

Данная глава посвящена анализу закономерностей второй стадии процесса синтеза ТТББФ, которая заключается в дегидрировании ДТБФ ТТБДФХ-ом в присутствии нового перспективного катализатора КГЩTi.

Изучение влияния природы металла в составе щелочного компонента катализатора КГЩTi на скорость дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом показало (рис. 3.3.3.1), что наибольшую активность демонстрирует твёрдый гидроксид натрия по сравнению с гидроксидами лития и калия.

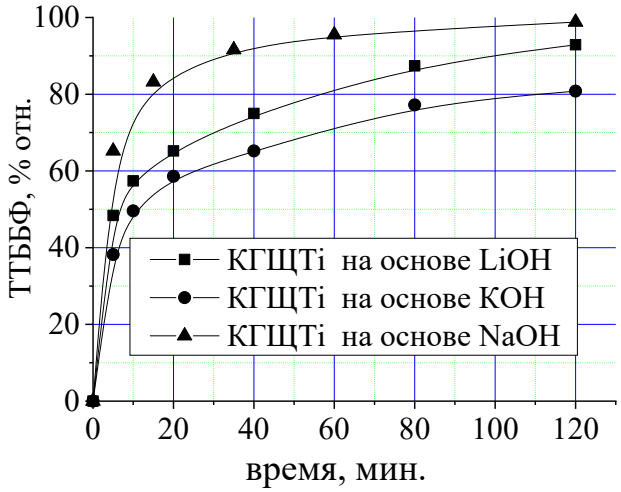


Рисунок 3.3.3.1 – Влияние щелочного металла в составе катализатора КГЩTi на эффективность дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом. Условия реакции: температура – 170 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель декан, количество катализатора КГЩTi – 0,25 мас.%

Гидроксид натрия обладает умеренной основностью и высокой поверхностной активностью, NaOH отличается высокой химической и фазовой стабильностью в твёрдом состоянии в диапазоне рабочих температур реакции (в частности, около

180 °C). В этих условиях KOH склонен к быстрому поглощению влаги и переходу в вязкое или полужидкое состояние, что ухудшает контактную поверхность и снижает эффективность процесса. Гидроксид лития, напротив, проявляет низкую реакционную способность в силу своей тугоплавкости и слабой склонности к участию в дегидрирующих превращениях.

Также немаловажным фактором является поверхностная активность NaOH. В твёрдом виде он хорошо смачивается органической фазой (в данном случае – деканом), обеспечивая равномерное распределение активных центров катализатора. Это создаёт благоприятные условия для межфазного взаимодействия реагентов с активной поверхностью катализатора, что существенно повышает эффективность процесса дегидрирования по сравнению с гидроксидами лития и калия, обладающими менее выраженной поверхностной активностью.

Таким образом, более высокая эффективность твердого гидроксида натрия в реакции дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом обусловлена его термостабильностью, хорошей межфазной активностью и способностью стабильно функционировать при температуре синтеза. Именно это делает NaOH наиболее подходящим щелочным агентом в составе катализатора КГЩТi.

Проведённое исследование по определению оптимального содержания модифицирующей добавки TiO_2 в составе катализатора КГЩТi показало, что наибольшая каталитическая активность достигается при содержании диоксида титана в диапазоне 7,0–10,0 % мас. (рис. 3.3.3.2).

Модельный опыт дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом в присутствии 0,5 г метатитаната натрия при температуре 180 °C показал (рис. 3.3.3.3), что равновесный выход ТТББФ составляет около 70 %, что лишь на 30 % ниже, чем при использовании катализатора КГЩТi. Это подтверждает положительное влияние как гидроксида натрия, так и титановой компоненты в составе КГЩТi на каталитическую активность процесса дегидрирования ДТБФ.

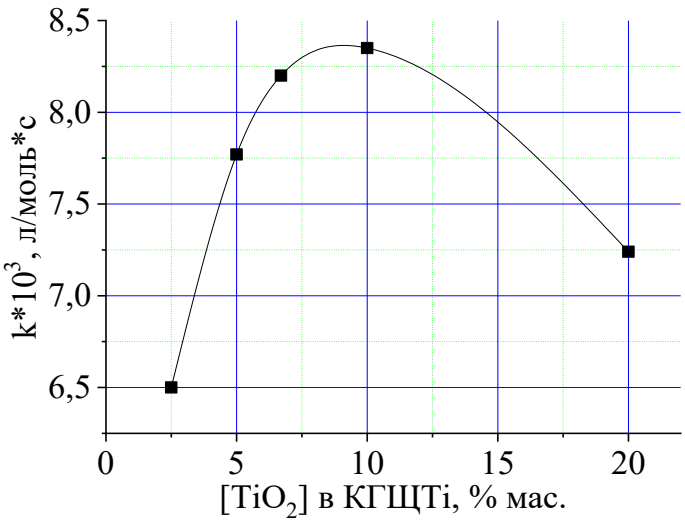


Рисунок 3.3.3.2 – Зависимость константы скорости дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом от содержания оксида титана в катализаторе КГЩТi. Условия реакции: температура – 170 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель декан, количество катализатора КГЩТi – 0,25 мас.%

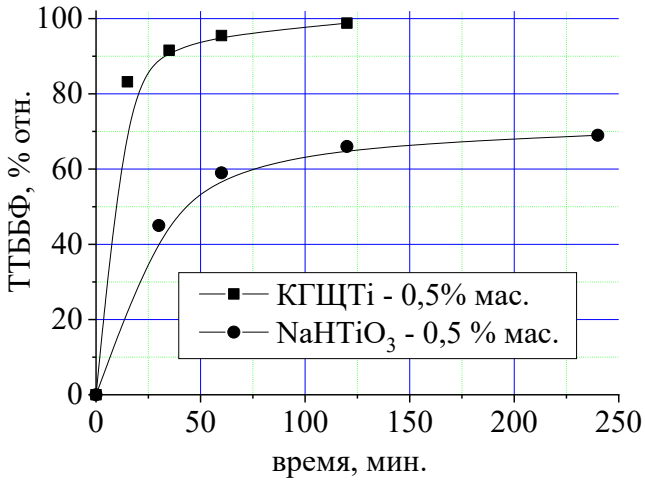


Рисунок 3.3.3.3 – Кинетические кривые дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом в присутствии метатитаната натрия и катализатора КГЩТi. Условия реакции: температура – 170 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель декан, количество катализатора КГЩТi – 0,25 мас.%

Кинетические кривые синтеза ТТББФ при различных начальных концентрациях ТТБДФХ представлены на рис. 3.3.3.4. Анализ данных дифференциальным и

интегральным методами показал, что реакция имеет второй порядок по ТТБДФХ (рис. 3.3.3.4, вкладка).

Исследование влияния количества катализатора КГЩТi (рис. 3.3.3.5) выявило наличие эффекта критической концентрации: при содержании катализатора выше 0,25 % мас. скорость реакции не увеличивается. Это свидетельствует о насыщении активных центров катализатора и смещении лимитирующего фактора в область других процессов, таких как концентрация субстрата или скорость межфазного переноса.

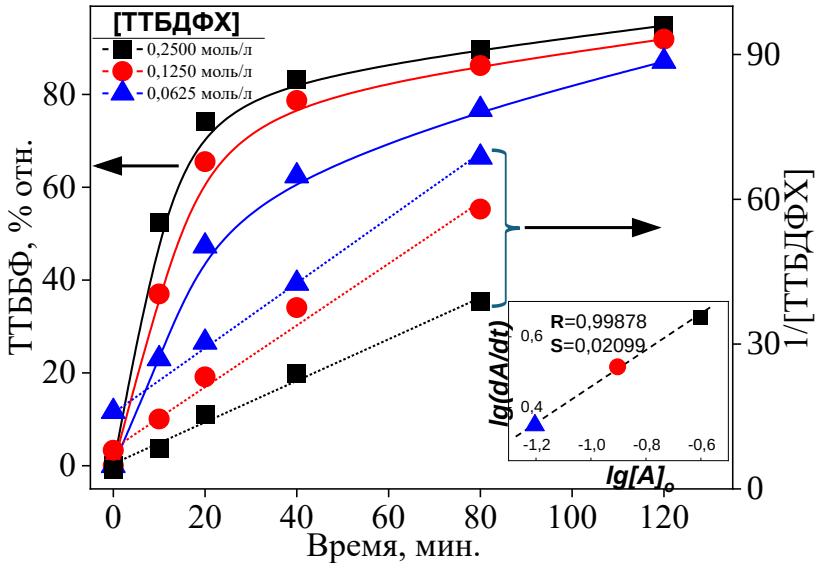


Рисунок 3.3.3.4 – Кинетические кривые дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом при различных исходных концентрациях ТТБДФХ; во вкладке – Логарифмическая зависимость скорости расходования ТТБДФХ от его начальной концентрации в координатах lg(dA/dt) – lg[A₀] и График анаморфозы в координатах 1/[ТТБДФХ] – τ. Условия реакции: температура – 170 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель декан, количество катализатора КГЩТi – 0,25 мас.%

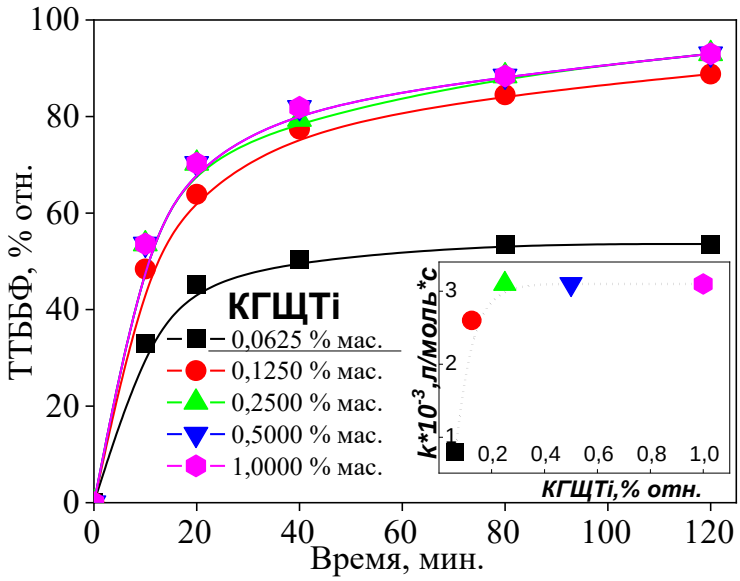


Рисунок 3.3.3.5 – Кинетические кривые дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом при различном содержании катализатора КГЩТi; во вкладке – Зависимость константы скорости дегидрирования ДТБФ от концентрации катализатора КГЩТi. Условия реакции: температура – 170 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель декан

Согласно данным, представленным на рис. 3.3.3.6, демонстрирующим температурную зависимость выхода ТТББФ, были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурах (табл. 3.3.3.1). На основании зависимости lg k от $1/T\times10^3$ дополнительно определена энергия активации процесса дегидрирования ДТБФ до ТТББФ (рис. 3.3.3.6 (во вкладке)).

Как показано в работе [140], избыток ДТБФ оказывает значительное влияние на кинетику синтеза ТТББФ в апротонных растворителях. При стехиометрическом соотношении 2 моля ДТБФ на 1 моль ТТБДФХ выход ТТББФ не превышал 57 %, тогда как при увеличении количества ДТБФ в 1,5 раза выход возрастал до 98 %.

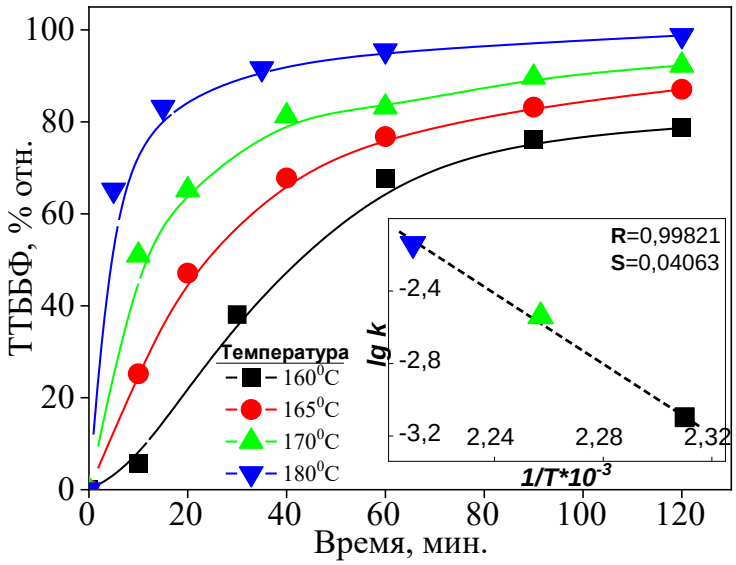


Рисунок 3.3.3.6 – Кинетические кривые дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом при различных температурах; во вкладке – Зависимость lg k от $1/T\times10^3$. Условия реакции: скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель декан, количество катализатора КГЩТi – 0,25 мас.%

Таблица 3.3.3.1 – Значения констант скорости образования ТТББФ при различных температурах, энергия активации реакции и предэкспоненциальный множитель

№ п/п	Температура, °С	Константа скорости реакции, $k\times10^3$, л/моль·с	Энергия активации, кДж/моль	A, л/моль·с	lnA
1	160	0,8	188 ± 26	$3,4\times10^{19}$	45 ± 6
2	165	1,4			
3	170	2,2			
4	180	7,4			

Исследование процесса дегидрирования ДТБФ с использованием катализатора КГЩТi показало менее выраженную зависимость выхода ТТББФ от избытка ДТБФ (рис. 3.3.3.7). Так, при 1,5-кратном избытке ДТБФ выход ТТББФ составил 94,8 %, а при 1,1-кратном – 90,1 %.

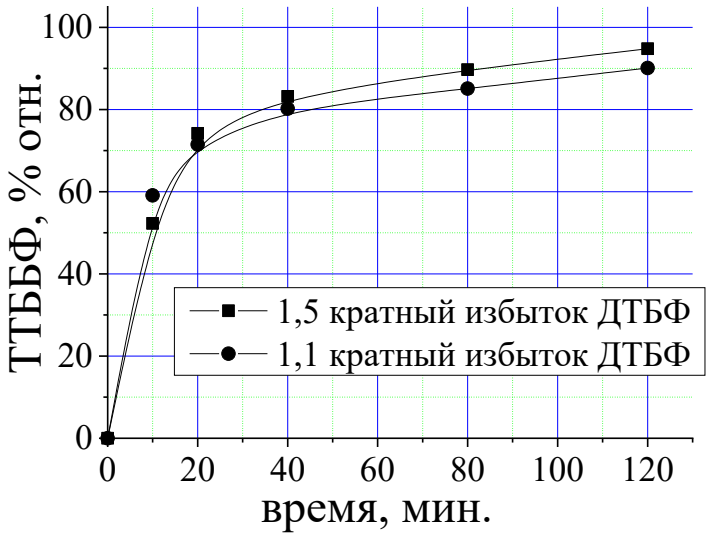


Рисунок 3.3.3.7 – Кинетические кривые дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом при избытке ДТБФ. Условия реакции: температура – 170 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, растворитель декан, количество катализатора КГЩТi – 0,25 мас.%

Для оценки возможности проведения синтеза ТТББФ с катализатором КГЩТi в том же растворителе, что и на стадии окисления фенолов, была выполнена серия экспериментов по дегидрированию ДТБФ ТТБДФХ-ом в автоклаве при давлении 0,5 МПа в среде толуола.

Результаты (табл. 3.3.3.2) показали, что толуол и повышенное давление оказывают положительное влияние на процесс синтеза: проведение реакции в толуоле при избыточном давлении обеспечивает выход ТТББФ до 99,3 %, что значительно превышает значение 92,3 %, полученное в декане при атмосферном давлении. Оптимальная температура синтеза ТТББФ в толуоле составляет 170 °С.

Таблица 3.3.3.2 – Влияние температуры на выход ТТББФ (толуол, время реакции 120 мин)

№ п/п	Температура, °С	[ТТББФ], % отн.
1	160	96,0
2	170	99,3
3	180	99,4
4	190	99,6

Применение катализатора КГЩТi, активным центром которого является твёрдый NaOH, свидетельствует о щелочном характере механизма дегидрирования ДТБФ до ТТББФ. Согласно данным, приведённым в монографиях и публикациях [419, 420], данный процесс включает следующие основные стадии:

- генерация феноксильного ион-радикала в щелочной среде (схема 3.3.3.1):

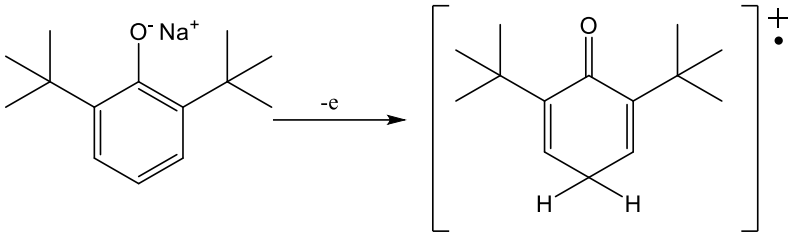


Схема 3.3.3.1

- передача электрона от ион-радикала феноксида к молекуле ТТБДФХ (схема 3.3.3.2):

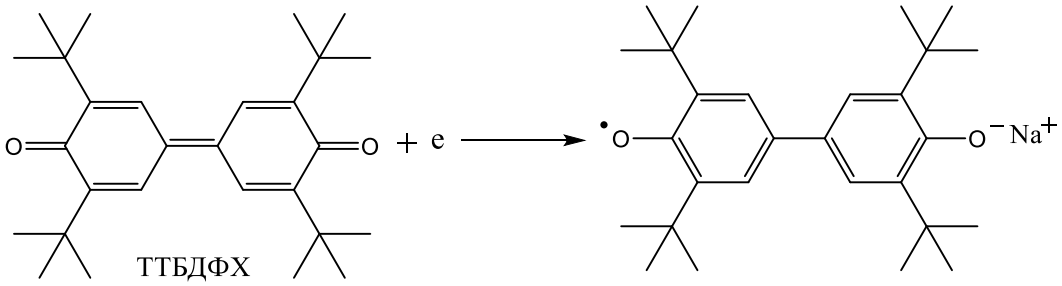


Схема 3.3.3.2

- формирование феноксильного радикала (схема 3.3.3.3):

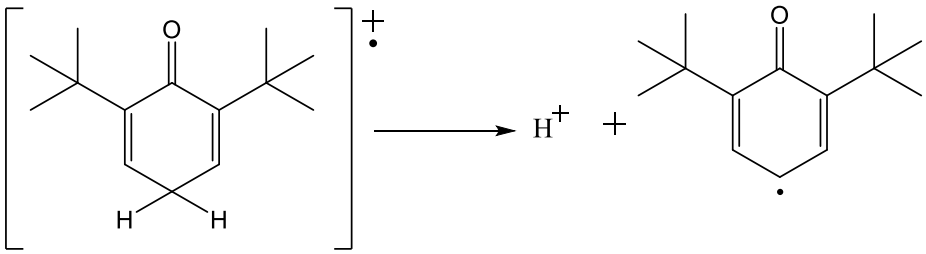


Схема 3.3.3.3

- передача протона от феноксильного ион-радикала к гидроксибисфеноксильному радикалу (схема 3.3.3.4):

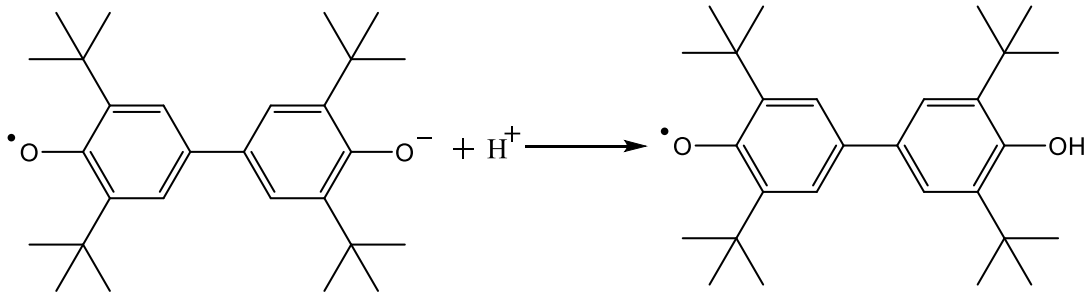


Схема 3.3.3.4

- димеризация (схема 3.3.3.5) и последующая рекомбинация радикалов (схема 3.3.3.6) с образованием ТТББФ:

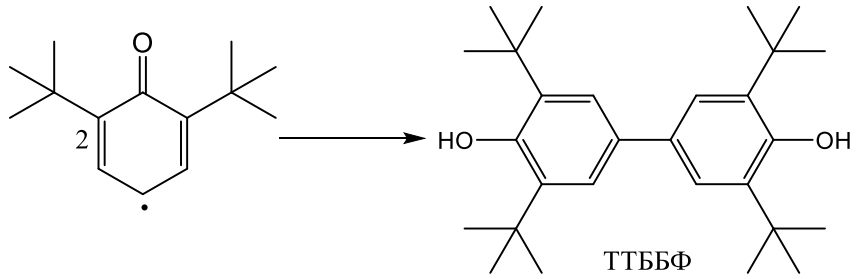


Схема 3.3.3.5

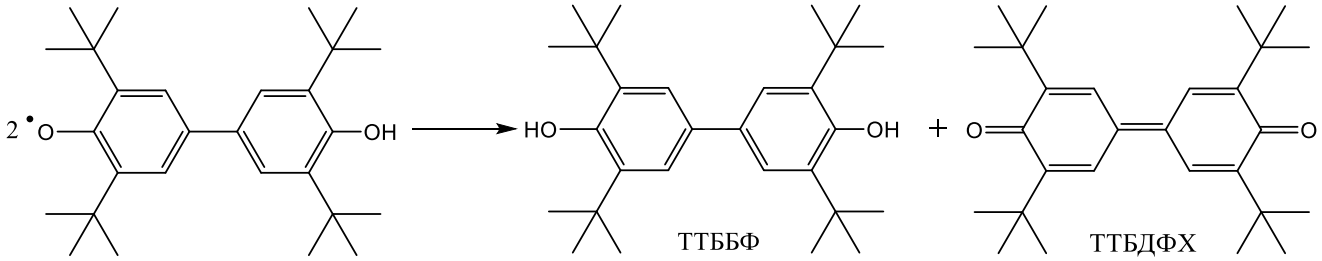


Схема 3.3.3.6

На основании проведённых экспериментов можно сделать следующие выводы. Реакция дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом с катализатором КГЩТi характеризуется высоким выходом ТТББФ (до 99,3 % в толуоле при 170 °С). Определено оптимальное содержание оксида титана в составе катализатора. Показано, что из-

быток ДТБФ лишь незначительно ускоряет процесс синтеза ТТББФ. Изучено влияние природы щелочного агента на активность катализатора КГЩTi, а также рассчитаны основные кинетические параметры реакции, необходимые для проектирования реактора и выбора оптимальных условий второй стадии синтеза ТТББФ.

Высокая селективность процесса, универсальность применения катализатора КГЩTi на обеих стадиях синтеза ТТББФ, а также лёгкость и полнота отделения его суспензии в толуоле от раствора продуктов (ТТБДФХ и ТТББФ) являются значительными преимуществами по сравнению с гомогенными катализаторами. Последние нередко вызывают загрязнение целевых продуктов и требуют сложных стадий очистки, сопровождающихся образованием дополнительных отходов.

3.4 Кинетика жидкофазного окисления пространственно-затруднённых фенолов в присутствии катализатора КГЩCo

3.4.1 Жидкофазное окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола в присутствии гетерогенного катализатора КГЩCo

Согласно результатам предыдущих исследований, катализатор КГЩCo, содержащий оксид кобальта (Co_3O_4), проявляет наибольшую активность в реакциях окисления стерически затруднённых фенолов по сравнению с катализаторами на основе других элементов 4-го периода таблицы Менделеева. В связи с этим было проведено исследование кинетических особенностей окисления ДТБФ и ТТББФ с использованием КГЩCo на первой стадии синтеза ТТББФ.

Серия предварительных экспериментов показала, что при скорости перемешивания 1400 об/мин и кратности подачи кислорода со скоростью 200 $ч^{-1}$ в присутствии суспензии катализатора КГЩCo окисление ДТБФ протекает в кинетически контролируемой области.

Проведённый анализ показал, что каталитическая активность КГЩCo изменяется нелинейно с ростом содержания Co_3O_4, проявляя гиперболическую зависимость (рис. 3.4.1.1). Оптимальный диапазон содержания оксида кобальта составляет 7,0–12,0 мас.%.

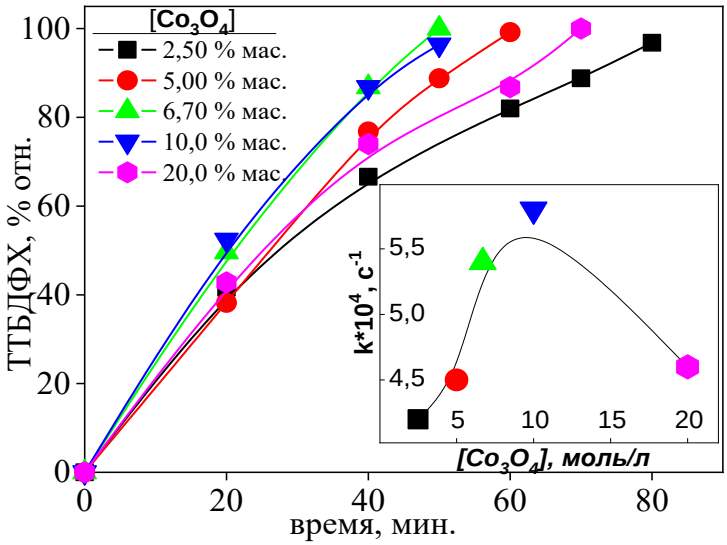


Рисунок 3.4.1.1 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различном содержании Co_3O_4 в катализаторе КГЩСо; во вкладке – Зависимость константы скорости окисления ДТБФ от концентрации Co_3O_4. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩСо – 2 мас.%

Кинетические зависимости накопления ТТБДФХ при различных начальных концентрациях ДТБФ представлены на рис. 3.4.1.2. По результатам анализа с использованием дифференциального метода установлено, что реакция характеризуется первым порядком по ДТБФ (рис. 3.4.1.2, вкладка).

Как видно из графиков на рис. 3.4.1.2 (во вкладке), при переводе данных в полулогарифмические координаты кривые выстраиваются в линейную зависимость, а угловой коэффициент прямой (1,02) подтверждает первый порядок реакции по исходному ДТБФ.

Введение ТТБДФХ в реакционную систему приводит к заметному увеличению скорости окисления ДТБФ, что указывает на автокаталитический характер протекания процесса (рис. 3.4.1.3).

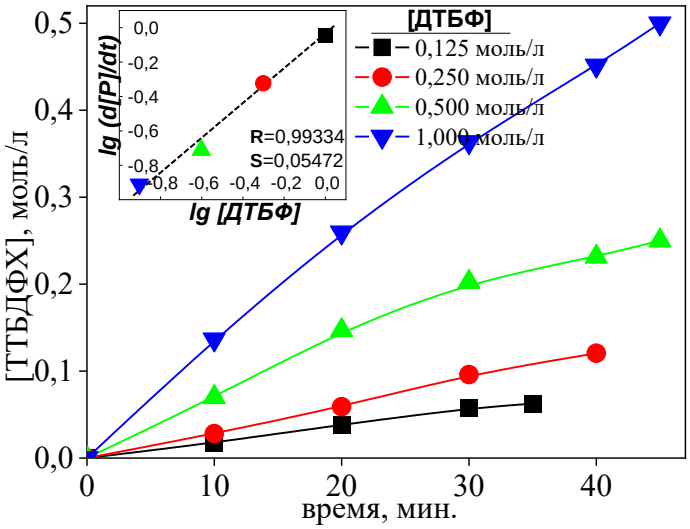


Рисунок 3.4.1.2 – Кинетические кривые окисления ДТБФ исходной концентрации ДТБФ; во вкладке – Логарифмическая зависимость скорости образования ТТБДФХ от исходной концентрации ДТБФ в координатах lg(dP/dt) – lg[A₀]. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество исходного катализатора – 2 мас.%

При использовании катализатора КГЩСо концентрационный порог для ТТБДФХ не наблюдается: скорость окисления ДТБФ возрастает пропорционально увеличению его содержания (рис. 3.4.1.3, вкладка). Выход ТТБДФХ и скорость реакции линейно зависят от количества катализатора (рис. 3.4.1.4), что указывает на первый порядок реакции по катализатору и подтверждает участие активных центров Co_3O_4 в стадии, лимитирующей скорость процесса.

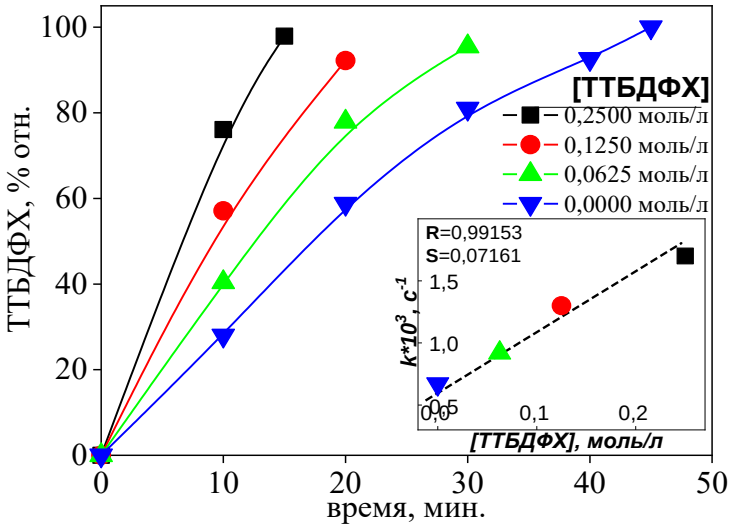


Рисунок 3.4.1.3 – Влияние ТТБДФХ на процесс окисления ДТБФ; во вкладке – Зависимость скорости окисления ДТБФ от концентрации ТТБДФХ. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩСо – 2 мас.%

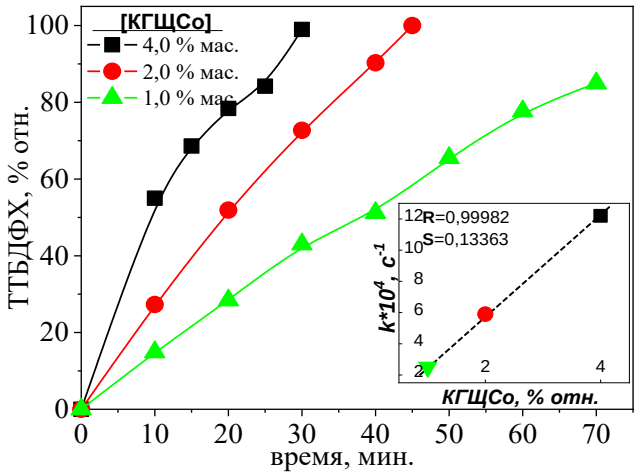


Рисунок 3.4.1.4 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных концентрациях катализатора КГЩСо; во вкладке – Зависимость константы скорости окисления ДТБФ от концентрации катализатора КГЩСо. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол

Эксперименты по изучению влияния температуры на конверсию ДТБФ при окислении техническим кислородом (200 $ч^{-1}$) показали, что оптимальный температурный диапазон процесса составляет 90–95 °С (рис. 3.4.1.5). На основании зависимости конверсии ДТБФ от температуры рассчитаны константы скорости реакции (табл. 3.4.1.1), а построенная зависимость lg k от 1/T × 10^3 позволила определить энергию активации окисления ДТБФ в присутствии катализатора КГЩСо (рис. 3.4.1.5, вкладка).

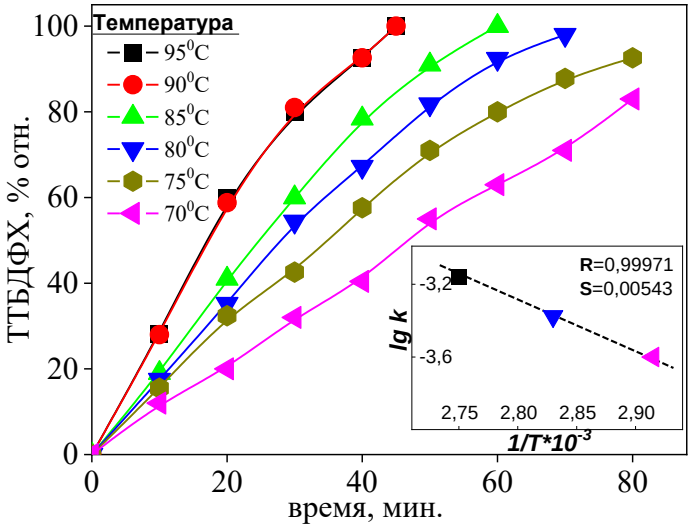


Рисунок 3.4.1.5 – Кинетические кривые окисления ДТБФ при различных температурах; во вкладке – График зависимости lg k от 1/T × 10^3 для реакции окисления ДТБФ. Условия реакции: скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩСо – 2 мас.%

Таблица 3.4.1.1 – Константы скорости окисления ДТБФ в присутствии катализатора КГЩСо и рассчитанное значение энергии активации

№ п/п	Температура, °С	Константа скорости реакции, k×10^4, $с^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль	A, $с^{-1}$	lnA
1	70	2,5	49±14	$8×10^3$	9 ± 6
2	75	3,3			
3	80	4,2			
4	85	4,7			
5	90	6,9			

На основании проведённых экспериментов сформулированы следующие выводы. Установлено оптимальное содержание оксида кобальта в составе катализатора КГЩСо, подтверждён автокаталитический механизм окисления ДТБФ, а также определены основные кинетические параметры реакции, необходимые для расчёта реактора и выбора оптимальных технологических условий процесса.

3.4.2 Жидкофазное окисление 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила в присутствии гетерогенного катализатора КГЩСо

Как отмечалось ранее, синтез ТТБДФХ может осуществляться либо прямым окислением ДТБФ, либо через стадию окисления промежуточного продукта – ТТББФ. Последний вариант является более предпочтительным вследствие повышенной скорости реакции. В связи с этим проведена серия исследований, направленных на изучение закономерностей окисления ТТББФ до ТТБДФХ с использованием модифицированного катализатора КГЩСо.

Предварительные эксперименты показали, что при скорости перемешивания 1400 об/мин и кратности подачи кислорода 200 $ч^{-1}$ в присутствии суспензии катализатора КГЩСо процесс окисления ТТББФ протекает в кинетически контролируемой области. Кинетические зависимости накопления ТТБДФХ при различных начальных концентрациях ТТББФ представлены на рис. 3.4.2.1.

Определение порядка реакции с использованием дифференциального метода показало, что окисление ТТББФ характеризуется дробным порядком реакции 0,5 (рис. 3.4.2.1, вкладка).

Эксперименты по изучению влияния концентрации катализатора КГЩСо на процесс окисления ТТББФ показали, что выход ТТБДФХ линейно увеличивается с ростом количества катализатора (рис. 3.4.2.2). Как видно из данных на рис. 3.4.2.2 (вкладка), скорость реакции также линейно зависит от концентрации катализатора, что указывает на первый порядок реакции по КГЩСо. При отсутствии катализатора процесс окисления ТТББФ практически не протекает.

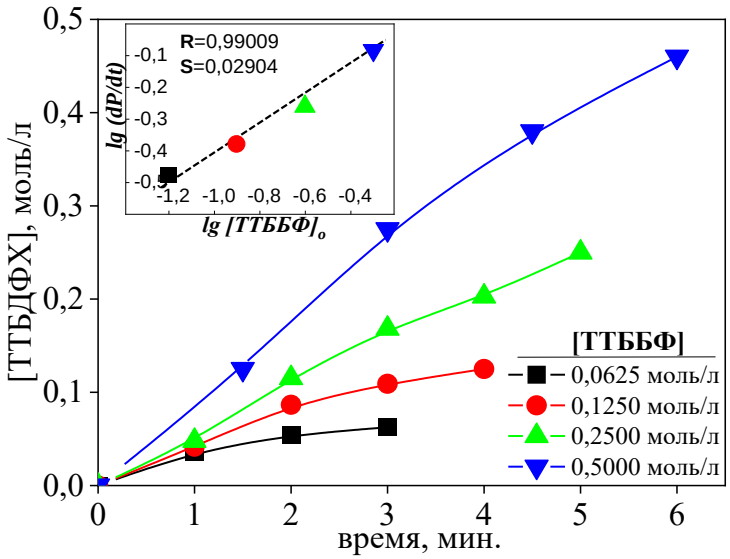


Рисунок 3.4.2.1 – Кинетические кривые окисления ТТББФ при различных начальных концентрациях ТТББФ; во вкладке – Логарифмическая зависимость скорости образования ТТБДФХ от исходной концентрации ТТББФ в координатах lg(dP/dt) – lg[A₀]. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания – 1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩСо – 2 мас.%

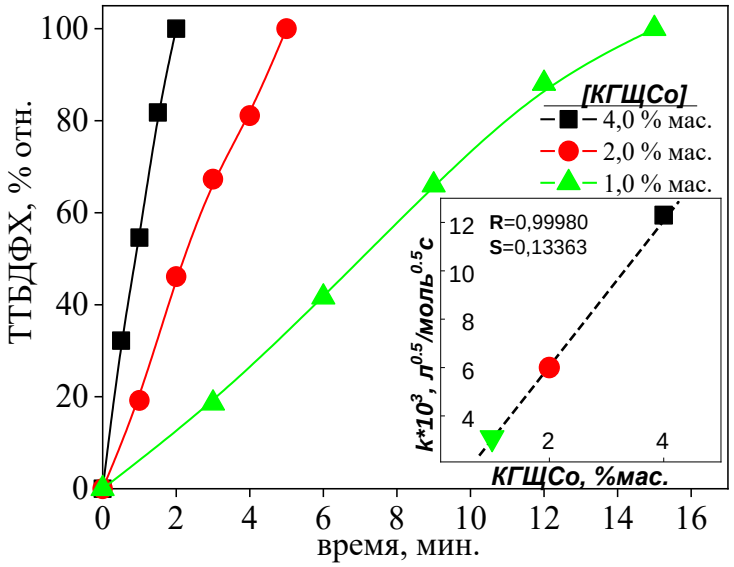


Рисунок 3.4.2.2 – Кинетические кривые окисления ТТББФ при различных концентрациях катализатора КГЩСо; во вкладке – Зависимость константы скорости окисления ТТББФ от концентрации катализатора КГЩСо. Условия реакции: температура – 90 °С, скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол

Исследование температурного влияния показало, что оптимальный диапазон температур для окисления ТТББФ составляет 90–95 °С (рис. 3.4.2.3). На основании зависимости выхода ТТБДФХ от температуры были рассчитаны константы скорости реакции при различных температурных условиях (табл. 3.4.2.1), а построенная зависимость lg k от 1/T × 10³ позволила определить энергию активации процесса (рис. 3.4.2.3, вкладка).

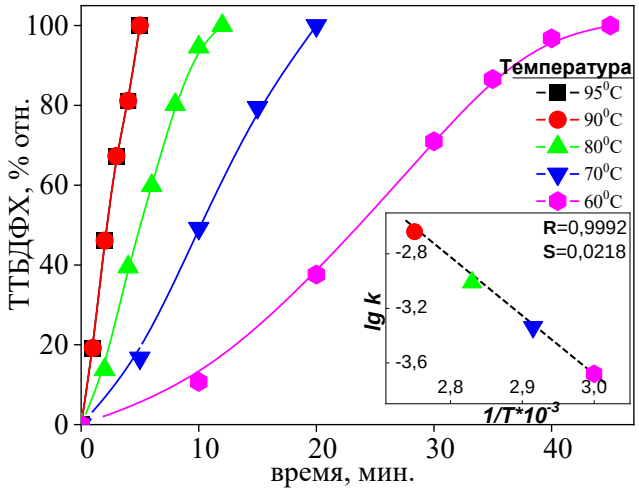


Рисунок 3.4.2.3 – Кинетические кривые окисления ТТББФ при различных температурах; во вкладке – Зависимость lg k от 1/T × 10³ для реакции окисления ТТББФ. Условия реакции: скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩСо – 2 мас.%

Таблица 3.4.2.1 – Константы скорости реакции окисления ТТББФ при различных температурах в присутствии катализатора КГЩСо и вычисленное значение энергии активации процесса

№ п/п	T, °C	Константа скорости реакции, $k \times 10^3$, $л^{0,5}/моль^{0,5} \cdot с$	Энергия активации (E_A), кДж/моль	A, $л^{0,5}/моль^{0,5} \cdot с$	lnA
1	60	0,21	80±12	7×10^8	20 ± 4
2	70	0,46			
3	80	0,98			
4	90	2,3			

Влияние ТТБДФХ на процесс окисления ТТББФ проявляется в заметном ускорении реакции, что подтверждает автокаталитический механизм процесса, аналогичный наблюдавшемуся ранее (рис. 3.4.2.4).

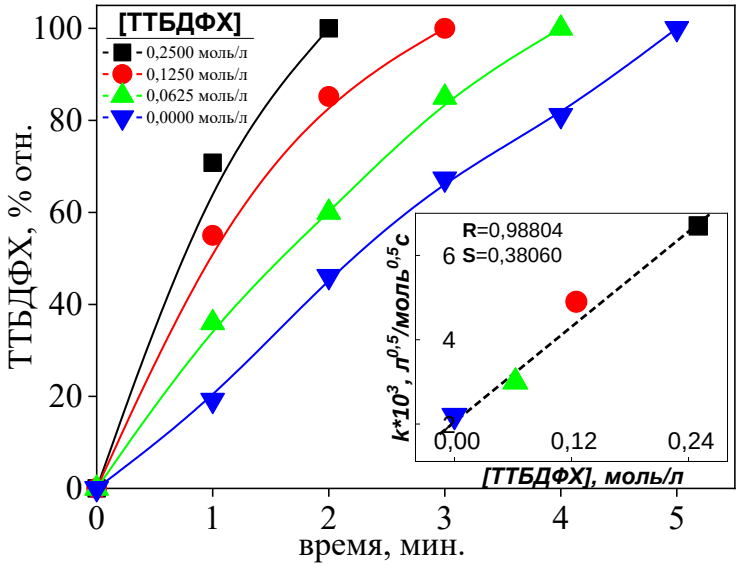


Рисунок 3.4.2.4 – Влияние добавления ТТБДФХ на процесс окисления ТТББФ; во вкладке – Зависимость констант скорости окисления ТТББФ от концентрации добавленного ТТБДФХ. Условия реакции: скорость перемешивания – 1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩСо – 2 мас.%

При использовании катализатора КГЩСо не наблюдается концентрационного предела для ТТБДФХ, после которого ускорение реакции прекращается, как это отмечалось для КГЩТi. Скорость окисления ТТББФ при этом линейно возрастает с увеличением концентрации ТТБДФХ (рис. 3.4.2.4, вкладка).

Таким образом, окисление ТТББФ в присутствии катализатора КГЩСо протекает с более высокой скоростью при наличии продукта реакции – ТТБДФХ, что подтверждает его автокаталитическую природу. Дробный порядок реакции по ТТББФ (0,5) объясняется соотношением числа гидроксильных групп в реагентах: у ТТББФ их две, тогда как у ДТБФ – одна, что приводит к эквивалентности первого порядка по ДТБФ и дробного порядка (0,5) по ТТББФ.

3.5 Сравнительный анализ кинетических и термодинамических характеристик катализаторов КГЩТi и КГЩСо в реакциях окисления пространственно-затруднённых фенолов

Для обоснования выбора катализатора и оптимизации параметров процесса синтеза фенольных антиоксидантов необходимо учитывать как кинетические, так и термодинамические характеристики реакций окисления пространственно-замещённых фенолов. Особое значение имеют параметры, связанные с активационными барьерами и устойчивостью переходных состояний, поскольку именно они определяют скорость реакций и их температурную зависимость. В связи с этим были рассчитаны ключевые кинетические характеристики окисления ТТББФ, а также проведён сравнительный анализ термодинамических параметров процессов окисления ДТБФ и ТТББФ в присутствии катализаторов КГЩТi и КГЩСо (табл. 3.5.1).

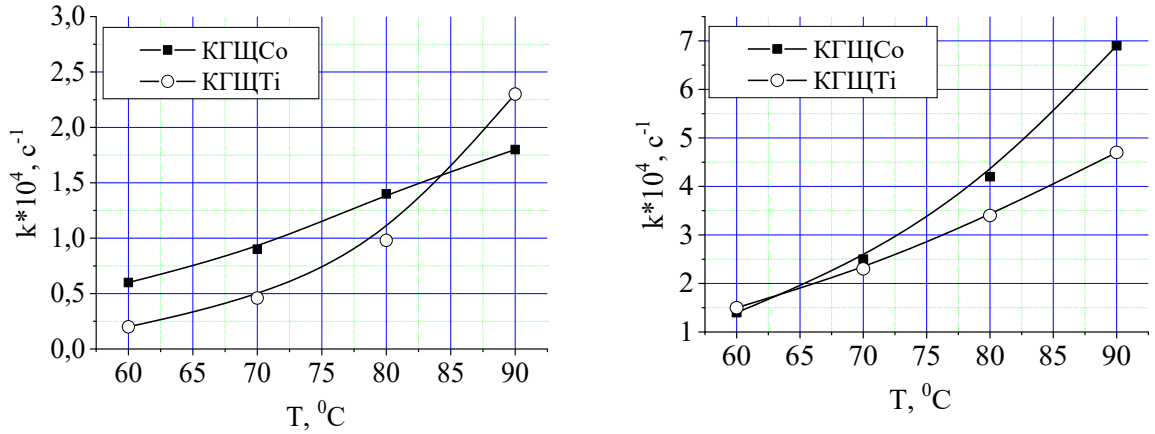
Таблица 3.5.1 – Термодинамические параметры реакций окисления ДТБФ и ТТББФ на катализаторах КГЩТi и КГЩСо

Катализатор	**Окисляемое вещество**	**$\Delta H^{\ddagger}$, кДж/моль**	**$\Delta S^{\ddagger}$, Дж/(моль·К)**	**$\Delta G^{\ddagger}$, кДж/моль**
КГЩТi	ДТБФ	36 ± 4	-204 ± 12	107 ± 4
КГЩТi	ТТББФ	31 ± 11	-205 ± 131	103 ± 11
КГЩСо	ДТБФ	47 ± 14	-159 ± 41	103 ± 14
КГЩСо	ТТББФ	77 ± 12	-73 ± 33	102 ± 12

Согласно теории активированного комплекса, скорость реакции обратно пропорциональна величине свободной энергии активации $\Delta G^{\ddagger}$, которая определяется разностью между энтальпией активации $\Delta H^{\ddagger}$ и температурным вкладом энтропии активации $\Delta S^{\ddagger}$. В присутствии катализатора КГЩТi окисление ТТББФ протекает быстрее, чем окисление ДТБФ, что согласуется с данными таблицы. При использовании КГЩСо для окисления ТТББФ наблюдается значительно более высокая энтальпия активации (77 кДж/моль) по сравнению с ДТБФ (47 кДж/моль), однако этот рост частично компенсируется увеличением энтропии активации (менее отрицательные значения).

Как видно из таблицы, при переходе от КГЩТi к КГЩСо для ДТБФ $\Delta S^{\ddagger}$ изменяется с -204 до -159 Дж/(моль·К), а для ТТББФ – с -205 до -73 Дж/(моль·К), что указывает на менее упорядоченный активированный комплекс при использовании КГЩСо. В совокупности это приводит к несколько меньшим значениям $\Delta G^{\ddagger}$ на КГЩСо по сравнению с КГЩТi.

Высокие значения энергии активации при окислении ТТББФ и ДТБФ на катализаторе КГЩСо связаны с низкой скоростью реакций при низких температурах и их резким ускорением при нагревании (рис. 3.5.1). Это обусловлено экспоненциальным ростом электропроводности полупроводниковых оксидов металлов с повышением температуры [422], что усиливает электронную проводимость и, соответственно, каталитическую активность в реакциях, протекающих с переносом электронов.



(а) (б)

Рисунок 3.5.1: (а) – Зависимость скорости окисления ТТББФ от температуры при использовании катализаторов КГЩТi и КГЩСо; (б) – Зависимость скорости окисления ДТБФ от температуры в присутствии катализаторов КГЩТi и КГЩСо. Условия реакции: скорость перемешивания –1400 об/мин, объемная скорость подачи кислорода – 200 $ч^{-1}$, растворитель толуол, количество катализатора КГЩТi – 4 мас.%, КГЩСо – 2 мас.%.

Полученные данные можно объяснить с позиции механизмов, описанных в литературных источниках [115, 123, 422], для окисления пространственно затруднённых фенолов с применением щелочных и металлокомплексных катализаторов.

Эти механизмы включают несколько последовательных стадий, ключевыми из которых являются:

- реакция феноксид-иона с молекулярным кислородом, сопровождающаяся образованием феноксильного радикала и перекисного ион-радикала $O_2^{-\cdot}$ по схеме 3.5.1:

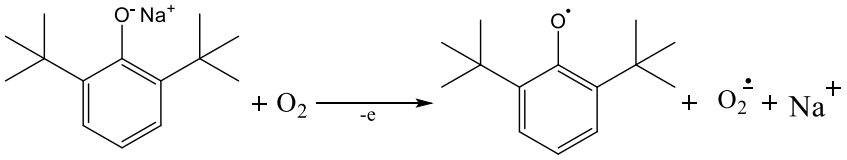


Схема 3.5.1

- димеризация феноксильных радикалов с образованием нестабильного 4,4´-бисциклогексадиенона, который затем быстро изомеризуется в ТТББФ по схеме 3.5.2:

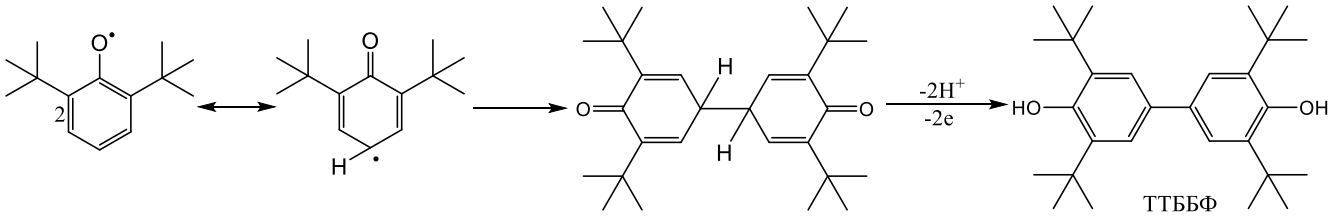


Схема 3.5.2

- ступенчатое окисление ТТББФ с участием перекисного ион-радикала $O_2^{-\cdot}$, приводящее к образованию ТТБДФХ по схеме 3.5.3:

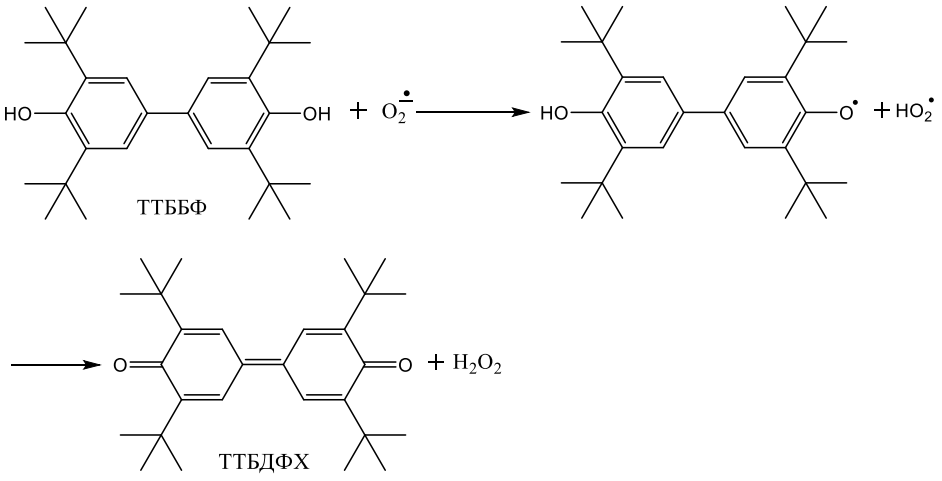


Схема 3.5.3

- взаимодействие гидроксибисфеноксильного иона с молекулярным кислородом с образованием гидроксибисфеноксильного радикала, который далее окисляется перекисным ион-радикалом $O_2^{\cdot -}$ до ТТБДФХ по схеме 3.5.4:

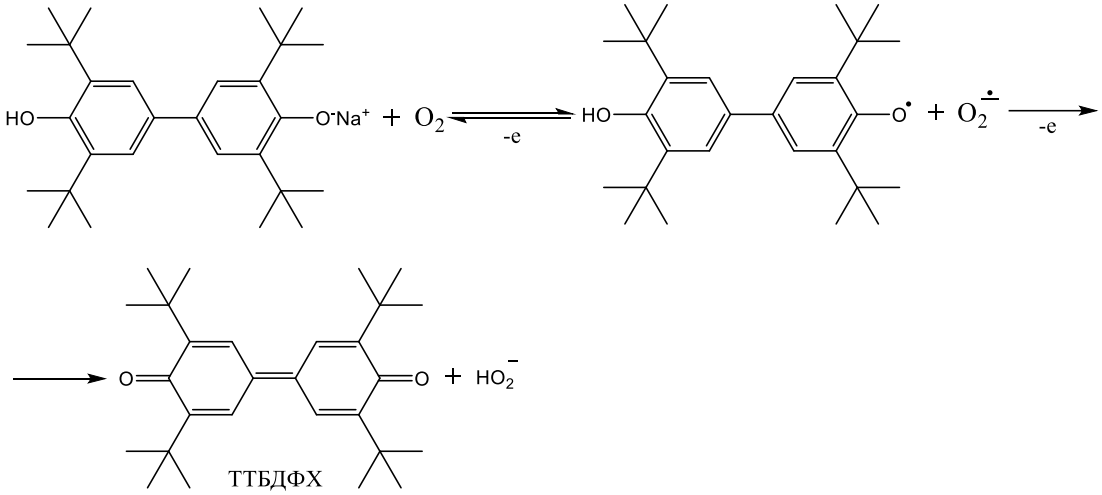


Схема 3.5.4

- взаимодействие ДТБФ с радикалом HOO$^{\cdot}$, приводящее к образованию феноксильного радикала (схема 3.5.5):

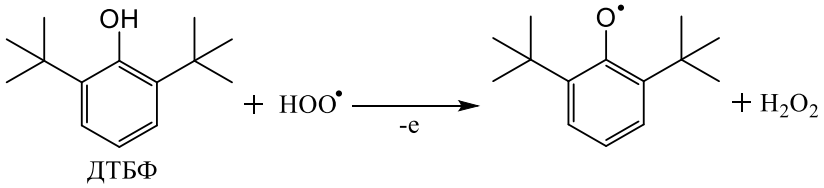


Схема 3.5.5

- реакция феноксид-иона с ТТБДФХ, сопровождающаяся образованием феноксильного радикала и гидроксибисфеноксильного ион-радикала по схеме 3.5.6:

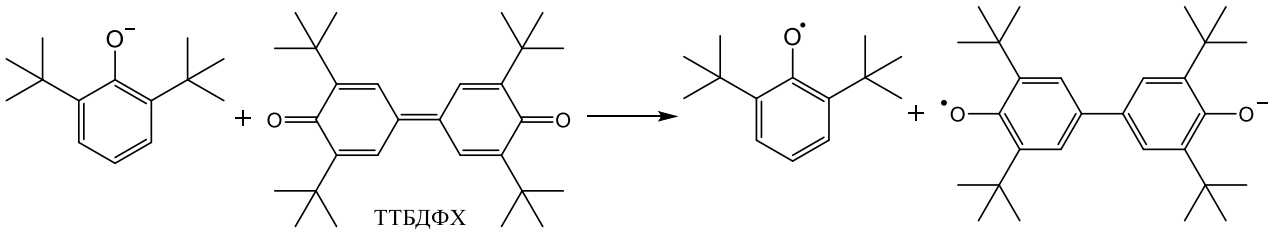


Схема 3.5.6

- восстановление катализатора NaOH (регенерация)

$O_2^{\cdot -} + H_2O \rightarrow OH^- + HO_2^{\cdot}$ (Схема 3.5.7)

$HO^- + Na^+ \rightarrow NaOH$ (Схема 3.5.8)

Каталитическая система КГЩTi, модифицированная оксидом титана, в процессах окисления пространственно затруднённых фенолов проявляет себя в первую очередь как щелочной катализатор. Это связано с тем, что результаты предварительных экспериментов показали отсутствие заметного влияния оксида титана на скорость окисления ДТБФ. Следовательно, оксид титана выполняет в системе скорее инертную роль, не оказывая существенного каталитического действия.

В случае катализатора, модифицированного оксидом кобальта (КГЩCo), можно говорить о сочетании щелочного и металлокомплексного катализа. При этом лимитирующей стадией процесса окисления ДТБФ остаётся стадия образования феноксильного радикала [123, 148, 415]. Важно отметить, что наличие твердой щелочи в системе значительно ускоряет процесс поляризации фенола, как показано в исследованиях [148, 173]. Например, в работе [173] продемонстрировано, что в системе с гидроксидами щелочных металлов резко увеличивается активность металлокомплексных катализаторов. Данный эффект связан с поляризацией молекулы фенола, что облегчает передачу электрона с поляризованного фенольного звена на d-орбиталь атома металла. Таким образом, катализатор КГЩCo, содержащий оксид кобальта, способствует ускоренному образованию феноксильного радикала за счёт усиленной поляризации фенола, что приводит к ускорению процесса окисления.

Механизм одноэлектронного переноса, реализующийся при окислении ДТБФ и ТТББФ с использованием металлокомплексных катализаторов, подробно описан в литературных источниках [147] и отражён на схеме 3.5.9.

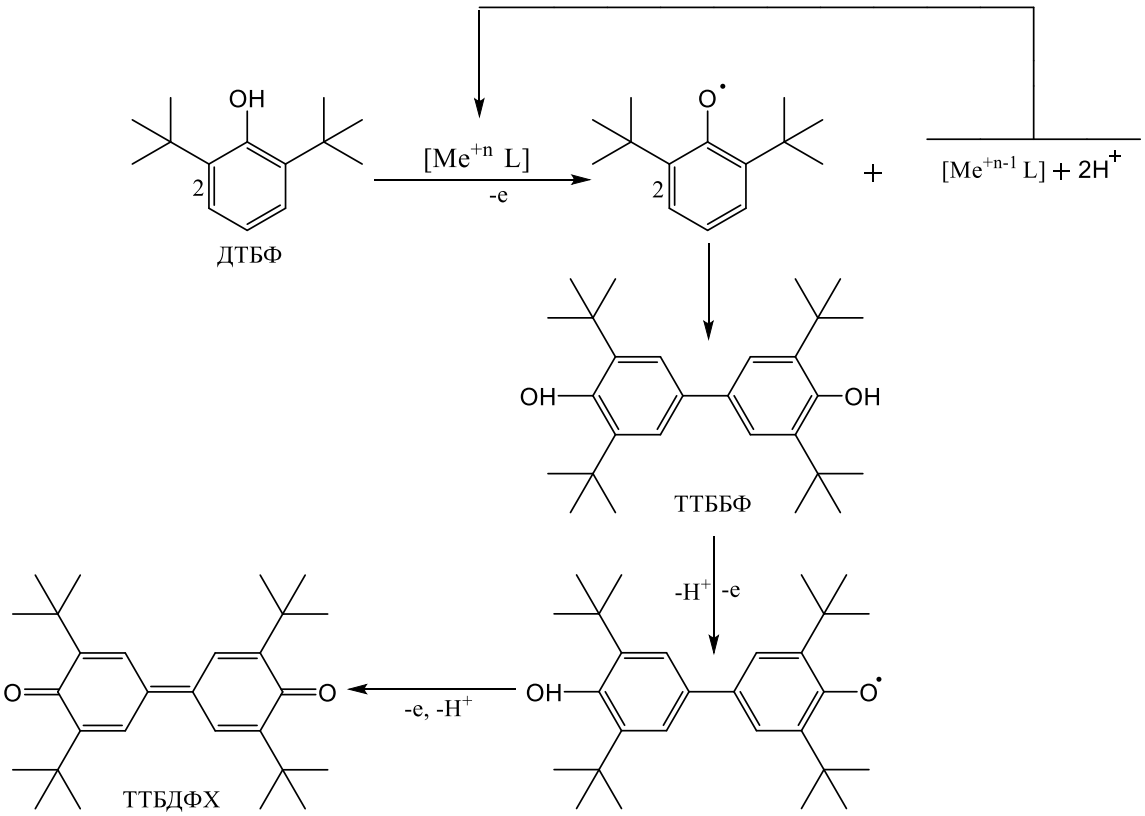


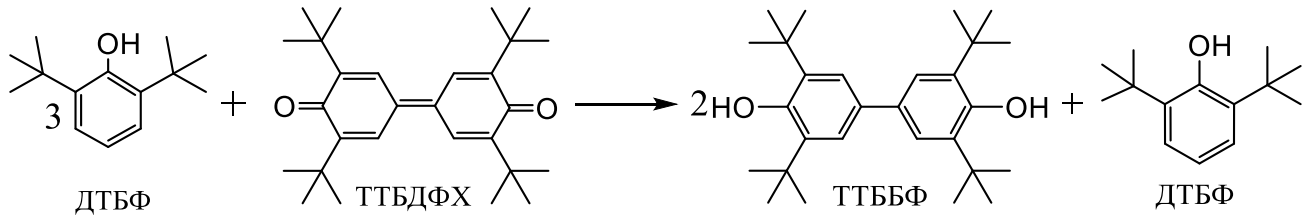
Схема 3.5.9

Таким образом, катализатор КГЩTi обеспечивает более низкие значения энергии активации и высокую скорость окисления ТТББФ и ДТБФ при умеренных температурах, действуя преимущественно как щелочной катализатор. В отличие от него, КГЩCo характеризуется более высоким энтальпийным барьером, но благодаря росту электронной проводимости Co_3O_4 при нагревании проявляет высокую активность при повышенных температурах. Оба катализатора [423, 424] обеспечивают высокий выход ТТБДФХ, предотвращают загрязнение фенольных антиоксидантов активными компонентами катализатора и могут быть рекомендованы для промышленного применения.

3.6 Дегидрирование производных двухатомных фенолов 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-дифенохиноном с получением 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

Основным методом синтеза ТТББФ, изложенным в научных источниках [120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 235], является двухстадийный процесс. Обычно

на второй стадии для восстановления ТТБДФХ используется ДТБФ в сочетании с различными катализаторами и растворителями (схема 3.6.1).



ДТБФ ТТБДФХ ТТББФ ДТБФ

Схема 3.6.1

Традиционные способы проведения второй стадии синтеза ТТББФ не лишены недостатков – это, в частности, длительность процесса и необходимость использования повышенных температур. Неполное превращение ТТБДФХ приводит к необходимости дополнительной очистки полученного ТТББФ для достижения чистоты не ниже 99,5 %.

Кроме того, анализ литературных данных показал, что для максимальной конверсии ТТБДФХ требуется полуторакратный избыток ДТБФ (схема 3.6.1). После завершения синтеза остаточный ДТБФ остаётся в растворителе, а полученный ТТББФ кристаллизуется и фильтруется. При этом часть фильтрата остаётся в продукте, что вызывает загрязнение целевого соединения примесями ДТБФ от 2 до 5 % мас.

В связи с этим для получения ТТББФ высокой чистоты при умеренных температурно-временных условиях целесообразно предложить методику, в которой ДТБФ как гидрирующий агент заменяется альтернативным реагентом при восстановлении ТТБДФХ. В качестве такого реагента выбран двухатомный фенол – гидрохинон (ГХ). Его применение обусловлено способностью к окислительной олигомеризации в водной среде, что позволяет одновременно синтезировать два ценных продукта – ТТББФ и олигомерные соединения (олигохиноны), обладающие антиоксидантной активностью.

1,4-Бензохинон (БХ) также применяли в качестве исходного реагента для получения олигохинона; в указанных условиях он подвергался олигомеризации в

присутствии воды с образованием олигогидрохинона, способного далее выступать в роли восстановителя с ТТБДФХ (схема 3.6.2).

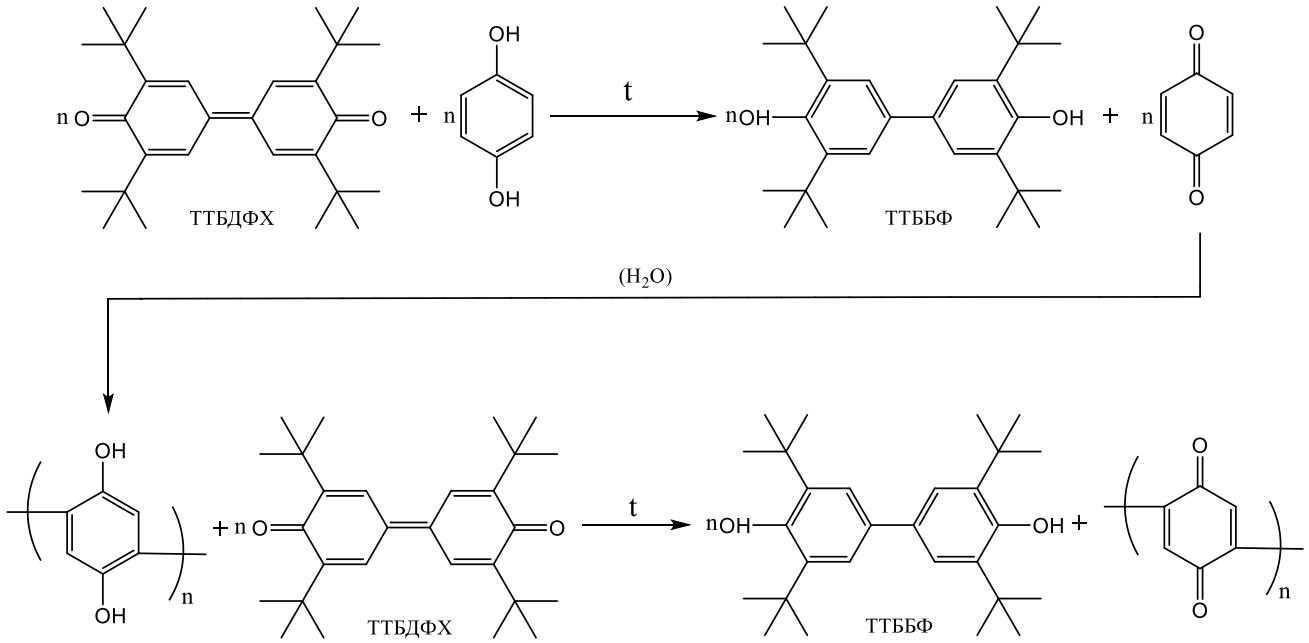


Схема 3.6.2

В рамках данной работы были исследованы условия проведения реакции, включая влияние различных катализаторов, таких как щелочные и кислотные среды.

При анализе действия щелочи на скорость синтеза ТТББФ учитывались результаты, полученные ранее при изучении окисления ДТБФ до ТТБДФХ. Известно, что наибольшую активность в реакции окисления ДТБФ проявляет водный раствор гидроксида калия.

Так как ТТББФ окисляется до ТТБДФХ легче, чем ДТБФ [52], особое значение имеет выбор щелочного катализатора, который бы обеспечивал восстановление ТТБДФХ, не инициируя при этом побочного окисления ТТББФ на стадии его выделения.

Исследование восстановления ТТБДФХ гидрохиноном проводилось в автоклаве с использованием водных растворов гидроксидов натрия и калия одинаковой концентрации (табл. 3.6.1). Согласно экспериментальным данным, гидроксид

натрия проявил несколько меньшую активность, что обусловило конверсию ТТБДФХ на уровне около 60 %.

Таблица 3.6.1 – Влияние природы иона щелочного металла гидроксидов натрия и калия на конверсию ТТБДФХ в реакции синтеза ТТББФ. Условия реакции: мольное соотношение ТТБДФХ : гидрохинон = 1:1; температура – 100 °С; число оборотов мешалки – 1400 об/мин; τ = 30 мин; растворитель – толуол, концентрация катализатора [1,25 моль/л] водного раствора щелочи в смеси – 9 % мас.

Катализатор	**Конверсия ТТБДФХ, % отн.**
NaOH	60
KOH	67

Реакция восстановления ТТБДФХ гидрохиноном протекает в гетерогенной системе «толуол – водный раствор NaOH (или KOH или H_2SO_4)». ТТБДФХ находится в органической фазе, тогда как гидрохинон в водной среде окисляется до бензохинона, передавая водород на восстановление ТТБДФХ до ТТББФ. Процесс идёт на межфазной границе при интенсивном перемешивании.

Водный раствор гидроксида натрия демонстрирует низкую каталитическую активность в реакциях окисления ДТБФ и ТТББФ по сравнению с гидроксидом калия. Именно поэтому для последующих исследований процесса восстановления ТТБДФХ был выбран NaOH, учитывая его пониженную активность в побочном окислении целевого продукта – ТТББФ.

Для определения оптимальных условий синтеза ТТББФ в присутствии гидроксида натрия в качестве катализатора исследовано влияние температуры, концентрации водного раствора щёлочи и мольного соотношения восстановителя к ТТБДФХ на степень конверсии исходного дифенохинона.

Как показано в таблице 3.6.2, с увеличением температуры реакции конверсия ТТБДФХ возрастает, и при 150°С достигается полное восстановление ТТБДФХ до ТТББФ. После охлаждения реакционной смеси полученный ТТББФ представляет собой порошок белого цвета, что выгодно отличает его от ярко-жёлтого продукта,

описанного в предыдущих исследованиях, и подтверждает полную конверсию ТТБДФХ.

Таблица 3.6.2 – Влияние температуры на конверсию ТТБДФХ в реакции синтеза ТТББФ в присутствии щелочного катализатора и гидрохинона. Условия реакции: мольное соотношение ТТБДФХ : гидрохинон = 1:1; число оборотов мешалки – 1400 об/мин; τ = 30 мин; растворитель – толуол, концентрация катализатора (NaOH) [1,25 моль/л] в водном растворе – 9 % мас.

T, ºC	**Степень превращения ТТБДФХ, % отн.**
100	60,0
110	74,0
120	88,0
130	95,5
140	98,7
150	100

Газохроматографический анализ толуольной фракции реакционной смеси, проведённый до и после восстановления ТТБДФХ гидрохиноном при 150 °С и эквимольном соотношении исходных веществ в присутствии катализатора – водного раствора NaOH, показал полную (100 %) конверсию ТТБДФХ и образование исключительно ТТББФ без образования побочных соединений (табл. 3.6.3).

Таблица 3.6.3 – Концентрация исходных веществ и продуктов реакции восстановления ТТБДФХ эквимольным количеством гидрохинона. Условия реакции: число оборотов мешалки – 1400 об/мин, температура – 150 °С, растворитель – толуол, концентрация катализатора (NaOH) [1,25 моль/л] в реакционной смеси – 9 % мас.

Компонент	**Время, мин**	
	0	**30**
	Концентрация, мг/дм^3	
ТТБДФХ	1147,3	0
ТТББФ	1,2	1153,3

ИК-спектр синтезированного ТТББФ (рис. 3.6.1) подтверждает его строение и хорошо согласуется с данными спектральной базы NIST. В спектре наблюдается характерный узкий пик поглощения ОН-группы при 3630,16 $см^{-1}$, при этом отсутствуют полосы в области 1590–1650 $см^{-1}$, типичные для карбонильных колебаний хиноидных структур.

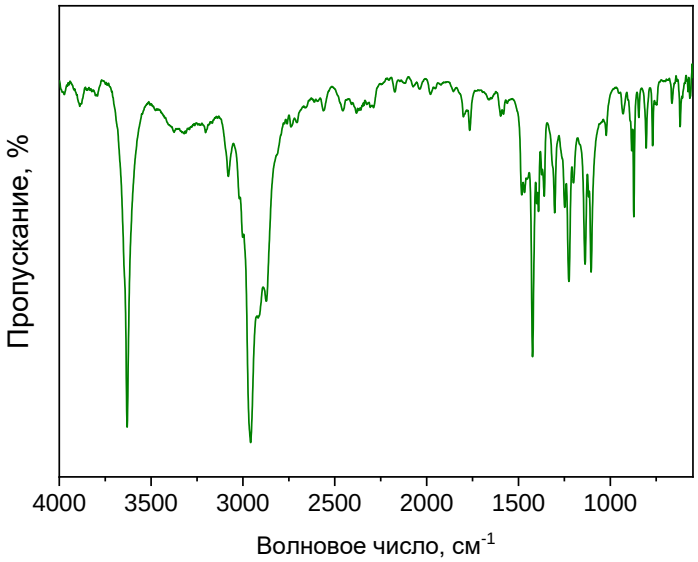


Рисунок 3.6.1 – ИК-спектр ТТББФ, зарегистрированный в твёрдом состоянии (непосредственно в виде белого порошка)

ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C спектры – ТТББФ снятые в дейтерированном хлороформе – $CDCl_3$ с порошка и сгенерированные спектры на модуляторе (сдвиги атомов водорода и углерода, соответственно) представлены на рис. 3.6.2. и 3.6.3.

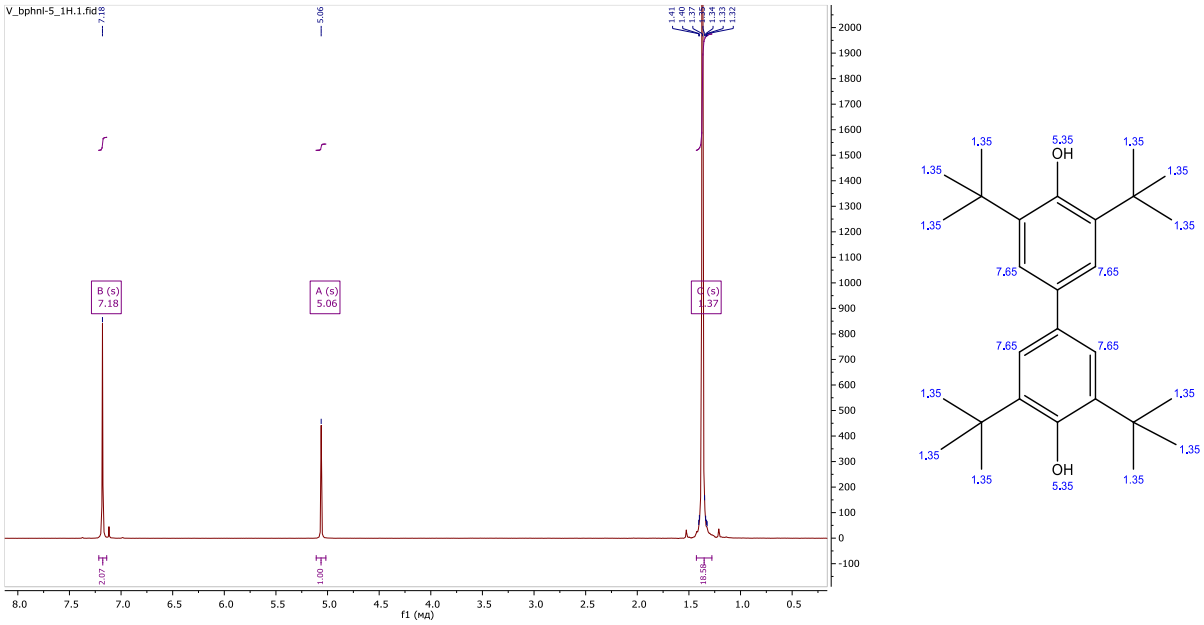


Рисунок 3.6.2 – ЯМР ^{1}H спектр ($CDCl_3$) порошка ТТББФ и сгенерированные сдвиги протонов

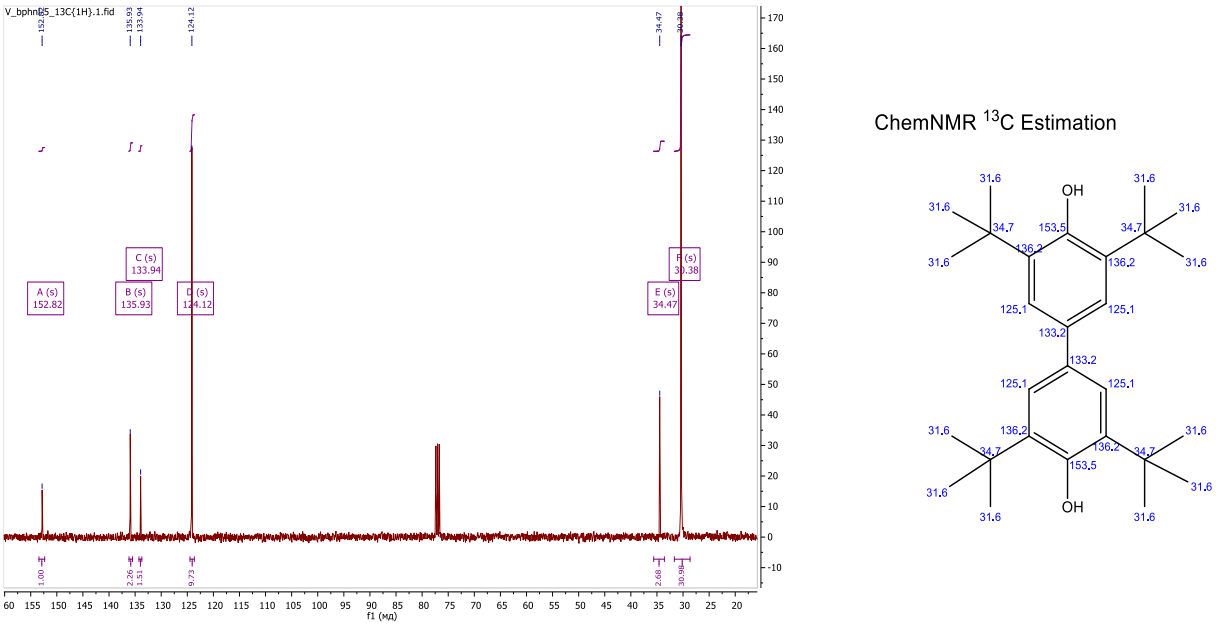


Рисунок 3.6.3 – ЯМР ^{13}C спектр ($CDCl_3$) порошка ТТББФ и сгенерированные сдвиги атомов углерода

В спектре ЯМР ^{1}H наблюдаются три основных сигнала. Сигнал в области 7,26 м.д. относится к ароматическим протонам молекулы. Сигнал при 5,1 м.д. соответствует протонам гидроксильных групп. Интенсивный сигнал в области 1,4 м.д. относится к протонам *трет*-бутильных заместителей. Сигналы чёткие, без выражен-

ного мультиплетного расщепления и посторонних примесей. Интегральные интенсивности соответствуют расчётному числу протонов в молекуле. Отсутствие дополнительных и уширенных пиков, а также сигналов воды или побочных соединений свидетельствует о высокой степени чистоты исследуемого образца.

В спектре ЯМР ^{13}C фиксируются сигналы, соответствующие фенольной форме ТТББФ. Интенсивные пики в области ~25–40 м.д. относятся к алифатическим атомам углерода *трет*-бутильных групп (углероды CH_3 и четвертичные углероды C(tBu)). Сигналы в диапазоне 110–160 м.д. соответствуют ароматическим атомам углерода, включая атомы кольца, замещённые и связанные с гидроксильной группой (в более слабом поле). Сигнал растворителя $CDCl_3$ наблюдается в области ~77 м.д. (характерный мультиплет), что подтверждает корректность регистрации спектра. Дополнительные пики, указывающие на примеси, не выявлены; набор и положение наблюдаемых сигналов согласуются с ожидаемыми для данной структуры с учётом эквивалентности атомов углерода и возможного перекрытия/понижения интенсивности сигналов четвертичных атомов.

Анализ влияния концентрации водного раствора NaOH на степень конверсии ТТБДФХ в процессе синтеза ТТББФ показал, что максимальная каталитическая активность наблюдается при концентрации гидроксида натрия, равной [0,75 моль/л]. Отклонение концентрации щелочи в сторону увеличения или уменьшения приводит к снижению конверсии ТТБДФХ, а следовательно – и к уменьшению выхода целевого продукта ТТББФ.

Согласно экспериментальным данным, оптимальными параметрами синтеза ТТББФ высокой чистоты являются температура 150 °C и использование раствора NaOH концентрацией [0,75 моль/л].

Изучение влияния количества гидрохинона (табл. 3.6.4) на конверсию ТТБДФХ при указанных условиях показало, что при стехиометрическом соотношении (1 моль ТТБДФХ : 1 моль гидрохинона) достигается 100 %-ная конверсия ТТБДФХ.

Таблица 3.6.4 – Зависимость степени превращения ТТБДФХ от концентрации гидрохинона в реакции синтеза ТТББФ в присутствии NaOH. Условия реакции: число оборотов мешалки – 1400 об/мин, T = 150 °C; растворитель – толуол, τ= 30 мин; концентрация катализатора – [0,75 моль/л], массовая доля в системе – 9 %

Количество вещества, введённого в реакцию, моль/л		**Степень превращения ТТБДФХ, %**
Гидрохинон	**ТТБДФХ**	
0,044	0,244	37,0
0,09		74,2
0,122		99,0
0,18		100,0
0,244		100,0

1 моль гидрохинона способен восстановить 2 моля ТТБДФХ с образованием ТТББФ. Эксперименты показали, что при использовании щелочного катализатора оптимальное мольное соотношение ТТБДФХ : гидрохинон составляет 2 : 1. При данном соотношении, температуре 150 °C и концентрации раствора NaOH [0,75 моль/л] достигается 100 %-ная конверсия ТТБДФХ всего за 30 минут.

Исходя из оптимального соотношения реагентов, было высказано предположение, что восстановление ТТБДФХ в щелочной среде возможно также при добавлении 1,4-бензохинона. Это предположение основано на способности 1,4-бензохинона к образованию олигогидрохинона, который проявляет восстановительные свойства.

Проведённые эксперименты подтвердили, что в присутствии 1,4-бензохинона ТТБДФХ полностью превращается в щелочной среде в ТТББФ белого цвета (табл. 3.6.5).

Таблица 3.6.5 – Влияние концентрации 1,4-бензохинона на конверсию ТТБДФХ в реакции синтеза ТТББФ в присутствии щелочного катализатора. Условия реакции: число оборотов мешалки – 1400 об/мин, Т = 150 °С, растворитель – толуол, τ=30 мин, концентрация NaOH [0,75 моль/л], массовая доля – 9 %

Количество вещества, введённого в реакцию, моль/л		**Степень превращения ТТБДФХ, %**
1,4-Бензохинон	**ТТБДФХ**	
0,18	0,244	74,0
0,244		100,0

Результаты газохроматографического анализа показали, что при проведении реакции синтеза ТТББФ по схеме 3.6.2 достигается полная (100 %) конверсия ТТБДФХ и высокая селективность по целевому продукту – ТТББФ (табл. 3.6.6).

Таблица 3.6.6 – Концентрации исходного ТТБДФХ и продукта его восстановления ТТББФ в реакции с гидрохиноном и 1,4-бензохиноном в присутствии щелочного катализатора. Условия реакции: число оборотов мешалки – 1400 об/мин, Т = 150 °С, растворитель – толуол, τ=30 мин, концентрация NaOH [0,75 моль/л], массовая доля – 9 %

Компонент	**Исходное мольное отношение реагентов**					
	ТТБДФХ: гидрохинон				**ТТБДФХ: 1,4-бензохинон**	
	2:1		**1:1**		**1:1**	
	τ реакции, мин					
	0	**30**	**0**	**30**	**0**	**30**
	Концентрация, мг/дм^3					
ТТБДФХ	1144,3	10,1	1147,3	0	1150,6	0
ТТББФ	4,5	1142,7	1,2	1152,8	1,5	1156,4

Для оценки возможности использования кислотного катализатора в синтезе ТТББФ проведены эксперименты с 0,1 моль/л серной кислоты. Изучалось влияние концентрации гидрохинона и 1,4-бензохинона на конверсию ТТБДФХ при условиях, аналогичных восстановлению в щелочной среде. Полученные данные показали, что применение кислотного катализатора обеспечивает эффективное восстановление ТТБДФХ (табл. 3.6.7, 3.6.8).

Таблица 3.6.7 – Влияние концентрации гидрохинона на конверсию ТТБДФХ в реакции синтеза ТТББФ при использовании кислотного катализатора. Условия реакции: число оборотов мешалки – 1400 об/мин, T = 150 °C, растворитель – толуол, τ=30 мин, концентрация катализатора – 0,1 н H_2SO_4, содержание катализатора в реакционной смеси – 9 % мас.

Количество вещества, введённого в реакцию, моль/л		**Степень превращения ТТБДФХ, %**
Гидрохинон	**ТТБДФХ**	
0,09	0,244	75
0,122		99,3
0,18		100
0,244		100

Таблица 3.6.8 – Влияние концентрации 1,4-бензохинона на конверсию ТТБДФХ в реакции синтеза ТТББФ с использованием кислотного катализатора. Условия реакции: число оборотов мешалки – 1400 об/мин, T = 150 °C, растворитель – толуол, τ=30 мин, катализатор – 0,1 н H_2SO_4, содержание катализатора в реакционной смеси – 9 % мас.

Количество вещества, введённого в реакцию, моль/л		**Степень превращения ТТБДФХ, %**
1,4-Бензохинон	**ТТБДФХ**	
0,18	0,244	73,5
0,244		100

Газохроматографический анализ толуольной фракции реакционной смеси показал, что при реализации синтеза ТТББФ по схеме 3.6.2 с использованием кислотного катализатора достигается полная (100 %) конверсия ТТБДФХ при высокой селективности по целевому продукту – ТТББФ (см. табл. 3.6.9).

Экспериментальные данные показали, что восстановление ТТБДФХ до ТТББФ с использованием гидрохинона и олигогидрохинона (образующегося из 1,4-бензохинона в водной среде) эффективно протекает как в щелочной, так и в кислой среде. Оптимальные соотношения реагентов – 1 моль гидрохинона на 2 моль ТТБДФХ или 1 моль 1,4-бензохинона на 1 моль ТТБДФХ – обеспечивают

полную конверсию и высокую селективность по ТТББФ. Применение гидрохинона и 1,4-бензохинона обеспечивает количественное восстановление ТТБДФХ и демонстрирует более высокую степень конверсии по сравнению с традиционно используемым восстановителем – ДТБФ. Дополнительное преимущество достигается благодаря олигомеризации 1,4-бензохинона с образованием олигогидрохинона, обладающего восстановительными свойствами.

Таблица 3.6.9 – Концентрации исходного ТТБДФХ и продукта его восстановления ТТББФ в реакции с гидрохиноном и 1,4-бензохиноном в присутствии кислотного катализатора. Условия: число оборотов мешалки – 1400 об/мин, T = 150 °C, растворитель – толуол, концентрация катализатора – 0,1 н H_2SO_4, массовая доля в смеси – 9 %

Компонент	**Исходное мольное отношение реагентов**					
	ТТБДФХ: гидрохинон				**ТТБДФХ: 1,4-бензохинон**	
	2:1		**1:1**		**1:1**	
	τ реакции, мин					
	0	**30**	**0**	**30**	**0**	**30**
	Концентрация, мг/дм^3					
ТТБДФХ	1148,5	8,1	1154,6	0	1152,3	0
ТТББФ	2,2	1147,7	1,1	1160,7	0,5	1156,8

Высокая селективность по ТТББФ имеет критическое значение для последующего этапа синтеза 4,4′-бифенола, где чистота промежуточного продукта играет решающую роль.

ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОХИНОНОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ СИСТЕМ

В предыдущих главах были рассмотрены основные закономерности синтеза и превращений пространственно-затруднённых фенолов и хинонов, а также установлены оптимальные условия получения ТТБДФХ и ТТББФ. Однако проведённые эксперименты показали, что на стадии восстановления ТТБДФХ в присутствии двухатомных фенолов наряду с образованием ТТББФ в системе формируются дополнительные высокомолекулярные продукты, относящиеся к классу олигохинонов/олигогидрохинонов. Их появление связано со склонностью 1,2- и 1,4-бензохинонов к олигомеризации в водной фазе.

Глава 4 посвящена целенаправленному изучению условий образования олигохинонов, установлению механизма их формирования и выяснению молекулярно-структурных особенностей получаемых олигомерных систем. Особое внимание уделено подтверждению олигомерной природы продуктов методами гельпроникающей хроматографии, MALDI-TOF масс-спектрометрии, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также ЭПР/ЭЯДР, позволяющими связать наблюдаемые спектральные признаки с наличием хиноидных и фенольных фрагментов, степенью сопряжения и присутствием парамагнитных центров. Дополнительно рассматривается влияние среды (кислой/нейтральной/щелочной), температуры, а также роли воды на протекание олигомеризации и на эффективность восстановительных процессов с участием ТТБДФХ и ТТБСХ.

Важной задачей главы является переход от описания побочного образования олигомерных продуктов к их практическому использованию как основы функциональных материалов. Показано, что олигохиноны обладают сочетанием ценных свойств – кислотностью (способностью к образованию солей), возможностью допирования и изменяемой электропроводностью, а также способностью к образованию солей с ионами металлов переменной валентности. Формирование фенолятных и хиноидных солей металлов существенно влияет на электронную структуру и физико-химические свойства получаемых материалов, открывая возможности их

применения в каталитических и электрохимических системах. Это создаёт предпосылки для разработки на их основе каталитических систем: в главе рассматривается синтез олигопирокатехолатов натрия, никеля и меди, их твердофазная структурная организация и связь состава с каталитической активностью в модельной реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия. Отдельный блок главы посвящён оценке эксплуатационной стабильности полученных катализаторов и кинетическим характеристикам процесса, что важно для последующего масштабирования и технологической реализации.

Наряду с каталитическими направлениями в главе раскрыт потенциал олигохинонов как стабилизирующих добавок для полимерных материалов. Рассматривается их влияние на термоокислительную устойчивость полифениленсульфида и на радиационную стойкость полипропиленовых композиций, что демонстрирует универсальность олигомерных хиноидно-фенольных систем как источника антиоксидантной и антирадиационной защиты. Таким образом, в данной главе олигохиноны представлены не только как продукты сопутствующих превращений в хинон-фенольных редокс-системах, но и как самостоятельная платформа для создания новых катализаторов и эффективных стабилизаторов, объединяющих химическую активность, структурную вариабельность и прикладную значимость.

4.1 Механизм образования олигохинонов при восстановлении 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона

В результате проведённых экспериментов, относящихся ко второй стадии синтеза ТТББФ – восстановлению ТТБДФХ, установлены оптимальные мольные соотношения реагентов: для системы 1,4-бензохинон – ТТБДФХ оптимальное соотношение составляет 1:1, а для пары гидрохинон – ТТБДФХ – 1:2. По литературным данным [265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 275, 276, 277], гидрохинон и 1,4-бензохинон склонны к олигомеризации с образованием олигогидрохинона и/или олигобензохинона. При этом на восстановление 2 моль ТТБДФХ требуется 1

моль гидрохинона, что соответствует передаче четырёх атомов водорода. Это соотношение указывает на вероятность образования олигомерного соединения в процессе восстановления.

Разделение смесей олигохинонов и сопутствующих продуктов осуществляется за счёт различий в фазовом состоянии и растворимости компонентов: олигохиноны преимущественно переходят в твёрдую фазу или водную фазу и отделяются фильтрованием, тогда как низкомолекулярные продукты остаются в органической фазе и извлекаются стандартными методами (отстаивание, фильтрация, перекристаллизация).

Для подтверждения протекания реакции олигомеризации был исследован продукт реакции между 1 молем гидрохинона и 2 молями ТТБДФХ в присутствии катализатора – водного раствора NaOH с концентрацией 0,75 моль/л (см. табл. 3.6.6). Молекулярную массу синтезированного соединения определяли методом гельпроникающей хроматографии. Установлено, что только 5 % массы продукта растворилось в тетрагидрофуране, что указывает на его неоднородность и низкую растворимость. У растворённой фракции были получены следующие параметры: среднечисловая молекулярная масса $\bar{M}_n$=2133, среднемассовая $\bar{M}_w$=2680, а также средневзвешенная $\bar{M}z$=2929. Рассчитанный показатель полидисперсности КД= $\bar{M}w$/ $\bar{M}n$=1,257 с высокой вероятностью свидетельствует о том, что данная фракция обладает олигомерной природой.

Строение олигомерного продукта определялось методами ИК-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Так как в процессе восстановления ТТБДФХ предполагалось образование олигохинона, ожидалось выявление в ИК-спектре полос поглощения, характерных для 1,4-бензохинона. Сравнительный анализ данных, представленных на рисунке 4.1.1, показывает заметное сходство спектров олигомерного продукта и 1,4-бензохинона, что подтверждает наличие хиноидных структурных фрагментов в составе олигомера. Оба спектра демонстрируют пики при 820, 1330 и 1650 $см^{-1}$ с совпадающими максимумами, что указывает на наличие аналогичных функциональных групп в исследуемых образцах.

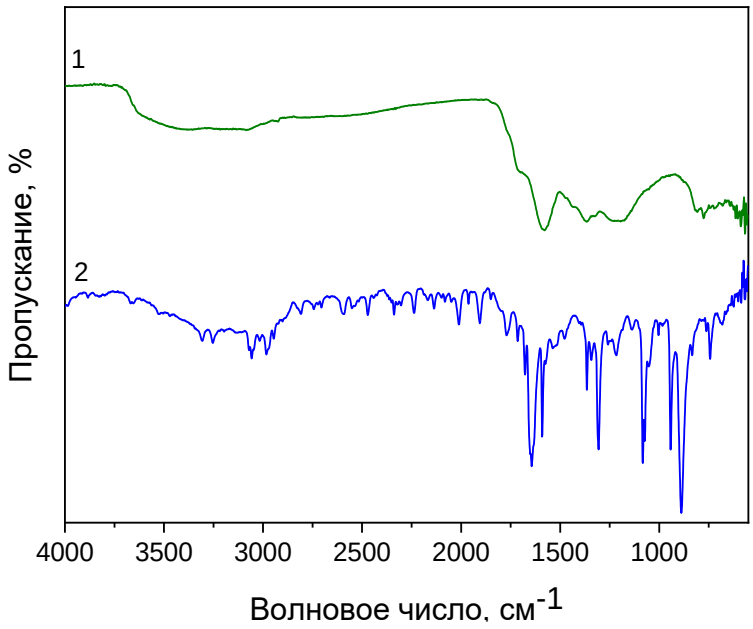


Рисунок 4.1.1 – ИК-спектры синтезированных образцов – 1,4-бензохинона и олигохинона

Анализируя ИК-спектры, можно сделать следующие выводы:

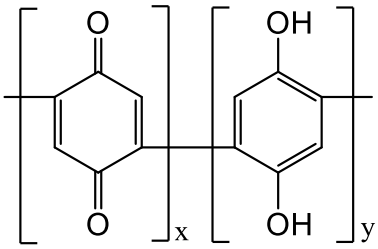
- Полоса в диапазоне 1550–1700 $см^{-1}$ соответствует валентным колебаниям карбонильных групп, что свидетельствует о наличии оксофункциональности в структуре.

- В области 1250–1350 $см^{-1}$ наблюдаются полосы, характерные для C–C связей в гексадиеновом фрагменте, типичных для бензохинонных систем.

- Диапазон 800–850 $см^{-1}$ соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям связей C–H в ароматическом кольце, указывающим на присутствие ароматических структур.

- Широкая полоса поглощения в области 3000–3600 $см^{-1}$ указывает на присутствие гидроксильных групп, что может свидетельствовать о формировании олигомерной структуры. Интерпретация этой полосы как сигнала от OH-групп позволяет предположить включение гидрохиноновых фрагментов в структуру продукта.

На основании данных ИК-спектроскопии можно заключить, что в процессе синтеза ТТББФ образуется олигомерное соединение, структура которого содержит фрагменты как бензохинонного, так и гидрохинонного типа:



Дополнительное исследование образца было выполнено с использованием метода ЭПР, основанного на резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами. Этот метод позволяет выявлять парамагнитные центры в структуре материала. Для конъюгированных полимеров, содержащих sp^2-гибридизованные атомы углерода с делокализованной π-электронной системой, характерно появление сигналов парамагнитных центров в ЭПР-спектре.

Регистрация спектра ЭПР 1,4-бензохинона невозможна без воздействия УФ-облучения, что подтверждается результатами, приведёнными на рис. 4.1.2 и 4.1.3. В отличие от него, олигохинон демонстрирует спектр в виде одиночной линии, описываемой аксиально-анизотропным g-тензором (g⊥, g∥) (см. рис. 4.1.2 и 4.1.4).

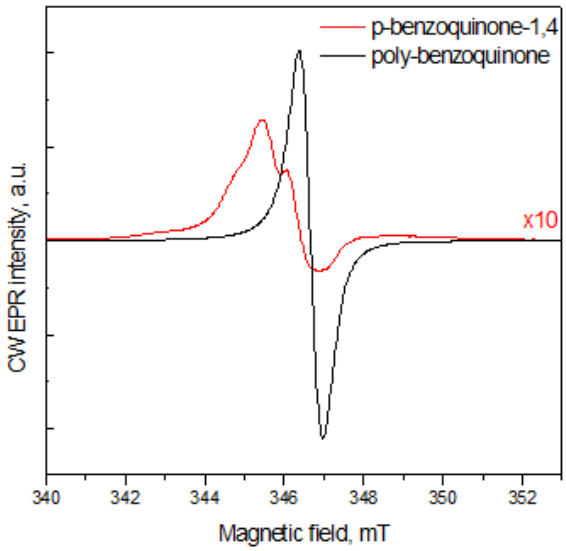


Рисунок 4.1.2 – ЭПР-спектры олигохинона и 1,4-бензохинона. Спектр 1,4-бензохинона получен в стационарном режиме после воздействия УФ-излучения при температуре 20 К

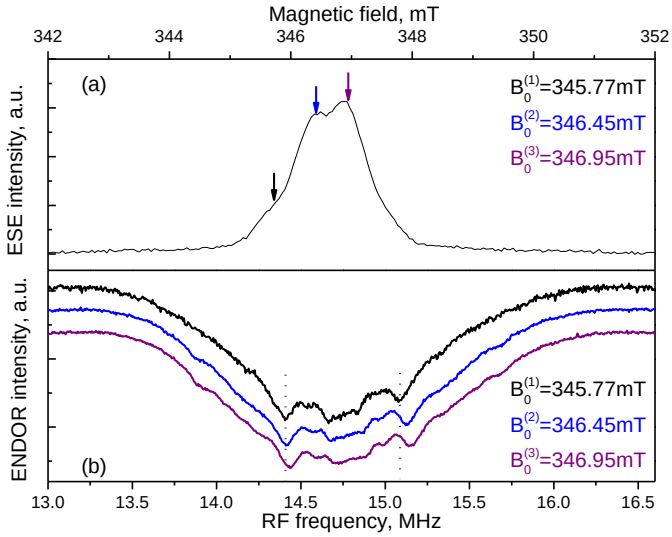


Рисунок 4.1.3 – Спектры электронного спинового эха ЭПР (a) и ЭЯДР (b) для образца 1,4-бензохинона, полученные при освещении УФ-лампой

Результаты указывают на то, что в процессе восстановления ТТБДФХ формируется олигомерный продукт с делокализованной электронной системой, наличие которой свидетельствует о присутствии парамагнитных центров. Это подтверждает олигомерный характер полученного материала и согласуется с предположением о протекании реакции олигомеризации при синтезе ТТББФ с участием гидрохинона и 1,4-бензохинона.

Без воздействия ультрафиолетового излучения интенсивность сигналов 1,4-бензохинона крайне низка, что делает проведение ЭПР-анализа невозможным. Однако при УФ-облучении происходит разделение зарядов, приводящее к формированию парамагнитных комплексов. Эти комплексы дают чёткие ЭПР-сигналы, по своим характеристикам сходные с анион-радикалом 1,4-бензохинона (см. рис. 4.1.3) [425].

Дополнительно спектры, зарегистрированные методом ЭЯДР (электронно-ядерного двойного резонанса, ENDOR) при двух различных значениях магнитного поля, содержат выраженные пики, соответствующие кольцевым протонам 1,4-бензохинона, что подтверждает особенности структуры и радикальных взаимодействий в анализируемом материале (рис. 4.1.4).

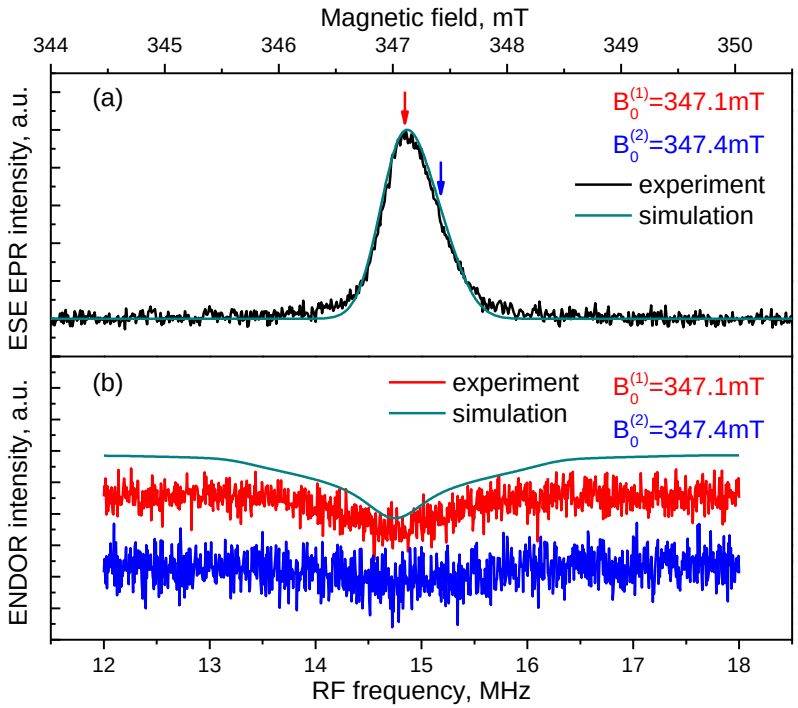


Рисунок 4.1.4 – ЭПР-спектр олигохинона, зарегистрированный по амплитуде спинового эха, и его модель, рассчитанная с использованием аксиально-симметричного g-тензора (a); спектры ЭЯДР (b), полученные при двух значениях магнитного поля, указанных на рисунке (a) стрелками

Моделирование ЭЯДР-спектров для 1,4-бензохинона и олигобензохинона, выполненное с учётом диполь-дипольных взаимодействий, показало хорошее согласие с экспериментальными результатами, что указывает на протекание олигомеризации гидрохинона в процессе синтеза ТТББФ. Спектры ЭЯДР (рис. 4.1.3 (b) и 4.1.4 (b)) указывают на образование олигомерных структур. Это дает основание утверждать, что исследуемый объект представляет собой олигохинон/олигогидрохинон, подтверждая олигомеризацию гидрохинона в процессе синтеза ТТББФ.

На основании совокупных данных, полученных методами гельпроникающей хроматографии, ИК-спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса, а также анализа литературных источников, можно сделать вывод о том, что как 1,4-бензохинон, так и гидрохинон, применяемые при синтезе ТТББФ, способны подвергаться олигомеризации под действием щелочных или кислотных катализаторов [322]. Полученные результаты указывают, что синтезированный продукт имеет природу олигохинона/олигогидрохинона. На основе этих предположений может

быть предложена следующая схема синтеза ТТББФ с образованием олигомерного продукта на основе гидрохинона, как показано на схеме 4.1.1:

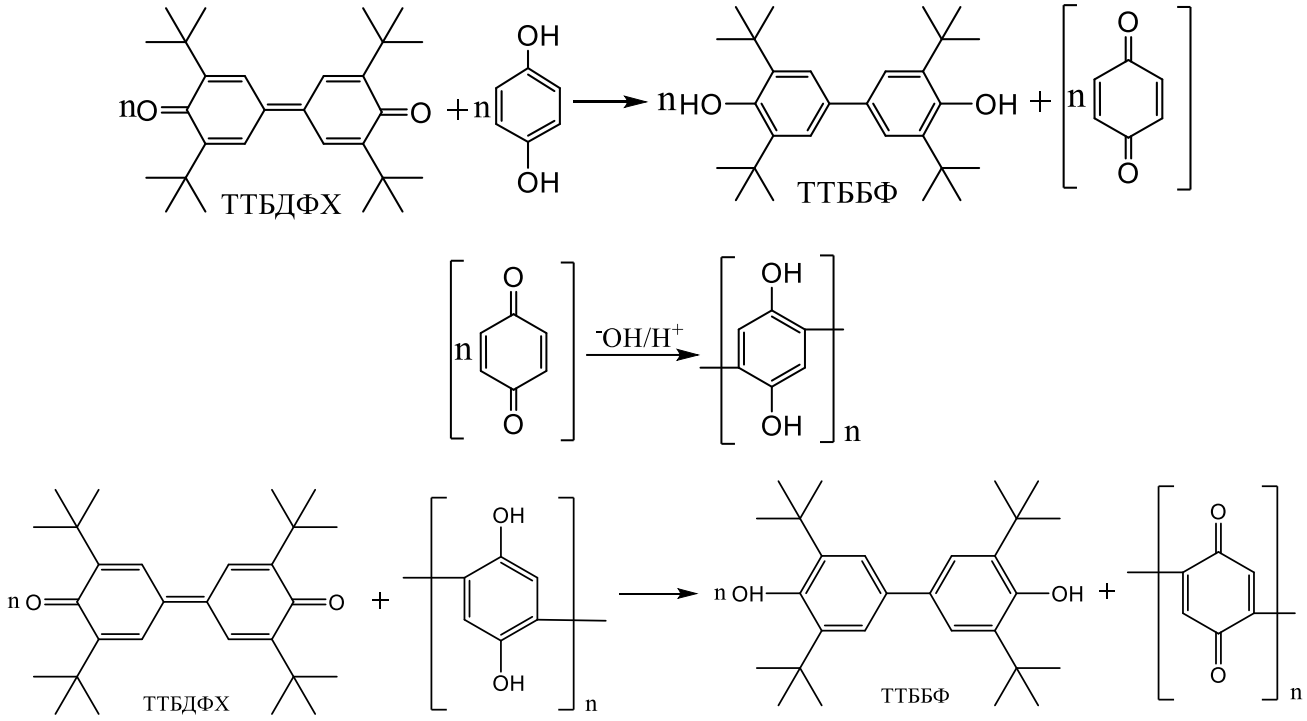


Схема 4.1.1

На первой стадии ТТБДФХ выступает в роли окислителя (дегидрирующего агента) для гидрохинона, превращая его в 1,4-бензохинон и одновременно восстанавливаясь до ТТББФ. На следующем этапе 1,4-бензохинон в щелочной среде подвергается олигомеризации с образованием олигогидрохинона согласно известному механизму [271].

Образование олигогидрохинона из 1,4-бензохинона было подтверждено проведением модельного эксперимента в автоклаве в условиях синтеза (Т=200 °С, количество воды 100 мл, количество 1,4-бензохинона 10 г, продолжительность реакции 6 часов). Механизм олигомеризации 1,4-бензохинона можно представить в следующем виде:

1-я стадия – депротонирование. В силу повышенной кислотности протонов в α-положении (в положении относительно карбонильных групп) молекула 1,4-бензохинона подвергается отщеплению протона под действием основания с образованием анионного центра (схема 4.2.2):

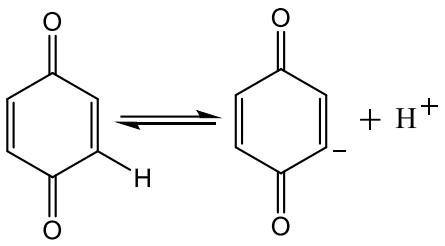


Схема 4.2.2

2-я стадия – нуклеофильное присоединение. Образовавшийся анион выступает в роли нуклеофила и атакует электроно-дефицитный атом углерода активированной двойной связи C=C другой молекулы бензохинона, что приводит к образованию C–C-связи и росту олигомерной цепи (схема 4.2.3):

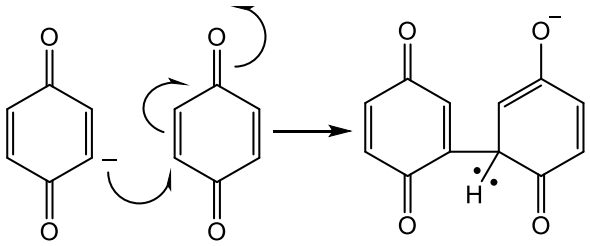


Схема 4.2.3

3-я стадия – внутримолекулярное восстановление. На заключительном этапе происходит перенос водорода (реакция редокс-типа), при котором связь C–H участвует в восстановлении карбонильной группы (C=O), что обеспечивает стабилизацию образующегося олигомера (схема 4.2.4):

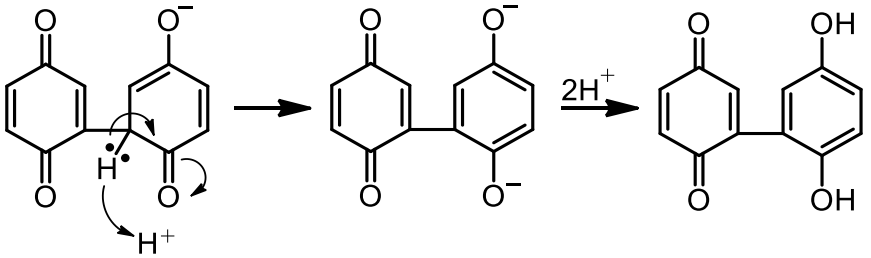


Схема 4.2.4

Таким образом, олигомеризация 1,4-бензохинона протекает по механизму нуклеофильной поликонденсации, включающей депротонирование – присоединение – редокс-перенос, и сопровождается образованием поликонденсированных структур с сопряжённой системой связей.

Спектры ИК-пропускания (рис. 4.1.5) демонстрируют характерные особенности исследованных веществ.

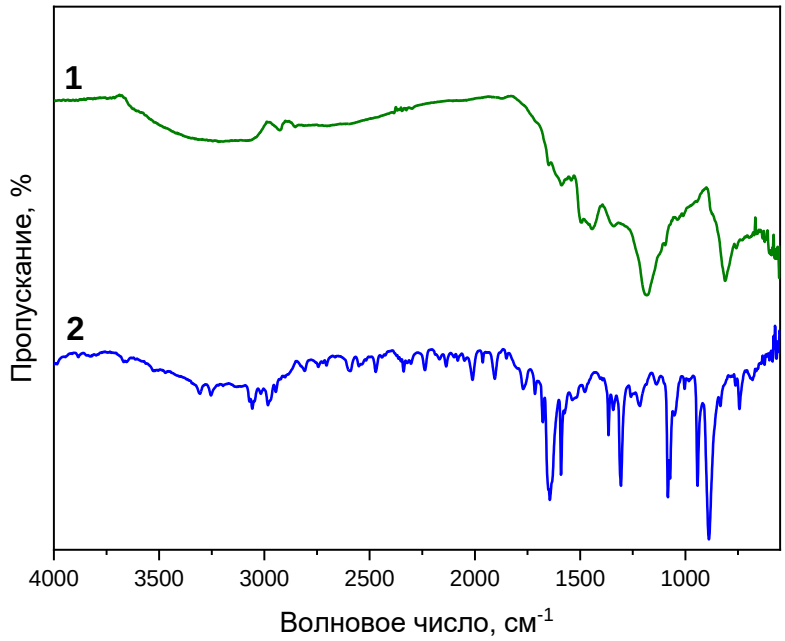


Рисунок 4.1.5 – ИК-спектры: 1 – олигогидрохинон; 2 – 1,4-бензохинон

ИК спектр олигогидрохинона (рис. 4.1.5) характеризуется наличием широкой слабо выраженной полосы в области 3400–3200 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям гидроксильных групп (O–H) с образованием межмолекулярных водородных связей. Кроме того, присутствует полоса средней интенсивности в области 1600–1500 $см^{-1}$, связанная с колебаниями ароматических связей C=C, а также характерные пики в диапазоне 1200–1000 $см^{-1}$, обусловленные наличием фенольных и эфирных связей (C–O). Спектр 1,4-бензохинона (рис. 4.1.6), напротив, отличается отсутствием широкой полосы гидроксильных групп и наличием четкой интенсивной полосы в районе 1650–1660 $см^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям карбонильной группы (C=O). Также наблюдаются четкие полосы в диапазоне 1600–1450 $см^{-1}$, отражающие ароматические скелетные колебания (C=C), и интенсивные пики в области 1300–1000 $см^{-1}$, характерные для ароматических и эфирных

связей (C–O), которые выражены более отчетливо, чем в спектре олигогидрохинона. Таким образом, полученные спектры позволяют однозначно идентифицировать вещества по наличию или отсутствию гидроксильных и карбонильных функциональных групп.

Олигомеризация 1,4-бензохинона может протекать как по анионному, так и по катионному механизмам. В щелочной среде процесс инициируется образованием хинон-анионного интермедиата, способного присоединять новые мономерные звенья с последующим протонированием и образованием олигогидрохинона. В кислой среде реакция может идти по катионному пути [271]. На завершающем этапе в присутствии ТТБДФХ олигогидрохинон окисляется до олигобензохинона, при этом ТТБДФХ восстанавливается до ТТББФ (см. схему 4.1.1).

Экспериментальные результаты подтвердили, что гидрохинон и 1,4-бензохинон через стадию образования олигогидрохинона эффективно восстанавливают ТТБДФХ до ТТББФ как в щелочной, так и в кислотной среде [426].

Образование олигомерного продукта – олигохинона, протекающее в условиях синтеза ТТББФ, имеет важное значение с точки зрения получения функциональных материалов. Олигохинон характеризуется ценными электрическими свойствами, что делает его перспективным для использования в специализированных электронных устройствах. Уникальные характеристики данного соединения продолжают вызывать интерес у исследователей и подчёркивают его потенциал в контексте развития современных технологических решений [278, 279, 280, 281, 282, 305, 321, 368, 427, 428, 429, 430].

4.2 Олигомеризация гидрохинона, пирокатехина и 1,4-бензохинона

Ранее было показано, что при восстановлении ТТБДФХ до ТТББФ в присутствии гидрохинона и 1,4-бензохинона происходит образование как ТТББФ, так и олигомерного продукта (олигохинона).

В дальнейшем было проведено дополнительное исследование таких реакций окислительного дегидрирования с использованием новых окисляющих и гидрирующих агентов. В качестве объектов исследования были выбраны: гидрохинон, пирокатехин, 1,4-бензохинон и 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-стильбенхинон (ТТБСХ).

Реакции, представленные на схеме 4.2.1, демонстрируют, что при взаимодействии ТТБСХ с гидрохиноном последний окисляется до 1,4-бензохинона. Образующийся 1,4-бензохинон в водной фазе превращается в олигогидрохинон, проявляющий восстановительные свойства, тогда как ТТБСХ функционирует в качестве окислителя. Таким образом, протекают окислительно-восстановительные процессы, результатом которых является одновременное образование двух продуктов: 4,4′-этиленбис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) (ТТБЭБФ) и олигохинона.

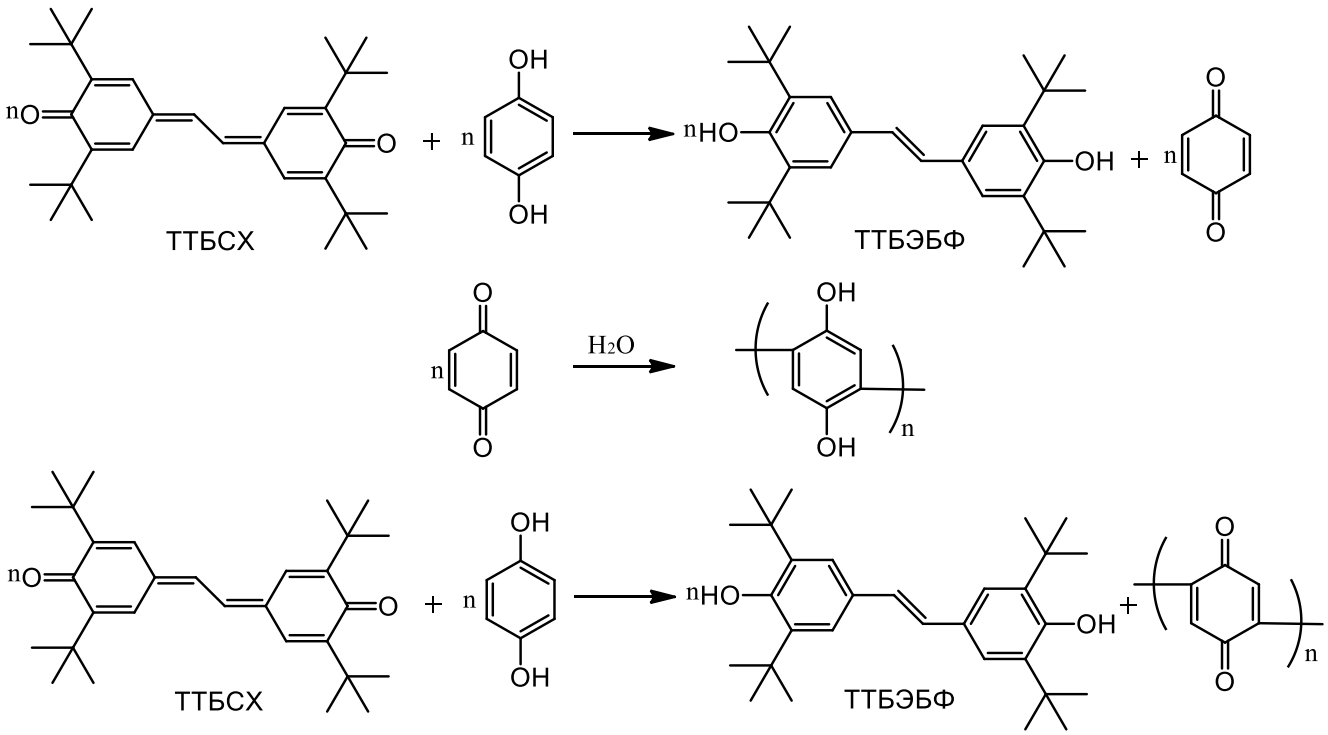


Схема 4.2.1

Согласно схеме реакции, для восстановления ТТБСХ до ТТБЭБФ требуется 4 атома водорода, что определяет количественное соотношение реагентов, взятых в реакцию: ТТБСХ (0,0115 моль) и гидрохинона (0,0225 моль).

Реакция проводится в присутствии воды в нейтральной, кислой либо щелочной средах, используя углеводородный растворитель (толуол), в котором находятся

дегидрирующий агент и исходный мономер. Температурный диапазон реакции составляет 150–200 °C, а время реакции не превышает 3 часов.

Применение пространственно затруднённого стильбенхинона в качестве окислителя не описано в доступных литературных источниках, что делает этот подход перспективным для дальнейших исследований. Данный подход позволяет одновременно синтезировать олигохинон и ТТБЭБФ – соединение, хорошо известное своей высокой эффективностью в качестве антиоксиданта для полимерных материалов.

Разработанный подход отличается рядом важных преимуществ: достигается почти полное превращение ТТБСХ (до 98 %) в процессе окислительного дегидрирования, обеспечивается высокий выход олигохинона, а технологическая схема выделения целевых продуктов из реакционной смеси остаётся простой и удобной в реализации. Олигохинон легко отделяется из водной фазы фильтрацией, тогда как ТТБЭБФ выпадает в осадок при охлаждении углеводородной фазы до комнатной температуры и также может быть извлечён фильтрованием. Существенным достоинством метода является возможность повторного использования фильтратов, что способствует снижению расхода реагентов и минимизации образования жидких отходов, повышая тем самым экологическую и экономическую эффективность процесса.

Важным аспектом предлагаемого метода является также возможность лёгкой регенерации исходного ТТБСХ из образующегося в ходе реакции ТТБЭБФ, согласно схеме 4.2.2. Это открывает перспективу реализации технологии синтеза олигохинона в непрерывном режиме с минимальным расходом ТТБСХ, ограниченным исключительно его механическими потерями в процессе. Таким образом, достигается высокая экономичность и устойчивость процесса за счёт эффективного замыкания внутреннего цикла реагентов.

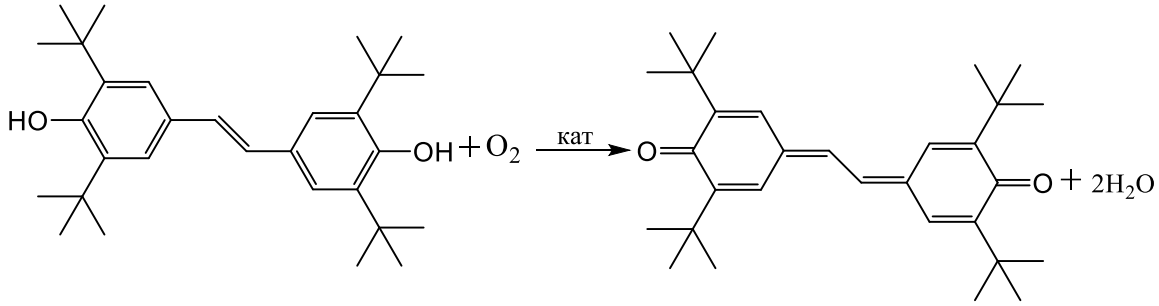


Схема 4.2.2

В ходе исследования было проведено всестороннее изучение факторов, влияющих на ход реакции, включая температурные условия, тип реакционной среды (нейтральная, кислая или щелочная), а также растворимость реагентов в органических и неорганических растворителях. Дополнительно было проанализировано как изменение химической структуры олигохинонов отражается на их физических и химических свойствах. Одним из ключевых параметров оказалась температура: с её повышением наблюдается значительное увеличение степени превращения ТТБСХ. При температуре 100 °С и концентрации NaOH 0,75 моль/л (9 % мас. в толуоле) конверсия составила 15,00 %; при 150 °С – 83,50 %, при 160 °С – 87,50 %, при 170 °С – 91,75 %, а при 200 °С достигла максимального значения 98,00 %.

Все исследованные олигохиноны не растворяются в воде и толуоле, проявляют слабую растворимость в ацетоне и кислотах, однако ряд соединений хорошо растворим в ДМФА, ДМСО и в щелочных растворах (табл. 4.2.5.1). Синтезированные олигохиноны на основе гидрохинона, 1,4-бензохинона и пирокатехина представляют собой порошки тёмно-зелёного или чёрного цвета.

Тем не менее, остаются неясными вопросы молекулярно-структурного строения образующихся олигохинонов. В частности, неизвестно, имеют ли полученные олигохиноны линейное или разветвленное строение, присутствуют ли в их структуре полициклические ароматические молекулы, сохраняются ли гидроксильные группы в неизмененном виде или они частично превращаются в кетонные группы, а также происходит ли образование таутомерных переходных форм.

Кроме того, в процессах образования натриевых солей олигохинонов остается невыясненным, какие типы солей образуются: монозамещенные на одну функциональную гидроксильную группу или межмолекулярно-ассоциированные. Важным также является исследование образования солей или комплексов переходных металлов при процессах переметаллирования натриевых солей солями меди, железа и других металлов. Остается неизвестным, образуются ли макромолекулярные комплексы, обычные фенолят-хиноидные соли или ионно-заряженные соли по типу полиамфолитов. Эти вопросы будут подробно исследованы ниже.

4.2.1 Свойства олигохинонов

Молекулярные массы полученных олигохинонов определялись с использованием MALDI-TOF масс-спектрометрии. Согласно данным, представленным на рисунках 4.2.1.1 и 4.2.1.2, исследуемые олигохиноны представляет собой совокупность фрагментов различной молекулярной массы, причем максимальные значения составляют 1156,3 Да для олигогидрохинона и 1421,4 Да для олигопирокатехола. Эти значения предполагают, что наиболее вероятной молекулярной структурой для данных продуктов являются олигомеры, содержащие 9–13 ароматических колец, линейно соединенных между собой в орто- или мета-положениях относительно гидроксильных групп.

Наиболее интенсивные пики молекулярной массы находятся в диапазоне 500–700 Да, что соответствует структурам, включающим 5–6 связанных ароматических колец. Средний размер отдельных ароматических фрагментов составляет 3–4 бензольных кольца, однако это не исключает присутствия в молекулах олигохинонов моно- и бициклоароматических фрагментов, а также более сложных конденсированных ароматических систем. Согласно литературным данным, структуры типа полибензофуранов также могут быть образованы в подобных реакциях [290, 292, 293].

Средняя молекулярная масса олигогидрохинона согласно спектру (рис. 4.2.1.1) составляет 1156,3 Да. Средняя молекулярная масса олигопирокатехола, согласно спектру (рис. 4.2.1.2), составляет 1421,4 Да.

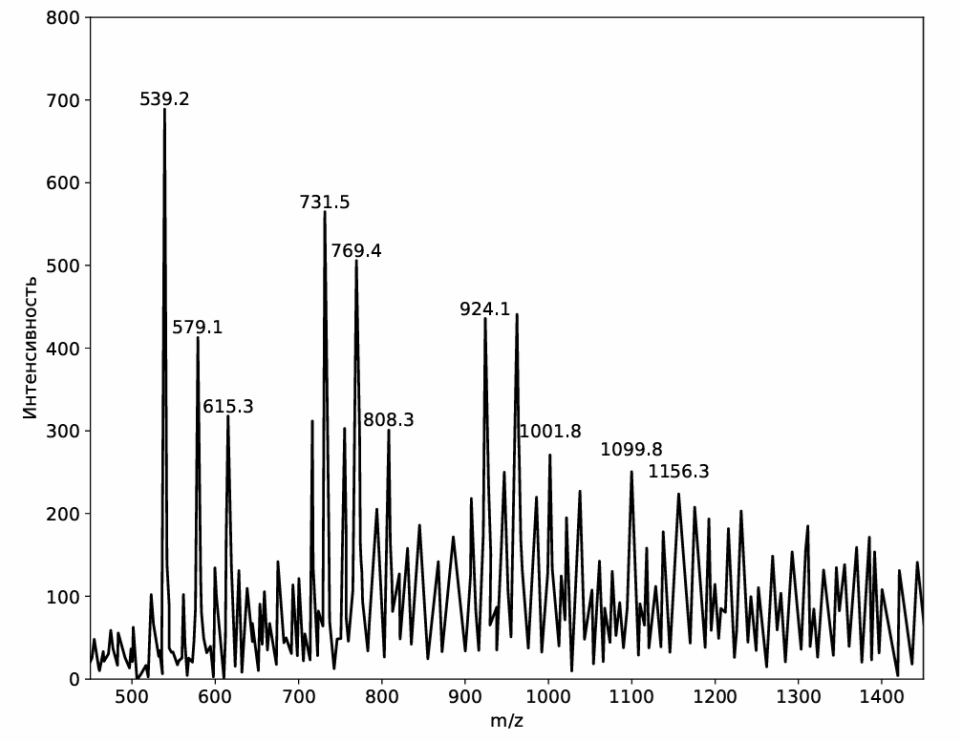


Рисунок 4.2.1.1 – Спектр MALDI TOF олигогидрохинона

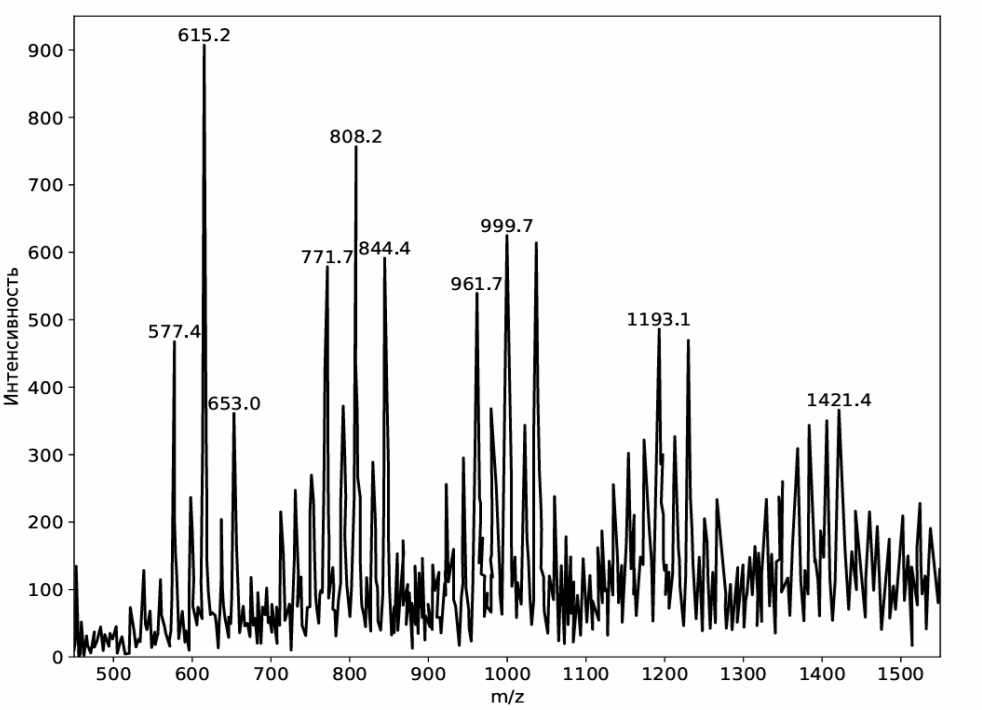


Рисунок 4.2.1.2 – Спектр MALDI TOF олигопирокатехола

В рассматриваемом случае образование высокоциклических макромолекул представляется маловероятным, поскольку синтезированные олигохиноны сохраняют кислотные свойства. Это подтверждается их способностью к образованию

натриевых солей и наличием функциональных гидроксильных и карбонильных групп. Также не исключено участие промежуточных таутомерных форм, координированных с ионами натрия, по аналогии с литиевыми солями бензохинона, описанными в работе [430].

Таким образом, возможно образование не хелатных комплексов, а ион-заряженных резонансных или же таутомерных форм олигохинона.

Анализ ИК-спектров олигохинонов, полученных на основе различных мономеров – гидрохинона, 1,4-бензохинона, 1,2-бензохинона и пирокатехина – в диапазоне 470–4000 $см^{-1}$ показывает наличие общего спектрального профиля, что указывает на сходство их структурных фрагментов (рис. 4.2.2.1). Область поглощения в пределах 1550–1750 $см^{-1}$ соответствует колебаниям карбонильных групп. Полосы поглощения в диапазоне 1300–1500 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям связей C–C в гексадиеновом фрагменте. Интервал 800–850 $см^{-1}$ связан с внеплоскостными деформационными колебаниями связей C–H. Широкий спектральный диапазон 3750–1900 $см^{-1}$ указывает на присутствие гидроксильных групп и может свидетельствовать о формировании олигомерных структур и межмолекулярных ассоциатов.

Сравнение ИК-спектров с предполагаемой структурой олигохинонов подтверждает наличие различий в составе функциональных групп, обусловленных природой мономера.

На рисунке 4.2.2.2 представлены ИК-спектры олигобензохинонов – 1,4 и 1,2. Сравнение ИК-спектров ТТБСХ (соединение 1) и полученного продукта (соединение 2) (рис. 4.2.2.3) показывает, что в спектре соединения 2 отсутствуют полосы поглощения, характерные для сопряжённого диенового фрагмента (Ar=C–C=Ar) при 1605 $см^{-1}$ и карбонильной группы (C=O) в той же области, которые присущи ТТБСХ. Вместо них фиксируются полосы, соответствующие гидроксильным группам (O-H) при 3627 и 1231–1133 $см^{-1}$, а также этиленовым связям (C=C) при 1437 и 660–730 $см^{-1}$, что характерно для соединения 2. Дополнительно образование соединения 2 (ТТБЭБФ) подтверждается его температурой плавления, равной 240 °C [341].

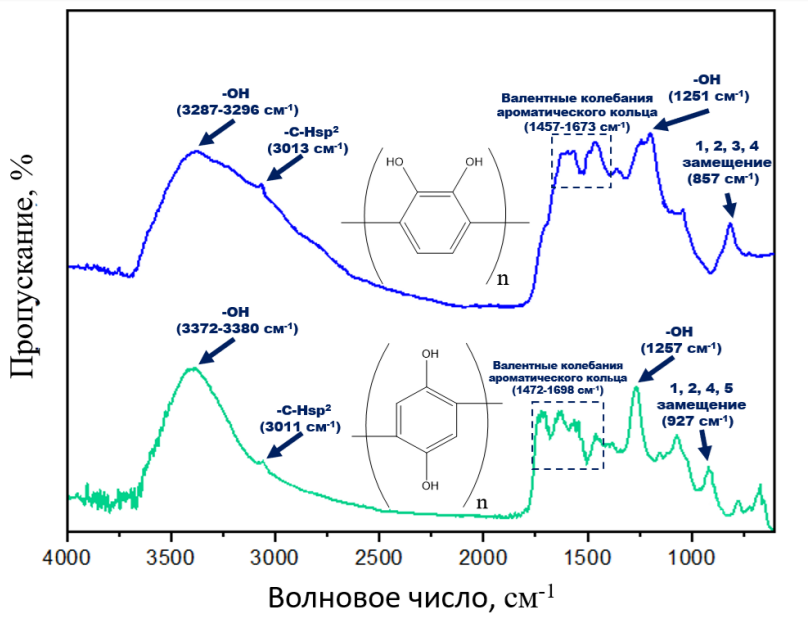


Рисунок 4.2.2.1 – ИК-спектры олигогидрохинона и олигопирокатехола

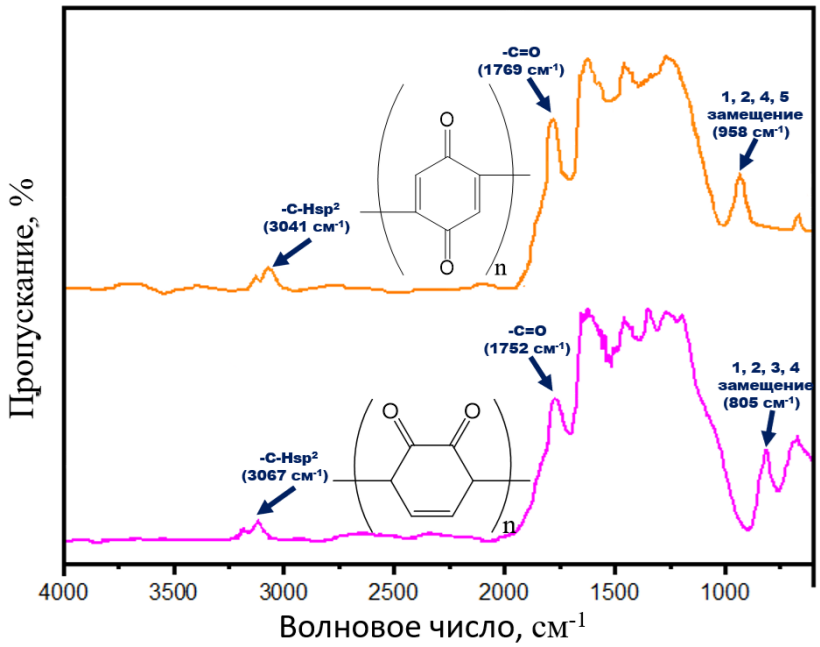


Рисунок 4.2.2.2 – ИК-спектры олигобензохинонов 1,4- и 1,2-

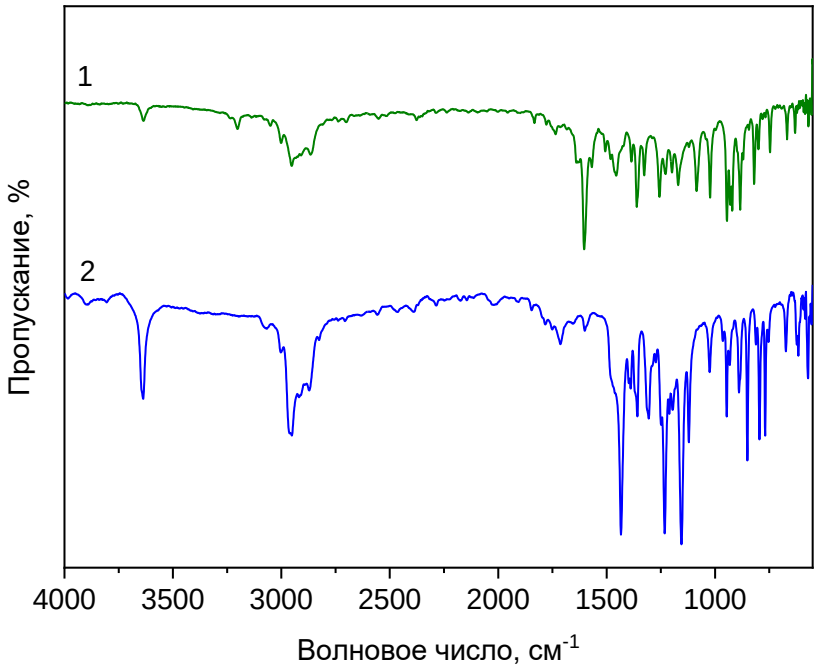


Рисунок 4.2.2.3 – ИК-спектры: 1 – ТТБСХ и 2 – ТТБЭБФ

Результаты ЯМР-спектроскопии подтвердили ранее предложенную структуру олигомерного соединения (рис. 4.2.3.1). На рисунке приведены спектры твёрдо-фазного ^{13}C CP/MAS ЯМР, зарегистрированные при различных скоростях вращения образца. Спектр содержит три характерных сигнала. Наиболее интенсивный пик при ~170 ppm соответствует винильным атомам углерода, расположенным у карбонильных групп в циклогексадиеноновых фрагментах олигохинона (позиции C2 и C5). Высокая интенсивность этого сигнала связана с электронной дефицитностью указанных атомов, вызывающей их смещение в область больших химических сдвигов.

Менее выраженные пики при 150 и 180 ppm соответствуют атомам углерода в позициях C3, C6 и C1, C4 соответственно. Сигналы в области 180 ppm связаны с карбонильными атомами (C=O), характерными для конъюгированных хиноидных структур. Эти атомы обладают высокой электронной плотностью и отсутствием протонов, в результате чего их резонансы фиксируются в виде узких, однако малоинтенсивных пиков, характерных для карбонильных групп.

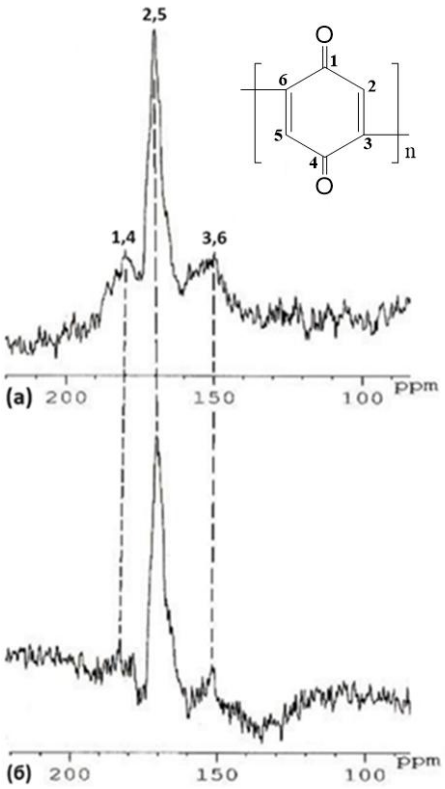


Рисунок 4.2.3.1 – ЯМР ^{13}C спектр 6,0 кГц (a) и 9,5 кГц (b)

Пики в области 150 ppm относятся к ароматическим атомам углерода в позициях C3 и C6, которые участвуют в процессах сшивки или замещения в структуре олигомера. Их пониженная интенсивность обусловлена вариабельностью химического окружения, возникающей при образовании межмолекулярных связей, а также отсутствием связанных протонов. Таким образом, совокупность слабых пиков в этих областях отражает структурную неоднородность и частичную поликонденсацию олигохинонов.

Анализ элементного состава образца был проведён с использованием энергетически-дисперсионного спектрометра, встроенного в сканирующий электронный микроскоп, результаты которого представлены в таблице 4.2.4.1. Этот метод позволяет проводить качественный и количественный анализ состава образца, выявляя элементы в пределах его поверхности с высокой точностью.

Элементный состав по содержанию атомов водорода соответствует среднечисленной молекулярной массе олигохинона с шестью ароматическими бензольными кольцами, что также соотносится с интенсивностью максимального молекулярного пика MALDI.

Таблица 4.2.4.1 – Элементный состав полученного олигомера

Элемент	**% вес.**	**% атом.**
C	52,69	52,17
H	4,46	4,45
O	42,85	43,38

Однако повышенное содержание атомов кислорода свидетельствует, скорее всего, о пероксидных формах, описанных в работе [431] или же частично промежуточных структур с эфирной кислородной связью по типу полифенольных эфиров [341] (схема 4.2.4.1).

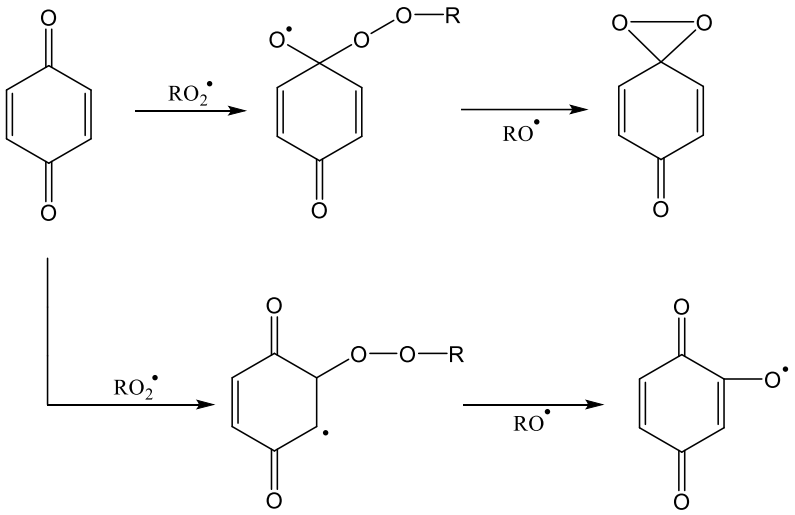


Схема 4.2.4.1

Растворимость олигохинонов представлена в табл. 4.2.5.1. Синтезированные олигохиноны нерастворимы в воде, толуоле и кислотах, тогда как в ряде органических растворителей, например в ацетоне и ацетонитриле, их растворимость различается. При этом они хорошо растворяются в водных растворах щелочей.

Модификация олигохинонов бромом приводит к улучшению их растворимости. Сравнивая данные таблиц 4.2.5.1 и 4.2.5.2, можно отметить, что бромсодержащие олигохиноны хорошо растворяются в ацетоне, ДМФА, ДМСО и в растворах щелочей, не растворяются в воде, толуоле и кислотах, а также плохо растворяются в ацетонитриле. Таким образом, существенное отличие между синтезированными олигохинонами и их бромсодержащими аналогами заключается в том, что бромсодержащие олигохиноны имеют значительно лучшую растворимость.

Таблица 4.2.5.1 – Растворимость олигохинонов

Растворитель	**Олиго-гидрохинон**	**Олиго-пирокатехол**	**Олиго-бензохинон-1,4**	**Олиго-бензохинон-1,2**
Вода дист.	Н	Н	Н	Н
Ацетон	М	М	М	М
Толуол	Н	Н	Н	Н
ДМФА	Р	Р	Н	Н
ДМСО	Р	Р	Н	Н
Ацетонитрил	М	М	М	М
H_2SO_4 0,1 М	Н	М	Н	Н
22 %-й NaOH	Р	Р	Р	М
11 %-й NaOH	Р	Р	Р	М
5 %-й NaOH	Р	Р	Р	М
6 %-й NaOH	Р	Р	Р	М

Согласно проведенным исследованиям [432], атомы брома или хлора способствуют увеличению ионной проводимости хинонов, что, в свою очередь, улучшает их сольватацию в различных растворителях. Это связано с высокой электроотрицательностью и способностью атомов галогенов образовывать взаимодействия с молекулами растворителя.

Кроме того, наличие небольшого количества воды может привести к образованию бромоводорода, который способен восстанавливать хинон до гидрохинона. Это свойство является важным фактором в реакциях, связанных с окислительно-восстановительными процессами.

Также атомы брома способны легко образовывать π-комплекс с молекулами гидрохинона, что значительно повышает его растворимость в различных растворителях. Такое поведение открывает возможности для применения бромированных

хинонов в качестве материалов для накопления энергии и катодных материалов в электрохимических устройствах.

Таблица 4.2.5.2 – Растворимость бромсодержащих олигохинонов

Растворитель	**Олиго-гидрохинон**	**Олиго-пирокатехол**	**Олиго-бензохинон-1,4**	**Олиго-бензохинон-1,2**
Вода дист.	Н	Н	Н	Н
Ацетон	Р	Р	Р	Р
Толуол	Н	Н	Н	Н
ДМФА	Р	Р	Р	Р
ДМСО	Р	Р	Р	Р
Ацетонитрил	Р	М	Н	М
H_2SO_4 0,1 М	Н	М	Н	Н
22 %-й NaOH	Р	Р	Р	М
11 %-й NaOH	Р	Р	Р	М
5 %-й NaOH	Р	Р	Р	М
6 %-й NaOH	Р	Р	Р	М

В таблице 4.2.6.1 представлены значения удельной объемной электропроводности ($\gamma\upsilon$, $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$) различных олигохинонов, как в недопантированном состоянии, так и после обработки различными допантами (галоид-анионами Cl^-, Br^-, I^-). Полученные результаты демонстрируют значительное влияние как химической природы мономерного звена, так и используемого допанта на проводящие свойства материалов.

В исходной (недопированной) форме наибольшую электропроводность демонстрирует олигобензохинон-1,2, достигая значения $1{,}1\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$. Наименьшая проводимость зафиксирована у олигобензохинона-1,4 – всего $1{,}8\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$. Олигопирокатехол и олигогидрохинон занимают промежуточное положение с удельной проводимостью $5{,}5\cdot10^{-8}$ и $3{,}2\cdot10^{-8}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$ соответственно. Эти показатели указывают на слабую проводимость всех образцов в их исходной форме, что типично для непроводящих полимеров без внешнего легирования.

Допирование хлором приводит к незначительному увеличению электропроводности. Особенно это заметно у олигобензохинонов, где значения возрастают до $3{,}6\cdot10^{-7}$ и $4{,}3\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$ соответственно. Олигопирокатехол также демонстрирует прирост проводимости до $1{,}4\cdot10^{-7}$ $Ом^{-1}\cdot м^{-1}$. В целом, хлор проявляет умеренный легирующий эффект.

Таблица 4.2.6.1 – Электропроводность олигохинонов

Название полимера	**Допант**	**Удельная объемная электропроводность, γ_{υ}, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$**
Олигопирокатехол	-	$5{,}5\cdot10^{-8}$
Олигогидрохинон	-	$3{,}2\cdot10^{-8}$
Олигобензохинон-1,2	-	$1{,}1\cdot10^{-7}$
Олигобензохинон-1,4	-	$1{,}8\cdot10^{-8}$
Олигопирокатехол	хлор	$1{,}4\cdot10^{-7}$
Олигогидрохинон	хлор	-
Олигобензохинон-1,2	хлор	$3{,}6\cdot10^{-7}$
Олигобензохинон-1,4	хлор	$4{,}3\cdot10^{-7}$
Олигопирокатехол	бром	$2{,}0\cdot10^{-5}$
Олигогидрохинон	бром	$1{,}2\cdot10^{-8}$
Олигобензохинон-1,2	бром	$5{,}6\cdot10^{-4}$
Олигобензохинон-1,4	бром	$2{,}3\cdot10^{-8}$
Олигопирокатехол	йод	$1{,}0\cdot10^{-7}$
Олигогидрохинон	йод	$1{,}2\cdot10^{-8}$
Олигобензохинон-1,2	йод	$1{,}8\cdot10^{-8}$

Наиболее выраженное влияние на электропроводность оказывает бром. Олигобензохинон-1,2, легированный бромом, демонстрирует резкий рост проводимости до $5{,}6\cdot10^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, что на несколько порядков выше исходного значения. Олигопирокатехол также существенно повышает проводимость – до $2{,}0\cdot10^{-5}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$. В то же время олигогидрохинон и jлигобензохинон-1,4 практически не изменяют свои электропроводные свойства, сохраняя уровень ~10^{-8} Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ даже после бромирования. Это указывает на избирательность эффекта и повышенную чувствительность бензохинон-содержащих структур к бромированию.

Допирование йодом оказывает минимальное влияние. Наивысшее значение достигается у олигопирокатехола ($1{,}0\cdot10^{-7}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$), тогда как остальные образцы сохраняют низкие уровни электропроводности в пределах $1{,}2\cdot10^{-8}$ – $1{,}8\cdot10^{-8}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, что почти не отличается от недопированных значений.

Полученные данные подтверждают ключевое влияние молекулярной структуры и чувствительности к допированию на электропроводность исследованных

олигоароматических систем. Наибольшая проводимость исходного олигобензохинон-1,2 указывает на более эффективное π-сопряжение и облегчённый перенос заряда по сравнению с пара-аналогом. Допирование галогенами, особенно бромом, приводит к резкому росту электропроводности в хиноидных структурах, переводя олигобензохинон-1,2 в область полупроводников ($5{,}6 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$). Такой эффект объясняется формированием сильных донорно-акцепторных взаимодействий и стабилизацией поляронных состояний. Хлор оказывает умеренное легирующее воздействие, а йод практически не увеличивает электропроводность. Отсутствие значительных изменений у олигогидрохинона и олигобензохинон-1,4 связано с ограниченной делокализацией зарядов и труднодоступностью активных центров для галогенирования. Это подчеркивает потенциал определённых олигохинонов к значительному улучшению проводящих свойств при целенаправленном допировании. Полученные результаты [433] открывают перспективы использования таких структур в органической электронике – в частности, в качестве компонентов полупроводников или токопроводящих материалов.

4.2.2 Влияние воды на синтез олигохинонов

Конечным продуктом олигомеризации 1,4-бензохинона или гидрохинона является черный порошок, нерастворимый в воде и толуоле, слабо растворимый в ацетоне. Согласно приведенной реакционной схеме 3.6.2, одна молекула 1,4-бензохинона через стадию образования олигогидрохинона в водной среде способна восстанавливать одну молекулу ТТБДФХ, а одна молекула гидрохинона – две молекулы ТТБДФХ. Тем не менее, в ходе реакции было выявлено несоответствие стехиометрическим соотношениям компонентов (табл. 4.2.7.1). В водно-толуольной среде одна молекула 1,4-бензохинона через стадию образования олигогидрохинона может восстановить до трех молекул ТТБДФХ, а гидрохинон – до четырех молекул.

Анализ экспериментальных данных позволяет заключить, что ТТБДФХ вовлекает в окислительно-восстановительные взаимодействия не только мономерные и олигомерные формы гидрохинона, но и молекулы воды реакционной среды. Для

верификации полученных данных гидрохинон подвергли олигомеризации в дейтерированной воде. Далее выполнен сравнительный анализ спектров ЯМР ^{1}H ТТББФ, полученного при использовании D_2O и H_2O (см. рис. 4.2.7.1).

Таблица 4.2.7.1 – Выход и селективность по ТТББФ в реакции олигомеризации гидрохинона и 1,4-бензохинона. Условия проведения реакции: объём толуола – 100,0 мл, объём воды – 25,0 мл, температура – 200 °С, скорость перемешивания – 1400 об/мин, продолжительность реакции – 420 минут

№ п/п	**ТТБДФХ, моль**	**Мономер (олигомер)**	**Мономер, моль**	**Выход ТТББФ, %**	**Селективность, %**	**Мольное соотношение вступивших в реакцию ТТБДФХ : мономер**
1	0,0294	гидрохинон	0,0135	93,9	≥ 99,0	1 :2
2	0,0294	1,4-бензохинон (олигогидрохинон)	0,0270	95,2		1 : 1
3	0,0198	гидрохинон	0,0045	92,9		1 : 4
4	0,0367	1,4-бензохинон (олигогидрохинон)	0,0090	76,0		1 : 3

Химические сдвиги H^1-ядер соответствуют следующим группам: 1,49 м.д. – атомы водорода *трет*-бутильной группы, 5,17 м.д. – атомы водорода гидроксильной группы, 7,31 м.д. – бензольного кольца. Зарегистрированные значения интенсивности сигналов рассчитываются относительно интенсивности протонов гидроксильной группы, принимаемой за постоянную величину. Таким образом, на рис. 4.2.7.1 интенсивность протонов *трет*-бутильной группы и бензольного кольца в ТТББФ, полученном с использованием D_2O, по сравнению с H_2O увеличилась в 2,2 раза (41,0/18,4 = 2,2; 4,5/2,0 = 2,2), несмотря на то что количество атомов водорода в этих группах остается неизменным в ходе реакции. Это указывает на уменьшение интенсивности протонов в гидроксильной группе в 2,2 раза: 1/2,2 = 0,45, (1 - 0,45) × 100 % = 55 %. Таким образом, приблизительно 55 % протонов в гидроксильной группе ТТББФ были замещены на дейтерий (см. рис. 4.2.7.1).

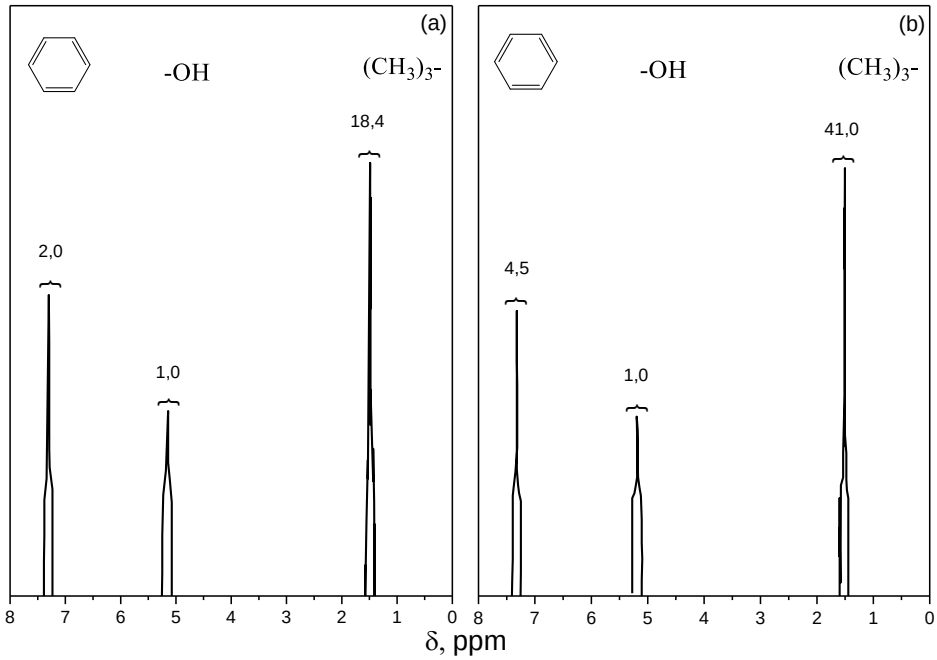


Рисунок 4.2.7.1 – Спектры ЯМР ^{1}H ТТББФ, полученного в присутствии H_2O (a) и D_2O (b)

Для подтверждения влияния воды на процесс восстановления ТТБДФХ была проведена модельная реакция с использованием сульфита натрия в качестве поглотителя кислорода, образующегося согласно схеме 4.2.7.1. В результате эксперимента установлено, что количество ТТБДФХ уменьшилось на 54,8 % в течение 10,5 часов реакции.

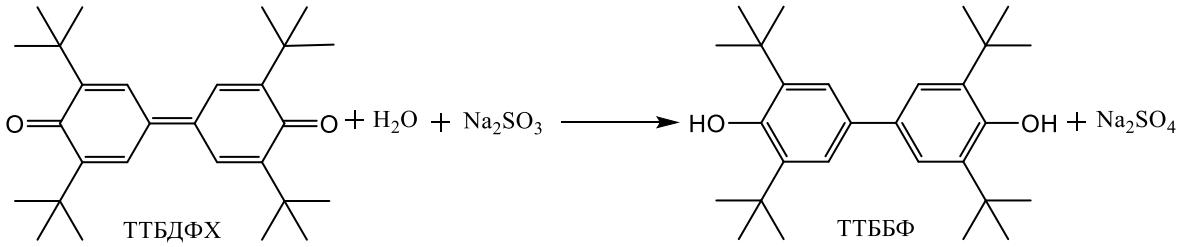


Схема 4.2.7.1

Установлено, что восстановление ТТБДФХ в бензоле в отсутствие воды при 200 °С не протекает (табл. 4.2.7.2). Для выявления роли воды была проведена серия экспериментов по восстановлению ТТБДФХ в присутствие воды в растворах толуола и бензола, а также в отсутствие растворителя при температурах 190–210 °С.

Таблица 4.2.7.2 – Количественное содержание продуктов реакции восстановления ТТБДФХ в присутствие воды (материал автоклава 12Х18Н10Т)

Опыт №	Органический растворитель	Количество растворителя, мл	Вода, мл	ТТБДФХ, моль	Т, °С	Время реакции, ч	ТТББФ, % отн.	ТТБДФХ, % отн.
1	бензол	100	–	0,012	200	72	0,012	99,988
2	толуол	100	25	0,012	200	24	35,3	64,7
						72	97,7	2,3
3	бензол	200	20	0,049	200	24	72,0	28,0
						48	86,0	14,0
						96	90,8	9,2
4		60	6	0,0147	190	72	63,1	36,9
5		60	6	0,0147	190*	72	21,9	78,1
6		60	6	0,0147	190**	72	73,2	26,8
7	–	–	100	0,025	210	72	11,8	88,2

* реактор из титана ВТ1.0

** реактор из титана ВТ1.0 с добавкой 0,1 г Fe (порошок)

В опытах в среде толуола и воды в присутствии ТТБДФХ хроматографический анализ реакционной смеси (рис. 4.2.7.2, табл. 4.2.7.2) показал, что через 24 ч содержание ТТББФ составляло 35,3 %, а остаточное количество ТТБДФХ – 64,7 %. При увеличении времени реакции до 72 ч доля ТТББФ возрастала до 97,7 %, тогда как содержание ТТБДФХ снижалось до 2,3 %.

В среде бензола и воды восстановление протекало менее интенсивно: через 24 ч содержание ТТББФ составляло 72 %, через 48 ч – 86 %, а через 96 ч достигало 90,8 %. При проведении реакции в системе бензол–ТТБДФХ–вода при 190 °С выход ТТББФ через 72 ч составлял 63,1 %. Замена материала автоклава 12Х18Н10Т на титан (ВТ1.0) в аналогичных условиях приводила к снижению выхода ТТББФ до 21,9 %. При добавлении в титановый автоклав порошка железа (ГОСТ 13610-79) в количестве 0,1 г выход ТТББФ возрастал до 73,2 %, что свидетельствует о существенной роли природы металлической поверхности в протекании восстановительного процесса.

В отсутствие растворителя восстановление в системе ТТБДФХ–вода протекало значительно медленнее: при 210 °С и времени реакции 72 ч содержание ТТББФ составляло 11,8 %, а остаточное количество ТТБДФХ достигало 88,2 % (рис. 4.2.7.3).

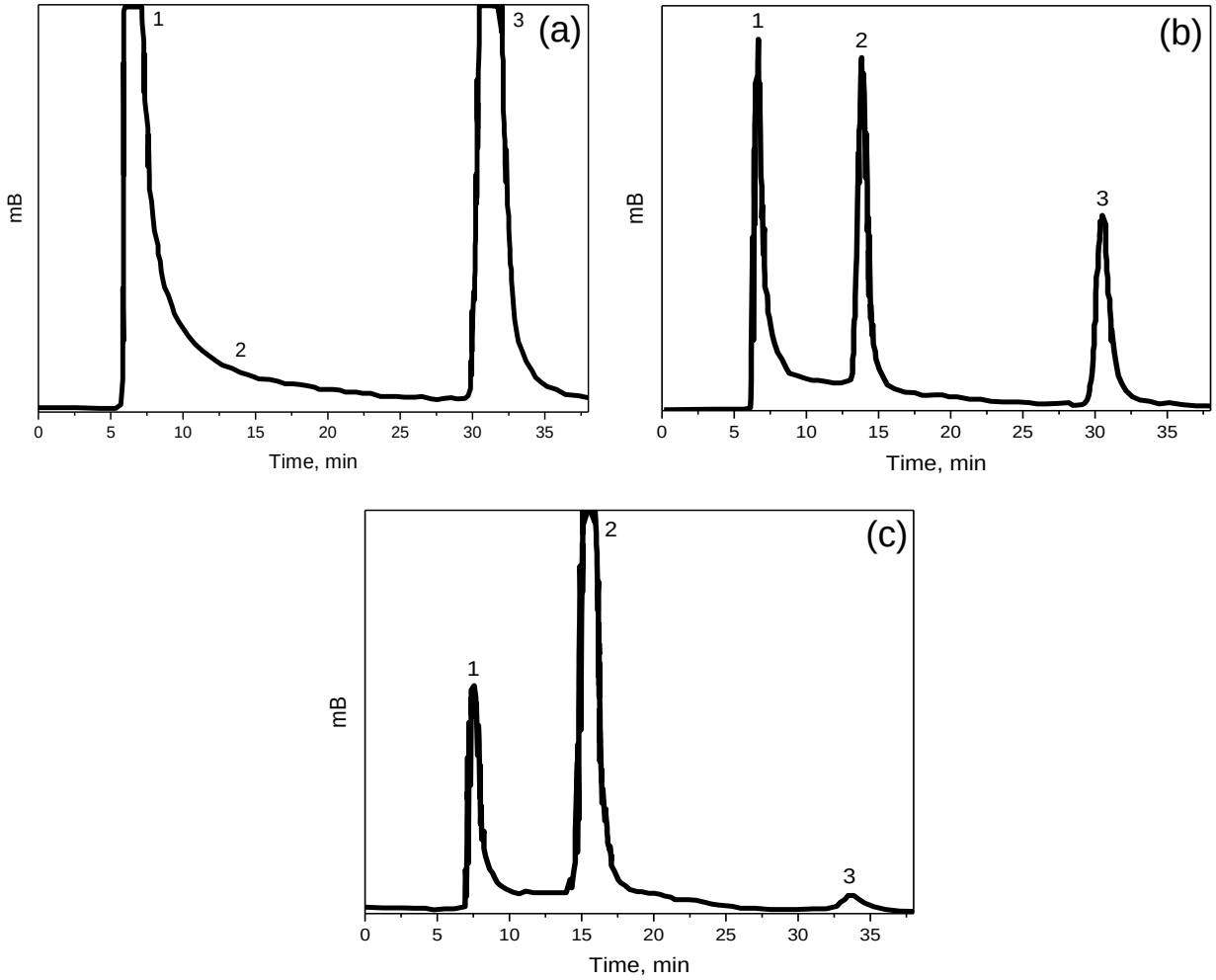


Рисунок 4.2.7.2 – (a) Хроматограмма исходного ТТБДФХ; (b) Хроматограмма продуктов восстановления ТТБДФХ в растворе толуола в присутствие воды через 24 ч;; (c) Хроматограмма продуктов восстановления ТТБДФХ в растворе толуола в присутствие воды через 72 ч; где 1 – толуол, 2 – ТТББФ, 3 – ТТБДФХ

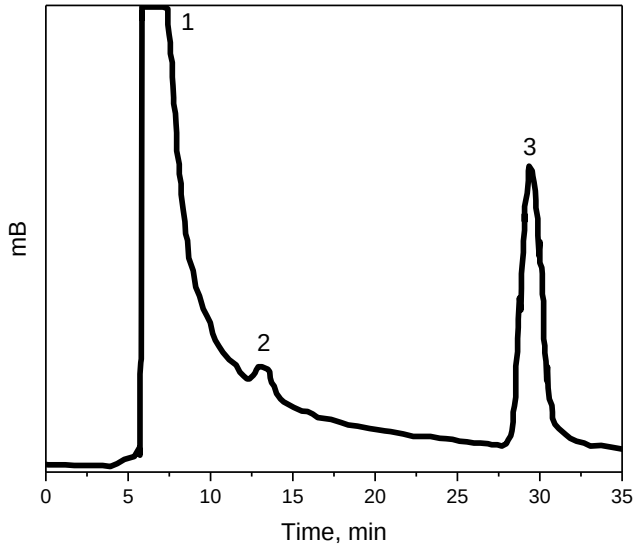


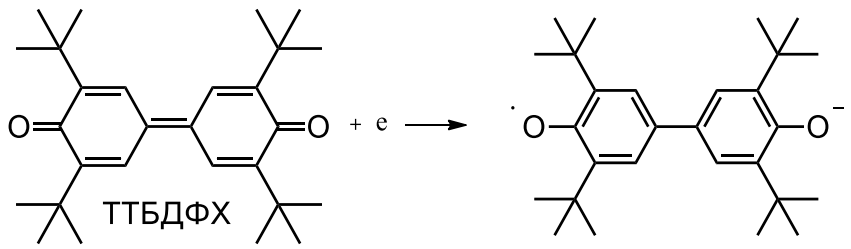
Рисунок 4.2.7.3 – Хроматограмма продуктов восстановления ТТБДФХ в присутствие воды через 72 ч, где 1 – толуол, 2 – ТТББФ, 3 – ТТБДФХ

Таким образом, установлено, что наряду с реакцией дегидрирования двухатомных фенолов в системе протекает также параллельная реакция восстановления ТТБДФХ в присутствии воды [434]. Причём важная роль в данной реакции принадлежит железу, которое может выступать в роли катализатора одноэлектронного превращения воды с образованием восстановительных эквивалентов и молекулярного кислорода [435]. В ходе процесса металлическое железо окисляется до ионов Fe^{3+}, которые далее восстанавливаются водой с образованием ионов Fe^{2+}, что обеспечивает замкнутый редокс-цикл железа и генерацию активных частиц, участвующих в восстановлении хиноидной системы по схеме:

1. Окисление железа

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{3+} + 3e^- \qquad (4.2.7.1)$$

2. Одноэлектронное восстановление ТТБДФХ (присоединение электрона) с образованием дигидроксибифенил ион радикала:

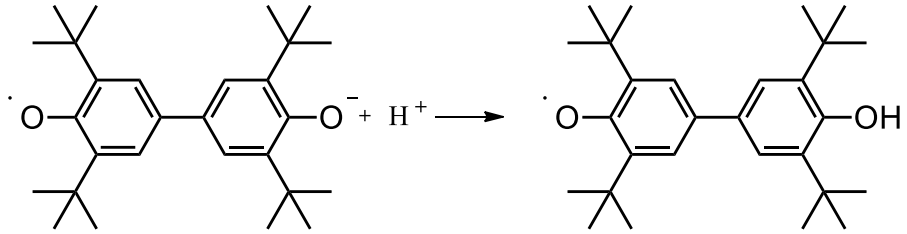


(4.2.7.2)

3. Восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+}, сопровождающееся окислительно-восстановительным превращением воды:

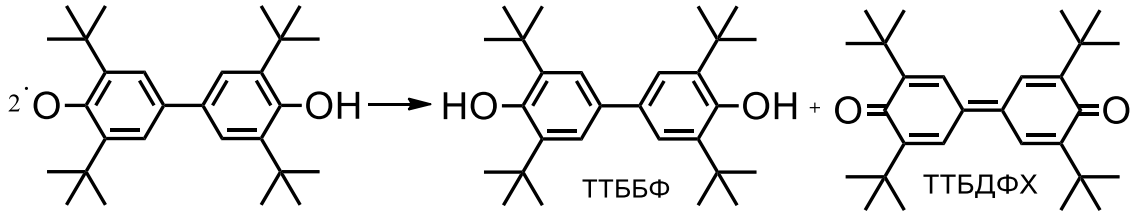
$$Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + 1/2O_2 + 2H^+ \qquad (4.2.7.3)$$

4. Стадия протонирования дигидроксибифенил ион радикала с образованием бисфеноксильного радикала:



(4.2.7.4)

5. Стадия диспропорционирования (самоокисления-восстановления) бисфеноксильных радикалов с образование ТТББФ и ТТБДФХ:



(4.2.7.5)

Обобщенная схема дегидрирования двухатомных фенолов ТТБДФХ в присутствии воды в качестве сореагента представлена на схеме 4.2.7.2.

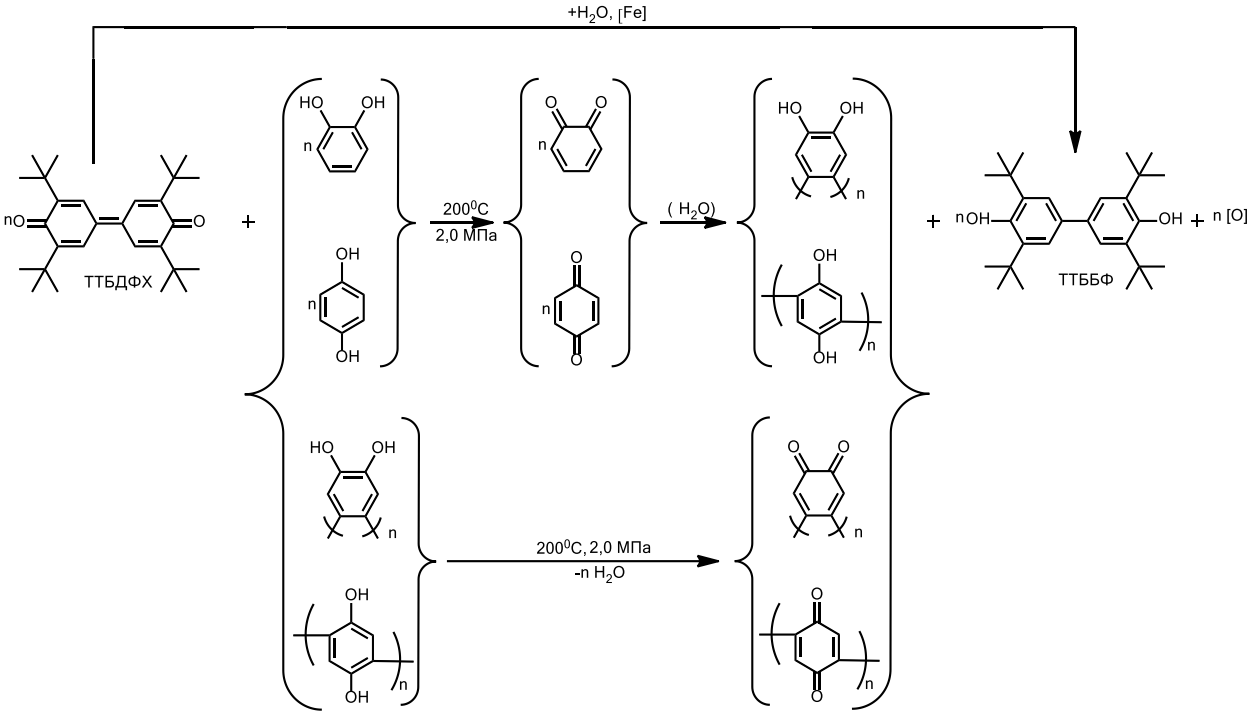


Схема 4.2.7.2

4.2.3 Селективный синтез олигогидрохинона

Для селективного синтеза олигогидрохинона без включения бензохиноновых фрагментов процесс осуществляли в две стадии. На первой стадии реакцию проводили в автоклаве при 200 °C в течение 6 ч в присутствии 0,0245 моль ТТБДФХ и гидрохинона в 100 мл безводного толуола (рис. 4.2.8.1 (a)). В этих условиях протекала реакция дегидрирования гидрохинона. Образование ТТББФ в результате восстановления ТТБДФХ подтверждено хроматограммой (рис. 4.2.8.1 (b)), а содержание исходного ТТБДФХ представлено на рис. 4.2.7.2 (a).

На второй стадии в реакционную смесь, охлаждённую до комнатной температуры, вводили 5 мл воды, после чего систему снова нагревали до 200 °C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. После завершения синтеза, охлаждения автоклава и снижения давления до атмосферного фиксировалось образование чёрного порошкообразного олигогидрохинона. ИК-спектр полученного продукта представлен на рис. 4.2.8.2.

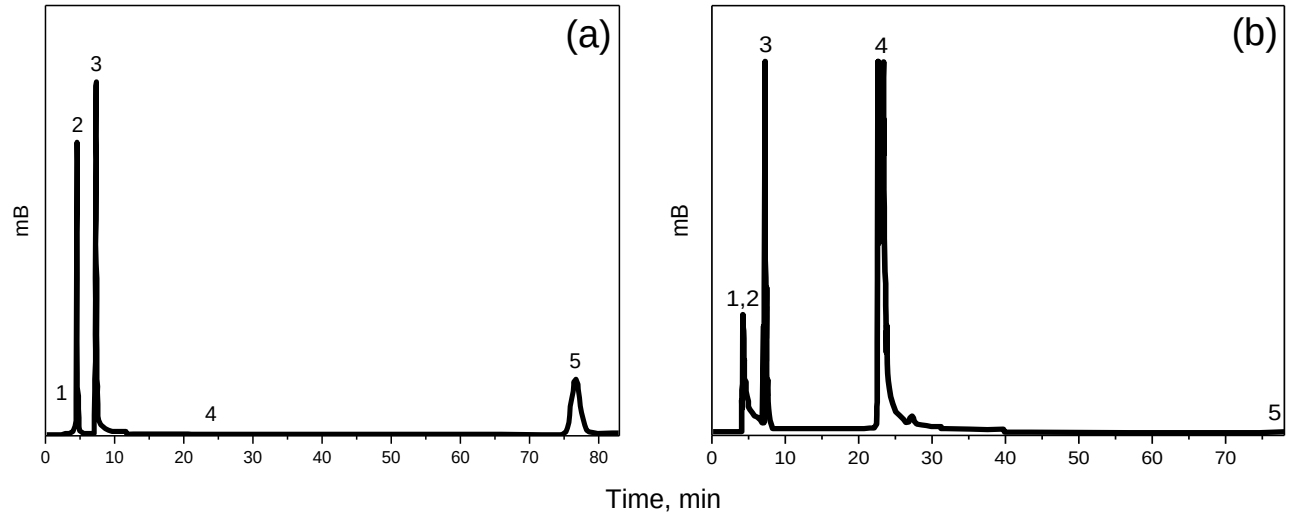


Рисунок 4.2.8.1 – (a) Хроматограмма исходного раствора (ТТБДФХ, гидрохинон, толуол); (b) Хроматограмма продуктов реакции 1-ой стадии; где 1 – гидрохинон, 2 – бензохинон, 3 – толуол, 4 – ТТББФ; 5 – ТТБДФХ

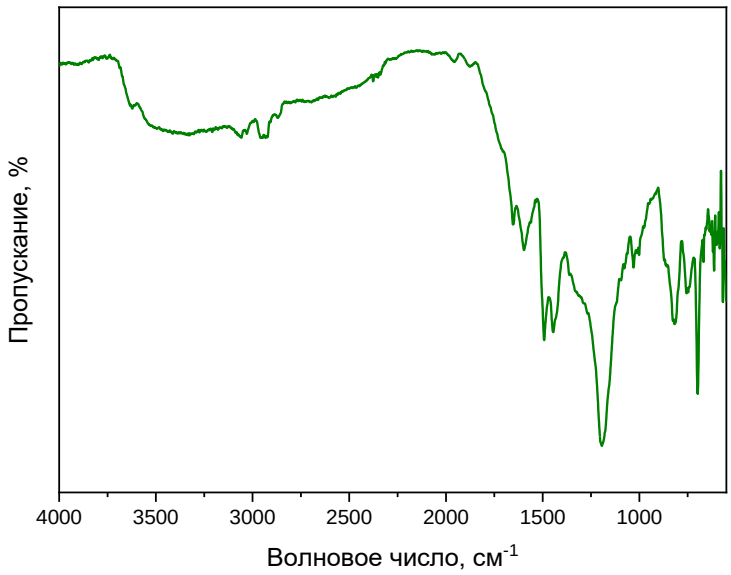


Рисунок 4.2.8.2 – ИК спектр олигогидрохинона

ИК-спектр олигогидрохинона характеризуется широкой интенсивной полосой поглощения в области 3600–3200 $см^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям гидроксильных групп O-H, участвующих во внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связях. Наличие слабых полос в области 3100–3000 $см^{-1}$ указывает на присутствие валентных колебаний C–H в ароматических кольцах. В

области 1650–1500 см⁻¹ наблюдаются выраженные полосы, относящиеся к валентным колебаниям C=C ароматического ядра, что подтверждает наличие ароматических структур. Сильные полосы в диапазоне 1300–1000 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями связи C–O в фенольных группах. В области ниже 900 см⁻¹ фиксируются внеплоскостные деформационные колебания C–H, характерные для замещённых ароматических колец. Совокупность этих полос подтверждает фенольную природу соединения и наличие олигомерных ароматических структур в составе олигогидрохинона.

Дополнительно было показано, что прямая олигомеризация 1,4-бензохинона с образованием олигобензохинона не протекает при использовании ТТБДФХ в качестве дегидрирующего агента и при отсутствии воды (схема 4.2.8.1):

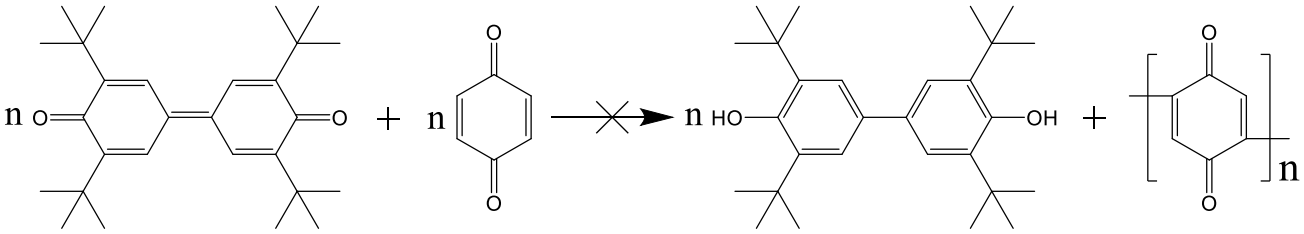
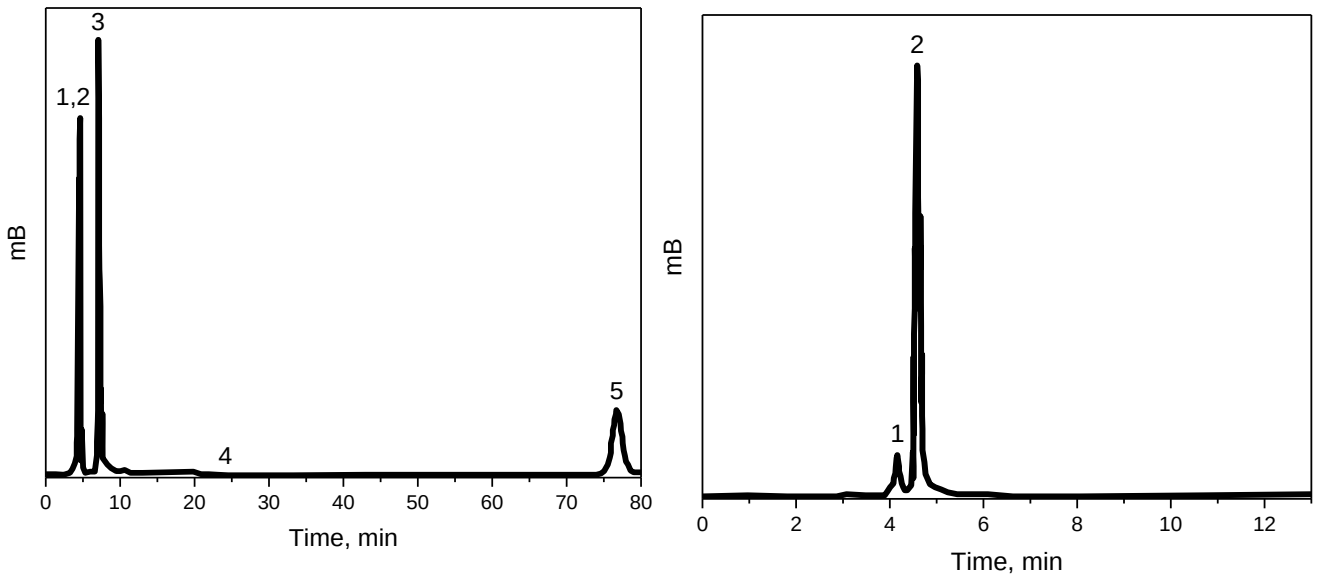


Схема 4.2.8.1

Реакцию проводили в автоклаве при 200 °C в течение 6 ч в присутствии 0,0245 моль ТТБДФХ и 1,4-бензохинона в 100 мл безводного толуола. При этих условиях олигомеризация бензохинона не наблюдалась. Хроматограммы исходной смеси ТТБДФХ и 1,4-бензохинона до и после проведения реакции оставались без изменений (рис. 4.2.8.3 (a)). Хроматограмма исходного 1,4-бензохинона с чистотой 93,2 % представлена на рис. 4.2.8.3 (b).



(a) (b)

Рисунок 4.2.8.3 – (a) Хроматограмма исходной смеси ТТБДФХ и 1,4-бензохинона до и после проведения реакции; (b) Хроматограмма исходного 1,4-бензохинона, где 1 – гидрохинон, 2 – бензохинон, 3 – толуол, 4 – ТТББФ; 5 – ТТБДФХ

Совокупность полученных экспериментальных данных и результатов физико-химических исследований (Maldi-Tof, ЯМР, ЭПР, элементный анализ, ИК-спектроскопия, исследование растворимости), а также сведения, найденные в литературных источниках, подтверждают способность 1,4-бензохинона и гидрохинона олигомеризоваться под действием щелочного катализатора в условиях синтеза ТТБЭБФ и ТТББФ. В данном исследовании установлено, что анализируемый образец является олигохиноном или олигогидрохиноном. На основании полученных результатов предложена интегральная схема синтеза ТТБЭБФ, ТТББФ и олигомерного продукта из гидрохинонов (схема 4.2.8.2) с возможностью регенерации дегидрирующих агентов – ТТБДФХ и ТТБСХ. На первой стадии гидрохиноны реагируют с ТТБДФХ или ТТБСХ с образованием бензохинонов. Последние в водной среде подвергаются олигомеризации с образованием олигогидрохинонов, которые затем дегидрируются ТТБДФХ или ТТБСХ до олигохинонов. При этом восстановление ТТБДФХ и ТТБСХ сопровождается образованием ТТББФ и ТТБЭБФ соответственно. Жидкофазное окисление этих соединений вновь приводит к образованию ТТБДФХ и ТТБСХ, что обеспечивает замкнутый регенерационный цикл.

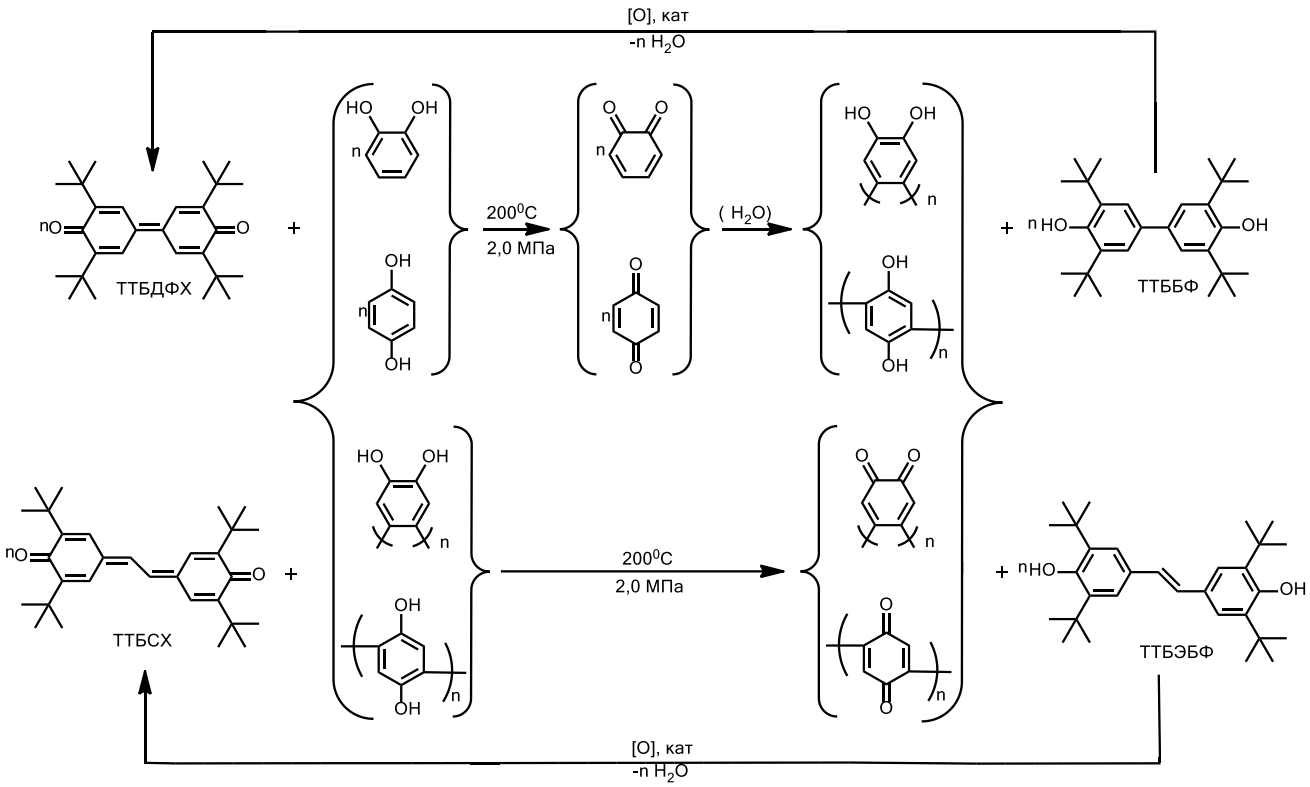


Схема 4.2.8.2

4.3 Синтез и структурная характеристика олигопирокатехолатов металлов переменной валентности

Хиноидные и фенольные соединения, обладающие способностью к комплексообразованию с ионами металлов, представляют значительный интерес в контексте создания новых функциональных материалов. Среди них особое внимание привлекают пирокатехиновые структуры, способные формировать стабильные соединения с катионами как щелочных, так и переходных металлов. Такие материалы потенциально применимы в катализе, сенсорике, электрохимии и адсорбционных технологиях. Важным аспектом разработки подобных соединений является изучение их структурной организации и фазового состояния.

В данном разделе рассматриваются синтез и рентгеноструктурное исследование твёрдофазных пирокатехолатных производных, полученных на основе олигопирокатехола и солей натрия, никеля и меди. Целью работы является установление характера взаимодействия компонентов и доказательство образования новых координационных фаз, формирующихся при взаимодействии олигопирокатехола с

катионами металлов, методами порошковой рентгеновской дифракции и сопутствующего физико-химического анализа.

Задачей данного этапа исследования являлся синтез твердофазных пирокатехолатных производных щелочных и переходных металлов – в частности, соединений натрия (Na^+), никеля (Ni^{2+}) и меди (Cu^{2+}) – с последующим изучением их структурных особенностей с использованием методов порошковой рентгеновской дифракции.

Синтез пирокатехолатов осуществляли взаимодействием раствора олигопирокатехола в щелочной среде с водными растворами соответствующих солей металлов (схема 4.3.1). В щелочной среде происходило депротонирование фенольных групп с образованием фенолят-анионов, которые координируются с катионами металлов с образованием нерастворимых пирокатехолатов. Полученные соединения отфильтровывали, промывали водой и высушивали при пониженной температуре.

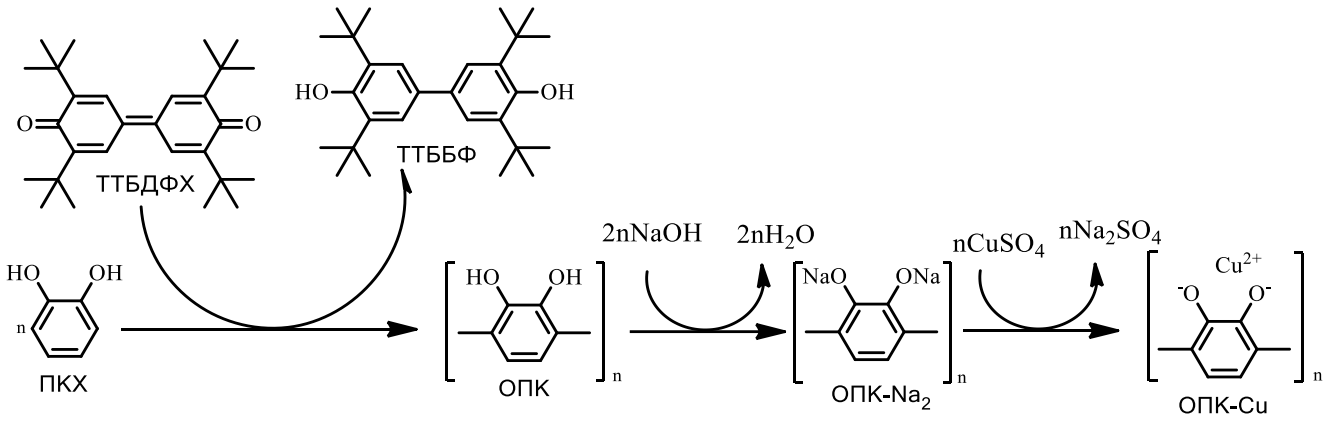


Схема 4.3.1

Таким образом, были синтезированы следующие материалы: индивидуальный олигопирокатехин (Образец 5), его натриевая форма (Образец 6), пирокатехолат никеля (Образец 7), пирокатехолат меди (Образец 8), а также их очищенные и модифицированные варианты (Образцы 9 и 10), включая эквимолярную натриевую форму (Образец 11). Полученные соединения исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции, что позволило определить степень кристалличности и

долю аморфной фазы, а также подтвердить отсутствие механических примесей исходных солей в полученных продуктах.

До начала исследования олигомерных образцов, для четырех неорганических соединений (образцы 1–4) были предварительно получены порошковые дифрактограммы, представленные на рис. 4.3.1, которые далее использовались для оценки возможного присутствия указанных индивидуальных веществ в олигомерных системах (образцы 5 – 8). Было установлено, что все 4 образца неорганических солей представляют собой индивидуальные кристаллические фазы, дифрактограммы которых соответствуют демонстрационным кривым входящих в базу данных по порошковой дифракции PDF-2 (Powder Diffraction File, версия 2) для соответствующих солей металлов.

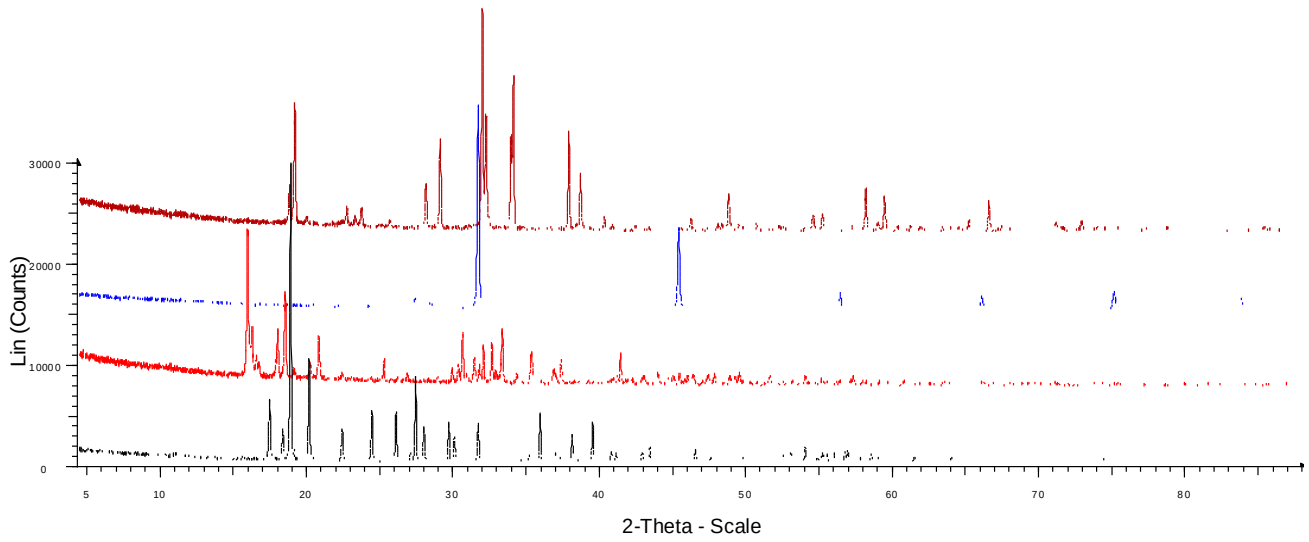


Рисунок 4.3.1 – Порошковые дифрактограммы исследуемых образцов 1–4, представленные в порядке возрастания от нижнего к верхнему спектру: (Образец 1) сульфат меди гидрат, (Образец 2) хлорид никеля гидрат, (образец 3) хлорид натрия, (образец 4) сульфат натрия. Для удобства сравнения дифрактограммы показаны со смещением вдоль оси интенсивности

Для исследованных олигомерных образцов 5 – 8 дифрактограммы существенно отличаются, в первую очередь присутствием в них аморфной компоненты, которая оказывается преобладающей в образцах 5 и 7 (рис. 4.3.2).

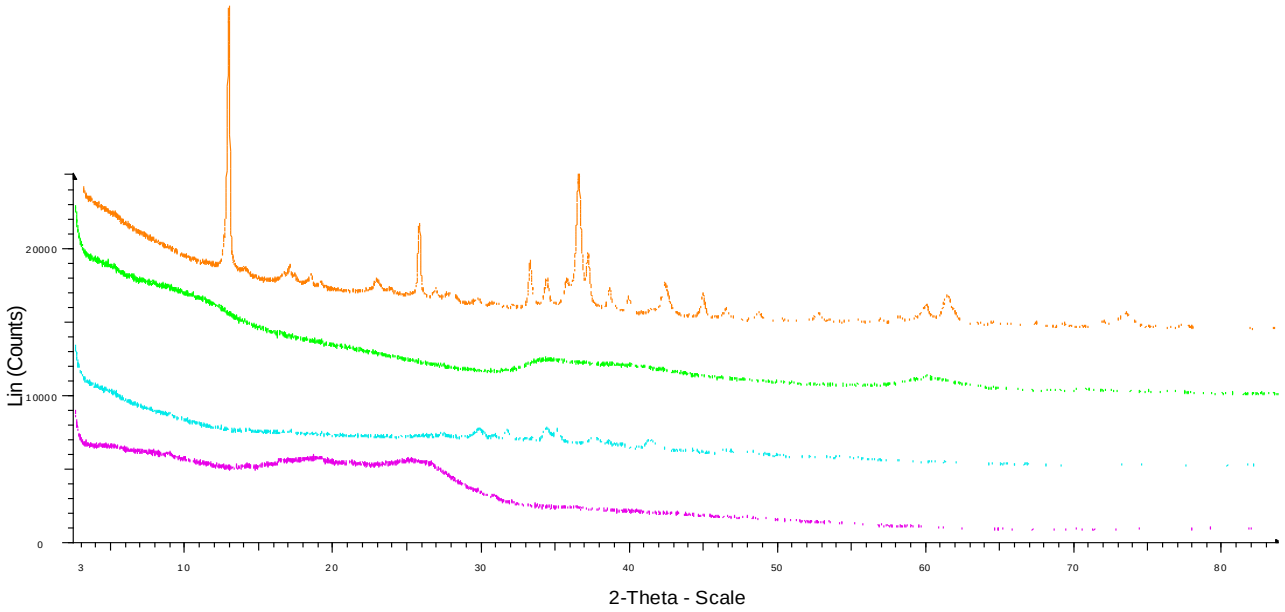


Рисунок 4.3.2 – Порошковые дифрактограммы образцов 5–8, представленные в порядке снизу вверх: исходный олигопирокатехол (5) и его соединения с Na (6), Ni (7) и Cu (8). Для лучшей визуализации кривые дифрактограмм смещены относительно друг друга вдоль оси интенсивности

Следует отметить, что на предварительной стадии исследований для образца соединения олигопирокатехина с никелем были получены порошковые дифрактограммы, указывающие на наличие небольшой доли кристаллической фазы (рис. 4.3.3, нижняя кривая), которая, в результате поиска в базе данных по порошковой дифракции PDF-2, была идентифицирована как хлорид натрия (NaCl). В связи с этим на следующих этапах исследования был получен и проанализирован очищенный образец соединения с никелем (Образец 7) (рис. 4.3.2, кривая 7) при том же соотношении компонентов. Для его дифрактограммы характерно присутствие сильно диффузных пиков, соответствующих аморфному или нанокристаллическому типу структурной организации вещества.

В дифрактограммах двух остальных образцов (рис. 4.3.4, кривые 6 и 8) фиксируются чётко различимые рефлексы, свойственные упорядоченным кристаллическим структурам, хотя в ряде случаев они характиеризуются заметным ушире-

нием и различной интенсивностью. Сильное уширение пиков указывает на выраженную разупорядоченность кристаллитов, связанную с неоднородностью их размеров, форм и степени совершенства кристаллической решётки.

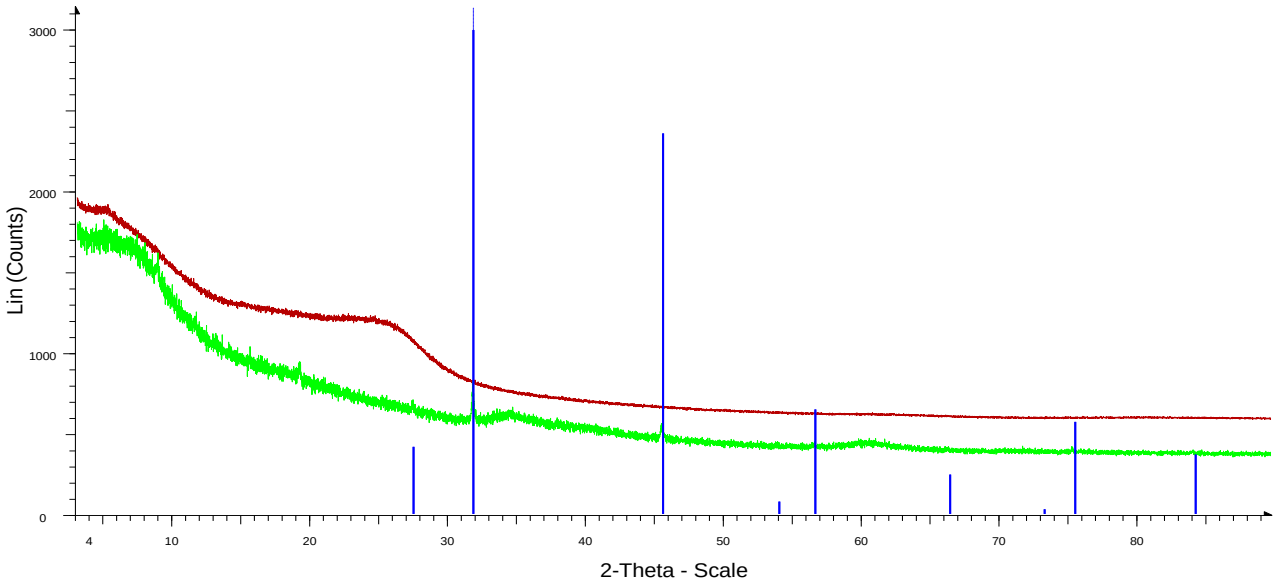


Рисунок 4.3.3 – Порошковые дифрактограммы исходного никельсодержащего соединения (образец 7а, нижняя кривая) и чистого олигопирокатехола (верхняя кривая). Вертикальные штрихи отмечают позиции интерференционных пиков NaCl (Halite, Ref. N 01-088-2300)

Необходимо отметить, что, в то время, когда для образца (6) олигомера с натрием на дифрактограмме присутствуют слабо интенсивные пики кристаллической фазы, образец (8) соединения олигопирокатехола с медью представляет собой в целом кристаллическую фазу с минимальной аморфной компонентой. Сравнение полученных для полимеров дифрактограмм с таковыми для исходных неорганических солей (рис. 4.3.4) свидетельствует об их отсутствии в полимерных образцах в индивидуальном виде (в виде механической примеси).

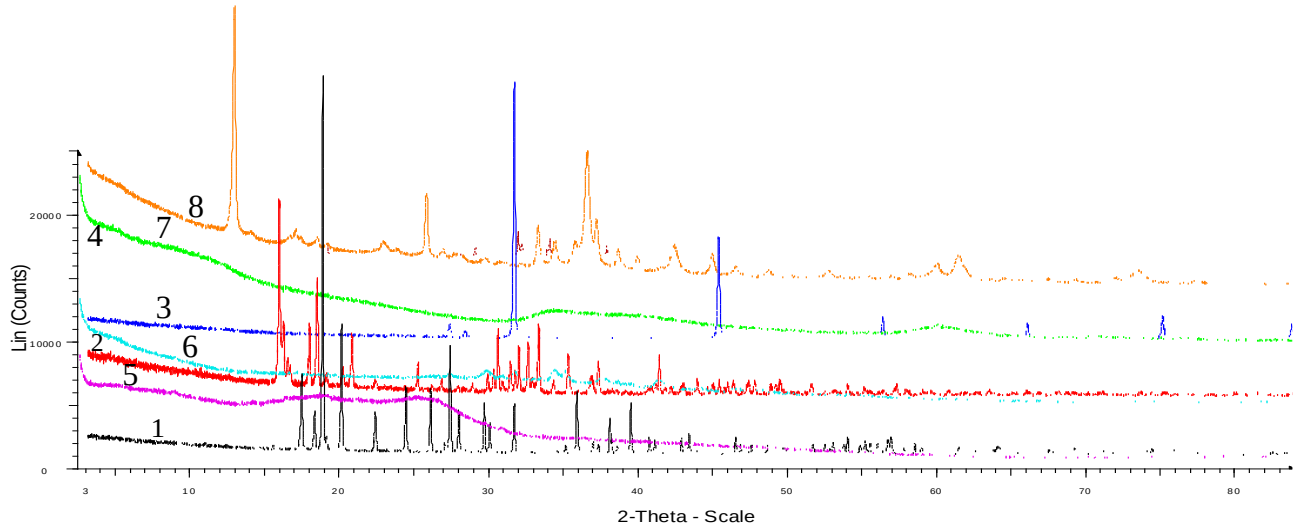


Рисунок 4.3.4 – Порошковые дифрактограммы олигомерных систем (образцы 5–8) и неорганических солей (образцы 1–4). Для удобства восприятия кривые смещены по оси интенсивности

Сравнительный анализ показал, что дифрактограммы соединений заметно отличаются от таковой для индивидуального олигопирокатехола. Учитывая установленный факт отсутствия в них исходных неорганических солей, полученные дифрактограммы можно считать косвенным доказательством образования гомогенных структур с участием обеих компонент и, в частности, соединений на основе олигопирокатехола и соответствующих металлов.

Отметим, что для ряда олигомерных образцов были получены дифрактограммы их таблетированных форм (предварительно спрессованных порошков). Сравнение дифракционных картин образцов в исходном состоянии и в виде таблеток свидетельствует о неизменности их структурного состояния и отсутствии заметного текстурирования кристаллитов. Для примера на рисунке 4.3.5 приведены дифрактограммы образца 8 в исходном и таблетированном виде. В целом наблюдается идентичность дифракционных картин.

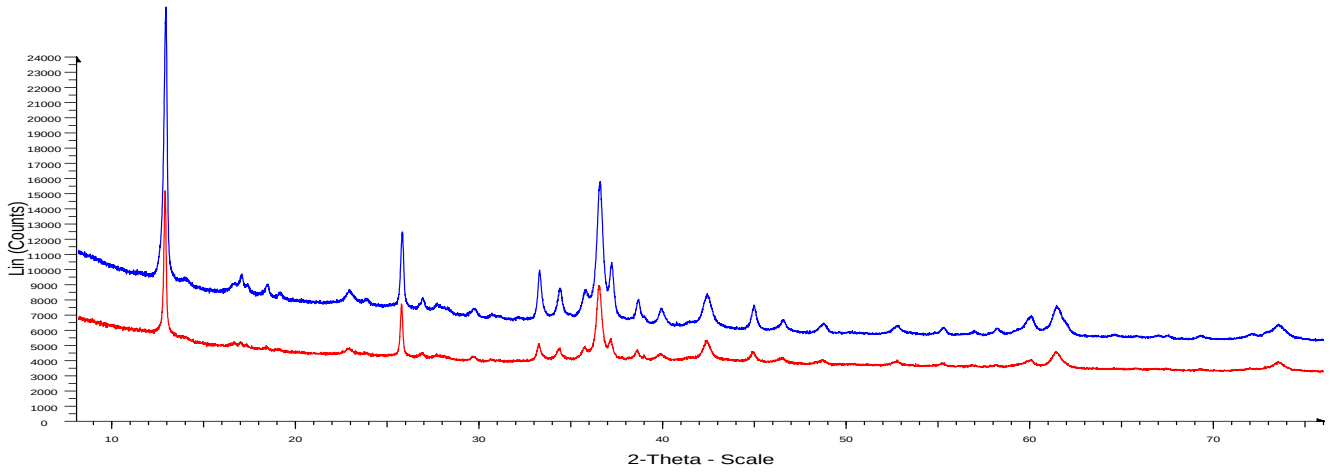


Рисунок 4.3.5 – Порошковые дифрактограммы соединения с медью (образец 8): верхняя кривая – исходный порошок, нижняя – таблетированная форма. Для удобства восприятия кривые смещены по оси интенсивности

Отмечая ранее возможность образования в исследованных образцах 5–8 структур с участием обеих компонент, следует принять во внимание и возможность сосуществования в образцах нескольких кристаллических фаз, что существенно затрудняет индексирование порошковых дифрактограмм и установление кристаллографических параметров образующегося соединения. В связи с этим были предприняты попытки дополнительной очистки исследуемых образцов и повышения степени их кристалличности. Особенно эти процедуры были применены к предполагаемому соединению олигопирокатехина с медью (Образец 8), который характеризуется наименьшей аморфной составляющей.

После повторного синтеза и дополнительной очистки образца соединения олигопирокатехина с медью (Образец 9) для него повторно были получены рентгеновские дифрактограммы, на рисунке 4.3.6 показаны дифрактограммы для образца на стеклянной пластинке и после вычета фонового рассеяния. Отметим минимальную величину аморфной компоненты в рассеянии.

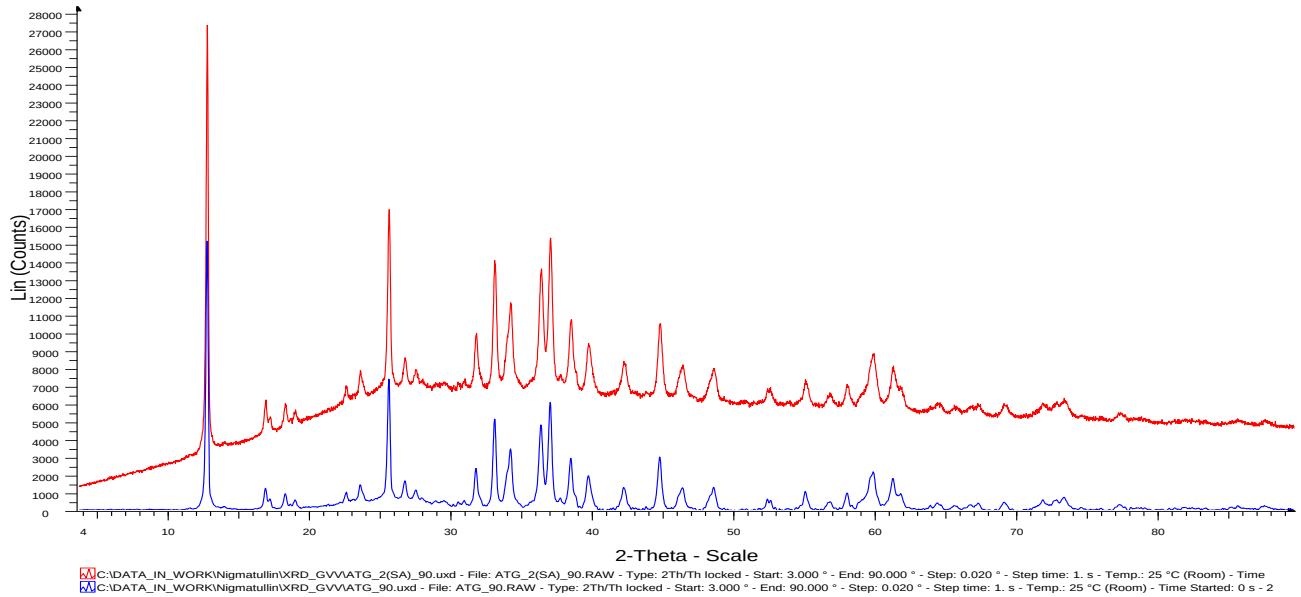


Рисунок 4.3.6 – Экспериментальные порошковые дифрактограммы для образца повторно синтезированного соединения с медью (Образец 9) до и после вычета фонового рассеяния стеклянной подложки

Полученные данные позволяют предполагать наличие индивидуальной кристаллической фазы в образце (Образец 9), представляющей собой соединение олигопирокатехола с медью. Рентген-флуоресцентный анализ образца (Образец 9) свидетельствует в пользу преимущественного замещения атомов натрия медью (рис. 4.3.6), так что содержание меди в образце близко к 80 % (остальные компоненты представлены преимущественно натрием (12 %), калием (1 %) и серой (7 %).

Полученные ранее дифрактограммы для соли олигопирокатехина с натрием (Образец 6) характеризуются наличием слабых интерференционных пиков, характерных для кристаллических веществ, причем дифракционная картина практически неизменна для образцов соли олигопирокатехина с натрием при частичном замещении гидроксильных групп натрием (Образец 6) и эквимолярном составе (Образец 11) (рис. 4.3.7). В связи с этим проведено сравнение образцов (Образец 8) и (Образец 9) соединения меди, и эквимолярного соединения натрия (Образец 11) дифрактограммы между собой (рис. 4.3.8), и с дополнительно полученным соединением олигопирокатехина с медью при соотношении компонентов 1 : 0.9 (Образец 10).

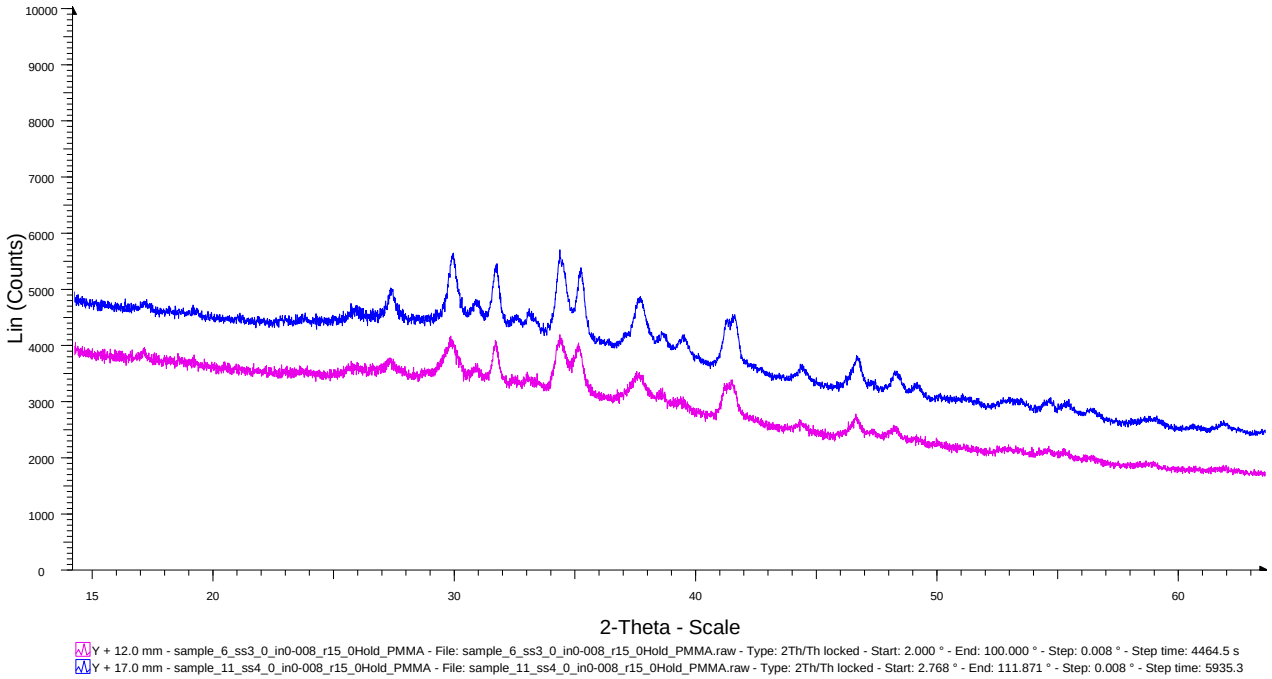


Рисунок 4.3.7 – Два фрагмента экспериментальных порошковых дифрактограмм для образца 6 соли олигопирокатехола с натрием при частичном (1:0.9) (нижняя кривая) и полном замещении ОН-групп (верхняя кривая), образец 11

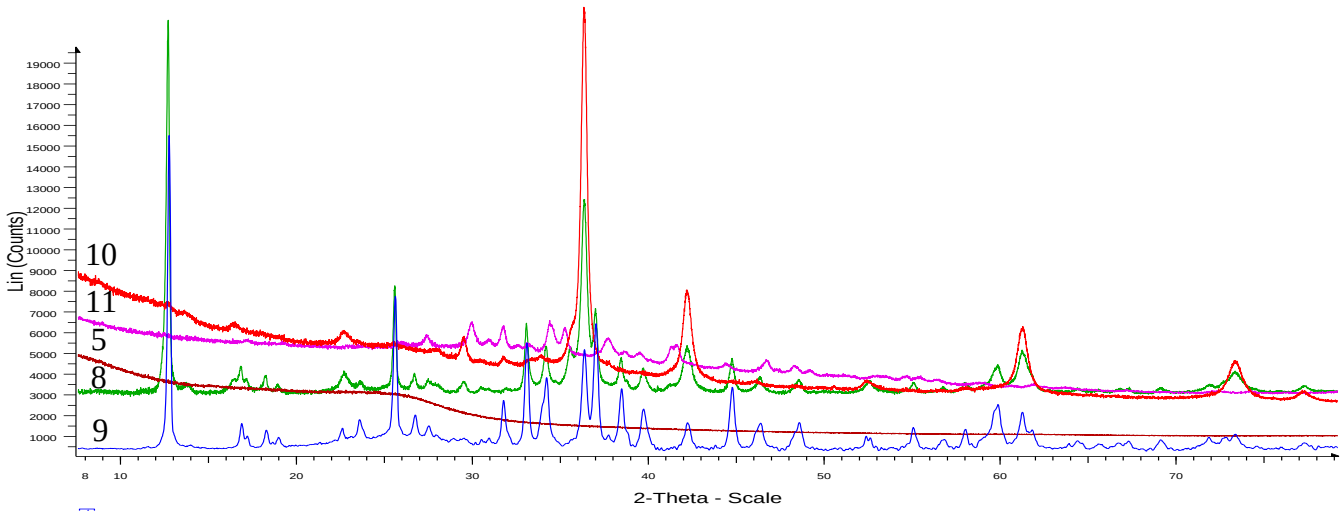


Рисунок 4.3.8 – Порошковые дифрактограммы 5, 8-11 для: исходного соединения с медью (зеленая кривая, 8), образца, полученного при повторном синтезе (синяя кривая, 9), соли с натрием при полном замещении ОН-групп (сиреневая кривая, 11), соединения олигопирокатехола с медью при соотношении компонентов 1:0,9 (красная кривая, 10) и индивидуального олигопирокатехола (коричневая кривая, 5)

Сравнение дифракционных картин соединений (8) и (9) олигопирокатехола позволяет сделать вывод о том, что вновь приготовленный и очищенный образец соединения с медью (образец 9) не содержит заметных количеств дополнительных кристаллических фаз. В то же время дифрактограмма соединения олигопирокатехола с медью при соотношении компонентов 1:0,9 (образец 10) существенно отличается от дифракционных картин, характерных для индивидуальных фаз олигопирокатехолатов натрия и меди. По-видимому, одновременное присутствие атомов меди и натрия в системе может приводить как к формированию смешанных, так и индивидуальных соединений, что затрудняет прямое сопоставление дифрактограмм. Вместе с тем отсутствие интерференционных пиков, соответствующих исходным компонентам, свидетельствует об образовании металлсодержащего пирокатехолатного соединения.

Учитывая, что вновь приготовленный и очищенный образец соединения с медью (образец 9) наиболее полно закристаллизован и предположительно может представлять собой индивидуальную кристаллическую фазу, была предпринята попытка индексирования полученной дифрактограммы с использованием пакета программ TOPAS. Полнопрофильный анализ экспериментальных дифракционных данных с использованием эталонного вещества и уточнение полученных результатов, выполнены с использованием программного пакета TOPAS (рис. 4.3.9).

В качестве критерия корректного сопоставления теоретических и экспериментальных кривых использовалась минимизация в процессе уточнения параметров сходимости R_{bragg} методом Риетвельда по всему массиву экспериментальных данных. Одной из наиболее подходящих с точки зрения соответствия экспериментальных и рассчитанных дифракционных данных оказалась триклинная ячейка со следующими параметрами: a = 6.9427(2) Å, b = 7.7114(2) Å, c = 8.8327(4) Å, α = 101.116(3)°, β = 95.323(4)°, γ = 94.9093(23)°, объем ячейки 459.41(3) $Å^3$, пространственная группа P1, R_{bragg} = 0.22, средний размер кристаллитов равен 46.3(2) нм. Однако, следует иметь в виду, что данная триклинная ячейка не является приведенной и оптимальной по симметрии, поскольку для повторяющейся структурной единицы предполагаемого соединения олигопирокатехола с медью молекулярная

масса оказывается равной 151 и в этом случае на данную ячейку приходится всего лишь 2 повторяющиеся единицы олигомера.

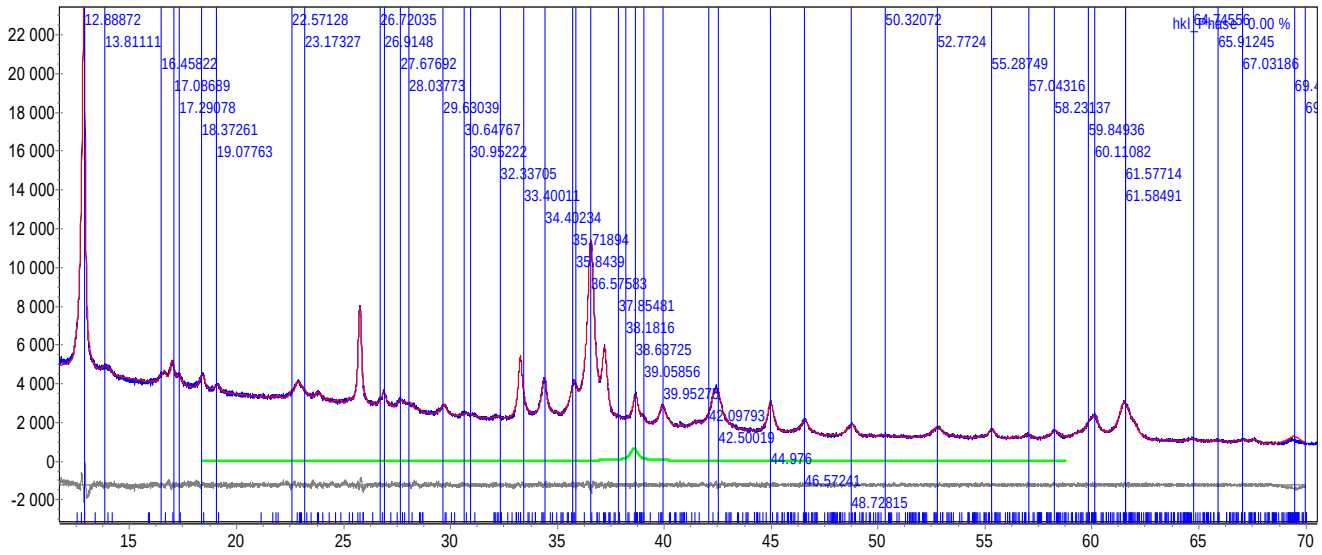


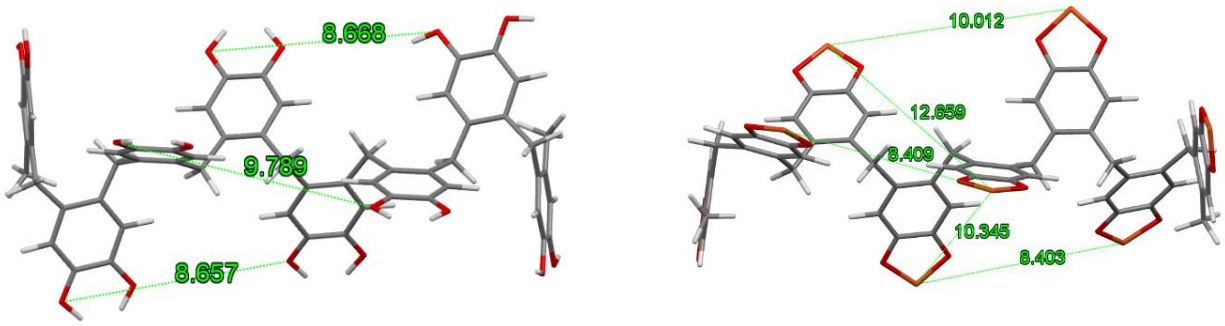
Рисунок 4.3.9 – Экспериментальная порошковая дифрактограмма образца (9). Синяя кривая – экспериментальная дифрактограмма. Красная кривая – теоретическая рассчитанная суммарная кривая. Синими короткими штрихами показаны положения интерференционных пиков, соответствующих триклинной ячейке с установленными индексированными параметрами. Положение интерференционных пиков, изначально выбранных для индексирования, обозначено вертикальными линиями. Нижняя кривая – остаточная разностная кривая

По-видимому, предполагая получение олигомерных пирокатехиновых соединений с металлами, нельзя исключить возможность образования циклических структур на основе пирокатехина.

Используя координаты атомов пирокатехинового фрагмента смоделирована цепочечная структура для олигопирокатехина и его соединения с медью, и оптимизирована геометрия полученных молекулярных структур для образца (9) повторяющихся пирокатехиновых фрагментов (рис. 4.3.10).

Как можно видеть из рисунка, период повторяемости образующейся спиральной структуры из линейной молекулы олигопирокатехола составляет около 8.7 Å, а в один оборот спирали укладываются 3 пирокатехиновых фрагмента. Таким

образом, полученные кристаллографические параметры для соединения олигопирокатехола оказываются вполне разумными и значимыми, хотя и не позволяют сделать точный вывод о циклической или ациклической природе образующегося соединения.



а б

Рисунок 4.3.10 – (а) Модельные оптимизированные структуры олигопирокатехола; (б) Модельные оптимизированные структуры олигопирокатехола с медью

В рамках настоящего исследования впервые были синтезированы и структурно охарактеризованы твердофазные пирокатехолаты натрия, никеля и меди, полученные на основе олигопирокатехина. Проведённый синтез осуществлялся в щелочной среде с использованием соответствующих неорганических солей, при этом доказано, что реакция сопровождается формированием не просто механических смесей, а новых фаз – пирокатехолатных соединений, в которых металлические катионы координируются с фенолятными фрагментами олигомера.

Рентгеноструктурный анализ методом порошковой дифракции подтвердил, что полученные материалы существенно отличаются по своей структуре от исходных компонентов, демонстрируя признаки как аморфного, так и кристаллического состояния в зависимости от природы металла. Установлено, что олигопирокатехолаты меди обладают наибольшей степенью кристалличности, что позволило провести их глубокий анализ с применением программного пакета TOPAS и определить параметры элементарной ячейки предполагаемой триклинной фазы.

Сравнение экспериментальных дифрактограмм также показало отсутствие в полученных образцах примесей исходных неорганических солей, что подтверждает чистоту синтезированных соединений. Дополнительно смоделированные структуры олигопирокатехина и его медного производного позволили предположить образование спиральной молекулярной архитектуры с периодом повторяемости, сопоставимым с экспериментально установленными кристаллографическими параметрами.

Таким образом, полученные результаты [436, 437] убедительно свидетельствуют о возможности целенаправленного синтеза и структурной организации пирокатехолатов металлов переменной валентности с участием олигопирокатехола, что открывает перспективы для дальнейшего исследования их физико-химических и функциональных свойств.

4.4 Каталитическая активность олигопирокатехолатов металлов в реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия

Каталитическое окисление меркаптидов представляет собой ключевой процесс в очистке жидких и газообразных углеводородных потоков от серосодержащих примесей, в том числе в технологии демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов (СУГ) [444-446]. Одним из наиболее перспективных подходов повышения эффективности таких процессов является разработка гетерогенных катализаторов на основе металлорганических соединений, обладающих высокой активностью, селективностью и стабильностью. Особое внимание в этом контексте привлекают материалы на основе олигопирокатехолатов металлов переменной валентности (ОПК-М), способные эффективно функционировать в условиях щелочной среды и при умеренных температурах.

В данной главе рассматривается каталитическая активность композитного материала ОПК-Cu/ПЭВП (полиэтилен высокой плотности, модифицированный олигопирокатехолатом меди) в реакции жидкофазного окисления меркаптида натрия, в частности изопропилмеркаптида. Основное внимание уделено как кине-

тическим характеристикам процесса, так и стабильности катализатора при многократном использовании. Для оценки активности была применена модельная реакция окисления изо-C_3H_7SH в водно-щелочной среде с участием молекулярного кислорода, имитирующая реальные условия промышленной демеркаптанизации.

В рамках выполненной работы проведено исследование кинетики процесса жидкофазного окисления, а также влияния состава катализатора на его активность и селективность. Кроме того, осуществлено сравнительное изучение катализаторов на основе пирокатехолатов и их олигомерных производных, что позволило выявить преимущества последних. Эти преимущества, по-видимому, связаны с расширенной системой сопряжения, обеспечивающей более эффективный перенос электрона в ходе окислительно-восстановительных превращений.

Также рассмотрены аспекты устойчивости катализаторов при циклическом использовании, что имеет принципиальное значение для их практического применения. Полученные экспериментальные данные легли в основу кинетического моделирования, а также позволили предложить механизм процесса окисления меркаптанов с участием активных центров на поверхности ОПК-Cu/ПЭВП. Предложенный подход позволяет обосновать выбор условий и катализатора для последующей разработки непрерывного процесса демеркаптанизации на промышленном уровне.

На основании предварительных экспериментов оценена эффективность катализатора – олигопирокатехолата меди (ОПК-Cu), иммобилизованного в матрице полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), в реакции окисления изопропилмеркаптана (*i*-C_3H_7SH) в водно-щелочной среде. Сравнение пирокатехолатных и олигопирокатехолатных катализаторов переходных металлов, закреплённых на полимерной основе (табл. 4.4.1, 4.4.2), показало преимущества олигомерных форм. Эти преимущества, скорее всего, связаны с расширением сопряжённой π-системы, что приводит к снижению энергетического зазора между ВЗМО и НСМО, облегчая одноэлектронный перенос и повышая каталитическую активность по сравнению с мономерными аналогами.

Среди изученных олигопирокатехолатов металлов переменной валентности наибольшую каталитическую активность проявило соединение меди (II), что определяет его потенциал как перспективного катализатора для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований.

Таблица 4.4.1 – Влияние пирокатехолатных катализаторов металлов переменной валентности на окисление изопропилмеркаптида натрия. Условия реакции: 50,0 мл водного раствора NaOH концентрацией 2,77 моль/л, температура 50 °C, масса катализатора 5 г, объемная скорость подачи кислорода – 300 $ч^{-1}$, исходная концентрация изопропилмеркаптида натрия 0,3125 моль/л

Катализатор	**Опыт**	**[*i*-$C_3H_7S^-$], моль/л**		
		0 мин	**30 мин**	**60 мин**
ПКХ/Cu(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,277	0,251
	2	0,3125	0,209	0,200
	3	0,3125	0,251	0,193
ПКХ/Ni(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,268	0,251
	2	0,3125	0,251	0,234
	3	0,3125	0,259	0,251
ПКХ/Mn(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,200	0,183
	2	0,3125	0,183	0,175
	3	0,3125	0,200	0,183
ПКХ/Fe(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,285	0,175
	2	0,3125	0,268	0,234
	3	0,3125	0,277	0,241
ПКХ/Co(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,217	0,132
	2	0,3125	0,247	0,183
	3	0,3125	0,200	0,183

В лабораторных условиях композит ОПК-Cu/ПЭВП изготавливался в виде кубических образцов со средним линейным размером 2×2×2 мм. Элементный состав поверхности композита ОПК-Cu (20%)/ПЭВП был исследован методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Полученные данные показали, что средняя атомная концентрация ионов меди на поверхности кубических образцов составляла

около 0,17 %. Анализ СЭМ-изображений выявил наличие ярких контрастных областей, характерных для участков локализации атомов меди, что указывает на частичную гомогенность распределения ОПК-Cu по поверхности полимерной матрицы.

Таблица 4.4.2 – Влияние олигопирокатехолатных катализаторов металлов переменной валентности на окисление изопропилмеркаптида натрия. Условия реакции: 2,77 моль/л водный раствор гидроксида натрия = 50,0 мл, температура реакции 50 °С, катализатор – 5 г., скорость подачи кислорода 300 $ч^{-1}$, исходная концентрация изопропилмеркаптида натрия 0,3125 моль/л

Катализатор	**Опыт**	**[*i*-$C_3H_7S^-$], моль/л**		
		0 мин	**30 мин**	**60 мин**
ОПК/Cu(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,166	0,057
	2	0,3125	0,132	0,038
	3	0,3125	0,158	0,041
ОПК/Ni(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,209	0,192
	2	0,3125	0,209	0,192
	3	0,3125	0,217	0,192
ОПК/Mn(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,183	0,145
	2	0,3125	0,183	0,123
	3	0,3125	0,192	0,115
ОПК/Co(20%)/ПЭВП	1	0,3125	0,226	0,186
	2	0,3125	0,209	0,192
	3	0,3125	0,243	0,234
КСМ-Х [447]	1	0,3125	0,172	0,086
	2	0,3125	0,191	0,104
	3	0,3125	0,160	0,068

Результаты каталитических испытаний (табл. 4.4.3) подтвердили высокую эффективность системы ОПК-Cu/ПЭВП в реакции жидкофазного окисления *i*-C_3H_7SH в щелочной среде. В отсутствие катализатора процесс протекал медленно, тогда как добавление всего 1 мас.% ОПК-Cu в состав ПЭВП увеличивало скорость окисления почти втрое. При содержании 20 мас.% ОПК-Cu скорость возрастала примерно в пять раз, а степень превращения меркаптида достигала ~90 % за 60 мин при 50 °С.

Помимо высокой каталитической активности, важным фактором, определяющим практическую значимость гетерогенного катализатора, является его каталитическая стабильность и возможность многократного использования без потери эффективности. Эти параметры критичны при проектировании устойчивых и рентабельных катализаторных систем.

Таблица 4.4.3 – Влияние концентрации олигопирокатехолата меди в составе катализатора на окисление изопропилмеркаптида натрия. Условия реакции: температура – 50 °С, количество катализатора 5 г, концентрация NaOH – 2,77 моль/л, скорость подачи кислорода 300 $ч^{-1}$

Опыт №	**$[i\text{-}C3H7S^-]_{исх}$, моль/л**	**Без катализатора**	**ОПК-Cu (1 %)/ПЭВП**	**ОПК-Cu (20 %)/ПЭВП**
		$[i\text{-}C3H7S^-]$, через 60 мин. окисления, моль/л		
1	0,3125	0,259	0,164	0,041
2	0,3125	0,260	0,161	0,038
3	0,3125	0,259	0,166	0,041

Предварительные эксперименты (таблица 4.4.3) не позволили в полной мере оценить стабильность и регенеративную способность катализатора ОПК–Cu/ПЭВП, поскольку продолжительность наблюдений была ограничена одной рабочей неделей. В связи с этим была проведена серия повторных каталитических испытаний катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП в реакции окисления изопропилмеркаптана в щелочной среде. Полученные результаты приведены в таблице 4.4.4.

Как показали экспериментальные данные, каталитическая активность системы ОПК-Cu(20 %)/ПЭВП сохранялась на стабильном уровне в течение тридцати последовательных циклов общей продолжительностью до 30 ч. Существенного снижения конверсии субстрата или изменения кинетических параметров реакции не наблюдалось, что свидетельствует о высокой устойчивости катализатора к окислительной среде и многократным циклам использования.

Таблица 4.4.4 – Изменение концентрации изопропилмеркаптида натрия в последовательных циклах его окисления в присутствии катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП. Условия реакции: 2,77 моль/л водный раствор гидроксида натрия = 50,0 мл, температура реакции 50 °С, катализатор – 5 г., скорость подачи кислорода 300 $ч^{-1}$, исходная концентрация изопропилмеркаптида натрия 0,3125 моль/л по сере

Цикл	**[i-C_3H_7SH], моль/л**		
	0 мин	**30 мин**	**60 мин**
Первый	0,3125	0,163	0,051
Десятый	0,3125	0,133	0,040
Двадцатый	0,3125	0,161	0,041
Тридцатый	0,3125	0,153	0,039

Таким образом, катализатор ОПК-Cu/ПЭВП продемонстрировал не только высокую эффективность в окислении меркаптидов, но и эксплуатационную стабильность, что делает его перспективной каталитической системой для дальнейших кинетических исследований и масштабирования в промышленных технологиях очистки. В последующих разделах подробно рассматриваются механизм и кинетические особенности процесса каталитического окисления меркаптидов с использованием данной системы.

4.5 Расчет себестоимости ОПК-Cu и фталоцианина кобальта

В рамках проведённой работы с целью объективной оценки экономической эффективности разработанной технологии синтеза олигопирокатехолата меди (ОПК/Cu) выполнены расчёты себестоимости производства 1 кг целевых продуктов – катализатора олигопирокатехолата меди (ОПК-Cu) и промышленно применяемого аналога – фталоцианина кобальта.

Расчёт себестоимости осуществлён по стадиям технологического процесса с учётом стехиометрии реакций, выходов по каждой стадии, рециклов растворителей, энергозатрат, а также актуальных цен на сырьё на внутреннем рынке Российской Федерации по состоянию на IV квартал 2025 года.

Сравнение себестоимости разработанного катализатора и промышленного фталоцианина кобальта позволяет оценить конкурентоспособность и экономическую целесообразность внедрения новой каталитической системы в промышленные процессы по сравнению с существующими коммерческими аналогами.

В основу расчётов положен метод прямого счёта, предусматривающий поэтапное определение материальных затрат, коммунальных услуг, трудовых и накладных расходов. Для условий малотоннажного производства приняты повышенные условно-постоянные издержки, что отражает специфику мелкосерийного выпуска – низкий коэффициент загрузки оборудования, более высокую долю ручного труда и операций контроля качества.

Особое внимание уделено учёту ключевых сырьевых статей, определяющих основную часть себестоимости: для ОПК-Cu – 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, пирокатехина и сульфата меди; для фталоцианина кобальта – фталевого ангидрида и соли кобальта.

Полученные результаты легли в основу сравнительного анализа экономических показателей производства указанных продуктов и могут быть использованы при обосновании рентабельности производства, формировании отпускных цен, а также для технико-экономического планирования внедрения разработанной технологии.

4.5.1 Расчёт себестоимости 1 кг ОПК-Cu

Расчёт, представленный в таблице 4.5.1.1, выполнен для условий малотоннажного производства на основе технологической схемы синтеза ОПК-Cu из ДТБФ, включающей три стадии:

1) Окисление ДТБФ воздухом в толуоле при участии катализатора КГЩ с получением ТТБДФХ с выходом 95 %.

2) Конденсация ТТБДФХ с пирокатехином при 160 °C в течение 6 часов с образованием олигогидрохинона с выходом 90 %.

3) Растворение олигогидрохинона в щёлочи и введение $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с образованием конечного ОПК-Cu с выходом 95 %.

Основные технологические параметры:

- Потери толуола: 3 % (97 % возврат).

- Стехиометрия: 2 моль ДТБФ → 1 моль ТТБДФХ; 1 моль ТТБДФХ с 1 молем пирокатехина; 2 моль NaOH на 1 моль пирокатехина.

- Содержание меди в продукте: 12 мас.%.

- Тариф электроэнергии: 7,03 руб./кВт·ч.

Таблица 4.5.1.1 – Себестоимость 1 кг ОПК-Cu

Позиция	**Кол-во**	**Стоимость, руб.**
СТАДИЯ 1: Окисление ДТБФ → ТТБДФХ		
Покупка ДТБФ	0,959 кг	1 439
Потери толуола (рецикль 97 %)	0,035 кг	3
Воздух/кислород	–	5
СТАДИЯ 2: ТТБДФХ + пирокатехин → олигогидрохинон (160 °C, 6 ч)		
Покупка пирокатехина	0,243 кг	158
СТАДИЯ 3: Растворение в щёлочи + меднение → ОПК-Cu		
Щёлочь (NaOH, 2 экв/ед. + потери)	0,169 кг	10
Сульфат меди·5H_2O	0,472 кг	165
Эл/энергия	1,30 кВт·ч	9
Водоочистка/стоки		10
Труд и ОВР		500
ИТОГО материалы		1 780
ИТОГО себестоимость / кг		**2 300**

Приведённая таблица отражает материальные затраты, коммунальные расходы и накладные издержки на производство 1 кг ОПК-Cu при заданных технологических параметрах. Основной вклад в себестоимость вносит стоимость исходного ДТБФ, сульфата меди и пирокатехина.

4.5.2 Расчёт себестоимости 1 кг фталоцианина кобальта (CoPc)

Настоящий расчёт выполнен для условий малотоннажного производства фталоцианина кобальта в России по состоянию на IV квартал 2025 года (табл.

4.5.2.1). В основе – классическая схема синтеза из фталевого ангидрида, мочевины и сульфата кобальта·7H_2O:

4 моля фталевого ангидрида + 4 моля мочевины + 1 моль Co^{2+} → CoPc + побочные продукты.

Процесс включает одну стадию высокотемпературной конденсации (170–200 °C), промывки и сушки продукта.

Основные принятые технологические параметры:

- Выход 85 % (типовой диапазон 70–90 %).
- Энергозатраты: 2 кВт·ч/кг продукта, тариф 7,03 руб./кВт·ч.
- Водоочистка и мелкие реагенты: 10 руб./кг.
- Катализатор и расходники: 20 руб./кг (амортизировано).

Таблица 4.5.2.1 – Себестоимость 1 кг CoPc

Статья	**Кол-во**	**Сумма, руб.**
Фталевый ангидрид	1,220 кг	2 393
Мочевина	0,494 кг	31
Сульфат кобальта·7H_2O	0,492 кг	1 352
Электроэнергия	2 кВт·ч	14
Водоочистка и утилизация		10
Катализатор и расходники		20
Труд и накладные		500
ИТОГО материалы		3 776
ИТОГО себестоимость / кг		**4 320**

Приведённая таблица отражает материальные затраты, коммунальные расходы и накладные издержки на производство 1 кг CoPc при заданных технологических параметрах. Наибольший вклад в себестоимость даёт фталевый ангидрид (~55 %) и соль кобальта (~31 %). Мочевина, энергия и вспомогательные статьи имеют относительно малое значение.

Заключение

Проведённые расчёты себестоимости производства 1 кг олигопирокатехолата меди (ОПК/Cu) и фталоцианина кобальта показали, что при малотоннажном

производстве разработанный катализатор характеризуется существенно более низкой себестоимостью по сравнению с промышленным аналогом. Это обусловлено как стоимостью исходных компонентов (2,6-ди-*трет*-бутилфенола, пирокатехина и сульфата меди), так и технологическими особенностями процесса его получения.

В то же время себестоимость фталоцианина кобальта в значительной степени определяется ценой фталевого ангидрида и солей кобальта, что делает данный материал более затратным при малотоннажном выпуске.

Сравнительный анализ полученных данных подтверждает экономическую целесообразность применения разработанного катализатора ОПК/Cu в промышленных процессах в качестве альтернативы фталоцианину кобальта. Результаты расчётов могут быть использованы при обосновании рентабельности производства, формировании отпускных цен, а также при технико-экономическом планировании масштабирования синтеза.

4.6 Кинетические закономерности реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия в присутствии гетерогенного катализатора ОПК/Cu(20%)/ПЭВП

Изучение кинетических закономерностей каталитических реакций окисления меркаптановых соединений, в частности изопропилмеркаптида в водно-щелочной среде, имеет решающее значение для разработки технологий демеркаптанизации углеводородного сырья. Ключевым аспектом такого анализа является установление внутреннего кинетического уравнения, позволяющего описывать скорость реакции с учётом влияния концентраций реагентов, катализатора и условий среды.

В настоящей работе использован дифференциальный метод для определения частных порядков реакции по меркаптиду, кислороду, гидроксиду натрия и поверхности катализатора на основе олигопирокатехолата меди, иммобилизованного в полиэтиленовую матрицу (ОПК/Cu(20%)/ПЭВП). Применение различных начальных концентраций компонентов позволило выявить характер их влияния на скорость процесса и определить соответствующие порядки реакции. Кроме того, проведён

анализ температурной зависимости скорости окисления, на основании чего рассчитаны значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя по уравнению Аррениуса.

Для оценки влияния гидродинамических факторов исследована зависимость скорости окислительной реакции от интенсивности перемешивания. Степень конверсии *i*-$C_3H_7S^-$ измерялась при постоянной объемной скорости подачи кислорода 300 $ч^{-1}$. Параллельно изучалось влияние скорости подачи кислорода при фиксированной частоте вращения магнитной мешалки. Оба эксперимента проводились при температуре 50 °С и одинаковой начальной концентрации *i*-$C_3H_7S^-$.

Как показано на рис. 4.6.1, увеличение частоты перемешивания до 1200 об/мин приводит к росту конверсии *i*-$C_3H_7S^-$, однако дальнейшее повышение оборотов не оказывает заметного влияния, что указывает на кинетическое ограничение процесса. На основании этих данных для всех последующих экспериментов была выбрана частота 1400 об/мин. При такой скорости вращения конверсия *i*-$C_3H_7S^-$ стабилизируется при кратности подачи кислорода свыше 270 $ч^{-1}$. Для исключения влияния массообменных ограничений все дальнейшие опыты проводились при 1400 об/мин и 300 $ч^{-1}$.

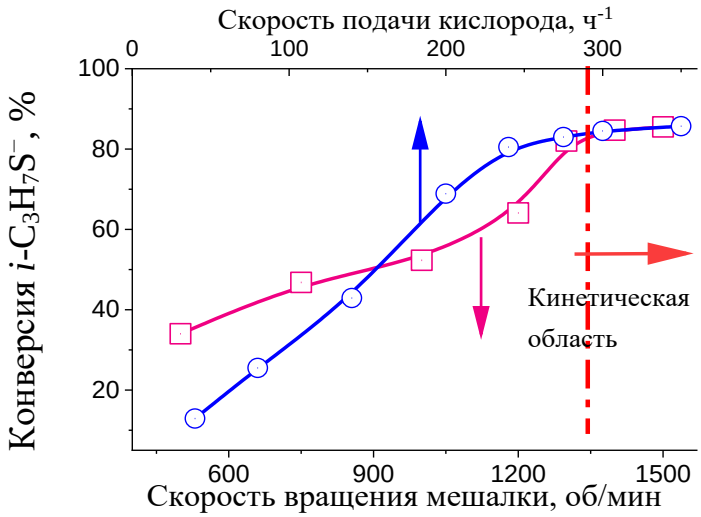
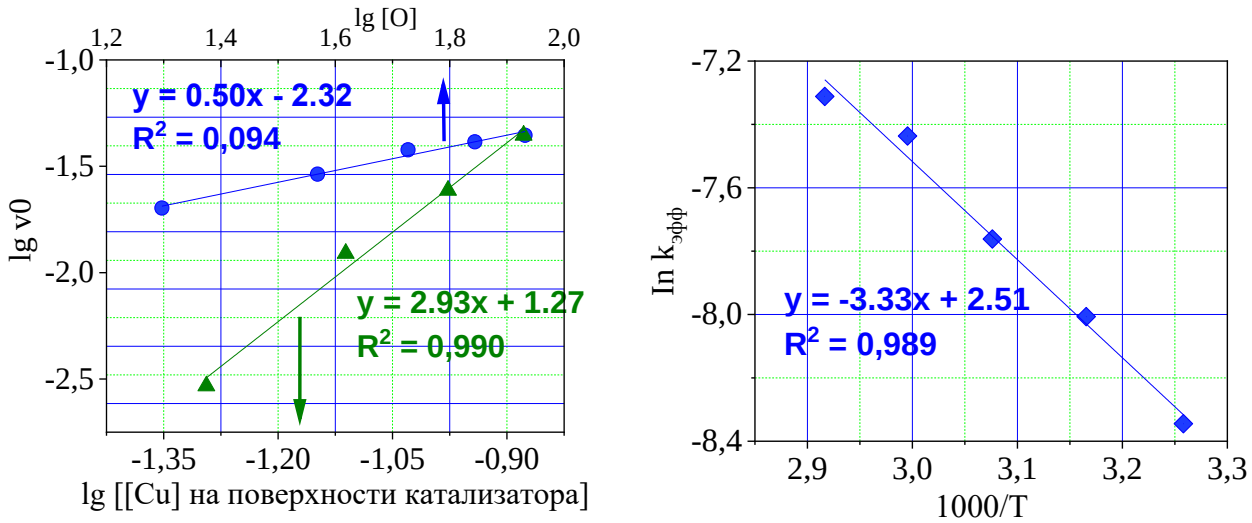


Рисунок 4.6.1 – Зависимость конверсии *i*-$C_3H_7S^-$ от скоростей перемешивания и подачи кислорода: температура – 50 °С, количество катализатора – 5 г, начальная концентрация $[i\text{-}C_3H_7S^-]_0$ = 0,74 моль/л, концентрация NaOH – 2,77 моль/л, τ = 60 мин.

Анализ кинетических кривых окисления изопропилмеркаптида (i-$C_3H_7S^-$) при различных начальных концентрациях кислорода (рис. 4.6.2 а) подтверждает соблюдение условий кинетической области и позволяет установить зависимость скорости реакции от содержания окислителя.

При варьировании начальной концентрации i-$C_3H_7S^-$ (рис. 4.6.3 а) зависимость логарифмов начальных скоростей от логарифмов концентраций восстановителя представляет собой прямую линию с углом наклона, близким к единице, что указывает на первый порядок реакции по i-$C_3H_7S^-$. Этот вывод подтверждён интегральным методом: линейная зависимость логарифма отношения $[i\text{-}C_3H_7S^-]_t/[i\text{-}C_3H_7S^-]_0$ от времени (рис. 4.6.3 б) также свидетельствует о кинетике первого порядка по восстановителю.

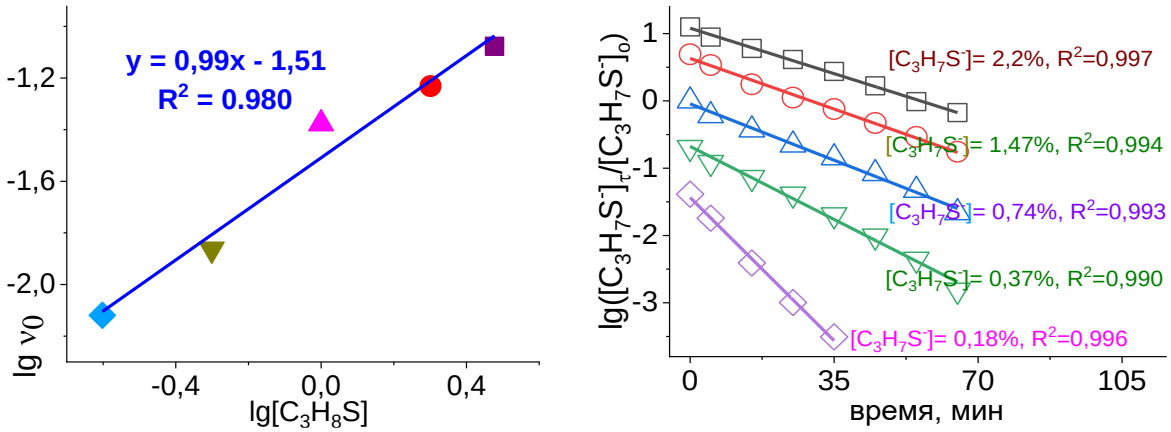


(а) (б)

Рисунок 4.6.2 – (а) Зависимость логарифма начальной скорости окисления изопропилмеркаптида натрия (i-$C_3H_7S^-$) от логарифмов исходных концентраций кислорода и активной поверхности катализатора; (б) Температурная зависимость константы скорости реакции в координатах Аррениуса ($\ln k$ от 1000/T). Условия эксперимента: температура 50 °C, масса катализатора – 5 г, концентрация раствора NaOH – 2,77 моль/л, начальная концентрация $[i\text{-}C_3H_7S^-]_0$ = 0,74 моль/л

Первый порядок реакции по меркаптиду аналогичным образом отмечался во множестве кинетических исследований процессов окисления меркаптанов как в гомогенных, так и в гетерогенных системах, как с катализаторами, так и в их отсутствие [448, 449, 450, 451, 452].

Дополнительно установлено, что зависимость логарифма начальной скорости реакции от логарифма начальной концентрации кислорода (рис. 4.6.2 а) описывается прямой линией с тангенсом угла наклона около 0,5. Это указывает на дробный кажущийся порядок реакции по кислороду. Подобная зависимость характерна для сложных многостадийных каталитических процессов, в которых элементарные стадии включают адсорбцию реагентов и последующий электронный перенос.



(а) (б)

Рисунок 4.6.3 – (а) Зависимость логарифма начальной скорости окисления *i*-$C_3H_7S^-$ от логарифма его начальной концентрации; (б) График зависимости логарифма соотношения концентраций $[C_3H_7S^-]_t/[C_3H_7S^-]_0$ от времени. Условия реакции: температура – 50 °С, количество катализатора – 5 г, концентрация NaOH – 2,77 моль/л

Несомненно, увеличение количества катализатора способствует росту скорости реакции. Однако для более полного понимания механизма каталитического окисления требуется анализ влияния концентрации катализатора на кинетику про-

цесса. Это позволит определить, какие стадии лимитируют общую скорость превращения и какова роль активных центров в формировании каталитической активности.

Как было описано выше, композитный катализатор ОПК-Cu(20 %)/ПЭВП имеет форму кубических частиц со средним размером 2 × 2 × 2 мм, что соответствует площади поверхности одного куба в 24 мм². Один грамм материала включает 65 таких частиц, а суммарная удельная площадь катализатора составляет 1560 мм². При этом, учитывая атомную концентрацию ионов меди на поверхности, равную 0,17 %, расчетная активная площадь, занятая медью, составляет 2,65 мм² на 1 г катализатора.

Анализ зависимости логарифма начальной скорости окисления изопропилмеркаптида от логарифма площади активной поверхности меди (рис. 4.6.2 (а)) показал, что она описывается прямой линией с угловым коэффициентом, близким к 3, что свидетельствует о кубической зависимости скорости реакции от площади активной поверхности катализатора.

Щёлочная среда является необходимым условием для протекания реакции окисления меркаптана, поскольку именно в таких условиях формируется реакционноспособный меркаптид-ион. В настоящем исследовании изопропилмеркаптан окисляли в присутствии катализатора ОПК-Cu/ПЭВП, используя растворы NaOH различной концентрации (5 %, 10 %, 20 % и 30 %).

Как показано на рис. 4.6.4, с увеличением концентрации щёлочи наблюдается снижение константы скорости каталитического окисления *i*-$C_3H_7S^-$. Это объясняется заметным снижением растворимости кислорода в более концентрированных растворах щёлочи [453]. Полученное значение порядка указывает на то, что увеличение концентрации щёлочи, помимо обеспечения депротонирования тиольной группы с образованием меркаптид-аниона RS^-, приводит к ингибированию процесса при избытке OH^-. Отрицательный порядок отражает участие гидроксид-ионов в стадиях, ограничивающих скорость, и их способность снижать концентрацию реакционноспособных интермедиатов через конкурирующие равновесия и по-

бочные взаимодействия. Таким образом, OH^- в данной системе выполняет двойственную роль: обеспечивает образование RS^-, но при повышенных концентрациях тормозит реакцию, что согласуется с наблюдаемым отрицательным дробным порядком.

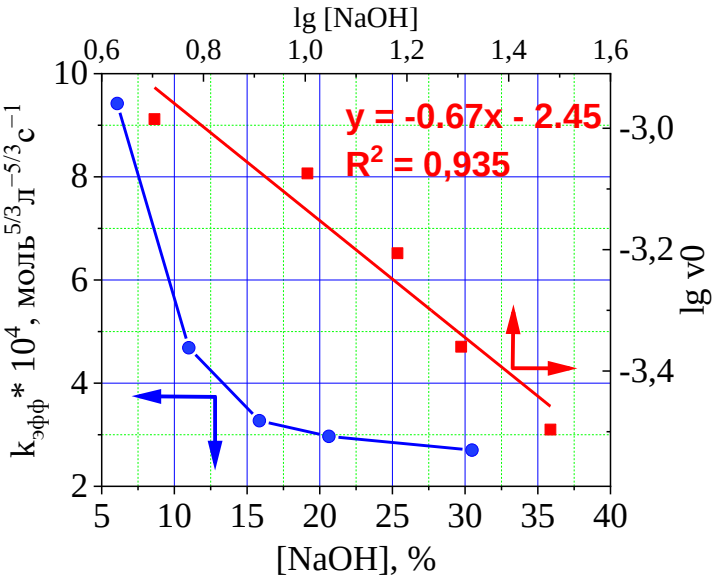


Рисунок 4.6.4 – Зависимость эффективной константы скорости $k_{эфф}$ процесса окисления изопропилмеркаптида натрия (*i*-$C_3H_7S^-$) от концентрации гидроксида натрия в растворе, а также логарифмическая зависимость начальной скорости реакции от начальных концентраций NaOH. Условия реакции: температура – 50 °С, масса катализатора – 5 г, начальная концентрация *i*-$C_3H_7S^-$ – 0,74 моль/л, τ = 60 мин

Построенные логарифмические зависимости начальной скорости окисления от концентрации NaOH подтверждают, что реакция подчиняется дробному отрицательному порядку реакции по OH^- (tg α = -0,67), что имеет важное значение при проектировании промышленных реакторов для процессов очистки углеводородного сырья от серосодержащих соединений.

Таким образом, общее кинетическое уравнение реакции каталитического окисления кислородом изопропилмеркаптида в присутствии катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП можно записать в виде:

$$\mathbf{v = k_{эфф} \cdot [C_3H_7S^-]^1 \cdot [OH^-]^{-0.67} \cdot [O_2]^{0.5} \cdot [ОПК\text{-}Cu]^3} \qquad (4.6.1)$$

где v – скорость реакции, k – константа скорости, $[C_3H_7S^-]$ – концентрация изопропилмеркаптида, $[OH^-]$ – концентрация гидроксид анионов, $[O_2]$ – концентрация кислорода, [ОПК-Cu] – площадь активных центров меди на поверхности катализатора.

Это уравнение отражает комплексную кинетику многостадийного процесса и подчеркивает ключевую роль каталитической поверхности в управлении скоростью окисления.

В условиях избытка кислорода и катализатора реакция окисления *i*-$C_3H_7S^-$ протекает по механизму, соответствующему кинетике псевдопервого порядка относительно меркаптида, что позволяет представить общее кинетическое уравнение в сокращённой форме:

$$\mathbf{v = k_{эфф} \cdot [C_3H_7S^-]^1} \qquad (4.6.2)$$

Эффективная константа скорости $k_{эфф}$ была определена из графика зависимости $\ln([C_3H_7S^-]_t/[C_3H_7S^-]_0)$ от времени реакции τ. Как уже отмечалось ранее, каталитическое окисление меркаптида с использованием системы ОПК-Cu/ПЭВП происходит на межфазной границе. Однако измерение скорости реакции осуществляется исходя из изменения объемной концентрации восстановителя. Вследствие этого вычисленная энергия активации характеризует не истинный, а кажущийся показатель, отражающий совокупное влияние химических и диффузионных процессов на скорость реакции.

Рассчитанное по величине углового коэффициента температурной (Аррениусовской) зависимости эффективной константы скорости значение наблюдаемой энергии активации составляет с точностью до первого десятичного знака E_a = (24,7 ± 4,4) кДж/моль. Соответствующее данной зависимости значение натурального логарифма предэкспоненциального множителя составляет с точностью до второго десятичного знака lnA = 1,42 ± 1,13 (A = 4,15 $с^{-1}$) (рис. 4.6.2 б).

Таким образом, уравнение скорости реакции псевдопервого порядка в присутствии ОПК-Cu/ПЭВП принимает вид:

$$\mathbf{v = 4{,}15 \cdot exp^{(-24700/RT)} \cdot [C_3H_7S^-]} \qquad (4.6.3)$$

где R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$), Т – температура в Кельвинах.

Проведённое кинетическое исследование окисления изопропилмеркаптида в щелочной среде в присутствии композитного катализатора ОПК-Cu(20 %)/ПЭВП позволило установить механизм и параметры многостадийного каталитического процесса [453]. Методом дифференциального анализа определены частные порядки реакции по восстановителю, кислороду, щёлочи и активной поверхности меди. Установлено, что реакция подчиняется кинетике первого порядка по меркаптиду и полупервого порядка по кислороду. Скорость реакции возрастает пропорционально кубу площади активной поверхности катализатора. Показано также, что щёлочь оказывает ингибирующее влияние на скорость процесса вследствие снижения растворимости кислорода.

Температурная зависимость скорости реакции описывается уравнением Аррениуса, по которому рассчитаны значения кажущейся энергии активации (24,7 ± 4,4 кДж/моль) и предэкспоненциального множителя (lnA = 1,42 ± 1,13 (A = 4,15 с$^{-1}$)). Полученное итоговое кинетическое уравнение отражает влияние ключевых параметров и может быть использовано для моделирования и оптимизации промышленных процессов каталитической демеркаптанизации углеводородного сырья.

4.7 Механизм реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия в присутствии гетерогенных катализаторов на основе ОПК-М

Механизм жидкофазного окисления меркаптанов в щелочной среде представляет собой сложный многостадийный процесс, чувствительный к природе катализатора и условий реакции. Особый научный интерес представляет взаимодей-

ствие тиолов с молекулярным кислородом, протекающее в присутствии координационных комплексов переходных металлов, обладающих способностью к одноэлектронному переносу. В частности, широкое распространение получила модель тройного комплексного механизма, в которой ключевую роль играют металлофталоцианины и аналогичные структуры, способные координировать одновременно и меркаптид-анион, и кислород.

В настоящем разделе рассматриваются современные представления о возможных путях каталитического окисления серосодержащих соединений, включая взаимодействие с переходными металлами, особенности образования активных радикальных промежуточных продуктов, а также влияние электронных характеристик катализатора. Основное внимание уделено роли олигопирокатехолата меди как эффективного гетерогенного катализатора, способного стабилизировать активные металлсодержащие состояния и ускорять перенос электрона между субстратом и окислителем. Понимание этих процессов имеет решающее значение для оптимизации каталитических систем, применяемых в промышленной демеркаптанизации.

Образующиеся в процессе реакции тиольные радикалы способны к димеризации с образованием дисульфидов, тогда как пероксидный ион разлагается с участием воды. За последние два десятилетия значительное число экспериментальных работ указывает на реализацию тройного комплексного механизма каталитического окисления меркаптанов кислородом с участием металлофталоцианинов или их производных, действующих в присутствии гидроксида натрия в качестве сокатализатора. Согласно данной концепции, формирование упорядоченного тройного комплекса происходит за счёт координации мономерной формы металлофталоцианина к двум апикальным центрам – одному с ионом меркаптида, другому с молекулой кислорода.

Данные, полученные с использованием метода электронного спинового резонанса [454], подтверждают возможность образования супероксидоподобных тройных комплексов металлов в ходе каталитического окисления серосодержащих соединений, что служит важным доказательством реализуемости данного механизма. Согласно другому аспекту меркаптид-ион обладает лучшей электронодонорной

способностью и гораздо более высокой поляризуемостью, чем у молекулярного кислорода. Один из ключевых вопросов заключался в установлении того, какой из реагентов – ион меркаптида или молекула кислорода – преимущественно адсорбируется на центральном атоме металла катализатора. В связи с этим предложенный механизм может быть интерпретирован с позиций двух конкурирующих точек зрения.

Согласно ряду исследований, предполагается, что молекулы кислорода преимущественно адсорбируются на активных центрах катализатора [448, 449]. В то же время другие работы демонстрируют, что ионы меркаптидов обладают большей склонностью к адсорбции по сравнению с молекулами кислорода [438, 443, 456]. В недавнем исследовании Жан Ю.Ю. и соавт. [457], посвящённом кинетике каталитического окисления этилмеркаптида натрия, с использованием in situ УФ-видимой спектроскопии и расчётов в рамках теории функционала плотности (DFT) было установлено, что в щелочной среде меркаптид-ионы преимущественно координируются к центральному атому кобальта в составе катализатора CoPc.

Существенным результатом данного исследования является наблюдение, что заряд центрального атома металла практически не изменяется при индивидуальной адсорбции меркаптид-иона или молекулы кислорода. Однако при их совместной адсорбции на активном центре катализатора происходит заметное перераспределение электронной плотности: часть электронов переносится с металла к молекуле кислорода, что подтверждает возможность образования активных промежуточных комплексов.

На основании этих данных предлагается механизм каталитического окисления кислородом изопропилмеркаптана в присутствии катализатора на основе ОПК-Cu/ПЭВП (схема 4.7.1). Согласно предложенной схеме, в щелочной среде изопропилмеркаптан диссоциирует с образованием изопропилтиолата (*i*-$C_3H_7S^-$), как показано в уравнении (1). Далее, ион *i*-$C_3H_7S^-$ адсорбируется на активном центре катализатора, образуя промежуточный комплекс *i*-$C_3H_7S^-\cdots$ОПК-Cu(II), при этом заряд ионного центра меди практически не изменяется (уравнение 2). После координации молекулы кислорода к комплексу образуется переходное соединение *i*-

$C_3H_7S^-\cdots$ОПК-Cu(III)$\cdots O_2^-$ (уравнение 3), в котором происходит окисление Cu (II) до Cu (III).

В дальнейшем изопропилмеркаптидный радикал высвобождается и димеризуется с образованием дисульфида, а восстановленный катализатор ОПК-Cu(II)$\cdots O_2^-$ десорбирует кислород с участием воды, приводя к регенерации активного центра и образованию гидроксид-ионов (уравнение 4 и 5).

Общая схема реакции представлена следующим уравнением:

$$2\ i\text{-}C_3H_7S^- + ½\ O_2 + H_2O \rightarrow C_6H_{14}S_2 + 2\ OH^- \qquad (4.7.1)$$

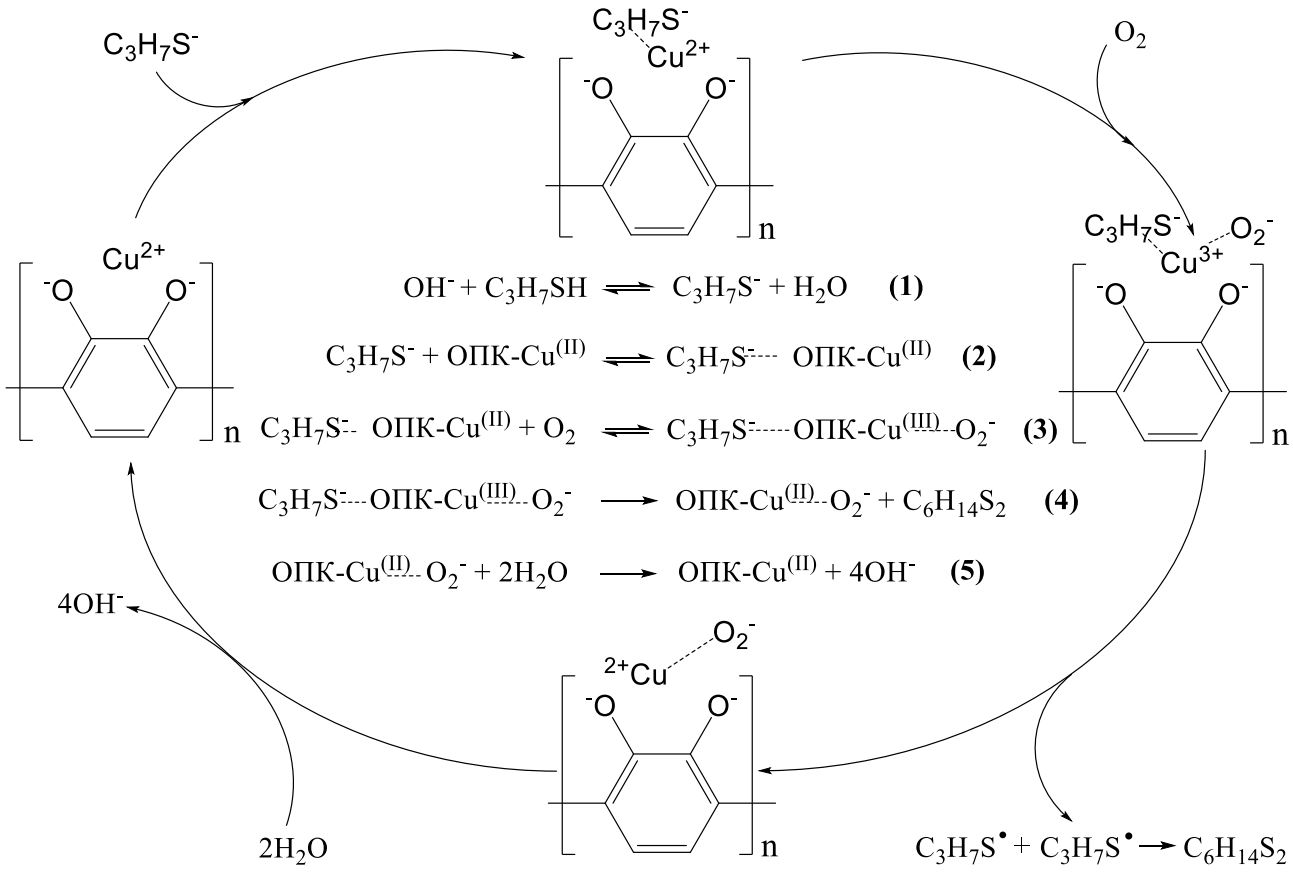


Схема 4.7.1

Согласно предложенному каталитическому циклу (схема 4.7.1), несколько элементарных стадий могут рассматриваться как потенциально лимитирующие скорость процесса. К ним относятся: образование координационных комплексов между ионами меркаптида и молекулами кислорода с активным центром катализа-

тора (уравнения (2) и (3)), стадия отщепления изопропилтиильного радикала от металлсодержащего центра (уравнение (4)), а также десорбция кислорода с поверхности катализатора (уравнение (5)).

Тем не менее, на основании анализа зависимости скорости реакции от концентраций реагентов, можно предположить, что именно стадия отщепления изопропилтиильного радикала от металлсодержащего центра, вероятнее всего, является скорость-определяющей. Это подтверждается тем, что наблюдаемый порядок реакции по кислороду и восстановителю значительно ниже, чем по количеству катализатора, что указывает на ключевую роль стадии окислительно-восстановительного взаимодействия.

Дополнительно, процессы комплексообразования между катализатором и реагентами (ионами меркаптида и кислорода), а также десорбция продуктов, вероятно, протекают быстро и соответствуют механизму замещения лигандов. Известно, что для переходных металлов первого ряда скорость замещения лигандов определяется в основном свойствами самого металла и обычно совпадает по тенденции со скоростью, с которой он обменивает связанные молекулы воды на другие лиганды.

Для иона Cu^{2+} характерная скорость водообмена составляет порядка $4{,}4\times10^{9} с^{-1}$, что указывает на крайне высокую подвижность координированных молекул и, соответственно, на малую вероятность того, что стадия замещения лигандов является лимитирующей в исследуемом каталитическом процессе.

Согласно данным [452], характерная константа скорости комплексообразования восстановителя и координации молекулы кислорода с центральным ионом меди составляет порядка 10^{4} $с^{-1}$. Данное значение превосходит результаты, полученные в рамках настоящей работы для скорости суммарной каталитической реакции, примерно на пять порядков. Следовательно, можно с уверенностью заключить, что решающей (скорость-определяющей) стадией в процессе окисления меркаптидов кислородом при использовании катализатора на основе ОПК-Cu/ПЭВП является стадия отщепления изопропилтиильного радикала с поверхности активного металлсодержащего центра.

Этот вывод имеет принципиальное значение для интерпретации кинетических закономерностей, выявленных в ходе экспериментов. В частности, он объясняет, почему изменение концентрации кислорода и восстановителя оказывает меньший эффект на общую скорость реакции, чем варьирование количества катализатора. Это подтверждает ведущую роль катализатора в механизме одноэлектронного переноса и подчеркивает его ключевое значение в реализации эффективного каталитического окисления изопропилмеркаптана в щелочной среде.

4.8 Применение олигохинонов при стабилизации полифениленсульфида и в качестве антирадиационной добавки для полипропилена

4.8.1 Термическая стабильность и антиоксидантная активность композитных составов полифениленсульфида и олигогидрохинона

Среди существующих исследований, посвящённых влиянию полифенольных и полихиноновых соединений на антиоксидантную активность в составе полимерных систем, имеется ограниченное число публикаций. В большинстве случаев внимание уделяется полифенолам как антиоксидантным композитным добавкам, в частности в составе лигниносодержащих материалов. Однако имеются и другие работы, в которых полифенольные и полихиноновые олигомеры рассматриваются в качестве перспективных ингибиторов радикально-цепных процессов [438], а также как исходные компоненты при синтезе термостойких полиэпоксидов и эпоксисополимеров [439].

Полифениленсульфид (ПФС) – термопластичный полимер [440], обладающий исключительным комплексом характеристик, что делает его идеальным выбором для различных высокотехнологичных применений [441]. К числу уникальных свойств ПФС относятся высокая прочность и жесткость, обеспечивающие его применимость в производстве конструкционных элементов, работающих под нагрузкой, а также выдающаяся упругость, позволяющая материалу восстанавливать форму после деформации, что особенно ценно для амортизирующих компонентов. Дополнительно, ПФС обладает высокой огнестойкостью и является самозатухаю-

щим материалом, что снижает риск возгорания и делает его пригодным для использования в электротехнике и других сферах, сопряжённых с воздействием высоких температур. Материал также характеризуется высокой ударопрочностью, устойчивостью к механическим повреждениям и способностью сохранять форму при повышенных температурах. Благодаря этим свойствам он может применяться в узлах двигателей, подшипниках и других технически нагруженных компонентах.

Для расширения области применения ПФС активно используются композитные материалы на его основе, модифицированные и армированные различными наполнителями, волокнами и сополимерами. Такие композиты демонстрируют повышенную термическую стабильность и устойчивость к экстремальным температурам, а также высокую химическую стойкость, позволяющую использовать их в агрессивных средах в качестве защитных покрытий, ёмкостей и технической арматуры. Благодаря этим свойствам, композиты на основе ПФС находят широкое применение в ключевых отраслях промышленности: в автомобилестроении, нефтегазовой и химической промышленности, а также в производстве бытовой техники и электроники. Типичными примерами применения являются: защитные покрытия для труб и резервуаров, компоненты насосного и клапанного оборудования, работающего при высоких температурах и давлениях, элементы двигателей и узлов трения, требующие устойчивости к износу и термической деформации, а также корпуса электроприборов, сочетающие прочность, огнестойкость и диэлектрические свойства.

Особую актуальность в последнее время приобретает разработка новых термостабилизаторов для полифениленсульфида, поскольку его склонность к термоокислительной деструкции при длительной эксплуатации ограничивает применение материала в наиболее жёстких температурных режимах. Введение эффективных термостабилизирующих добавок позволяет не только значительно повысить долговечность изделий на основе ПФС, но и расширить область их промышленного применения, особенно при эксплуатации в условиях агрессивных химических сред и повышенных температур.

Термическая стабильность расплавов ПФС, модифицированного олигогидрохиноном [441], была исследована методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при температуре 440 °С, а также посредством определения коэффициента термостабильности расплава (К). Как видно из представленных на рисунке 4.8.1.1 данных, введение 0,5 мас.% олигогидрохинона приводит к заметному увеличению индукционного времени окисления по сравнению с исходным образцом ПФС. При этом максимум теплового эффекта окисления смещается в область более продолжительного времени, что свидетельствует о выраженных термостабилизирующих свойствах олигомера. Так, индукционный период окисления немодифицированного ПФС составляет 53 минуты, тогда как при добавлении 0,5 мас.% олигогидрохинона он увеличивается до 64 минут.

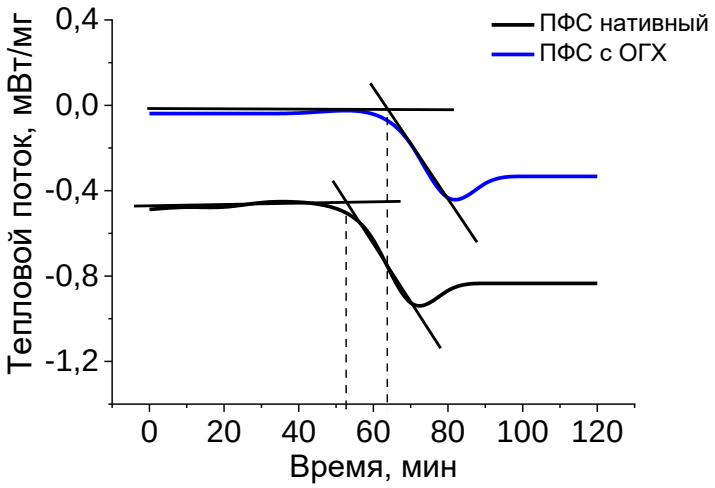


Рисунок 4.8.1.1 – ДСК-термограммы окисления ПФС при 440 °С с добавлением 0,5 мас.% олигогидрохинона и без его добавки

Показатели текучести расплава (ПТР) и коэффициент термостабильности (К), рассчитанный по изменению ПТР в процессе выдержки расплава, определяли серией испытаний образцов ПФС, модифицированных антиоксидантами, при температуре 330 °С. Как следует из данных, приведённых в табл. 4.8.1.1, введение олигогидрохинона приводит к существенному повышению термической устойчивости расплава. Для исходного ПФС уже через 20 мин выдержки ПТР возрастает с 28,7

до 47,0 г/10 мин (K = 0,61), что указывает на развитие термоокислительной деструкции полимера и сопровождается снижением вязкости расплава.

Таблица 4.8.1.1 – Значения показателей текучести расплава и коэффициента термостабильности (K) образцов полифениленсульфида с олигогидрохиноном при разных временах выдержки

Олигогидрохинон, мас.%	**ПТР, г/10 мин.**				**K**
	5 мин	**20 мин**	**40 мин**	**80 мин**	
–	28,7	47,0	33,5	41,0	0,61
0,5	10,3	10,3	9,1	7,8	1,0
1,0	4,4	4,7	3,6	2,8	0,93

Добавление 0,5 мас.% олигогидрохинона приводит к практически полной стабилизации расплава: значения ПТР остаются на уровне ≈10 г/10 мин на протяжении 20 мин испытания (K = 1,0). При увеличении содержания добавки до 1,0 мас.% наблюдается снижение ПТР (4,4–2,8 г/10 мин), что может быть связано с повышением вязкости расплава вследствие увеличения эффективной молекулярной массы или частичного структурирования полимерной матрицы. При этом коэффициент термостабильности остаётся высоким (K = 0,93), что свидетельствует о сохранении стабильности расплава в условиях термической нагрузки.

Наблюдаемый стабилизирующий эффект, вероятно, связан со способностью хинон-гидрохиноновых фрагментов эффективно перехватывать свободные радикалы, образующиеся в процессе термоокислительной деструкции, тем самым подавляя цепные процессы разрушения полимерной матрицы.

Таким образом, введение олигогидрохинона эффективно подавляет термоокислительную деструкцию ПФС и обеспечивает стабилизацию его реологических характеристик при переработке.

Дифференциально-сканирующий калориметрический анализ (ДСК) образца олигогидрохинона (ОГХ-2, рис. 4.8.1.2), применяемого как антиоксидант, проведён в диапазоне 25–450 °C при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере азота (60 мл/мин). На термограмме наблюдается слабый эндотермический эффект с максимумом при 74,4 °C, соответствующий плавлению низкомолекулярной фракции. В

дальнейшем до 450 °C выраженные тепловые эффекты отсутствуют, что указывает на высокую термическую стабильность и сохранение структуры ОГХ в широком диапазоне температур, включая область переработки ПФС (300–350 °C). Это подтверждает возможность его применения как эффективной термостабилизирующей добавки.

Для оценки термической устойчивости исходного полимера ПФС-М200 и его модифицированного образца, содержащего 0,39 мас.% олигогидрохинона ПФС-0.39-ОГХ, проведены термогравиметрические исследования (ТГА) в атмосфере воздуха. Измерения выполнены при скорости нагрева 10 К·мин$^{-1}$ в диапазоне температур от 25 до 900 °C с использованием алюмооксидных тиглей (85 мкл, открытых). Расход газов составлял 30 мл·мин$^{-1}$ (воздух, продувочный поток) и 45 мл·мин$^{-1}$ (азот, защитный поток).

На рис. 4.8.1.3 и 4.8.1.4 представлены ТГ- и ДТГ-кривые для образцов ПФС-М200 (исходный) и ПФС-0.39-ОГХ (модифицированный) соответственно.

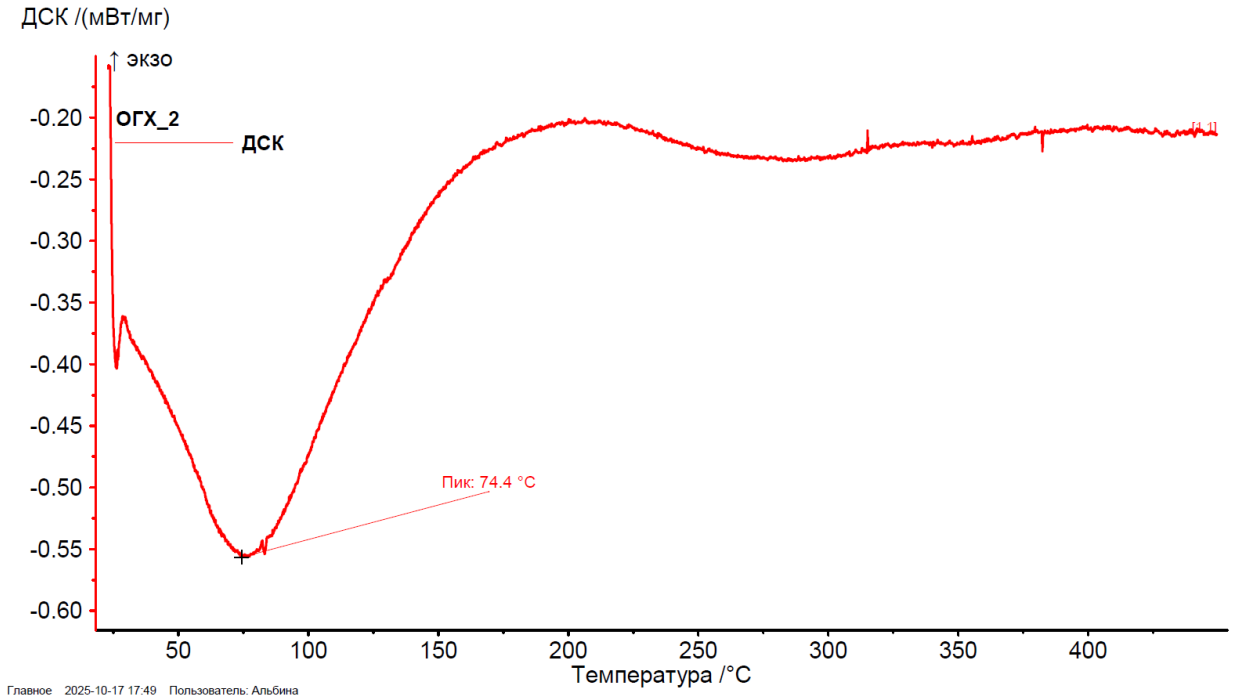


Рисунок 4.8.1.2 – ДСК кривая олигогидрохинона (ОГХ-2) в диапазоне температур 25–450 °C (скорость нагрева – 10 К/мин, атмосфера – N_2, 60 мл/мин)

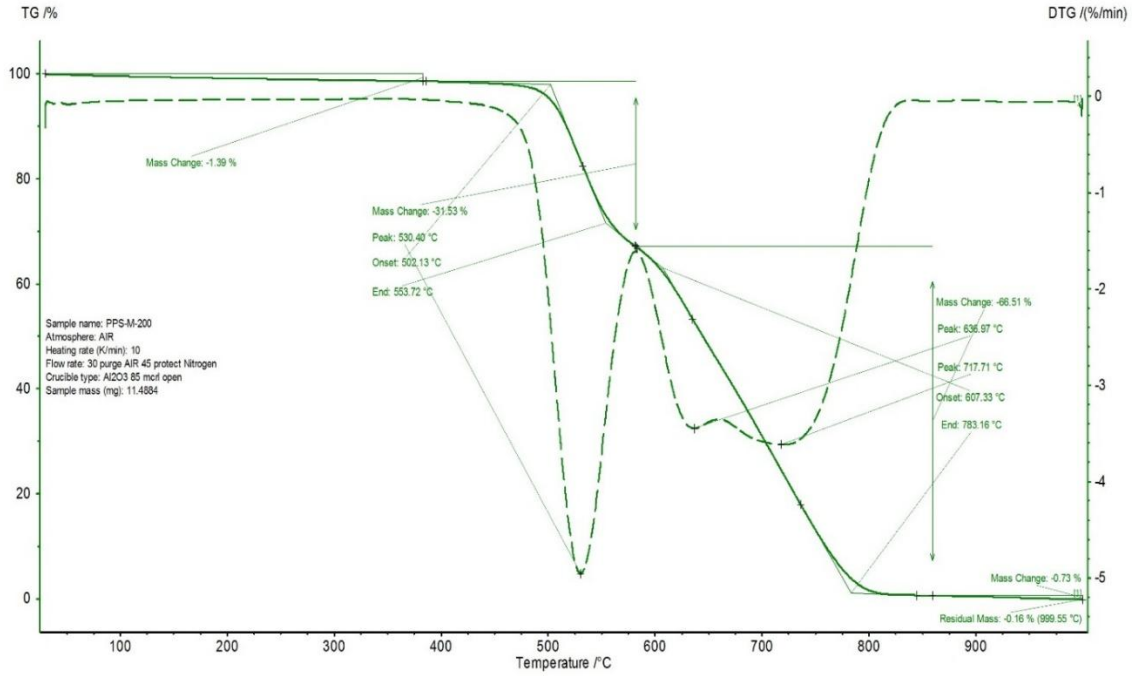


Рисунок 4.8.1.3 – Термогравиметрическая (ТГ/ДТГ) кривая исходного полифениленсульфида (ПФС-М200) при нагреве со скоростью 10 К·мин$^{-1}$ в атмосфере воздуха

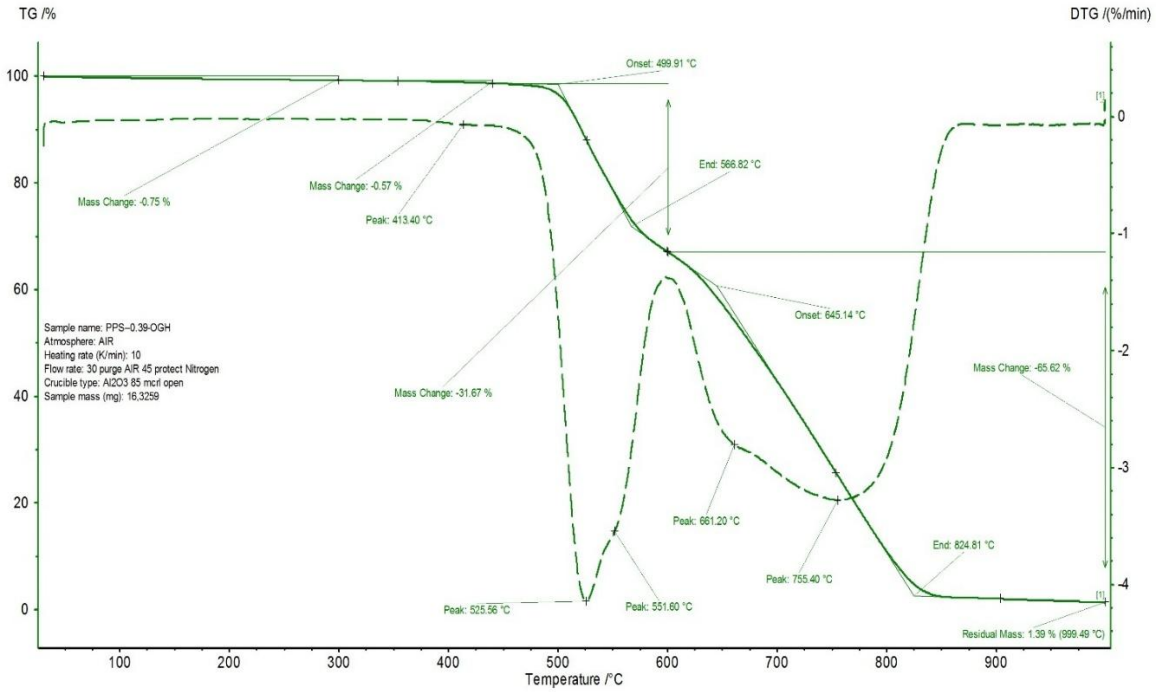


Рисунок 4.8.1.4 – Термогравиметрическая (ТГ/ДТГ) кривая модифицированного образца ПФС-0.39-ОГХ при нагреве со скоростью 10 К·мин$^{-1}$ в атмосфере воздуха

Массовые изменения до 400 °C для обоих образцов незначительны и составляют менее 1 %, что подтверждает отсутствие низкомолекулярных фрагментов и высокую чистоту полимерных систем. Незначительно более высокая потеря массы у ПФС-0.39-ОГХ указывает на увеличение сорбционной ёмкости и поверхностной активности композита, вероятно, вследствие присутствия кислородсодержащих функциональных групп ОГХ.

Сравнение основных участков разложения показывает, что введение ОГХ-компонента не изменяет температуру начала деструкции, но смещает вторую стадию разложения на 40 °C вверх. Это указывает на повышение термостабильности остатка и формирование ароматических, термоокислительно устойчивых структур.

Рост остаточной массы (1,39 % против 0,16 %) отражает образование стабилизированных коксообразных продуктов, что объясняется взаимодействием феноксильных и хиноидных фрагментов ОГХ с радикальными центрами ПФС при нагреве. Таким образом, модифицированный композит характеризуется замедленным окислением и повышенной устойчивостью к высокотемпературной деструкции.

Таким образом в области до 400 °C оба образца сохраняют массу, что подтверждает их высокую термостабильность и отсутствие летучих примесей. Введение ОГХ не изменяет температуру начала деструкции ПФС, но повышает температуру второй стадии термоокислительного разложения. Увеличение остаточной массы и появление дополнительного пика на ДТГ-кривой свидетельствуют о формировании более устойчивых ароматических структур. Композит ПФС-0.39-ОГХ характеризуется улучшенной термоокислительной стабильностью и может использоваться при длительном воздействии высоких температур.

4.8.2 Антирадиационные свойства олигохинонов в составе полипропиленовых композиций

Одноразовые медицинские изделия на основе полипропилена находят широкое применение в современной клинической практике благодаря своей доступно-

сти, химической стойкости и технологичности. Одним из распространённых методов их стерилизации является радиационная обработка, гарантирующая высокий уровень микробиологической безопасности. Однако воздействие ионизирующего излучения сопровождается деструктивными изменениями в структуре полимера, что может существенно снижать его эксплуатационные характеристики.

В связи с этим актуальной задачей является разработка эффективных стабилизирующих добавок, способных минимизировать радиационную деструкцию полипропилена. Современный рынок стабилизаторов представлен преимущественно соединениями тонкого органического синтеза, зачастую характеризующимися высокой стоимостью. Их применение, даже в небольших дозировках, существенно увеличивает себестоимость полимерных материалов, что ограничивает возможности их массового внедрения в производстве медицинских изделий.

В рамках настоящего исследования была проведена оценка влияния олигохинона на радиационную устойчивость полипропиленовых композиций. В качестве исходных материалов использовались гомополипропилен марки PP 1562R производства ПАО «Нижнекамскнефтехим» и олигохинон в виде стабилизирующей добавки. Оценка степени деструкции полипропилена проводилась на основании анализа ПТР, чувствительного к изменению молекулярной массы полимера.

Результаты экспериментов показали [442, 443], что введение олигохинона в полипропиленовую матрицу способствует значительному снижению радиационной деструкции: при облучении образцов ионизирующим излучением наблюдается достоверное снижение величины ПТР, что свидетельствует о стабилизирующем действии олигохинона (таблица 4.8.2.1).

Исследованы изменения ПТР у чистого полипропилена (ПП) и композиций, содержащих 0,2 мас.% олигохинона, 0,3 мас.% индустриального антиоксиданта Anox BB021 и их сочетание. Образцы подвергали γ- и электронному облучению в диапазоне доз 20–98 кГр. Установлено, что чистый ПП при увеличении дозы демонстрирует резкий рост ПТР (до 1000 г/10 мин при 60 кГр γ-излучения и 619 г/10 мин при 98 кГр электронного облучения), что указывает на радиационную деструкцию матрицы. Введение 0,2 мас.% олигохинона снижает степень деструкции: при

98 кГр ПТР уменьшается до 169 г/10 мин (в 3,6 раза ниже, чем у чистого ПП). Антиоксидант Anox BB021 в той же концентрации проявляет более выраженный стабилизирующий эффект (ПТР = 140 г/10 мин при 98 кГр). Наилучшие результаты получены при совместном введении обоих стабилизаторов: при 35 кГр ПТР = 35 г/10 мин, при 98 кГр – 130 г/10 мин, что свидетельствует о синергетическом действии компонентов.

Таблица 4.8.2.1 – Влияние антиоксидантных добавок, типа и интенсивности радиационного облучения на показатель текучести расплава полипропилена

№ п/п	Образец	Гамма-облучение				Электронное облучение			
		Доза облучения, кГр							
		0	20	40	60	0	35	65	98
		ПТР, г/10 мин							
1	ПП	17,6	224	892	1000	17,6	339	455	619
2	ПП + AnoxBB021 (0,3 % мас.)	7,7	49	170	408	11,7	57,6	85	140
3	ПП + олигохинон (0,2 % мас.)	7,8	66	375	860	7,8	42	113	169
4	ПП + олигохинон (0,2 % мас.) + AnoxBB021 (0,3 % мас.)	7,7	100	285	547	7,7	35	71	130

Результаты исследования показали, что олигохинон представляет собой перспективное решение для повышения радиационной стойкости полипропиленовых композиций, позволяющее одновременно обеспечить снижение затрат на стерилизацию одноразовых медицинских изделий.

Заключение

В главе 4 установлены закономерности образования олигохинонов при восстановлении ТТБДФХ в присутствии двухатомных фенолов и показано, что их формирование обусловлено олигомеризацией 1,2- и 1,4-бензохинонов в водной фазе по механизму нуклеофильной поликонденсации с участием редокс-превращений. Предложена интегральная схема сопряжённых превращений ТТБДФХ, ТТББФ и олигохинонов, обеспечивающая возможность регенерации дегидрирующих агентов и реализации циклического режима процесса.

Структура и олигомерная природа продуктов подтверждены методами ГПХ, MALDI-TOF, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, а также методом порошковой рентгеновской дифракции. Показано, что олигохиноны представляют собой сопряжённые хиноидно-фенольные системы, способные к солеобразованию, допированию и изменению электропроводности; бромирование приводит к существенному росту проводимости.

На основе олигопирокатехола синтезированы новые пирокатехолаты металлов переменной валентности, для которых установлена индивидуальность кристаллических фаз и предложена модель пространственной организации. Показано, что катализатор ОПК-Cu/ПЭВП обладает высокой активностью и устойчивостью в реакции окисления меркаптидов натрия.

Продемонстрирован стабилизирующий эффект олигохинонов в полимерных материалах: повышение термоокислительной устойчивости полифениленсульфида и снижение радиационной деструкции полипропилена. Экономический анализ подтвердил конкурентоспособность разработанного медьсодержащего катализатора.

Таким образом, олигохиноны обоснованы как перспективная платформа для создания функциональных каталитических и стабилизирующих материалов, сочетающих регулируемую электронную структуру и практическую применимость.

ГЛАВА 5 МАСШТАБИРОВАНИЕ И ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕЗА 4,4′-БИФЕНОЛА И РЕГЕНЕРАЦИИ ЩЁЛОЧИ ПРОЦЕССА ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ СУГ

5.1 Разработка технических условий производства и наработка опытной партии 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилдифенохинона, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила и 4,4´-бифенола. Описание химико-технологического процесса и схемы

Наработка опытной партии ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4´-бифенола была выполнена для отработки и подтверждения эффективности разработанной лабораторной технологии в условиях пилотной установки по программе «Приоритет 2030» в 2024 г. совместно с ФГБОУ ВО «КНИТУ» в ООО «НТЦ «Ахмадуллины». Основной задачей являлось получение 4,4´-бифенола – целевого продукта, синтезируемого на заключительном этапе последовательного превращения исходного ДТБФ через стадии образования ТТБДФХ и ТТББФ. Таким образом, разработанные технологические приёмы синтеза и очистки ТТБДФХ и ТТББФ обеспечивают возможность целенаправленного получения мономера 4,4´-бифенола с высокой степенью чистоты и выхода, необходимого для производства конструкционных пластиков.

Синтез ТТББФ осуществляли в присутствии катализатора КГЩ в едином растворителе (дизельная фракция) по циклической схеме с использованием одного катализатора (см. схему 5.1.1). На первой стадии ДТБФ окислялся до ТТБДФХ, который на второй стадии при взаимодействии с двумя молями ДТБФ превращался в ТТББФ. Суммарное превращение включает взаимодействие одного моля ТТБДФХ с двумя молями ДТБФ с образованием двух молей ТТББФ. При этом одна из образующихся молекул ТТББФ возвращается в цикл и вновь окисляется до ТТБДФХ, а другая выделяется из системы как целевой продукт.

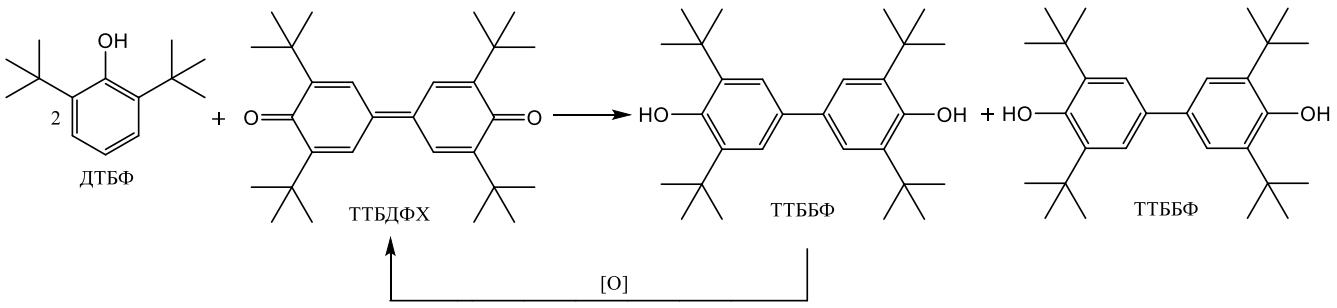


Схема 5.1.1

Выделенный ТТББФ подвергался деалкилированию в присутствии толуолсульфокислоты в дизельной фракции. Применение единого растворителя обеспечивало возможность получения конечного продукта – 4,4´-бифенола – без выделения промежуточных соединений.

В технологической схеме ДТБФ целенаправленно используют в качестве регулирующего компонента, обеспечивающего заданное направление превращений и устойчивость циклической системы «ТТБДФХ ⇌ ТТББФ». На стадии превращения ТТБДФХ → ТТББФ ДТБФ подают в контролируемом избытке, что обеспечивает смещение равновесия в сторону образования ТТББФ и повышение степени превращения ТТБДФХ. Таким образом, режим дозирования ДТБФ на второй стадии является инструментом управления составом реакционной массы и выходом целевого ТТББФ.

На стадии окисления ДТБФ → ТТБДФХ часть ДТБФ в реакционной массе целенаправленно поддерживают в избытке для последующей стадии получения ТТББФ. Это позволяет при переходе ко второй стадии обеспечить требуемую избыточную концентрацию ДТБФ без дополнительной корректировки состава растворителя и реакционной массы. Таким образом, наличие остаточного ДТБФ после стадии окисления является элементом цикличного режима процесса, обеспечивающим устойчивое проведение второй стадии при постоянной загрузке и минимизации потерь и разбавления.

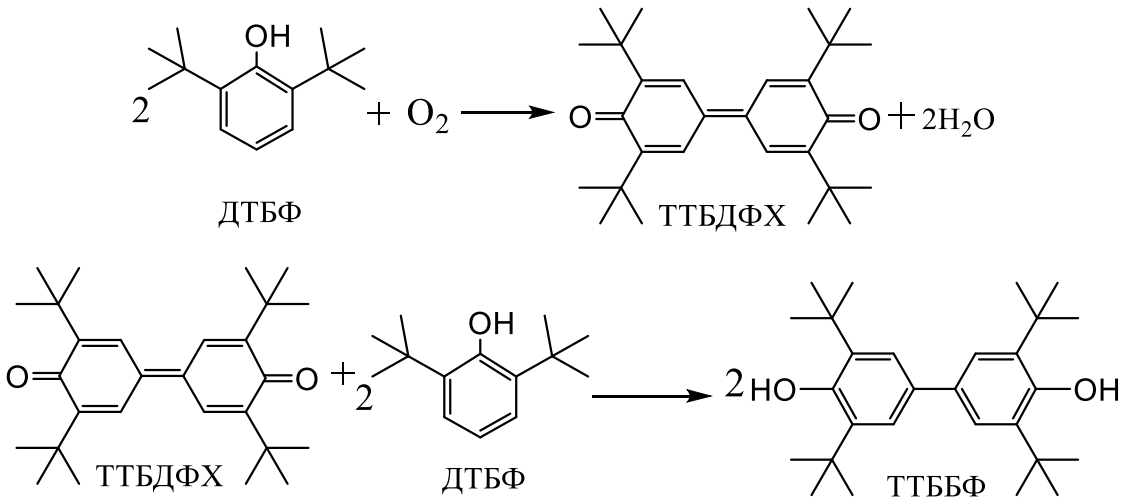
Технологическое следствие заключается в том, что оптимизацию процесса целесообразно проводить не по критерию максимальной конверсии ДТБФ на стадии окисления, а по показателям суммарной эффективности цикла, включающим

селективность образования ТТБДФХ на первой стадии, степень превращения ТТБДФХ в ТТББФ на второй стадии и минимизацию потерь при операциях выделения и перекристаллизации. Такой подход обусловлен тем, что ДТБФ функционирует как регулируемый избыток, обеспечивающий корректную работу последующей стадии процесса.

Проведение процесса на опытной установке позволило подтвердить воспроизводимость всех стадий синтеза, устойчивость работы оборудования, соответствие фактических параметров расчётным, а также возможность масштабирования технологии. Дополнительно были апробированы системы ректификации растворителей, фильтрации и сушки твёрдых продуктов, а также методы регенерации компонентов реакционной среды. Полученные данные и наработанные образцы легли в основу описания химико-технологического процесса и принципиальной схемы, представленных в данном разделе.

Химизм процесса

В процессе синтеза ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола протекают реакции, представленные на схеме 5.1.1.1.



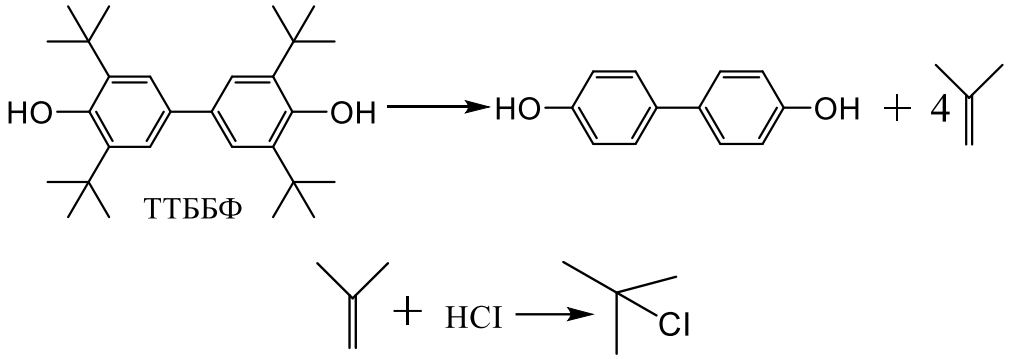


Схема 5.1.1.1

Описание технологической схемы и расположение аппаратов.

Технологический процесс производства ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола состоит из восьми отдельных стадий, где для каждой стадии смонтирован свой узел.

1. На первой стадии проводится синтез ТТБДФХ в Р-1;

2. На второй стадии проводится синтез ТТББФ в Р-1;

3. На третьей стадии проводится перекристаллизация и сушка ТТББФ;

4. На четвертой стадии проводится насыщение изопропилового спирта хлороводородом в Р-2 и Р-3;

5. На пятой стадии проводится синтез 4,4'-бифенола и *трет*-бутилхлорида в Р-1 и Р-2;

6. На шестой стадии проводится выделение *трет*-бутилхлорида методом ректификации в К-1;

7. На седьмой стадии проводится промывка, перекристаллизация и сушка 4,4'-бифенола;

8. На восьмой стадии осуществляется регенерация растворителей в колонне К-1. Ректификации подвергаются изопропиловый спирт со стадии перекристаллизации 4,4'-бифенола и толуол со стадии перекристаллизации ТТББФ. Перегонка указанных растворителей проводится последовательно с использованием одной колонны.

В состав технологической схемы входят следующие основные узлы:

- узел синтеза ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола (рис. 5.1.2.2, 5.1.5.4);

- узел насыщения изопропилового спирта хлороводородом (рис. 5.1.3.1);

- узел промывки, фильтрования и сушки (рис. 5.1.4.1, 5.1.5.2);

- узел выделения *трет*-бутилхлорида и регенерации изопропилового спирта и толуола методом ректификации (рис. 5.1.5.3).

5.1.1 Узел синтеза 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона, 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила и 4,4´-бифенола

Исходное сырье:

- ДТБФ;
- Воздух;
- Толуол нефтяной;
- Топливо дизельное ЕВРО;
- Натрий едкий технический;
- Кислота серная техническая;
- Соляная кислота синтетическая техническая;
- Спирт изопропиловый технический;
- Толуолсульфокислота;
- Вода дистиллированная.

Перечень оборудования:

1. Металлический реактор с трехлопастной мешалкой Р-1 для получения ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4´-бифенола.
2. Стеклянный реактор Р-2 с мешалкой для синтеза *трет*-бутилхлорида;
3. Холодильник Х-1 для конденсации паров воды, уносимого отработанным воздухом;
4. Обратные холодильники Х-2, Х-3;
5. Компрессор воздушный для подачи кислорода воздуха в Р-1;
6. Е-1 – емкость сбора конденсата;
7. Ф-1/Е-2 – Нутч фильтр;

8. Е-4 – емкость хранения изопропилового спирта, насыщенного хлороводородом.

Общий вид пилотной установки синтеза ТТББФ представлен на рис. 5.1.2.1. Детализация представлена на рис. 5.1.2.2.



Рисунок 5.1.2.1– Пилотная установка синтеза ТТБДФХ и ТТББФ



(1) ***(2)***

Рисунок 5.1.2.2– Детализация пилотной установки синтеза 4,4'-бифенола: *(1)* реактор Р-1, *(2)* стеклянный реактор Р-2.

Синтез ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола ведется в реакторе Р-1 из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т объемом 25 л с электрообогревом, элиптическим днищем, исключающим застойные зоны реакционной массы. Трубопроводы выполнены из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с фланцевыми соединениями с использованием фторопластовых прокладок. Датчики температуры и давления оснащены цифровыми выходами для автоматического поддержания заданного технологического режима. Расход воздуха измеряется ротаметром. Стеклянный реактор Р-2 объемом 20 л предназначен для получения хлороводорода и синтеза *трет*-бутилхлорида. Стеклянный реактор Р-3 объемом 20 л предназначен для насыщения изопропилового спирта хлороводородом. Процесс синтеза в реакторах Р-1, Р-2 и Р-3 ведется в периодическом режиме согласно схеме (рис. 5.1.5.4).

Нагрев реактора Р-1 осуществляется с помощью электрического ТЭНа. Нагрев реактора Р-1, скорость перемешивания, тренды температуры и давления контролируются и регулируются по компьютерной программе Simple Scada.

Перед пуском в реактор Р-1 загружается дизельная фракция, включается привод мешалки, после чего начинается загрузка твердого сырья, ДТБФ и катализатора – твердого гидроксида натрия, измельченного в слое дизельной фракции. Количество загружаемого в реактор Р-1 сырья определяется весовым способом. По окончании загрузки сырья в реактор Р-1, закрывается загрузочный фланец, включается электронагрев Т1, который в автоматическом режиме поддерживает в реакторе Р-1 заданную температуру.

После завершения этапа подготовки катализатора КГЩ и достижения требуемой температуры в реакторе Р-1 начинается подача воздуха через распределительное устройство, расположенное в нижней части аппарата, с расходом 0,3218 кг/ч. Одновременно в холодильник-конденсатор Х-1 подается охлаждающая вода. Синтез проводится при стабильной температуре 90–95 °С, поддерживаемой в реакторе Р-1. Образующаяся в ходе реакции вода вместе с потоком отработанного воздуха поступает в холодильник Х-1, где происходит её конденсация. Полученный конденсат направляется в приёмную ёмкость Е-1. Общая продолжительность реакции составляет 6 часов.

По окончании процесса синтеза ТТБДФХ в реактор Р-1 отсекается подача воздуха, открывается загрузочный фланец и загружается расчетное количество ДТБФ для синтеза ТТББФ. По окончании загрузки сырья, закрывается загрузочный фланец, включается электронагрев Т1, который в автоматическом режиме поддерживает в реакторе Р-1 заданную температуру. Синтез проводится при стабильной температуре 170 °С в реакторе Р-1, продолжительность реакции составляет 6 часов.

По завершении процесса нагрев отключают, а реакционную массу охлаждают при непрерывном перемешивании. Когда температура в реакторе снижается до 85–90 °С, открывают загрузочный штуцер и проводят нейтрализацию щелочного катализатора 20 %-ным водным раствором серной кислоты. Перемешивание продолжают при поддержании температуры 15–30 мин. Далее реакционный раствор отстаивается от водной фазы в течение 15–30 мин. и водный слой сливается с кубовой части реактора.

После декантации водного слоя реакционный раствор охлаждают при перемешивании до 35–40 °С, выпавший в осадок ТТББФ фильтруется на Нутч фильтре Ф-1. Далее ТТББФ направляется на перекристаллизацию.

Отфильтрованный на Нутч фильтре ТТББФ загружается в реактор Р-1 с чистым толуолом, подогревается до 85 °С, перемешивается в течение 15 мин. и охлаждается до 30 °С. Выпавший в осадок кристаллический ТТББФ отфильтровывается на Нутч фильтре.

Сушку ТТББФ осуществляют в шнековом сушителе при температуре 150 °С и остаточном давлении 50 мм рт. ст. Время сушки составляет 4 часа. Конденсат испаряемых растворителей собирается в охладителе при температуре минус 5 °С. Собранный конденсат возвращается в технологический процесс.

По завершении стадии насыщения изопропилового спирта хлороводородом в реактор Р-1 загружают расчетное количество дизельной фракции, толуола, осушенного ТТББФ и толуолсульфокислоту. Предварительно в реактор Р-2 загружают расчетное количество изопропилового спирта, насыщенного хлороводородом. При перемешивании температуру в реакторе Р-1 ступенчато повышают до 150 °С в те-

чение не менее 3 часов. Выделяющийся газообразный изобутилен направляется через верхний штуцер в реактор Р-2 со спиртовым раствором, насыщенный хлороводородом, в котором проходит реакция образования *трет*-бутилхлорида. Время реакции составляет 6 – 8 часов.

5.1.2 Узел насыщения изопропилового спирта хлороводородом

Исходное сырье:

- Кислота серная техническая;
- Соляная кислота синтетическая техническая;
- Спирт изопропиловый технический;

Перечень оборудования:

1. Стеклянный реактор Р-2 с мешалкой для получения хлороводорода;

2. Стеклянный реактор Р-3 с мешалкой для насыщения изопропилового спирта хлороводородом;

3. Обратные холодильники Х-2, Х-3;

4. Е-3 – емкость хранения раствора *трет*-бутилхлорида в изопропиловом спирте;

5. Е-4 – емкость хранения изопропилового спирта, насыщенного хлороводородом;

Общий вид пилотной установки насыщения изопропилового спирта хлороводородом представлен на рисунке 5.1.3.1.

Для получения *трет*-бутилхлорида из выделяющегося при дегидрировании ТТББФ изобутилена до стадии дегидрирования приготавливают насыщенный хлороводородом раствор изопропилового спирта. В стеклянный реактор при комнатной температуре загружают концентрированную серную кислоту в который прикапывают концентрированную соляную кислоту. Выделяющийся хлороводород направляется с верха стеклянного реактора Р-2 по газовой трубке в реактор Р-3 с изопропиловым спиртом. Время данной стадии составляет 12 часов.



Рисунок 5.1.3.1 – Пилотная установка насыщения изопропилового спирта хлороводородом

5.1.3 Узел промывки, фильтрования и сушки

Исходное сырье:

- Вода дистиллированная;
- Спирт изопропиловый технический;

Перечень оборудования:

1. Металлический реактор с трехлопастной мешалкой Р-1 для промывки и перекристаллизации 4,4'-бифенола;

2. Ф-1/Е-2 – Нутч фильтр;

3. Е-7 – емкость хранения регенерированного изопропилового спирта;

4. Вакуумная сушилка С-1

Общий вид пилотной установки промывки, фильтрования и сушки представлен на рисунке 5.1.4.1.



(1) *(2)* *(3)*

Рисунок 5.1.4.1 – Пилотная установка промывки *(1)*, фильтрования *(2)* и сушки *(3)*

По завершении реакции реактор Р-1 охлаждается до 80–90 °С, выпавший в осадок 4,4′-бифенол фильтруется на Нутч фильтре Ф-1 при температуре 80–90 °С. Далее выделенный 4,4'-бифенол направляется на промывку водой от толуолсульфокислоты. В реактор Р-1 загружается расчетное количество воды и отфильтрованный 4,4′-бифенол. Проводят перемешивание при комнатной температуре 15–30 мин, далее 4,4′-бифенол фильтруется на Нутч фильтре Ф-1.

Промытый водой 4,4'-бифенол направляется на перекристаллизацию в изопропиловом спирте. В реактор Р-1 загружается расчетное количество изопропилового спирта и отфильтрованный 4,4′-бифенол. Спирт с 4,4'-бифенолом при перемешивании нагревается до 80 °С с последующим охлаждением до 40 °С и добавлении расчетного количества воды. Выпавший в осадок 4,4′-бифенол фильтруется на Нутч фильтре Ф-1.

Перекристаллизованный в изопропиловом спирте 4,4'-бифенол загружается в Р-1 на вторичную перекристаллизацию в изопропиловом спирте. Спирт с 4,4'-бифенолом при перемешивании нагревается до 80 °С с последующим охлаждением до

40 °С и добавлении расчетного количества воды. Выпавший в осадок 4,4´-бифенол фильтруется на Нутч фильтре Ф-1.

Сушка 4,4'-бифенола проводится в шнековой сушилке при 100 °С в течение 4-х часов и остаточном давлении 50 мм рт. ст. Конденсат испаряемых растворителей собирается в охладителе при температуре минус 5 °С. Собранный конденсат возвращается в технологический процесс.

5.1.4 Узел регенерации изопропилового спирта, толуола и выделения трет-бутилхлорида методом ректификации

Перечень оборудования:

1. Дефлегматор Х-4;

2. Холодильник Х-5;

3. К-1 – колонна регенерации изопропилового спирта, толуола и выделения *трет*-бутилхлорида;

4. Е-5 – емкость хранения *трет*-бутилхлорида;

5. Е-6 – емкость хранения регенерированного толуола;

6. Е-7 – емкость хранения регенерированного изопропилового спирта.

Общий вид пилотной установки регенерации изопропилового спирта, толуола и выделения *трет*-бутилхлорида методом ректификации представлен на рисунке 5.1.5.1.

Фильтрат изопропилового спирта со стадии перекристаллизации 4,4'-бифенола направляется на регенерацию методом ректификации. Ректификацию проводят в колонне К-1 в режиме бесконечной флегмы. Отбор фракции проводят при температуре кипения азеотропа при 80,37 °С с последующим отбором изопропилового спирта при 82,6 °С. Изопропиловый спирт с остаточным содержанием воды накапливается в емкости Е-5. Куб колонны К-1 накапливается и подвергается повторной ректификации. Концентрированный куб возвращается на стадию деалкилирования ТТББФ.



Рисунок 5.1.5.1 – Пилотная установка регенерации изопропилового спирта, толуола и выделения *трет*-бутилхлорида методом ректификации

Фильтрат толуола со стадии перекристаллизации ТТББФ направляется на регенерацию методом ректификации. Ректификацию проводят в колонне К-1 в режиме бесконечной флегмы. Отбор фракции проводят при температуре кипения толуола равной 110–111 °С. Толуол накапливается в емкости Е-6. Куб колонны К-1 накапливается и подвергается повторной ректификации. Концентрированный куб возвращается на стадию синтеза ТТБДФХ.

Полученный в реакторе Р-2 *трет*-бутилхлорид в изопропиловом спирте направляется на выделение в узел ректификации колонны К-1. Ректификацию проводят в режиме бесконечной флегмы. Отбор фракции проводят при температуре кипения *трет*-бутилхлорида равной 51 °С. Далее кубовый остаток направляется на стадию поглощения хлороводорода для повторного синтеза *трет*-бутилхлорида. *Трет*-бутилхлорид накапливается в емкости Е-7.

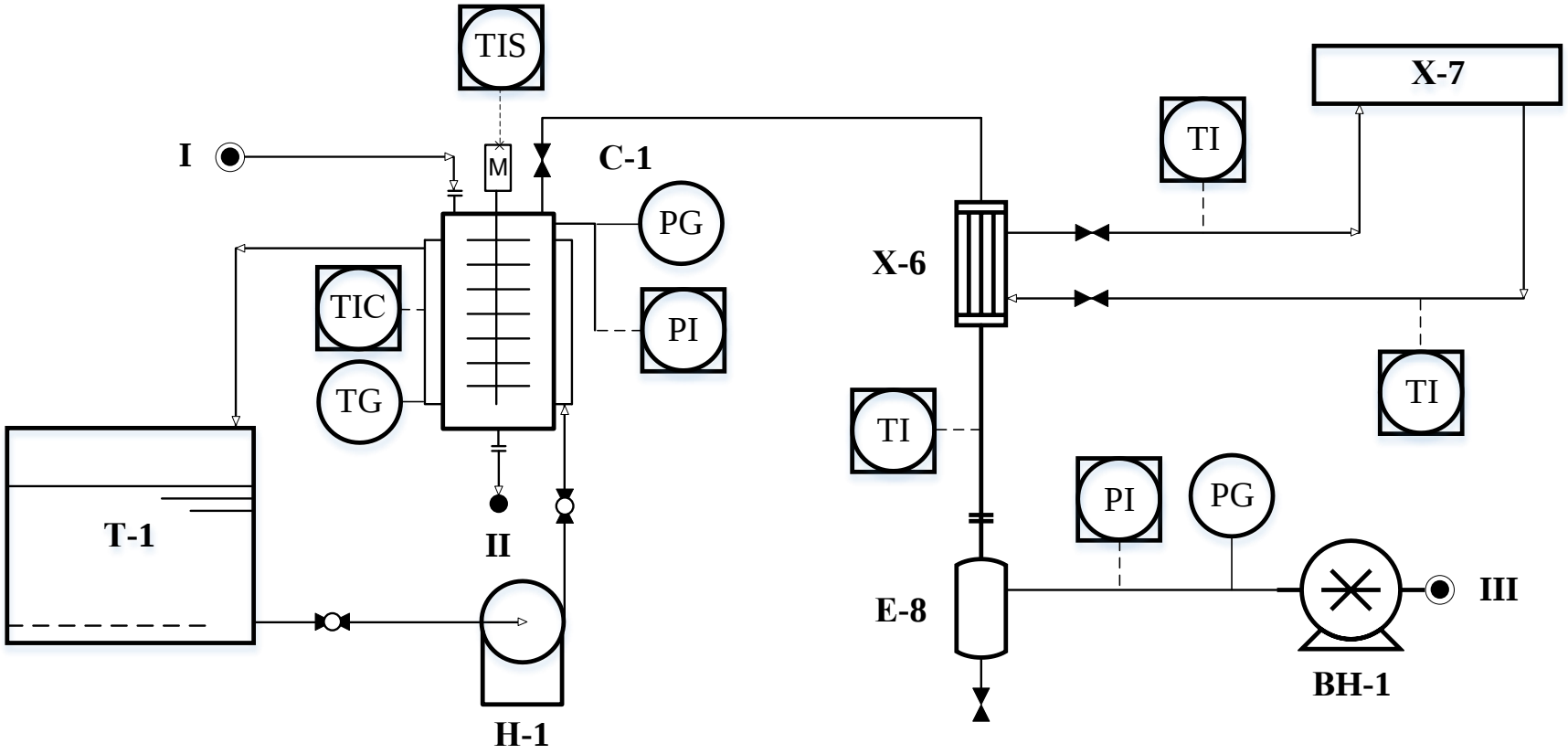


Рисунок 5.1.5.2 – Технологическая схема узла вакуумной сушки. Аппараты: С-1 вакуумная сушилка; Т-1 – подогреватель минерального масла электрический; Х-6 – охладитель (конденсатор); Х-7 – охладитель; Е-8 – емкость конденсата; Н-1 – циркуляционный насос теплоносителя; ВН-1 – вакуумный насос. Потоки: I – загрузка реагентов на сушку; II – выгрузка; III – вакуум

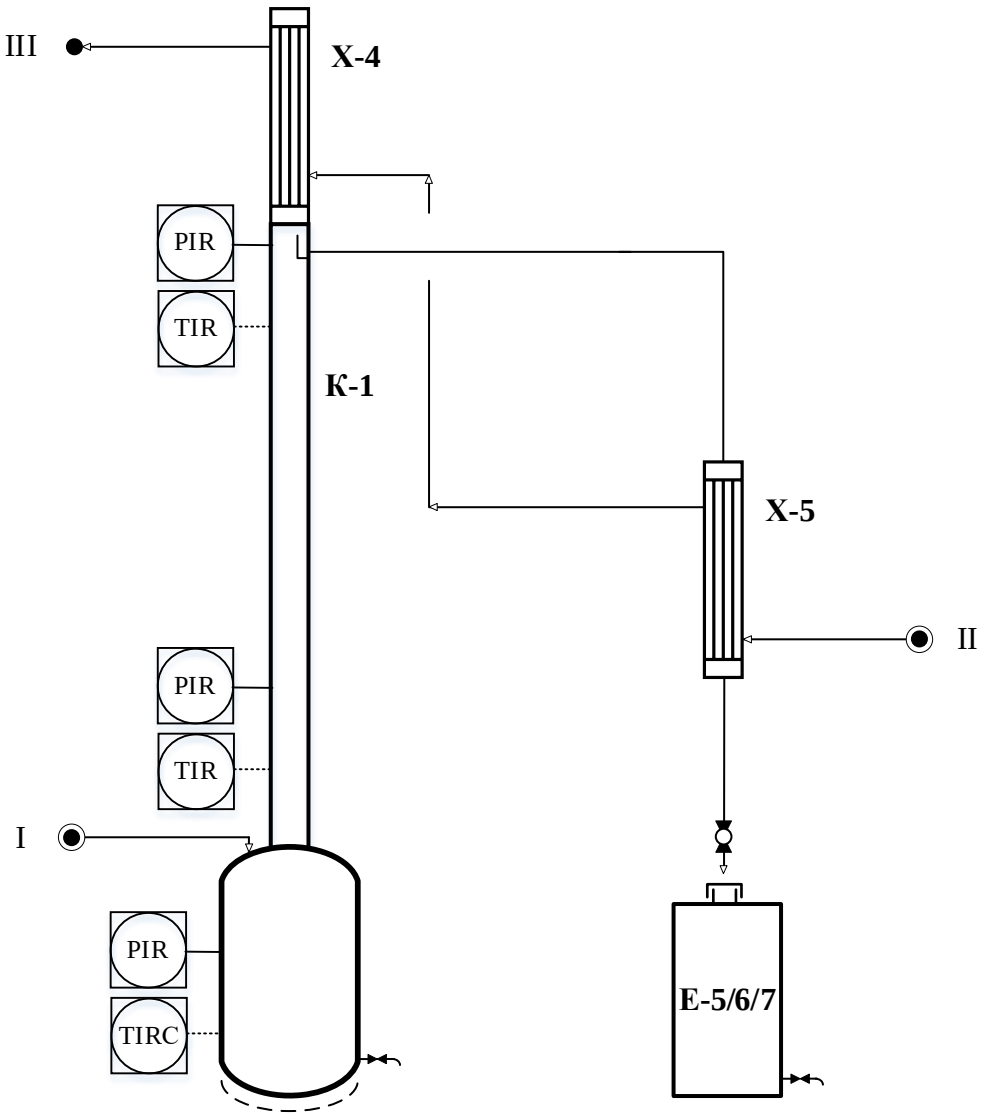


Рисунок 5.1.5.3 – Технологическая схема узла регенерации растворителей и ректификации *трет*-бутилхлорида. Аппараты: К-1 – ректификационная колонна; Х-4 – конденсатор; Х-5 – охладитель; Е-5 – Е-7 – емкости. Потоки: I – загрузка сырья на ректификацию; II – вход оборотной воды; III – выход оборотной воды

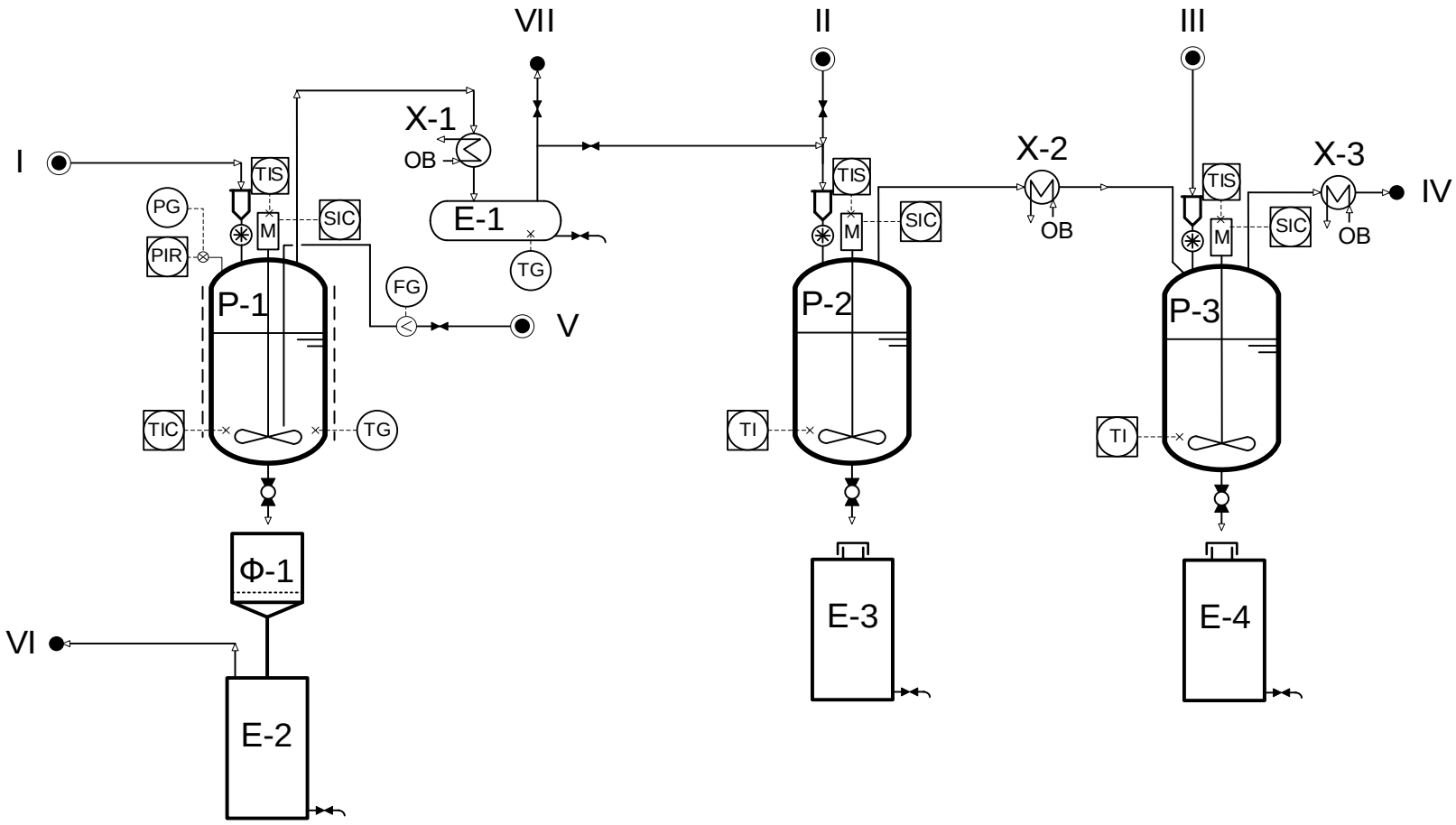


Рисунок 5.1.5.4 – Технологическая схема пилотной установки получения ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола - узел синтеза и фильтрования. Аппараты: Р-1 – Р-3 – реакторы; Ф-1 – Нутч фильтр; Е-1 – Е-4 – емкости; Х-1 – Х-3 – охладители (конденсаторы). Потоки: I, III – загрузка реагентов; II – дозирование соляной кислоты; IV – щелочная ловушка; V – воздух от компрессора; VI – вакуум; VII – в атмосферу

5.2 Материальный баланс

На основе экспериментальных данных [421] и разработанной технологической схемы синтеза 4,4′-бифенола выполнён расчёт материальных балансов основных стадий процесса, включающих наработку ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола. Расчёт материального баланса проведён с учётом масштабирования процесса от лабораторного реактора объёмом 250 мл до укрупнённого реактора объёмом 25 л, что соответствует коэффициенту масштабирования 100. Масштабирование осуществлялось при сохранении основных технологических параметров процесса и принятых режимов ведения стадий.

5.2.1 Материальный баланс стадии наработки 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона

Материальный баланс стадии получения ТТБДФХ рассчитан на основе экспериментальных данных [421] и разработанной технологической схемы процесса. Реакция проводится в течение 6 часов при температуре 90–95 °C. Материальный баланс для первого цикла составлен с учётом использования чистых исходных компонентов. В ходе синтеза ТТБДФХ протекают химические реакции, представленные на схеме 5.2.1.1.

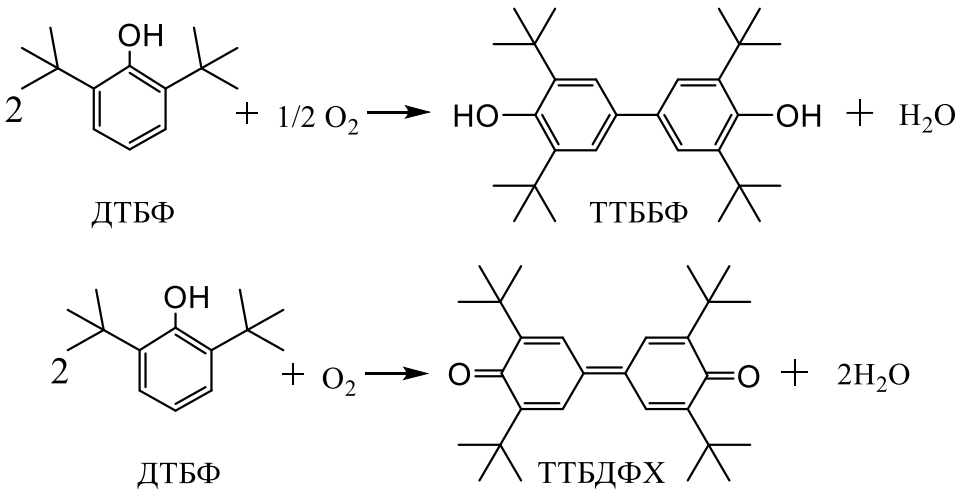


Схема 5.2.1.1

Таблица 5.2.1.1 – Материальный баланс стадии окисления ДТБФ для получения 3,625 кг ТТБДФХ

Исходные компоненты	**Расход, кг**	**% мас.**	**Продукты реакции**	**Выход, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	13,0000	65,0621	Дизельная фракция	13,0000	65,0621
ДТБФ	5,0000	25,0239	ДТБФ	1,0000	5,0048
Натрия гидроксид	0,0500	0,2502	Натрия гидроксид	0,0500	0,2502
Кислород воздуха (полуторакратный избыток)	1,9309	9,6637	Отработанный воздух (газовая фаза)	1,6329	8,1723
			ТТББФ	0,3630	1,8167
			ТТБДФХ	3,6250	18,1423
			Вода реакционная	0,3100	1,5515
Итого:	19,9809	100,0	Итого:	19,9809	100,0

Расчёт уноса воды с отработанным воздушным потоком выполнялся с учётом технологических параметров: температура реакции – 95 °С, давление – атмосферное.

Расчет количества влагосодержания кислорода воздуха на выходе из установки

В ходе реакции расходуется 0,298 кг кислорода за один цикл, что эквивалентно 0,0497 кг/ч (0,298 кг / 6 ч). Пересчитанное количество воздуха, необходимое для реакции, составляет 0,0497 × 100 / 23,15 = 0,2145 кг/ч, где 23,15 % мас. – содержание кислорода в воздухе. С учётом полуторакратного избытка воздуха его подача должна составлять 0,2145 × 1,5 = 0,3218 кг/ч.

Количество влаги, поступающей с воздухом при 25 °С, рассчитывается по формуле:

$Q_{(H_2O)вх} = (Qвозд \times \rho_1(H_2O) \times \varphi) / (\rho_2 возд)$,

где Qвозд – массовый расход воздуха (кг/ч);

$\rho_1(H_2O)$ – плотность водяного пара при температуре Т (К) (табличное значение);

φ – относительная влажность воздуха (в расчёте принята 17 %);

ρ_2возд – плотность воздуха при температуре Т (К) и давлении Р (атм.), вычисляемая как

ρ_2возд = ρ_0возд × (Рраб × T_0 / P_0 × Траб).

При нормальных условиях ρ_2возд = ρ_0возд = 1,293 кг/м³. Тогда

$Q_{(H_2O)}$вх = (0,3218 кг/ч × 0,02283 кг/м³) / 1,204 кг/м³ = 0,0061 кг/ч.

Количество воды, уносимой отработанным воздухом при 95 °С, составит:

$Q_{(H_2O)}$вых = (0,3218 кг/ч × 0,497 кг/м³) / 1,204 кг/м³ = 0,1328 кг/ч.

Объём воды, выносимой воздухом, равен разнице между поступающей и удаляемой влагой:

$Q_{(H_2O)} = Q_{(H_2O)}$вых – $Q_{(H_2O)}$вх = 0,1328 – 0,0061 = 0,1267 кг/ч.

При 50 °С количество воды, уносимой воздухом, равно:

$Q_{(H_2O)}$вых = (0,083 кг/ч × 0,082257 кг/м³) / 1,204 кг/м³ = 0,0057 кг/ч.

Общий унос воды воздухом за цикл составляет:

0,1267 × 6 = 0,7604 кг.

Так как количество реакционной воды за цикл составляет 0,31 кг, можно заключить, что вся образующаяся вода удаляется с потоком отработанного воздуха.

5.2.2 Материальный баланс стадии наработки 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

По завершении стадии 5.2.1 в реактор загружают дополнительно 3,0 кг ДТБФ и увеличивают температуру до 170 °С. Время реакции составляет 6 часов.

Расчёт материального баланса 1-го цикла выполнен с учётом применения чистых исходных компонентов. В процессе синтеза ТТББФ протекает следующая реакция, представленная на схеме 5.2.2.1.

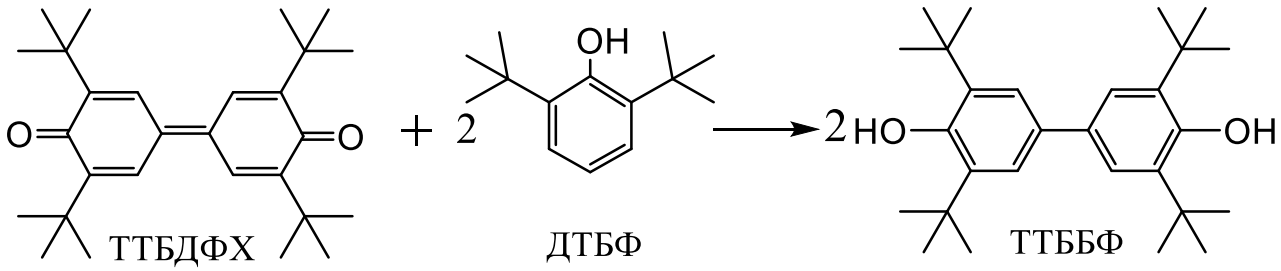


Схема 5.2.2.1

Таблица 5.2.2.1 – Материальный баланс стадии окислительного дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом для получения 4,187 кг кристаллического ТТББФ

Исходные компоненты	**Расход, кг**	**% мас.**	**Продукты реакции**	**Выход, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	13,0000	61,7929	Дизельная фракция	13,0000	61,7930
ДТБФ	4,0000	19,0132	ДТБФ	1,1010	5,2334
Натрия гидроксид	0,0500	0,2377	Натрия гидроксид	0,0500	0,2377
ТТББФ	0,3630	1,7255	ТТББФ	6,5250	31,0153
ТТБДФХ	3,6250	17,2307	ТТБДФХ	0,3630	1,7207
Итого:	21,0380	100,0	Итого:	21,0380	100,0

По завершении стадии 5.2.2 реактор охлаждают до 85–90 °С и нейтрализуют катализатор КГЩ 20 %-ным водным раствором серной кислоты в количестве 0,3476 кг. Смесь перемешивают 15–30 мин, затем отстаивают 15–30 мин для отделения водной фазы. После этого водный слой сливают из кубовой части реактора. Состав водного слоя приведён в табл. 5.2.2.2.

Таблица 5.2.2.2 – Состав нейтрализованного стока

Компонент	**Масса, кг**	**% мас.**
Вода	0,3055	76,8360
Na_2SO_4	0,0888	22,3340
H_2SO_4	0,0033	0,8300
Итого:	0,3976	100,0

После декантации водного слоя реакционный раствор охлаждают при перемешивании до 35–40 °С, выпавший в осадок ТТББФ фильтруется на Нутч фильтре. Состав кристаллического ТТББФ приведен в табл. 5.2.2.3.

Таблица 5.2.2.3 – Состав кристаллического ТТББФ

Компонент	**Масса, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,8868	16,666
ДТБФ	0,1101	2,0692
ТТББФ	4,187	78,69
ТТБДФХ	0,137	2,5748
Итого:	5,3209	100,0

5.2.3 Материальный баланс стадии получения 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-дифенохинона с рециклом возвратного фильтрата

Для выхода на режим с использованием возвратного растворителя составлен материальный баланс технологии производства ТТБДФХ. Время реакции составляет 6 часов. Температура реакции составляет 95–100°С. Материальный баланс 2-го цикла рассчитан на основе возвратного растворителя с добавкой 0,8868 кг дизельной фракции и 3,0 кг ДТБФ.

Таблица 5.2.3.1 – Материальный баланс стадии окисления ДТБФ для получения 3,625 кг ТТБДФХ

Исходные компоненты	**Расход, кг**	**% мас.**	**Продукты реакции**	**Выход, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	13,0000	60,5948	Дизельная фракция	13,0000	60,5948
ДТБФ	4,0000	18,6445	ДТБФ	1,0000	4,6611
Натрия гидроксид	0,0500	0,2331	Натрия гидроксид	0,0500	0,2331
Кислород воздуха (полуторакратный избыток)	1,9309	9,0002	Отработанный воздух (газовая фаза)	1,6329	7,6112
ТТББФ	2,3361	10,8889	ТТББФ	1,8500	8,6231
ТТБДФХ	0,1370	0,6386	ТТБДФХ	3,6250	16,8966
			Вода реакционная	0,2961	1,3802
Итого:	21,4540	100,0	Итого:	21,4540	100,0

5.2.4 Материальный баланс стадии получения 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила с рециклом возвратного фильтрата

По завершении стадии 5.2.3 в реактор загружают дополнительно 3,0 кг ДТБФ и увеличивают температуру до 170 °С. Время реакции составляет 6 часов.

Материальный баланс 2-го цикла рассчитан на основе возвратного растворителя.

Таблица 5.2.4.1 – Материальный баланс стадии окислительного дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом для получения 5,662 кг кристаллического ТТББФ

Исходные компоненты	**Расход, кг**	**% мас.**	**Продукты реакции**	**Выход, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	13,0000	57,7137	Дизельная фракция	13,0000	57,7137
ДТБФ	4,0000	17,7580	ДТБФ	1,1010	4,8879
Натрия гидроксид	0,0500	0,2220	Натрия гидроксид	0,0500	0,2220
ТТББФ	1,8500	8,2131	ТТББФ	8,011	35,5649
ТТБДФХ	3,6250	16,0932	ТТБДФХ	0,3630	1,6115
Итого:	22,5250	100,0	Итого:	22,5250	100,0

По завершении стадии 5.2.4 реактор охлаждают до 80–85 °С. Катализатор КГЩ нейтрализуют 20 %-ным водным раствором серной кислоты в количестве 0,3476 кг. Смесь перемешивают 15–30 мин, затем отстаивают 15–30 мин для отделения водной фазы. После этого водный слой сливают из кубовой части реактора. Состав водного слоя приведён в табл. 5.2.4.2

Таблица 5.2.4.2 – Состав нейтрализованного стока

Компонент	**Масса, кг**	**% мас.**
Вода	0,3055	76,8360
Na_2SO_4	0,0888	22,3340
H_2SO_4	0,0033	0,8300
Итого:	0,3976	100,0

После декантации водного слоя реакционный раствор охлаждают при перемешивании до 35–40 °С, выпавший в осадок ТТББФ фильтруется на Нутч фильтре. Состав кристаллического ТТББФ приведен в табл. 5.2.4.3

Таблица 5.2.4.3 – Состав кристаллического ТТББФ

Компонент	**Масса, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	1,1818	16,6664
ДТБФ	0,1101	1,5527
ТТББФ	5,6620	79,8488
ТТБДФХ	0,137	1,9321
Итого:	7,0909	100,0

5.2.5 Материальный баланс стадии перекристаллизации 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

Отфильтрованный на Нутч фильтре ТТББФ загружается в реактор с чистым толуолом, подогревается до 85 °С, перемешивается в течение 15 мин и охлаждается до 30 °С. Выпавший в осадок кристаллический ТТББФ отфильтровывается на Нутч фильтре. Материальный баланс стадии перекристаллизации представлен в таблице 5.2.5.1

Таблица 5.2.5.1 – Материальный баланс стадии перекристаллизации ТТББФ

Исходные компоненты	**Масса, кг**	**% мас.**	**Фильтрат**	**Выход, кг**	**% мас.**	**Кристал-лический ТТББФ**	**Выход, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	1,1818	4,3624	Дизельная фракция	0,9871	4,5544	Дизельная фракция	0,1947	3,5941
ДТБФ	0,1101	0,4064	ДТБФ	0,092	0,4245	ДТБФ	0,0181	0,3341
ТТББФ	5,6620	20,9000	ТТББФ	1,2000	5,5366	ТТББФ	4,4620	82,3672
ТТБДФХ	0,137	0,5057	ТТБДФХ	0,0919	0,4240	ТТБДФХ	0,0451	0,8325
Толуол	20,0000	73,8255	Толуол	19,3027	89,0605	Толуол	0,6973	12,8720
Итого:	27,0909	100,0	Итого:	21,6737	100,0	Итого:	5,4172	100,0

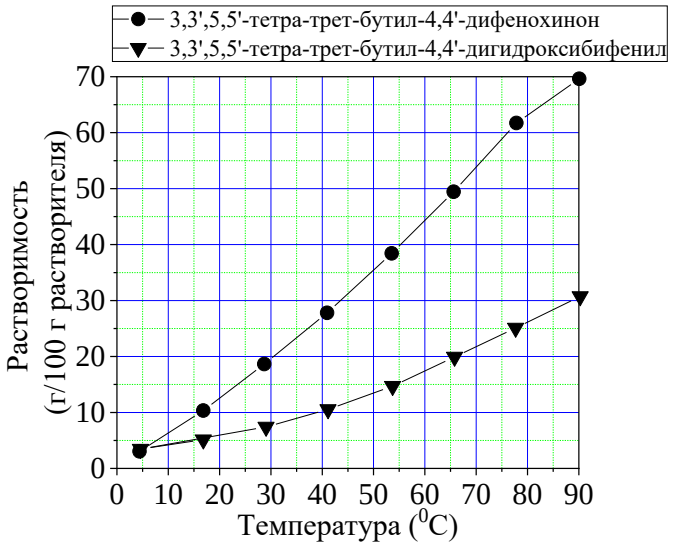


Рисунок 5.2.5.1 – Растворимость ТТБДФХ и ТТББФ в толуоле при различных температурах

Фильтрат толуола направляется на регенерацию методом ректификации. Ректификацию проводят в режиме бесконечной флегмы. Отбор фракции проводят при

температуре 110–111 °С. Состав ректифицированного толуола и кубового остатка приведен в таблице 5.2.5.3.

Таблица 5.2.5.3 – Состав ректифицированного толуола и кубового остатка

Исходные компоненты	**Масса, кг**	**% мас.**	**Ректи-фици-ро-ванный то-луол**	**Масса, кг**	**% мас.**	**Куб колонны**	**Выход, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,9871	4,5544	Дизельная фракция	-	-	Дизельная фракция	0,9871	15,8405
ДТБФ	0,092	0,4245	ДТБФ	-	-	ДТБФ	0,092	1,4764
ТТББФ	1,2000	5,5366	ТТББФ	-	-	ТТББФ	1,2000	19,2570
ТТБДФХ	0,0919	0,4240	ТТБДФХ	-	-	ТТБДФХ	0,0919	1,4748
Толуол	19,3027	89,0605	Толуол	15,4422	100,0	Толуол	3,8605	61,9514
Итого:	21,6737	100,0	Итого:	15,4422	100,0	Итого:	6,2315	100,0

Куб колонны накапливается и подвергается повторной ректификации. Концентрированный куб возвращается на стадию синтеза ТТБДФХ.

5.2.6 Материальный баланс стадии сушки 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила

Сушку ТТББФ осуществляют в шнековом сушителе при температуре 150 °С и остаточном давлении 50 мм рт. ст. Конденсат испаряемых растворителей собирается в охладителе при температуре минус 5 °С. Собранный конденсат возвращается в технологический процесс. Время сушки составляет 4 часа. Материальный баланс стадии сушки представлен в таблице 5.2.6.1

Таблица 5.2.6.1 – Материальный баланс стадии сушки ТТББФ

Исходные компоненты	**Масса, кг**	**% мас.**	**Конденсат**	**Выход, кг**	**% мас.**	**Осушенный кристалли-ческий ТТББФ**	**Выход, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,1947	3,5941	Дизельная фракция	0,1752	21,3893	Дизельная фракция	0,0195	0,4241
ДТБФ	0,0181	0,3341	ДТБФ	0,0163	1,9900	ДТБФ	0,0018	0,0391
ТТББФ	4,4620	82,3672	ТТББФ	-	-	ТТББФ	4,4620	97,0401
ТТБДФХ	0,0451	0,8325	ТТБДФХ	-	-	ТТБДФХ	0,0451	0,9808
Толуол	0,6973	12,8720	Толуол	0,6276	76,6207	Толуол	0,0697	1,5158
Итого:	5,4172	100,0	Итого:	0,8191	100,0	Итого:	4,5981	100,0

5.2.7 Материальный баланс стадии насыщения изопропилового спирта хлороводородом

Перед дегидрированием готовят насыщенный хлороводородом раствор изопропилового спирта для получения *трет*-бутилхлорида из изобутилена, выделяющегося при дегидрировании ТТББФ. Для этого в стеклянный реактор при комнатной температуре загружают 6,8 кг концентрированной серной кислоты и прикапывают 4,85 кг концентрированной соляной кислоты. Образующийся хлороводород отводят в поглотительную ёмкость с 4,45 кг изопропилового спирта, где он абсорбируется. Продолжительность стадии – 12 ч.

При составлении материального баланса первого цикла принималось, что процесс протекает с использованием химически чистых реагентов и без образования побочных компонентов (табл. 5.2.7.1).

Таблица 5.2.7.1 – Материальный баланс стадии насыщения изопропилового спирта хлороводородом для получения раствора HCl в изопропаноле

Исходные компоненты	**Расход, кг**	**% мас.**	**Продукты реакции**	**Выход, кг**	**% мас.**
HCl	1,5893	15,5201	HCl	1,5893	26,3103
Вода	3,2936	32,1631	Вода	-	-
Серная кислота	5,3574	52,3168	Серная кислота	-	-
			Спирт изопропиловый	4,4513	73,6897
Итого:	10,2403	100,0	Итого:	6,0406	100,0

Таблица 5.2.7.2 содержит данные о составе водного раствора серной кислоты в реакторе после удаления хлороводорода.

Таблица 5.2.7.2 – Параметры состава водного раствора H_2SO_4 в реакторе после выделения HCl

Компонент	**Масса, кг**	**% мас.**
Вода	3,2936	38,0719
H_2SO_4	5,3574	61,9281
Итого:	8,6510	100,0

5.2.8 Материальный баланс синтеза 4,4´-бифенола

По завершении стадии 5.2.6 в реактор загружают 4,6 кг осушенного кристаллического ТТББФ, 6,5 кг дизельной фракции, 1,6 кг толуола и 0,18 кг толуолсульфокислоты. Температуру в реакторе плавно повышают до 150 °С. Выделяющийся газообразный изобутилен направляется через верхний штуцер в поглотительную емкость спиртового раствора, насыщенного хлороводородом, в котором проходит реакция образования *трет*-бутилхлорида. Время реакции составляет 6 – 8 часов.

Материальный баланс 1-го цикла рассчитан на основе синтезированного осушенного кристаллического ТТББФ. В процессе синтеза 4,4´-бифенола протекают следующие реакции, представленные на схеме 5.2.8.1.

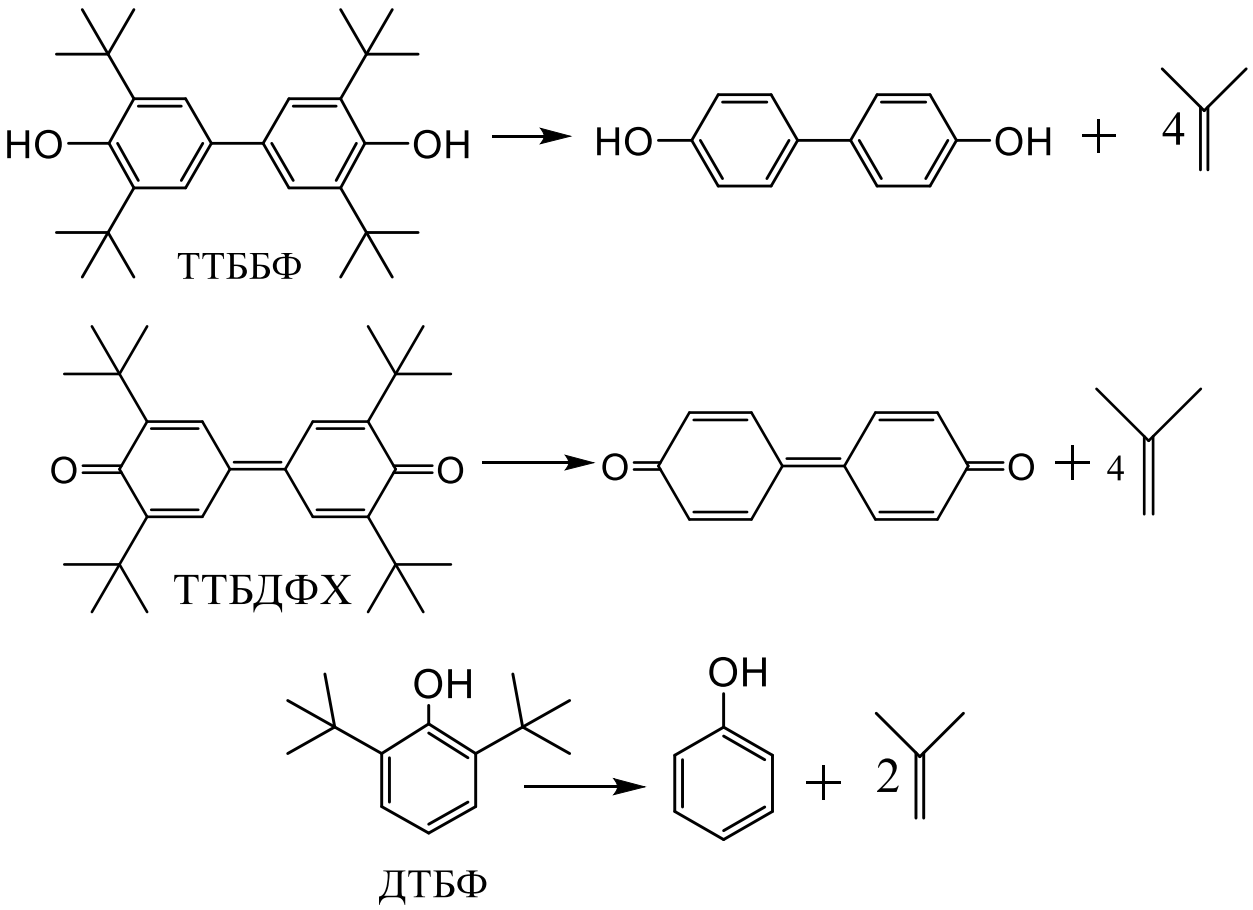


Схема 5.2.8.1

Таблица 5.2.8.1 – Материальный баланс стадии дегидрирования ТТББФ для получения 2,0419 кг кристаллического 4,4′-бифенола

Исходные компоненты	**Расход, кг**	**% мас.**	**Продукты реакции**	**Выход, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	6,5195	50,6247	Дизельная фракция	6,5195	50,6247
ДТБФ	0,0018	0,0140	ДТБФ	-	-
ТТББФ	4,4620	34,6480	ТТББФ	-	-
ТТБДФХ	0,0451	0,3502	ТТБДФХ	0,0203	0,1576
Толуол	1,6697	12,9654	Толуол	1,6697	12,9654
Толуолсульфо-кислота	0,1800	1,3977	Толуолсульфо-кислота	0,1800	1,3977
			Изобутилен	2,4459	18,9927
			4,4'-Бифенол	2,0419	15,8556
			Фенол	0,0008	0,0062
Итого:	12,8781	100,0	Итого:	12,8781	100,0

По завершении стадии 5.2.8 реактор охлаждается до 80 – 90 °С, выпавший в осадок 4,4′-бифенол фильтруется на Нутч фильтре при температуре 80 – 90 °С. Состав кристаллического 4,4′-бифенола приведен в табл. 5.2.8.2

Таблица 5.2.8.2 – Состав кристаллического 4,4′-бифенола

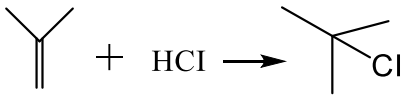
Компонент	**Масса, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,3598	13,3725
Толуол	0,0886	3,2929
Толуолсульфокислота	0,1800	6,6900
4,4'-бифенол	2,0419	75,8901
ТТБДФХ	0,0203	0,7545
Итого:	2,6906	100,0

Состав фильтрата приведен в табл. 5.2.8.3

Таблица 5.2.8.3 – Состав фильтрата

Компонент	Масса, кг	% мас.
Дизельная фракция	6,1597	79,5662
Толуол	1,5811	20,4234
Толуолсульфокислота	-	-
4,4'-бифенол	-	-
ТТБДФХ	-	-
Фенол	0,0008	0,01033
Итого:	7,7416	100,0

Выделяющийся в ходе реакции газообразный изобутилен направлялся в стеклянный реактор с перемешивающим устройством с раствором хлороводорода в изопропиловом спирте (см. табл. 5.2.7.1) для получения 4,0 кг *трет*-бутилхлорида. Время реакции составляет 6 часов. В ходе реакции температура плавно увеличивается с 30 до 50 °С. В реакторе протекает следующая реакция:



(5.2.8.2)

Таблица 5.2.8.4 – Материальный баланс стадии получения *трет*-бутилхлорида

Исходные компоненты	Расход, кг	% мас.	Продукты реакции	Выход, кг	% мас.
HCl	1,5893	18,7274	HCl	-	-
Спирт изопропиловый	4,4513	52,4515	Спирт изопропиловый	4,4513	52,4515
Изобутилен	2,4459	28,8211	Изобутилен	-	-
			Трет-бутил-хлорид	4,0352	47,5484
Итого:	8,4865	100,0	Итого:	8,4865	100,0

Далее выделенный 4,4'-бифенол направляется на промывку водой от толуолсульфокислоты.

Таблица 5.2.8.5 – Материальный баланс стадии промывки 4,4'-бифенола водой

Исходные компоненты	**Масса, кг**	**% мас.**	**Промытый 4,4'-бифенол**	**Масса, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,3598	4,1401	Дизельная фракция	0,3598	13,9869
Толуол	0,0886	1,0195	Толуол	0,0886	3,44425
Толуолсульфо-кислота	0,1800	2,0712	Толуолсульфо-кислота	0,0018	0,06997
4,4'-бифенол	2,0419	23,4955	4,4'-бифенол	2,0419	79,3772
ТТБДФХ	0,0203	0,2336	ТТБДФХ	0,0203	0,78915
Вода	6,0000	69,0401	Вода	0,0600	2,33245
Итого:	8,6906	100,0	Итого:	2,5724	100,0

Состав промывной воды приведен в табл. 5.2.8.6

Таблица 5.2.8.6 – Состав промывной воды

Компонент	**Масса, кг**	**% мас.**
Вода	5,9400	97,0874
Толуолсульфокислота	0,1782	2,9126
Итого:	6,1182	100,0

Промытый водой 4,4'-бифенол направляется на перекристаллизацию в изопропиловом спирте. Спирт с 4,4'-бифенолом нагревается до 80 °С с последующим охлаждением до 40 °С и добавлении 800 мл воды. Состав отфильтрованного 4,4'-бифенола и фильтрата приведены в таблице 5.2.8.7.

Таблица 5.2.8.7 – Состав отфильтрованного 4,4'-бифенола и фильтрата

Исходные компоненты	**Масса, кг**	**% мас.**	**Отфильтро-ванный 4,4'-бифенол**	**Масса, кг**	**% мас.**	**Фильтрат**	**Масса, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,3598	3,1638	Дизельная фракция	0,03598	1,5510	Дизельная фракция	0,3238	3,5769
Толуол	0,0886	0,7791	Толуол	0,00886	0,3819	Толуол	0,0797	0,8804
Толуолсуль-фокислота	0,0018	0,0158	Толуолсуль-фокислота	-	-	Толуолсуль-фокислота	0,0018	0,0199
4,4'-Бифенол	2,0419	17,9549	4,4'-Бифенол	2,0419	88,0217	4,4'-Бифе-нол	-	-
ТТБДФХ	0,0203	0,1785	ТТБДФХ	0,00203	0,0875	ТТБДФХ	0,0183	0,2022
Вода	0,8600	7,5621	Вода	0,0210	0,9053	Вода	0,8390	9,2681
Изопропи-ловый спирт	8,0000	70,3458	Изопропи-ловый спирт	0,2100	9,0526	Изопропи-ловый спирт	7,7900	86,0526
Итого:	11,3724	100,0	Итого:	2,3198	100,0	Итого:	9,0526	100,0

Перекристаллизованный в изопропиловом спирте 4,4'-бифенол направляется на вторичную перекристаллизацию в изопропиловом спирте. Спирт с 4,4'-бифенолом нагревается до 80 °С с последующим охлаждением до 40 °С и добавлении 400 мл воды. Состав отфильтрованного 4,4'-бифенола и фильтрата приведены в таблице 5.2.8.8.

Таблица 5.2.8.8 – Состав отфильтрованного 4,4'-бифенола и фильтрата

Исходные компоненты	**Масса, кг**	**% мас.**	**Отфильтро-ванный 4,4'-бифенол**	**Масса, кг**	**% мас.**	**Фильтрат**	**Масса, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,03598	0,3356	Дизельная фракция	0,0036	0,1588	Дизельная фракция	0,0324	0,3833
Толуол	0,00886	0,0826	Толуол	0,0009	0,0397	Толуол	0,0079	0,0935
4,4'-Бифенол	2,0419	19,0479	4,4'-Бифенол	2,0419	90,0865	4,4'-Бифе-нол	-	-
ТТБДФХ	0,00203	0,0189	ТТБДФХ	0,0002	0,0088	ТТБДФХ	0,0018	0,0213
Вода	0,4210	3,9273	Вода	0,0100	0,4412	Вода	0,4110	4,8621
Изопропи-ловый спирт	8,2100	76,5875	Изопропи-ло-вый спирт	0,2100	9,2650	Изопропи-ловый спирт	8,0000	94,6398
Итого:	10,7198	100,0	Итого:	2,2666	100,0	Итого:	8,4531	100,0

Фильтрат изопропилового спирта направляется на регенерацию методом ректификации. Ректификацию проводят в режиме бесконечной флегмы. Отбор фракции проводят при температуре кипения азеотропа при 80,37 °С с последующим отбором изопропилового спирта при 82,6 °С. Состав ректифицированного изопропанола и кубового остатка приведен в таблице 5.2.8.9.

Таблица 5.2.8.9 – Состав ректифицированного изопропанола и кубового остатка

Исходные компоненты	**Масса, кг**	**% мас.**	**Ректифицированный изопропиловый спирт**	**Масса, кг**	**% мас.**	**Куб колонны**	**Масса, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,3562	2,0348	Дизельная фракция	-	-	Дизельная фракция	0,3562	17,4207
Толуол	0,0876	0,5004	Толуол	-	-	Толуол	0,0876	4,2842
Толуолсульфокислота	0,0018	0,0103	Толуолсульфокислота	-	-	Толуолсульфокислота	0,0018	0,0880
ТТБДФХ	0,0201	0,1148	ТТБДФХ	-	-	ТТБДФХ	0,0201	0,9830
Вода	1,2500	7,1405	Вода	1,2500	8,0849	Вода	-	-
Изопропиловый спирт	15,7900	90,1992	Изопропиловый спирт	14,2110	91,9151	Изопропиловый спирт	1,5790	77,2240
Итого:	17,5057	100,0	Итого:	15,4610	100,0	Итого:	2,0447	100,0

Куб колонны накапливается и подвергается повторной ректификации. Концентрированный куб возвращается на стадию деалкилирования.

Полученный *трет*-бутилхлорид направляется на узел ректификации. Ректификацию проводят в режиме бесконечной флегмы. Отбор фракции проводят при температуре кипения *трет*-бутилхлорида при 51 °С. Состав ректифицированного *трет*-бутилхлорида и кубового остатка приведен в таблице 5.2.8.10. Далее кубовый остаток направляется на стадию поглощения хлороводорода для повторного синтеза *трет*-бутилхлорида.

Таблица 5.2.8.10 – Состав ректифицированного *трет*-бутилхлорида и кубового остатка

Исходные компоненты	**Расход, кг**	**% мас.**	**Ректифици-рованный *трет*-бутилхлорид**	**Выход, кг**	**% мас.**	**Состав кубового остатка**	**Масса, кг**	**% мас.**
Спирт изопропиловый	4,4513	52,4515	Спирт изопропи-ловый	0,0726	2,0000	Спирт изопропиловый	4,3787	91,5625
Трет-бутилхлорид	4,0352	47,5484	*Трет*-бутилхлорид	3,6317	98,0000	*Трет*-бутилхлорид	0,4035	8,4375
Итого:	8,4865	100,0	Итого:	3,7043	100,0	Итого:	4,7822	100,0

Сушка 4,4'-бифенола проводится в шнековой сушилке при 100 °С в течение 4-х часов. Отогнанные легкие компоненты конденсируются в холодильнике. Состав осушенного 4,4'-бифенола и конденсата приведен в таблице 5.2.8.11.

Таблица 5.2.8.11 – Состав осушенного 4,4'-бифенола и конденсата

Исходные компоненты	**Масса, кг**	**% мас.**	**Осушенный 4,4'-бифенол**	**Масса, кг**	**% мас.**	**Конденсат**	**Масса, кг**	**% мас.**
Дизельная фракция	0,0036	0,1588	Дизельная фракция	0,0036	0,175979	Дизельная фракция	-	-
Толуол	0,0009	0,0397	Толуол	-	-	Толуол	0,0009	0,407424
4,4'-бифенол	2,0419	90,0865	4,4'-бифенол	2,0419	99,81424	4,4'-бифенол	-	-
ТТБДФХ	0,0002	0,0088	ТТБДФХ	0,0002	0,009777	ТТБДФХ	-	-
Вода	0,0100	0,4412	Вода	-	-	Вода	0,0100	4,526935
Изопропиловый спирт	0,2100	9,2650	Изопропи-ловый спирт	-	-	Изопропиловый спирт	0,2100	95,06564
Итого:	2,2666	100,0	Итого:	2,0457	100,0	Итого:	0,2209	100,0

Накапливаемый конденсат возвращается на стадию перекристаллизации 4,4'-бифенола.

5.3 Сводная оценка показателей эффективности стадий технологического процесса ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4'-бифенола

Для обобщённой оценки эффективности отдельных стадий процесса и всего технологического цикла в целом выполнен расчёт конверсии, селективности и выхода целевых продуктов. Результаты расчётов, полученные на основе материальных балансов соответствующих стадий, сведены в сводную таблицу 5.3.1, что позволяет сопоставить показатели эффективности стадий окисления ДТБФ, синтеза ТТББФ и получения 4,4′-бифенола.

Таблица 5.3.1 – Показатели конверсии, селективности и выхода целевых продуктов по стадиям технологического процесса получения ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола

Стадия процесса	**Целевой продукт**	**Реагент для расчёта конверсии**	**Конверсия, %**	**Селективность по целевому продукту, %**	**Селективность по побочному продукту, %**	**Выход целевого продукта, %**
ДТБФ → ТТБДФХ (табл. 5.2.1.1)	ТТБДФХ	ДТБФ	80.0	91.1	9.1 (ТТББФ)	72.9
ТТБДФХ → ТТББФ (табл. 5.2.2.1)	ТТББФ	ТТБДФХ	90.0	≈100	–	90.0
ТТББФ → 4,4′-бифенол (табл. 5.2.8.1)	4,4'-бифенол	ТТББФ	≈100	99.92	0.08 (фенол)	≈100

Примечания к табл. 5.3.1:

1. Конверсия (X) рассчитывалась по формуле $X = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\ \%$, где m_0 и m_1 – массы реагента на входе и выходе стадии соответственно.

2. Селективность (S) для стадии окисления ДТБФ определялась по молям относительно превращённого ДТБФ с учётом димерного характера образования ТТБДФХ и ТТББФ (2 моль ДТБФ → 1 моль продукта).

3. Для стадии получения ТТББФ селективность по ТТБДФХ принята равной ≈100 %, поскольку побочные направления превращения ТТБДФХ материальным балансом не выявлены.

4. Селективность синтеза 4,4′-бифенола рассчитана по фенольным продуктам (4,4′-бифенол + фенол).

5. Выход целевого продукта определён относительно теоретически возможного количества при принятой стехиометрии реакции; значения ≈100 % обусловлены округлением данных материального баланса.

Технологические заключения по материальному балансу и масштабированию процесса (250 мл → 25 л):

1. Стадия окисления ДТБФ до ТТБДФХ при масштабировании до 25 л сохраняет высокие показатели селективности и управляемости процесса. При температуре 90–95 °C, времени реакции 6 ч и полуторакратном избытке воздуха достигается селективность по ТТБДФХ порядка 90–91 % при целенаправленно неполной конверсии ДТБФ (~80 %). Неполная конверсия ДТБФ является технологически обоснованной и связана с необходимостью сохранения избытка реагента для последующих стадий процесса в рамках цикличного режима.

2. Водный баланс процесса окисления характеризуется эффективным удалением реакционной воды с потоком продувочного воздуха. Расчёты влагосодержания входящего и выходящего газового потока показывают, что образующаяся в ходе реакции вода полностью удаляется из реакционной системы. Таким образом, процесс реализуется в условиях эффективного удаления реакционной воды, что является важным технологическим фактором, обеспечивающим стабильность стадии окисления и воспроизводимость результатов при масштабировании.

3. Стадия превращения ТТБДФХ в ТТББФ характеризуется высокой степенью превращения промежуточного продукта (около 90 %) при использовании ДТБФ в контролируемом избытке для смещения равновесия реакции. Критическими технологическими параметрами данной стадии являются режим нагрева до 170 °C, продолжительность реакции (6 ч), а также корректное проведение операций

нейтрализации и фазового разделения. Соблюдение указанных условий обеспечивает получение ТТББФ в количестве, соответствующем расчётным данным материального баланса.

4. Выделение и очистка ТТББФ лимитируются его температурной растворимостью в толуоле. При реализованных условиях перекристаллизации степень извлечения ТТББФ в кристаллическую фазу составляет порядка 78–80 %, что является характерной величиной для процессов, ограниченных растворимостью. Фильтрат после выделения ТТББФ направляется на первую стадию процесса, что обеспечивает возврат непрореагировавшего ДТБФ и растворённых промежуточных продуктов в технологический цикл. Реализация данного решения позволяет компенсировать потери на стадии кристаллизации и обеспечивает достижение суммарной конверсии (утилизации) ДТБФ выше 95 %.

5. Стадия синтеза 4,4′-бифенола из ТТББФ характеризуется практически полной конверсией исходного соединения и высокой селективностью по целевому продукту (порядка 99,9 %). В этих условиях величина фактического выхода 4,4′-бифенола определяется не кинетикой или химической селективностью реакции, а совокупными потерями на стадиях выделения, промывок, перекристаллизаций и регенерации растворителей.

6. Интегральная оценка эффективности процесса с учётом возврата маточных растворов и растворителя показывает, что при цикличном режиме суммарная конверсия (утилизация) ДТБФ превышает 95 %, поскольку непрореагировавший ДТБФ не теряется, а циркулирует в системе и используется в последующих циклах. Таким образом, процесс характеризуется высоким уровнем использования сырья при сохранении технологической устойчивости и масштабируемости.

Итоговый суммарный выход 4,4′-бифенола по отношению к исходному ДТБФ рассчитан на основе материальных балансов стадий окисления ДТБФ, получения ТТББФ и последующего деалкилирования ТТББФ. При расчёте суммарного выхода учитывались выходы целевых продуктов по отдельным стадиям процесса без отнесения остаточного ДТБФ к потерям, поскольку ДТБФ целенаправленно используется в избытке в рамках цикличного технологического режима.

На стадии окисления ДТБФ до ТТБДФХ полная конверсия ДТБФ не является целевым показателем. Часть ДТБФ намеренно сохраняется в реакционной массе и далее используется на следующей стадии синтеза ТТББФ. Таким образом, остаточный ДТБФ после стадии окисления вовлекается в последующие стадии технологического цикла и не учитывается как потери процесса.

На стадии превращения ТТБДФХ в ТТББФ ДТБФ, напротив, подают в контролируемом избытке для смещения равновесия реакции и обеспечения высокой степени превращения ТТБДФХ в ТТББФ. Такой подход позволяет стабилизировать селективное направление процесса и повысить выход ТТББФ без дополнительной корректировки состава растворителя или перерасхода вспомогательных компонентов.

С учётом изложенного суммарный выход по цепочке ДТБФ → 4,4′-бифенол рассчитывали как произведение выходов целевых продуктов по стадиям:

$$Y\Sigma = Y(\text{ТТБДФХ}/\text{ДТБФ}) \times Y(\text{ТТББФ}/\text{ТТБДФХ}) \times Y(\text{4,4′-бифенол}/\text{ТТББФ})$$

По данным материальных балансов получено:

- выход ТТБДФХ по ДТБФ – 72,9 %;
- выход ТТББФ по ТТБДФХ – ≈90 %;
- выход 4,4′-бифенола по ТТББФ – ≈100 %.

Таким образом, итоговый суммарный выход 4,4′-бифенола по исходному ДТБФ составляет:

$$Y\Sigma \approx 0{,}729 \times 0{,}90 \times 1{,}00 \approx 65{,}6\ \%.$$

Полученное значение отражает интегральную эффективность всей технологической цепочки. Основной вклад в снижение суммарного выхода вносит стадия окисления ДТБФ, тогда как стадии получения ТТББФ и синтеза 4,4′-бифенола характеризуются высокой степенью превращения и практически количественной селективностью. Использование ДТБФ в избытке является осознанным технологическим приёмом, обеспечивающим устойчивость циклического режима и повышение общей эффективности процесса, а не источником потерь сырья.

При организации возврата фильтрата на стадию окисления ДТБФ непрореагировавший ДТБФ не относится к потерям, а циркулирует в системе и вовлекается

в последующие циклы. В связи с этим для оценки эффективности процесса использован показатель суммарной конверсии ДТБФ с учётом возвратного фильтрата, определяемый как отношение количества свежеподанного ДТБФ за цикл к величине его безвозвратных потерь со стоками/отходами. При минимальных безвозвратных потерях ДТБФ суммарная конверсия ДТБФ в установившемся цикле превышает 95 %.

По итогам масштабирования наработаны опытные партии ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола в количестве 100, 100 и 20 кг соответственно. Разработаны Технические условия и утверждены паспорта безопасности химической продукции для 4,4'-бифенола, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксибифенила, 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-дифенохинона.

5.4 Промышленное внедрение гетерогенного катализатора на основе олигопирокатехолата меди в процесс демеркаптанизации СУГ на стадии регенерации щёлочи

На основе экспериментальных исследований и анализа полученных данных был создан катализатор ОПК-Cu(20%)/ПЭВП [458], предназначенный для регенерации щелочи в процессе демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов (СУГ). В ходе работы были определены оптимальные условия проведения реакции, разработана принципиальная технологическая схема очистки СУГ от меркаптанов, обеспечивающая эффективное удаление сернистых соединений.

Принципиальная технологическая схема демеркаптанизации СУГ АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов» (АО «НЗНП») приведена на рис. 5.4.1. Новый катализатор введен в эксплуатацию в 2023 г. Разработаны Технические условия и утвержден паспорт безопасности химической продукции для гетерогенного катализатора на основе пирокатехолатов металлов переменной валентности.

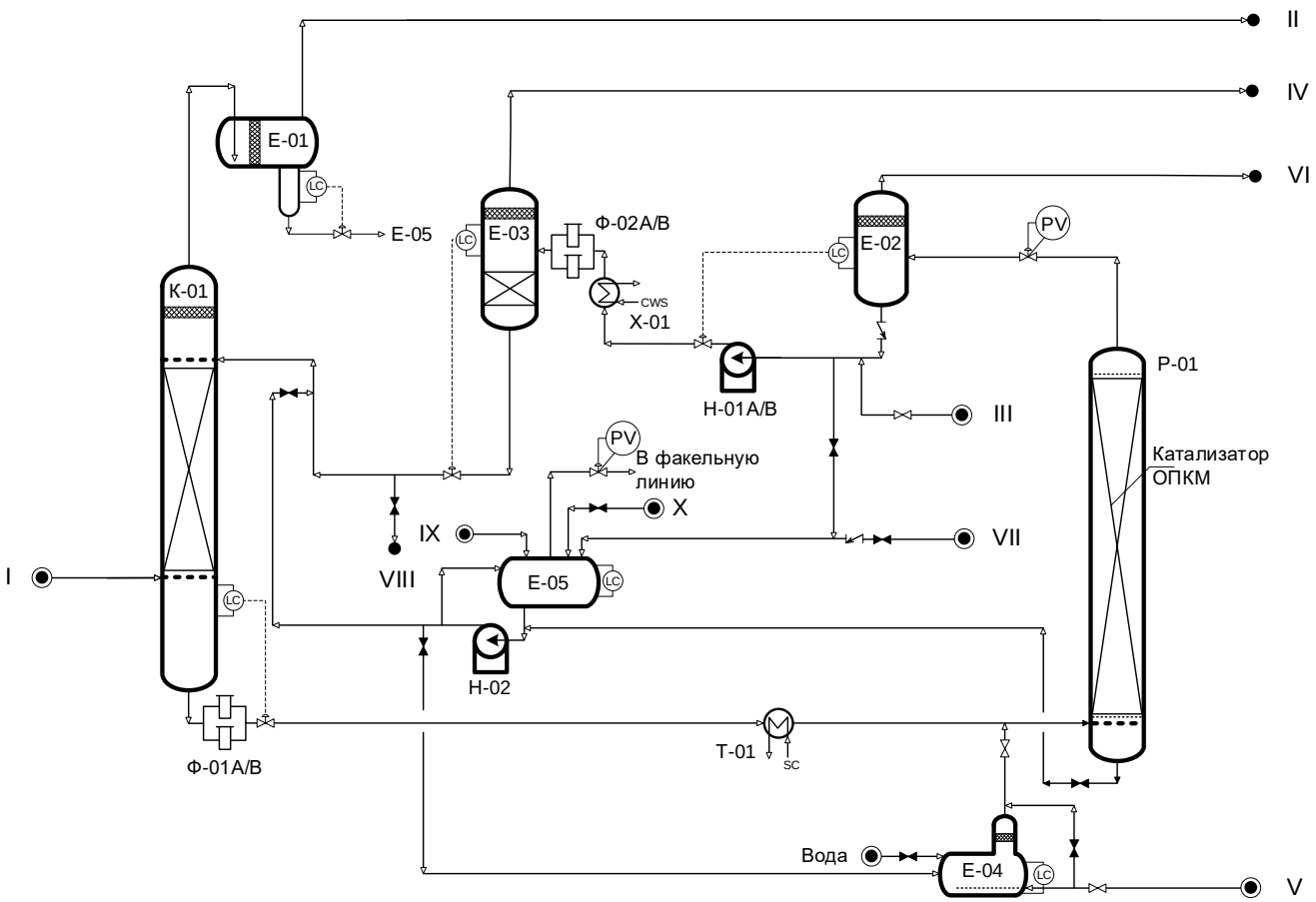


Рисунок 5.4.1 – Принципиальная технологическая схема демеркаптанизации СУГ. Аппараты: К-01 – экстракционная колонна; Е-01, Е-03 – отстойник; Е-02 – сепаратор; Р-01 – регенератор; Т-01 – подогреватель; Х-01 – охладитель; Н-01А/В – насос. Потоки: I – исходный СУГ на очистку; II – очищенный СУГ; III – нафта; IV – нафта с дисульфидами; V – воздух; VI – отработанный воздух; VII – свежая щелочь; VIII – отработанная щелочь; IX – азот; X – вода

Исходное сырье с содержанием меркаптановой серы до 0,5 % мас. и сероводорода до 0,003 % мас. подается в куб абсорбера К-01. Расход СУГ в абсорбер составляет 14,81 м^3/ч, температура 40 ºС. В центральную часть абсорбера К-01, непосредственно над насадкой, подается регенерированный водный раствор щелочи температурой 40 °С с расходом 1,0–2,0 м³/ч, поступающий из кубовой зоны отстойника дисульфидов Е-03. Контакт фаз в аппарате осуществляется в противотоке: поток СУГ поднимается вверх через слой насадки, тогда как щелочной раствор стекает

вниз. При контакте СУГ с нисходящим потоком щелочного раствора происходит хемосорбция содержащихся в газе меркаптанов и остаточного сероводорода, протекающая по следующим реакциям:

$$RSH + NaOH = RSNa + H_2O \quad (5.4.1)$$

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2\,H_2O \quad (5.4.2)$$

Очищенное от меркаптанов сырьё поднимается вверх через отстойную зону абсорбера К-01, оснащённую металлическим каплеотбойником. Далее СУГ направляется в горизонтальный отстойник Е-01, где при помощи коалесцирующего элемента полностью отделяются унесённые микрокапли щелочного раствора, после чего продукт поступает на отгрузку потребителю.

Насыщенный меркаптидами щелочной раствор отводится из кубовой зоны абсорбера К-01 и самотёком по безнасосной схеме поступает в теплообменник Т-01. Здесь он нагревается до рабочей температуры 50–60 °С и через распределительное устройство подается в нижнюю часть регенератора Р-01.

Сжатый воздух, поступающий от заводской сети, предварительно очищается от примесей CO_2 в ёмкости Е-04, заполненной водным раствором NaOH, после чего вводится в линию подачи щелочи перед входом в Р-01. Смесь воздуха и регенерируемого раствора движется в прямотоке снизу вверх через слой катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП, загруженного в колонну. Давление в кубовой части регенератора Р-01 поддерживается на уровне 0,5–0,6 МПа (избыточное).

На поверхности катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП происходит окисление натриевых меркаптидов и сульфида натрия кислородом воздуха, протекающее по следующим реакциям:

$$2RSNa + 0{,}5\,O_2 + H_2O \xrightarrow{кат-р} RSSR + 2NaOH \quad (5.4.3)$$

$$Na_2S + 2O_2 \xrightarrow{кат-р} Na_2SO_4 \quad (5.4.4)$$

Смесь отработанного воздуха с регенерированным раствором щелочи и образовавшимися дисульфидами отводится с верха регенератора Р-01 в сепаратор отработанного воздуха Е-02. Давление в сепараторе отработанного воздуха Е-02 сни-

жено до атмосферного с целью интенсификации отдува отработанным воздухом реакционной воды, образующейся по реакции 1, из регенерированного раствора щелочи. Воздух отводится с верха сепаратора отработанного воздуха Е-02 через каплеотбойник и направляется в печь дожига.

Регенерированный щелочной раствор, содержащий дисульфиды, отводится из нижней части аппарата Е-02, затем смешивается с нафтовой фракцией гидрокрекинга и направляется на всасывающую линию насоса Н-01А/В. В насосе происходит интенсивное перемешивание, в результате которого дисульфиды, нерастворимые в щелочном растворе, эффективно удаляются с помощью нафты. Смесь нафты, дисульфидов и регенерированного раствора щелочи поступает далее в теплообменник Х-01, где охлаждается до 40 °С, и затем направляется в гравиметрический отстойник дисульфидов Е-03.

Насыщенная дисульфидами нафта с более низким значением плотности, чем регенерированный щелочной раствор, всплывает и накапливается в верхней части отстойника Е-03. Для улучшения процесса отделения нафты с дисульфидами от взвеси щелочного раствора отстойник Е-03 в верхней части снабжен металлической насадкой, коагулирующей на своей гидрофильной поверхности, взвешенные мелкодиспергированные капли щелочного раствора, унесенные нафтой с дисульфидами. Отстоявшаяся от щелочного раствора нафта с дисульфидами отводится с верха Е-03 в сырьевой поток секции гидрокрекинга.

В кубе отстойника Е-03 предусмотрено размещение слоя катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП, служащего для дополнительного окисления меркаптидов, для более полного расхода остаточного кислорода, растворенного в водном растворе щелочи. Кроме того, катализатор ОПК-Cu(20%)/ПЭВП аккумулирует на гидрофобной поверхности унесенные щелочью мелкодиспергированные капли диалкилдисульфидов, способствуя их укрупнению и улучшению отделения от щелочного раствора.

Очищенный от дисульфидов регенерированный щелочной раствор, выходящий из нижней части отстойника Е-03, направляется в среднюю зону абсорбера К-01 для проведения очистки СУГ от меркаптанов.

Для удаления малорастворимых неорганических солей (гидрокарбоната, карбоната, сульфата и тиосульфата натрия), которые могут кристаллизоваться при охлаждении щелочного раствора и в ходе эксплуатации узла демеркаптанизации, предусмотрена установка фильтров Ф-01А/В и Ф-02А/В.

Работа блока демеркаптанизации СУГ АО «НЗНП» за период с сентября 2023 года по август 2025 года подтверждает стабильное соответствие показателей нормативным требованиям (Таблица 5.4.1). Концентрация меркаптидной серы в насыщенном растворе щёлочи составляла от 0,21 до 0,52 % мас., что существенно ниже предельно допустимого значения 1,2 % мас. Содержание меркаптидной серы в регенерированном растворе не превышало 0,046 % мас. при норме не более 0,1 % мас., что указывает на высокую эффективность процесса регенерации. Концентрация NaOH в общем составе изменялась от 6,05 до 14,99 % мас., а в свободном виде – от 5,02 до 13,82 % мас., что соответствует установленным требованиям (не менее 5 % мас. свободной щёлочи). Содержание меркаптановой серы в СУГ до щелочной очистки составляло 0,0546–0,141 % мас., тогда как после очистки снижалось до 0,0003-0,0011 % мас., что значительно ниже предельно допустимого уровня 0,013 % мас. Таким образом, блок демеркаптанизации СУГ АО «НЗНП» обеспечивает надёжное снижение концентрации сернистых соединений и выпуск готового продукта, отвечающего требованиям.

Таблица 5.4.1 – Данные мониторинга блока демеркаптанизации СУГ АО «НЗНП»

Дата	Меркаптидная сера в насыщенном растворе щелочи, % мас.	Меркаптидная сера в регенерированном растворе щелочи, % мас.	Концентрация NaOH общ., % мас.	Концентрация NaOH своб., % мас.	Меркаптановая сера в СУГ до щелочной очистки, % мас.	Меркаптановая сера в СУГ после щелочной очистки, % мас.
	не более 1,2	**не более 0,1**	**5-15**	**не менее 5**	**≤ 0,35**	**≤ 0,013**
20.09.23	0,35	0,046	8,03	7,16	0,0717	0,0006
20.01.24	0,21	0,028	11,91	10,79	0,0546	0,0003
25.11.24	0,41	0,019	14,99	13,82	0,0972	0,0011
26.04.25	0,52	0,017	6,05	5,02	0,141	0,0007
20.08.25	0,23	0,016	11,10	10,22	0,074	0,0009

Заключение

В главе 5 представлены результаты масштабирования и практической реализации двух взаимосвязанных направлений: (I) разработки и апробации химико-технологической схемы получения ТТБДФХ, ТТББФ и целевого мономера 4,4′-бифенола, а также (II) внедрения гетерогенного катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП в промышленный процесс регенерации щёлочи на установке демеркаптанизации СУГ.

1. Масштабирование и эффективность технологической цепочки ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4′-бифенол. На пилотной установке подтверждена воспроизводимость стадий синтеза и их реализация в циклическом режиме с возвратом маточных растворов и регенерацией растворителей. Показано, что контролируемый избыток ДТБФ обеспечивает устойчивость системы «ТТБДФХ ⇌ ТТББФ» и высокую селективность последующих стадий. Суммарный выход 4,4′-бифенола по цепочке составляет ~65,6 %, при этом в установившемся цикле суммарная конверсия ДТБФ превышает 95 %.

2. Наработка опытных партий и нормативная документация. По результатам масштабирования наработаны опытные партии ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4′-бифенола, а также разработаны технические условия и утверждены паспорта безопасности химической продукции на 4,4′-бифенол, ТТББФ и ТТБДФХ, что подтверждает готовность технологии к дальнейшему укрупнению и применению для получения мономеров конструкционных пластиков.

3. Промышленная регенерация щёлочи при демеркаптанизации СУГ. Внедрение катализатора ОПК-Cu(20%)/ПЭВП на АО «НЗНП» (в эксплуатации с 2023 г.) подтвердило работоспособность предложенного подхода в реальных условиях. Разработанная принципиальная схема обеспечивает эффективное окисление меркаптидов натрия кислородом воздуха с восстановлением активной щёлочи и стабильное достижение нормативных показателей по меркаптановой сере в очищенном СУГ; данные мониторинга за период 09.2023–08.2025 демонстрируют устойчивость режима регенерации и качество продукта.

Результаты главы подтверждают возможность эффективного перехода от лабораторных разработок к пилотным и промышленным решениям. Разработанные подходы могут быть использованы как для получения 4,4′-бифенола – перспективного мономера, так и для ресурсосберегающей регенерации щёлочи в технологиях очистки СУГ с применением гетерогенного катализатора с длительным сроком эксплуатации.

ГЛАВА 6 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

6.1 Использованные вещества и материалы

При проведении исследований использовались следующие материалы:

- гидроксид калия, гидроксид натрия, гидроксид лития, сульфит натрия, медь (II) сернокислая 5-водная, никель (II) хлорид шестиводный, железо (II) сернокислое 7-водное, кобальт (II) сернокислый 7-водный, марганец (II) азотнокислый 6-водный, диоксид титана (дисперсность 0,1 мкм), оксид алюминия (дисперсность 0,3 мкм), оксид молибдена (VI) (дисперсность 0,2 мкм), оксид хрома (III) (дисперсность 0,2 мкм), оксид железа (III) (дисперсность 0,1 мкм), оксид никеля (II) (дисперсность 0,2 мкм), оксид кобальта (II, III) (дисперсность 0,2 мкм), оксид меди (II) (дисперсность 0,2 мкм), оксид цинка (дисперсность 0,1 мкм), уксусная кислота, серная кислота имели квалификацию ч.д.а.;
- 2,6-ди-*трет*-бутилфенол марка А ТУ 38.103378-86;
- 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол по ГОСТ 10894-76;
- 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-стильбенхинон [459],
- толуол технический по ГОСТ 14710-78;
- п-толуолсульфокислота Ч по ТУ 6-09-3668-77;
- декан ТУ 2631-154-44493179-13;
- каталитическая система КОФ – щелочной раствор, полученный в результате непрерывного процесса демеркаптанизации нефтяных углеводородов с установки АГФУ ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» и ПАО «ТАИФ-НК»;
- диметилсульфоксид Sigma-Aldrich, 99,7 %;
- диметилсульфон Sigma-Aldrich, 98 %;
- изопропилмеркаптан Sigma-Aldrich, 98 %;
- этиловый спирт 95 % по ГОСТ Р 51723-2001;
- кислород технический в баллонах по ГОСТ 5583-78;
- аргон технический в баллонах по ГОСТ 10157-79;
- гелий марка «А» по ТУ 0271-135-31323949-2005;
- гидрохинон по ГОСТ 19627-74;

- пирокатехин ч.д.а. по ТУ 6-09-4025-83;
- 1,4-бензохинон ч по ТУ 6-09-156-70;
- дейтерированная вода, 99,9 ат.% D;
- пероксид водорода ГОСТ 177-88;
- полиэтилен марки ПНД 273-83 по ТУ 2211-004-50236110-2001 с изменениями №1 и №2;
- гомополипропилен марки PP 1562R.

6.2 Установки и методики синтеза

Окисление ДТБФ осуществлялось при атмосферном давлении с использованием технического кислорода (O_2, 99,5 % об.) на периодической установке (рис. 6.2.1.1). Реакцию проводили в среде толуола в присутствии щелочных гетерогенных катализаторов КГЩМ, где в качестве металла (М) применялись железо (Fe), кобальт (Co), титан (Ti), никель (Ni), молибден (Mo), медь (Cu), цинк (Zn), алюминий (Al).

6.2.1 Реактор периодического действия, используемый для окисления ДТБФ и ТТББФ в условиях атмосферного давления

Установка периодического действия, схема которой представлена на рис. 6.2.1.1, включает два основных блока: окислительный реактор и систему контроля и регулирования параметров процесса.

В качестве реактора применялся стеклянный цилиндрический сосуд (1) объёмом 100 мл, оснащённый пробоотборником (2), газоподающей трубкой (3) и обратным холодильником (4). Температура процесса поддерживалась системой терморегулирования EKT Hei-Con (5). Перемешивание и нагрев реакционной смеси осуществлялись с использованием магнитной мешалки MR Hei-Standard фирмы Heidolph (6). Подвод кислорода в реактор осуществлялся из газового баллона (7), при этом его расход регулировался игольчатым вентилем и контролировался по показаниям ротаметра (8).

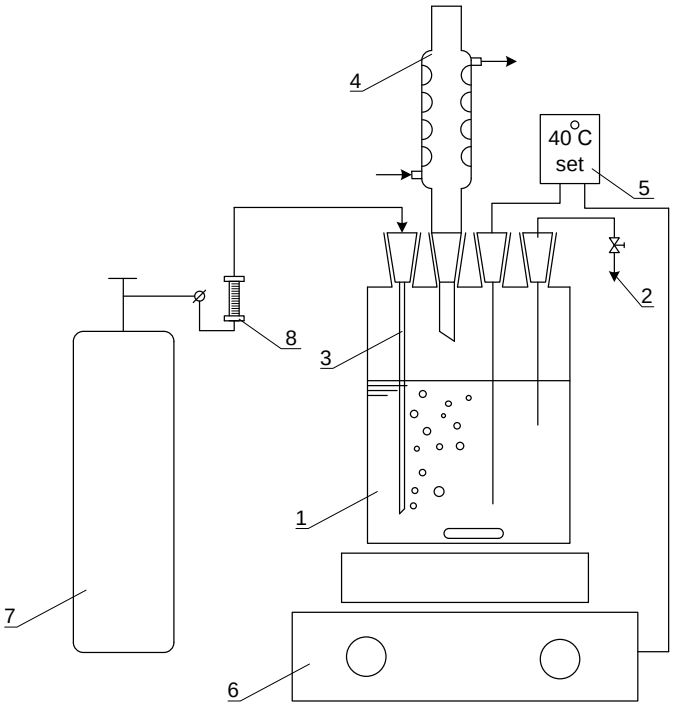


Рис. 6.2.1.1 – Схематическое изображение реактора периодического действия для окисления ДТБФ и ТТББФ

6.2.2 Реактор (автоклав) периодического действия для получения ТТББФ в условиях избыточного давления

Установка периодического действия, предназначенная для работы под давлением (рис. 6.2.2.1), включает реактор и систему автоматического контроля для регулирования температуры, давления и скорости перемешивания.

В качестве реактора применялся стальной цилиндрический сосуд (1) рабочим объёмом 200 мл, оснащённый манометром (2) для контроля давления и системой терморегулирования типа EKT Hei-Con (3). Материал реактора сталь 12Х18Н10Т. Нагрев и перемешивание реакционной смеси осуществлялись с использованием магнитной мешалки MR Hei-Standard фирмы Heidolph (4).

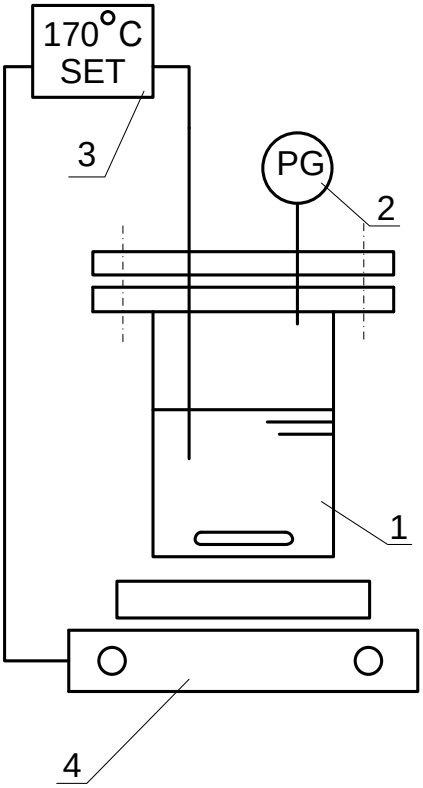


Рис. 6.2.2.1 – Схематическое изображение установки для синтеза ТТББФ при повышенном давлении

6.2.3 Окисление ДТБФ и ТТББФ в присутствии катализатора КГЩМ

Перед началом эксперимента в реактор периодического действия (см. рис. 6.2.1.1) загружали 50 мл толуола и катализатор типа КГЩ или КГЩМ. После нагрева системы до установленной температуры (90 °С) в реактор вводили 0,024 моль (5,0 г) ДТБФ либо 0,012 моль (5,0 г) ТТББФ, после чего подавали кислород с объемной скоростью 200 $ч^{-1}$.

Перемешивание реакционной смеси осуществляли с частотой 1400 об/мин; момент достижения этой скорости принимали за начало реакции. В ходе эксперимента через заданные промежутки времени подачу кислорода временно прекращали, мешалку останавливали, после чего выполняли отбор проб реакционной смеси.

Анализ проб проводили методами тонкослойной хроматографии (ТСХ) и жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для определения состава реакционной смеси

и количественного содержания исходных веществ (ДТБФ, ТТББФ) и целевого продукта – 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона (ТТБДФХ). Для построения кинетических зависимостей использовали результаты фотоколориметрического анализа содержания ТТБДФХ.

По завершении реакции последовательно прекращали подачу кислорода и нагрев реакционной смеси. После полного осаждения частиц катализатора углеводородную фазу отделяли методом декантации при температуре не ниже 70 °С. Контроль завершения осаждения катализатора КГЩ или КГЩМ осуществляли по изменению окраски водной вытяжки толуола при добавлении фенолфталеина. Далее углеводородный слой охлаждали до комнатной температуры, кристаллизовавшийся ТТБДФХ отделяли фильтрацией и сушили на воздухе при комнатной температуре. Во всех сериях экспериментов использовался один и тот же образец гетерогенного катализатора КГЩ или КГЩМ, который перед каждым новым циклом промывали толуолом и сушили на воздухе.

6.2.4 Окисление ДТБФ на катализаторе КОФ

В цилиндрический барботажный реактор (см. рис. 6.2.1.1), оснащённый термопарой и обратным холодильником, загружают 50 мл толуола, 0,022 моль (4,5 г) ДТБФ и 0,0012 моль (0,5 г) ТТБДФХ. Реакцию проводят при температуре 85 °С и скорости перемешивания 1400 об/мин. После выхода на заданный температурный режим в реакционную зону вводят катализатор (раствор NaOH, KOH или катализатор КОФ) и начинают подачу газа (кислород или аргон).

В ходе эксперимента через установленные интервалы времени временно прекращают подачу кислорода, останавливают мешалку и отбирают пробы, в которых концентрации ДТБФ, ТТББФ и ТТБДФХ определяют методами газовой хроматографии и/или фотоколориметрии.

По завершении процесса последовательно прекращают подачу газа, отключают нагрев, перемешивание и систему охлаждения, после чего реакционную смесь оставляют для осаждения катализатора. Верхний органический слой (углеводородная фаза), содержащий растворённый ТТБДФХ, сливают в отдельный сосуд. Далее

ТТБДФХ либо кристаллизуют с последующей фильтрацией, либо используют толуольный раствор для проведения стадии восстановления.

6.2.5 Синтез ТТББФ из ДТБФ и ТТБДФХ при атмосферном давлении

Синтез ТТББФ из ДТБФ и ТТБДФХ при атмосферных условиях выполняли в среде декана с использованием реактора периодического действия (см. рис. 6.2.1.1). В качестве инертного газа через газоподающую трубку-барботер (3) в реактор (1) подавался аргон. В реакционную ёмкость загружали 50 мл декана и 0,125 г катализатора КГЩТi, после чего при перемешивании магнитной мешалкой (6) суспензию нагревали до рабочей температуры. По достижении 170 °С через пробоотборное отверстие (2) в реактор вводили 0,036 моль (7,5 г) ДТБФ и 0,012 моль (5,0 г) ТТБДФХ, что считалось моментом начала реакции. Перемешивание поддерживали со скоростью 1400 об/мин, а подача аргона продолжалась до окончания процесса.

В ходе опыта периодически прекращали подачу аргона и останавливали мешалку для проведения пробоотбора. В отобранных пробах концентрации ДТБФ, ТТББФ и ТТБДФХ определяли методами тонкослойной и/или жидкостной хроматографии. На основании фотоколориметрических данных о содержании ТТБДФХ строили кинетические кривые.

После завершения синтеза последовательно отключали перемешивание, нагрев и подачу аргона. Катализатор КГЩТi осаждался в течение 15 мин, после чего органическую фазу (углеводородный слой) отделяли методом декантации. Полноту осаждения катализатора контролировали по изменению окраски водной вытяжки толуола с фенолфталеином. Затем органический слой охлаждали до комнатной температуры, кристаллизовавшийся ТТББФ отделяли фильтрованием и сушили на воздухе при комнатной температуре. Во всех экспериментах использовали один и тот же гетерогенный катализатор КГЩТi, который перед повторным использованием промывали толуолом и сушили на воздухе.

6.2.6 Синтез ТТББФ из ДТБФ и ТТБДФХ в условиях повышенного давления на катализаторе КГЩМ

Синтез ТТББФ из ДТБФ и ТТБДФХ в условиях избыточного давления проводили на установке, представленной на рис. 6.2.2.1. В реакционный сосуд (1) загружали 50 мл толуола, 0,125 г катализатора КГЩTi (КГЩМ, М = Ti), 0,036 моль (7,5 г) ДТБФ и 0,012 моль (5,0 г) ТТБДФХ. После загрузки реактор герметизировали, закрепляя крышку шпильками с гайками. Затем включали нагрев и перемешивание на малых оборотах 300 об/мин.

После достижения рабочей температуры скорость вращения мешалки увеличивали до 1400 об/мин, что считалось моментом начала реакции. Давление в реакторе контролировали с помощью манометра (2) и поддерживали на уровне, не превышающем 0,5 МПа. По истечении заданного времени нагрев и перемешивание отключали, реактор охлаждали до 100 °C, после чего крышку открывали и отбирали пробы для последующего анализа.

6.2.7 Синтез ТТББФ или ТТБЭБФ из гидрохинона, 1,4-бензохинона или пирокатехина и ТТБДФХ или ТТБСХ в условиях избыточного давления

Для проведения синтеза ТТББФ или ТТБЭБФ в реакционный аппарат (см. рис. 6.2.2.1) вносили 50,0 мл толуола, 0,012 моль (5,0 г) ТТБДФХ либо ТТБСХ, а также водный раствор гидроксида щелочного металла (NaOH, KOH или LiOH), воду либо 0,1 М раствор серной кислоты (H_2SO_4). В качестве редокс-компонента дополнительно вводили гидрохинон, 1,4-бензохинон (который в водной среде может переходить в олигогидрохиноновые формы) или пирокатехин. После загрузки все элементы установки герметизировали, закрепляя крышку шпильками с гайками. Затем включали нагрев и начинали медленное перемешивание.

После достижения рабочей температуры (100–200 °C) частоту вращения мешалки увеличивали до 1400 об/мин, считая этот момент началом реакции. Давление внутри реактора контролировали с помощью манометра (2) и поддерживали в пределах 0–2,0 МПа. По истечении заданного времени процесс останавливали, отключая нагрев и мешалку, после чего реактор охлаждали до 80 °C и отбирали пробу

для анализа. Остаточное содержание ТТБДФХ определяли методами газовой хроматографии или фотоколориметрии.

Затем верхний углеводородный слой, содержащий растворённый ТТББФ, отделяли декантацией от нижней водно-щелочной фазы, содержащей олигомерный продукт. Органический слой охлаждали, кристаллизовавшийся ТТББФ отделяли фильтрованием и сушили на воздухе. Нижнюю водно-щелочную фазу при использовании щелочного раствора нейтрализовали 0,1 М раствором соляной кислоты (HCl) до pH = 7, при этом образовывался чёрный осадок, который отделяли фильтрованием и промывали дистиллированной водой.

6.2.8 Метод жидкофазного окисления меркаптидов натрия в присутствии гетерогенных катализаторов на основе ОПК-М

Окисление изопропилмеркаптана в щелочных растворах осуществляли в цилиндрическом барботажном реакторе (см. рис. 6.2.1.1) при загрузке 5,0 г гетерогенного катализатора. В реакционную среду непрерывно подавали кислород с объемной скоростью 300 $ч^{-1}$, а перемешивание осуществляли при скорости 1400 об/мин. Температуру процесса поддерживали на уровне (50 ± 1) °C при помощи терморегулируемой магнитной мешалки с цифровым контролем температуры.

В ходе реакции через установленные временные интервалы подачу кислорода приостанавливали, мешалку отключали и производили отбор проб. Содержание сернистых соединений в отобранных образцах определяли методом потенциометрического титрования. По данным начального участка реакции строили кинетические кривые.

По завершении опыта последовательно отключали подачу кислорода, нагрев и магнитную мешалку.

6.2.9 Методика приготовления катализатора КГЩ

Приготовление катализатора КГЩ проводили в реакторе периодического действия (см. рис. 6.2.1.1) при атмосферном давлении и без подачи инертных или

окислительных газов. В реакционный сосуд (1) загружали 50 мл декана и 1,0 г измельченного в среде декана твёрдого гидроксида натрия. Смесь перемешивали магнитной мешалкой (6), постепенно повышая температуру выше 100 °C. По достижении заданной температуры через пробоотборное отверстие (2) вводили 0,5 г ДТБФ, что считалось началом реакции.

Процесс вели при температуре выше 100 °C в течение не менее 30 мин, обеспечивая отвод образующейся реакционной воды через пробоотборное отверстие (2). По завершении реакции нагрев и перемешивание отключали.

Активность синтезированного материала проверяли в реакциях окисления ДТБФ и ТТББФ, а также в процессе дегидрирования ДТББФ в ТТБДФХ. Размер частиц катализатора определяли методом просвечивающей электронной микроскопии. При этом степень предварительного механического измельчения исходного гидроксида натрия позволяла контролировать средний размер частиц.

6.2.10 Методика приготовления катализатора КГЩМ

Приготовление катализатора КГЩМ осуществляли в реакторе периодического действия (см. рис. 6.2.1.1) при атмосферных условиях без подачи газа. В реакционный сосуд (1) вносили 50 мл декана, 1,0 г измельченного в среде декана твёрдого гидроксида натрия и 0,1 г оксида металла. Смесь перемешивали магнитной мешалкой (6) и постепенно нагревали до температуры выше 100 °C. После достижения рабочей температуры через пробоотборное отверстие (2) добавляли 0,5 г (0,0024 моль) ДТБФ, что считалось началом реакции.

Процесс проводили при температуре выше 100 °C на протяжении не менее 30 мин, с отводом образующейся реакционной воды через пробоотборное отверстие (2). По завершении синтеза отключали перемешивание и нагрев.

Каталитические свойства полученного материала проверяли в реакциях окисления ДТБФ и ТТББФ, а также в процессе дегидрирования ДТБФ ТТБДФХ-ом. Морфологические характеристики и размер частиц катализатора определяли методом просвечивающей электронной микроскопии.

6.2.11 Методика количественного анализа ДТБФ в гидрофобном защитном слое катализатора КГЩ

В реакционный аппарат (см. рис. 6.2.1.1) вносили 50 мл декана, 5,0 г измельченного в среде декана твёрдого гидроксида натрия и 0,5 г диоксида титана. Смесь перемешивали при помощи магнитной мешалки, постепенно повышая температуру выше 100 °С. После достижения рабочей температуры в реактор добавляли 0,5 г (0,024 моль) ДТБФ. По завершении формирования катализатора КГЩTi реакционный раствор охлаждали до 90 °С и при этой температуре проводили окисление остаточного свободного ДТБФ техническим кислородом до полного расходования, контролируя состав смеси методом тонкослойной хроматографии. Затем определяли разницу между количеством ДТБФ, израсходованного на образование ТТБДФХ, и исходным количеством ДТБФ, введённым на начальной стадии.

6.2.12 Синтез 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-стильбенхинона

Получение 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-стильбенхинона осуществляли окислительным методом из 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола в системе «пероксид водорода – иодид калия». Для синтеза в стеклянный цилиндрический реактор объёмом 500 мл загружали 30 г 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола, 3 г KI и 120 мл изопропанола, затем смесь нагревали при перемешивании до температуры 70 °С. Через 30 мин после нагрева в реакционную массу капельно добавляли 42 мл 35 %-ного раствора H_2O_2 и продолжали реакцию в течение 9 ч при температуре 70–75 °С. Выпавшие красно-оранжевые кристаллы отделяли фильтрацией под вакуумом и перекристаллизовывали из толуола для очистки. Окончательную сушку проводили в сушильном шкафу при 120 °С в течение 1 ч.

Выход целевого продукта составил 98 %. Для подтверждения структуры стильбенхинона были определены температура плавления и записаны ИК- и ЯМР-спектры. Температура плавления полученного соединения составила 315 °С [460].

ИК-спектр (ν, $см^{-1}$): 3003 (C–H (Ar)), 2952, 2909, 2865 (C–H_3 (t-Bu)), 1640, 1605 (Ar=C–C=Ar), 1605 (C=O), 1600, 1454 (C=C (Ar)), 1360, 1256 (C (t-Bu)).

^{1}H ЯМР (600 МГц, $(CD_3)_2SO$, δ, м.д.): 1.42 (с, 36H, $C(CH_3)_3$), 6.54 (с, 2H, =CH), 7.19 (с, 4H, C_6H_2) (см. рис. 2.2).

Данные элементного анализа подтвердили чистоту продукта: найдено, %: C 82.80; H 9.73; O 7.47; вычислено, %: C 82.55; H 10.15; O 7.30. Брутто-формула: $C_{30}H_{42}O_2$.

6.2.13 Синтез пирокатехолатов металлов переменной валентности

Синтез пирокатехолатов металлов переменной валентности проводили при комнатной температуре в эквимолярном соотношении пирокатехина и гидроксида натрия в течение 15 мин. Затем в реакционный раствор вносили рассчитанное количество неорганической соли двухвалентного металла переменной валентности. Смесь перемешивали ещё 15 мин. Выпавший чёрный осадок отделяли фильтрацией на воронке Бюхнера и сушили при температуре 120 °C до постоянной массы.

6.2.14 Синтез олигопирокатехолатов металлов переменной валентности

Синтез олигопирокатехолатов металлов (ОПК) переменной валентности представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии получают олигопирокатехолат натрия; на второй – проводят обменную реакцию олигопирокатехолата натрия с хлоридами, нитратами или сульфатами металлов переменной валентности в водных растворах.

Для проведения первой стадии готовили водный раствор NaOH в цилиндрическом стакане объёмом 200 мл: 2,4 г (0,06 моль) NaOH квалификации ч.д.а. растворяли в 75 мл дистиллированной воды. В полученный раствор добавляли 3,24 г (0,03 моль в пересчете на пирокатехин) олигопирокатехина и перемешивали на магнитной мешалке до полного растворения, при этом образовывался раствор чёрного цвета. Концентрации исходных соединений выбраны в мольном соотношении 2:1, так как олигопирокатехин содержит две гидроксильные группы в повторяющемся звене.

На второй стадии в реакторе растворяли 0,03 моль неорганической соли двухвалентного металла переменной валентности в 75 мл дистиллированной воды. Затем в реактор вносили полученный на первой стадии чёрный раствор олигопирокатехолата натрия и перемешивали реакционную смесь на магнитной мешалке в течение 30 мин. В ходе реакции образовывался чёрный творожистый осадок олигопирокатехолата металла переменной валентности, который отделяли фильтрацией и сушили при температуре 120 °С до постоянной массы.

Описанные реакции выражаются следующими химическими уравнениями, представленными на схеме 6.2.14.1:

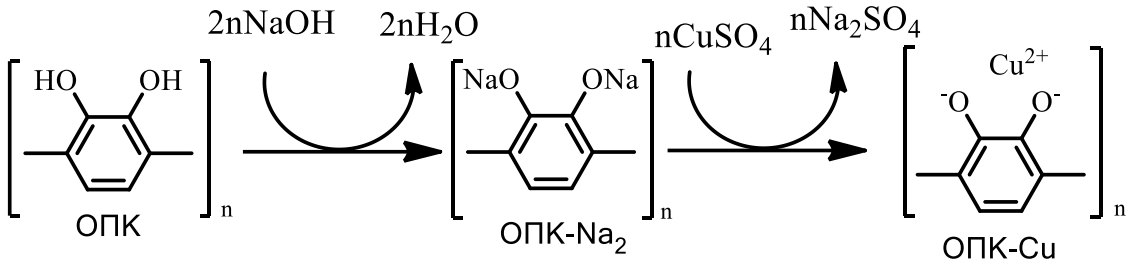


Схема 6.2.14.1

Олигопирокатехол синтезирован окислительной поликонденсацией пирокатехина в присутствии 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона в водном растворе NaOH при 160 °С по методу [322].

6.2.15 Методика определения содержания гидроксида калия в каталитической системе КОФ

Определение массовой доли свободной щёлочи проводили методом кислотно-основного титрования с использованием стандартного раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/л (0,1 н). Метод основан на нейтрализации гидроксида калия раствором HCl с последующим расчётом содержания щёлочи по объёму израсходованной кислоты.

Растворы и реактивы:

- раствор соляной кислоты HCl концентрации 0,1 моль/л (0,1 н);
- дистиллированная вода;

- индикатор (фенолфталеин).

Проведение анализа

Навеску анализируемой пробы помещают в коническую колбу и доводят объём раствора водой до заданного значения. Полученный раствор титруют стандартным раствором HCl концентрации 0,1 моль/л в присутствии индикатора до изменения окраски.

Расчет

Массовую долю свободной щёлочи (KOH), %, рассчитывают по формуле:

$w(KOH) = (5,6 \times A \times H) / V$

где:

A – объём раствора HCl, израсходованный на титрование свободной щёлочи, мл;

H – фактическая концентрация раствора HCl, моль/л (для стандартного раствора H = 0,1);

V – объём анализируемой пробы, мл;

5,6 – коэффициент пересчёта для 0,1 моль/л раствора HCl, учитывающий молярную массу KOH (56,1 г/моль) и перевод результата в массовые проценты.

6.2.16 Методика определения меркаптидной серы

Меркаптидную серу определяли по методу UOP-209.

6.3 Приборы и аналитические методы исследования

6.3.1 Газохроматографический метод определения компонентов

В качестве подвижной фазы при газовой хроматографии применяется гелий, который транспортирует компоненты через капиллярную колонку ID-BPX1 (10 m × 0,53 mm × 2,65 μm). На выходе колонки установлен пламенно-ионизационный детектор (ПИД), обеспечивающий непрерывную фиксацию концентраций веществ. По окончании анализа формируются хроматограмма и таблица с данными о составе смеси, времени выхода компонентов и их концентрациях.

Оборудование и условия анализа:

Анализ выполняется на газовом хроматографе Хроматэк – Кристалл 5000. Для корректного разделения компонентов подбирается режим работы, обеспечивающий различное время выхода каждого вещества. Построены градуировочные кривые для количественного анализа.

Параметры работы хроматографа следующие: канал старта-1 имеет время ожидания 0 мин и длительность анализа 60 мин. Детектор ПИД-1 работает при температуре 320 °С, при этом расход водорода (РРГ-5) составляет 25 мл/мин, а расход воздуха (РРГ-6) – 250 мл/мин. Термостат колонок-1 поддерживается на уровне 180 °С в течение 1 мин, затем осуществляется нагрев со скоростью 1 °С/мин до 200 °С без выдержки. Колонка-2 работает при расходе сбросного газа (РРГ-3) 0 мл/мин в течение 0,5 мин, затем 50 мл/мин в течение 2 мин, после чего 10 мл/мин без выдержки, деление потока отсутствует. В качестве газа-носителя используется гелий при давлении 30,822 кПа (РРГ-4), с потоком 10 мл/мин и линейной скоростью 102,102 см/с. Температура испарителя-2 установлена на 300 °С без времени выдержки.

Подготовка проб заключалась в следующем: из реакционного раствора отбирали 0,5 мл горячей пробы, которую разбавляли толуолом в мерной колбе до объёма 50 мл (разбавление в 100 раз) с целью предотвращения кристаллизации ТТБДФХ при охлаждении. Далее 0,2 мкл полученного раствора вводили в колонку с помощью микрошприца. По окончании анализа программа автоматически формировала результаты о составе реакционной смеси и концентрациях её компонентов.

6.3.2 Определение концентрации ТТББФ, ДТБФ, ТТБДФХ и ДТББХ методом жидкостной хроматографии

Концентрации ТТББФ, ДТБФ, ТТБДФХ и ДТББХ определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на основе анализа изменения площади пиков соответствующих соединений. Для проведения анализа использовался хроматограф Spectra-Physics, оснащённый колонкой размером 250 × 4,0 мм с сорбентом Nucleosil – C18 (10 мкм). В качестве элюента применялся ацетонитрил, рабочее

давление составляло 6,0 МПа, скорость потока – 2,0 мл/мин. Детектирование осуществлялось с помощью ультрафиолетового детектора при длине волны 258 нм.

6.3.3 Анализ углеводородного слоя катализатора КГЩТi, а также органических и олигомерных соединений с применением ИК-спектроскопии

После серии циклов окисления ДТБФ до ТТБДФХ катализатор КГЩТi подвергали многоступенчатой очистке. На первом этапе его промывали толуолом не менее трёх раз, после чего сушили при температуре 120 °C для полного удаления остатков растворителя. Далее материал при комнатной температуре обрабатывали 0,1 Н раствором соляной кислоты до достижения значения pH = 7. Образовавшийся верхний органический слой экстрагировали гексаном. Полученный гексановый экстракт исследовали вместе с эталонными образцами ДТБФ, ТТББФ и ТТБДФХ методом ИК-спектроскопии. Регистрацию спектров органических соединений и олигомерных продуктов выполняли на Фурье-спектрометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$.

6.3.4 Анализ состава катализатора методом рентгеновской флуоресценции

Образцы анализировали методом РФА с использованием спектрометра СУР-02 «Реном-ФВ». Работа прибора проводилась при следующих параметрах: напряжение на родиевой рентгеновской трубке составляло 25 кВ, ток источника питания – 1000 мА, время экспозиции – 20 с. Измерения проводились в вакуумной среде с применением разделительной диафрагмы площадью 5,0 $мм^2$.

6.3.5 Морфологический анализ катализатора методом ПЭМ

Исследование морфологии катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли на приборе ЭММА-4, который объединяет функции электронного микроскопа и микроанализатора. Этот комплекс позволяет получать детальные изображения морфологии образцов на наноуровне и проводить элементный микроанализ отдельных участков поверхности.

6.3.6 Морфологический анализ катализаторов методом СЭМ

Морфология катализатора изучалась методом СЭМ с использованием высокотехнологичного оборудования EVO50 XVP (ZEISS), обеспечивающего визуализацию поверхности с высоким уровнем детализации (рис.6.3.6.1). Для определения усреднённого размера частиц проводились измерения на микрофотографиях, полученных при различных увеличениях.

Для установления элементного состава образца использовали энергетически-дисперсионный спектрометр, совмещённый со сканирующим электронным микроскопом (табл. 6.3.6.1).

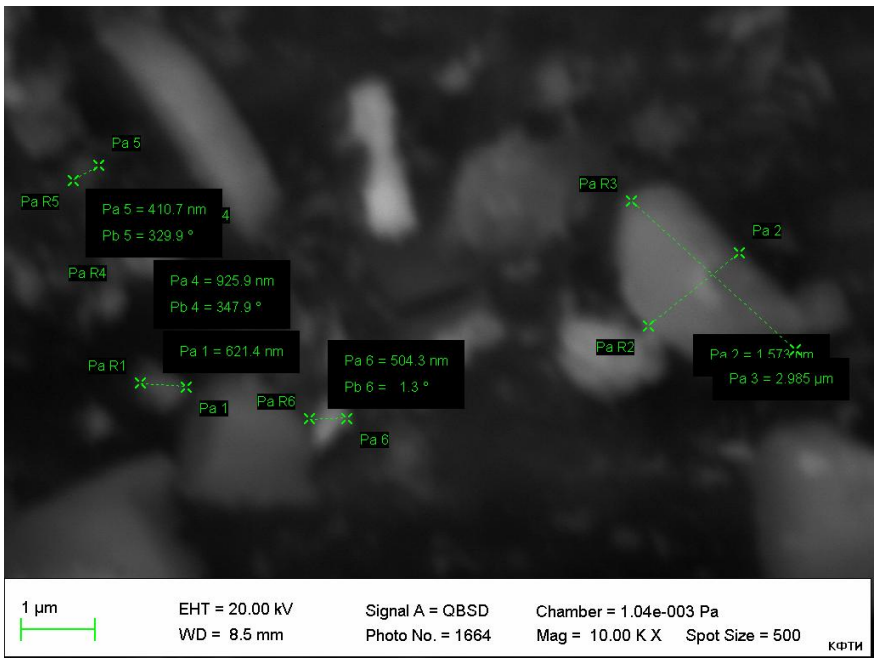


Рисунок 6.3.6.1 – Изображение поверхности, полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Таблица 6.3.6.1 – Состав катализатора КОФ по элементам

Элемент	% вес.	% атом.
C	11,03	17,49
O	53,7	63,88
S	13,15	7,83
K	22,12	10,8
Сумма:	100.00	100.00

Катализатор КОФ исследовали как в исходном состоянии, так и после 16 циклов использования в реакции окисления. Анализ проводили с помощью системы энергетической дисперсии INCAX-MAX (Oxford Instruments), установленной на сканирующем электронном микроскопе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss). Измерения выполняли при ускоряющем напряжении 20 кэВ в режиме регистрации вторичных электронов (SE). Для подготовки образца 5 мкл суспензии катализатора КОФ наносили на металлическую подложку при помощи микрошприца, после чего подложку помещали в камеру электронного микроскопа для последующего зондирования выбранных областей поверхности.

6.3.7 Определение состава катализатора КОФ методом хромато-масс-спектрометрии

Хромато-масс-спектрометрический анализ катализатора КОФ проводили на приборе GCMS 2010 Plus Shimadzu (Япония), совмещающем хроматографическое разделение компонентов и их последующую масс-спектрометрическую идентификацию. Для разделения использовали капиллярную колонку Slb-5 ms «Supelco» (30 м × 0,32 мм, толщина фазы – 0,32 мкм). Газ-носитель – гелий, скорость потока 1,42 мл/мин, деление потока (split) – 1:3. Температура инжектора поддерживалась на уровне 280 °C. Температурный режим колонки: начальная температура 80 °C (выдержка 2 мин), нагрев со скоростью 10 °C/мин до 280 °C без выдержки. На выходе из колонки компоненты подвергались электронной ионизации в источнике масс-спектрометра при 220 °C.

Подготовка катализатора КОФ к анализу включала нейтрализацию жидкого щелочного катализатора 5 %-ным раствором соляной кислоты до pH = 7 с последующим удалением воды методом отпарки. Для извлечения полярных соединений полученный солевой остаток растворяли в этаноле и фильтровали от осадка. Фильтрат после упаривания этанола подвергали анализу. Идентификацию компонентов проводили с использованием базы масс-спектров NIST-11.

6.3.8 Фотоколориметрический метод определения ТТБДФХ

Раствор ТТБДФХ в толуоле обладает ярко-жёлтой окраской, интенсивность которой возрастает пропорционально увеличению концентрации дифенохинона. Измерение светопоглощения проводится на спектрофотометре «Экрос ПЭ5300В». Концентрация ТТБДФХ в реакционной массе определяется следующим образом: из реактора отбирается 0,5 мл горячего раствора, который затем разбавляют толуолом в мерной колбе до 50 мл (разбавление в 100 раз) для предотвращения кристаллизации ТТБДФХ при охлаждении пробы. С помощью градуировочных кривых (рис. 6.3.8.1 и 6.3.8.2) вычисляют концентрацию ТТБДФХ в растворе. Для анализа используется длина волны λ = 540 нм, а толщина кювет составляет 10 или 30 мм.

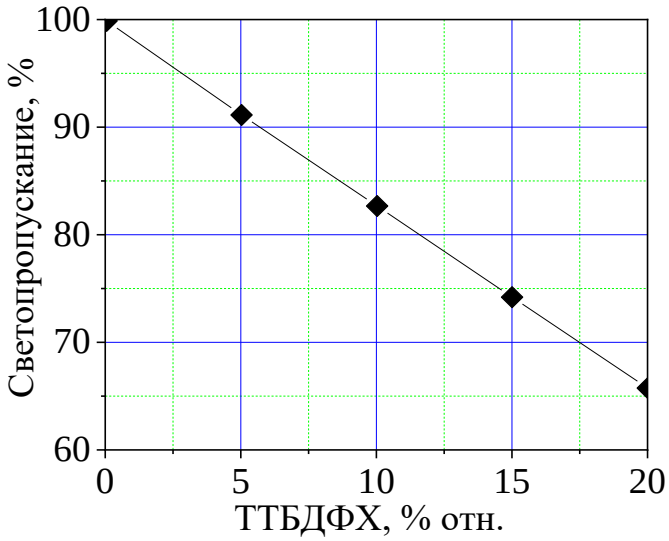


Рисунок 6.3.8.1 – Градуировочная кривая, отражающая зависимость светопропускания толуольного раствора от концентрации ТТБДФХ. Параметры измерений: длина волны λ = 540 нм, толщина кюветы – 30 мм

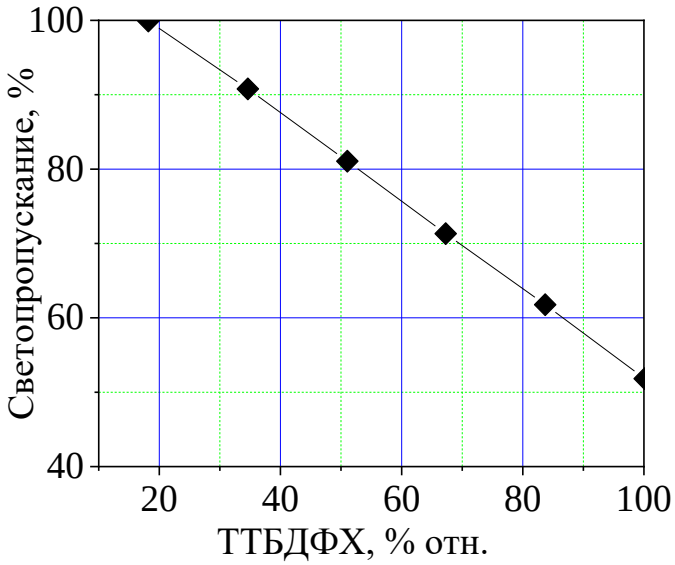


Рисунок 6.3.8.2 – Градуировочная кривая, отражающая зависимость светопропускания толуольного раствора от концентрации ТТБДФХ. Параметры измерений: длина волны $\lambda = 540$ нм, толщина кюветы – 10 мм

6.3.9 Методы идентификации ТТБСХ и ТТБЭБФ

Температуры плавления органических соединений определялись с использованием прибора Buchi M-560, позволяющего измерять в диапазоне от +10 °C до 400 °C. Инфракрасные (ИК) спектры веществ были получены в режиме отражения на ИК-Фурье спектрометре Perkin Elmer Spectrum Two в интервале частот 500–4000 $см^{-1}$. Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance-600 (600 МГц) в $(CD_3)_2SO$, принимая сигнал остаточных протонов растворителя ($\delta = 2{,}50$ м.д.) за стандарт химического сдвига. Элементный анализ выполняли на станции AURIGA Cross Beam с системой энергетической дисперсии INCAX-MAX (разрешение 127 эВ).

6.3.10 Определение характеристик образца с использованием ГПХ

Гельпроникающая хроматография (ГПХ) применяется для анализа молекулярно-массового распределения веществ за счёт разделения компонентов по их раз-

мерам. Образец, растворённый в подходящем растворителе, пропускается через колонку с гранулированным сорбентом, где крупные молекулы проходят быстрее, а мелкие задерживаются, что позволяет разделить их по времени выхода.

Молекулярную массу олигомерного продукта, растворённого в тетрагидрофуране при 30 °C, определяли на жидкостном хроматографе Viscotec GPS Max VE 2001, оснащённом вискозиметрическим и рефрактометрическим детекторами. Колонки хроматографа были заполнены полистирольным гелем с размерами пор 10^6 и 10^5 Å. Для калибровки использовались полистирольные стандарты с известными молекулярными массами.

6.3.11 Определение характеристик образца с использованием ЭПР

ЭПР-спектры порошковых образцов 1,4-бензохинона и олигохинона регистрировали на спектрометре Bruker Elexsys E680 (9,7 ГГц) как в стационарном режиме (CW), так и в импульсном режиме. Для изучения окружения парамагнитных центров применяли метод электронно-ядерного двойного резонанса (ЭЯДР, ENDOR) с использованием стандартных импульсных последовательностей: эха Ханна ($\pi/2–\tau–\pi$) с длительностью $\pi/2$-импульса 12 нс для олигохинона и 100 нс для бензохинона, а также последовательностей Мимса и Дэвиса с радиочастотными импульсами, обеспечивающих регистрацию спектров ЭЯДР. Эксперименты проводились при температурах от 300 до 20 К с контролем температуры с помощью гелиевого криостата Oxford Instruments. Оптическое возбуждение образцов обеспечивалось ртутной УФ-лампой LOT-Oriel, свет от которой направлялся в резонатор через окно криостата.

6.3.12 Порошковые рентгеновские дифрактограммы (XRD)

Порошковые рентгеновские дифрактограммы (XRD) были зарегистрированы на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащённом приставкой Vario и линейным координатным детектором Vantec. В качестве источника использовалось излучение Cu Kα ($\lambda = 1{,}54063$ Å), монохроматизированное изогнутым монохроматором Йохансона. Параметры работы рентгеновской трубки составляли

40 kV и 40 mA. Измерения проводились при комнатной температуре в геометрии Брэгг–Брентано с плоскими образцами.

Для анализа порошкообразные материалы предварительно измельчались и просеивались через сито с размером ячеек 60 мкм, затем заполнялись в кювету из ПММА с углублением 2 мм и выравнивались по поверхности. Дополнительно были исследованы таблетированные образцы (спрессованные порошки), устанавливаемые на стандартный держатель без дополнительной подготовки.

Съёмка дифрактограмм проводилась в диапазоне углов 2θ = 1–100° с шагом 0,0081°. Время регистрации сигнала в каждой точке варьировалось от 0,1 до 4 секунд в зависимости от режима эксперимента. Для повышения точности и исключения эффекта текстуры проводили съёмку как для неподвижных образцов, так и для вращающихся в своей плоскости со скоростью 15 об/мин. Каждый образец анализировался в нескольких экспериментальных режимах, что позволило подтвердить воспроизводимость данных. Для точного расчёта межплоскостных расстояний использовался корунд SRM676 в качестве внутреннего стандарта.

6.3.13 MALDI-TOF масс-спектрометрия

Молекулярную массу олигохинонов определяли методом MALDI-TOF на масс-спектрометре высокого разрешения Bruker Daltonik GmbH, оснащённом системой лазерной десорбционно-ионизационной регистрации. В качестве матрицы использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту. Твёрдый образец предварительно растворяли в ДМФА, после чего полученный раствор наносили на мишень MTP 384 target plate matt steel TF. После испарения растворителя поверхность дополнительно покрывали каплей матрицы. Высушенную мишень помещали в масс-спектрометр, где регистрировали спектры анализируемого образца в диапазоне 600–1400 Да.

6.3.14 Методика определения температуры плавления

Температуру плавления исходных соединений и продуктов реакции измеряли на приборе Stuart SMP10 Fascia. Нагрев образца проводился по двухэтапной

программе: сначала со скоростью 20 °С/мин до значения, на 10 °С ниже предполагаемой температуры плавления, после чего скорость снижали до 2 °С/мин для более точного определения точки плавления. Образец помещали в тонкую стеклянную капиллярную трубку диаметром 2–3 мм с запаянным концом и устанавливали на нагревательный элемент прибора. Переход вещества из твёрдого состояния в расплав фиксировался визуально с использованием встроенного микроскопа.

6.4 Методы определения термостабильности антиоксидантов

6.4.1 Определение термостабильности полифениленсульфида по показателю текучести расплава

Стабилизирующие свойства олигогидрохинона оценивали путем измерения ПТР и анализа термостабильности расплава ПФС с добавлением олигомера гидрохинона. Эксперименты проводили на экструзионном пластометре (вискозиметре) A-MELT.

Методика измерения ПТР:

ПТР определяли по массе материала, экструдированного через фильеру длиной 8 мм и диаметром 1 мм при температуре 330 °С и нагрузке 5 кг.

Определение термостабильности:

Для оценки термостабильности расплава образцы выдерживали в приборе в течение 5, 20, 40 и 80 минут, после чего измеряли массу термопласта, экструдированного за 10 минут, в граммах.

6.4.2 Определение устойчивости полифениленсульфида к окислению в присутствии антиоксидантов методом ДСК

Антиоксидантную эффективность олигомера гидрохинона оценивали методом термического анализа с применением дифференциальной сканирующей калориметрии в соответствии с требованиями ГОСТ 56756-2015. Для эксперимента использовали образец массой 0,11–0,12 г, состоящий из полифениленсульфида и олигомера гидрохинона. Испытание проводили по следующей схеме: образец нагре-

вали до 60 °С с контролируемой скоростью 40 °С/мин и выдерживали при этой температуре в течение 5 мин. Затем температуру увеличивали до 440 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин. После достижения 440 °С в камеру прибора подавали кислород с расходом 50 мл/мин, а образец выдерживали при данной температуре до момента начала интенсивного окисления, который фиксировали по резкому изменению теплового потока. ДСК анализ проведен на приборе NETZSCH DSC 214 Polyma.

6.4.3 ДСК анализ олигогидрохинона

Дифференциально-сканирующая калориметрия проведена на приборе NETZSCH DSC 214 Polyma с датчиком Corona sensor / E (ПО NETZSCH Proteus). Измерения выполнены в атмосфере азота (N_2, 60/80 мл·мин$^{-1}$) при скорости нагрева 10 К·мин$^{-1}$ в диапазоне 25–450 °С. Использовались алюминиевые тигли с проколотыми крышками, масса образца 4,7 мг.

6.4.4 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter с использованием системы автоматического контроля температуры и массы. Измерения выполняли в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 К·мин$^{-1}$ в диапазоне температур 25–900 °С. В качестве тиглей применялись алюмооксидные (Al_2O_3) тигли объёмом 85 мкл (открытые). Расход газов составлял 30 мл·мин$^{-1}$ (воздух, purge) и 45 мл·мин$^{-1}$ (азот, protect). Масса навесок варьировала в пределах 8–16 мг. Обработка данных проводилась с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus, обеспечивающего построение ТГ- и ДТГ-кривых и расчёт характеристических параметров термического разложения.

6.4.5 Оценка антиоксидантных свойств олигомерного продукта на базе гидрохинона

Композиции полипропилена с добавками полихинона и/или антиоксиданта AnoxBB 021 (67 мас.% трис(2,4-ди-*трет*-бутилфенил)фосфита и 33 мас.% тетракис[метилен(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксигидроциннамата)]метана) готовили на

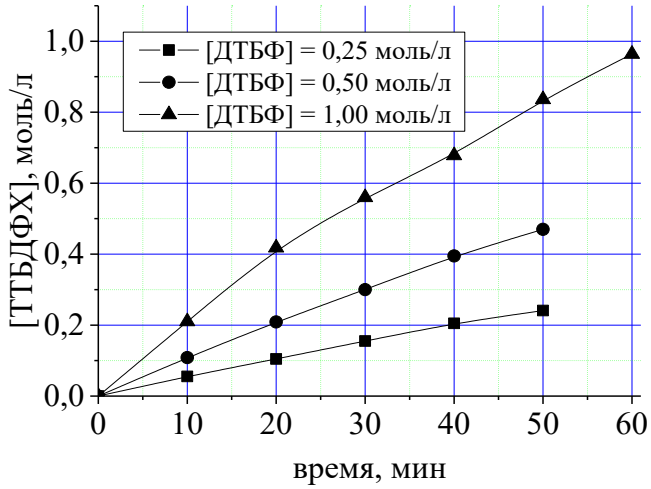
пластикордере Brabender при 170 °C, скорости вращения роторов 60 об/мин и продолжительности смешения 3 мин. Полученные композиции перерабатывали методом экструзии при 170 °C для изготовления полимерных плёнок. Концентрация вводимого ингибитора варьировала в пределах 0,2–0,3 мас.ч.

Для оценки радиационной стойкости образцы подвергали облучению на установке «Электронный стерилизатор» с ускорителем электронов УЭЛВ-10-10-с-70, а также на установке «Пинцет» с источниками излучения кобальт-60. Диапазон поглощённых доз составлял 20–70 кГр, что соответствует условиям стандартной радиационной стерилизации. Исследования образцов проводили до и после радиационного воздействия.

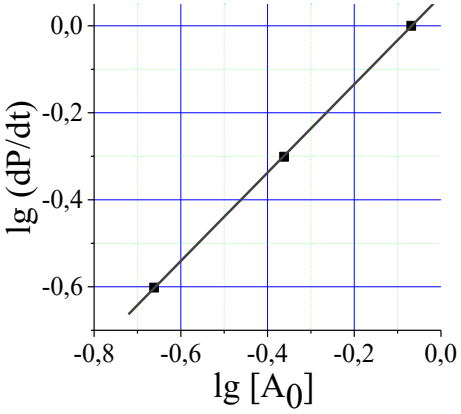
6.5 Определение кинетических и термодинамических параметров реакции

6.5.1 Определение порядка реакции дифференциальным методом

Концентционный порядок реакции определяли дифференциальным методом, основываясь на логарифмической зависимости начальной скорости образования целевого продукта от исходной концентрации реагента. Для установления частного порядка по ДТБФ была проведена серия экспериментов с варьированием начальной концентрации ДТБФ при неизменной концентрации кислорода во всех опытах. Начальные скорости формирования ТТБДФХ рассчитывали по угловым коэффициентам касательных, проведённых к начальной области кинетических кривых (см. рис. 6.5.1.1 (а)). Затем строилась зависимость логарифма начальной скорости от логарифма исходной концентрации ДТБФ (рис. 6.5.1.1 (б)), и наклон полученной прямой относительно оси абсцисс принимался за частный порядок реакции по ДТБФ.



(а)



R = 0,99998; S = 0,00274

(б)

Рисунок 6.5.1.1: (а) – Кинетические кривые окисления ДТБФ; (б) – Логарифмическая зависимость скорости образования ТТБДФХ от начальной концентрации ДТБФ, построенная в координатах lg(dP/dt) – lg[A₀]

6.5.2 Определение порядка реакции интегральным методом

При соблюдении кинетики второго порядка график зависимости $1/([A_0] - 2x)$ от времени (τ) представляет собой прямую линию. Константа скорости реакции (k) определяется по тангенсу угла наклона этой прямой (tg α), при этом $tg\ \alpha = 2k$. Построение зависимостей обратных концентраций ТТБДФХ (1/[ТТБДФХ]) от времени для различных начальных концентраций исходного вещества и получение прямолинейных графиков (рис. 6.5.2.1) подтверждает, что реакция протекает по кинетике второго порядка.

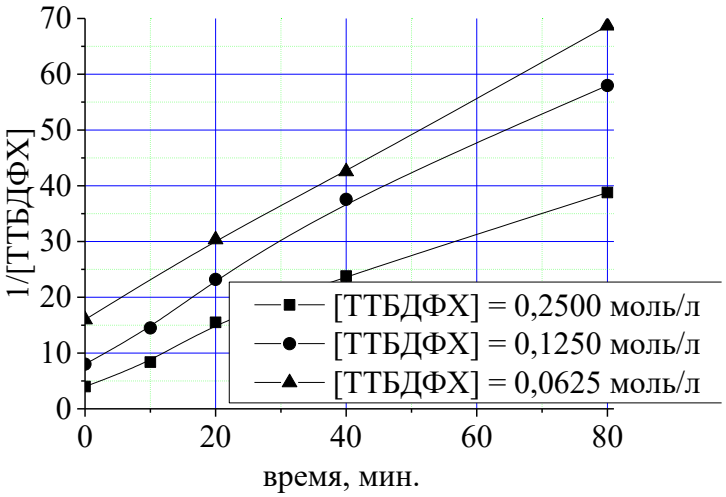


Рисунок 6.5.2.1 – График анаморфозы в координатах 1/[ТТБДФХ] – τ

6.5.3 Вычисление константы скорости реакции

Константы скорости реакций первого и второго порядков определялись с использованием данных о периодах полупревращения (см. табл. 6.5.3.1)

Для реакции первого порядка константа скорости k_1 рассчитывалась по формуле:

$$k_1=0{,}693/t_{1/2} \qquad (6.5.3.1)$$

где $t_{1/2}$ – период полупревращения.

Для реакции второго порядка константа скорости k_2 вычислялась по формуле:

$$k_2=1/(t_{1/2}[A_0]) \qquad (6.5.3.2)$$

где $[A_0]$ – начальная концентрация реагента.

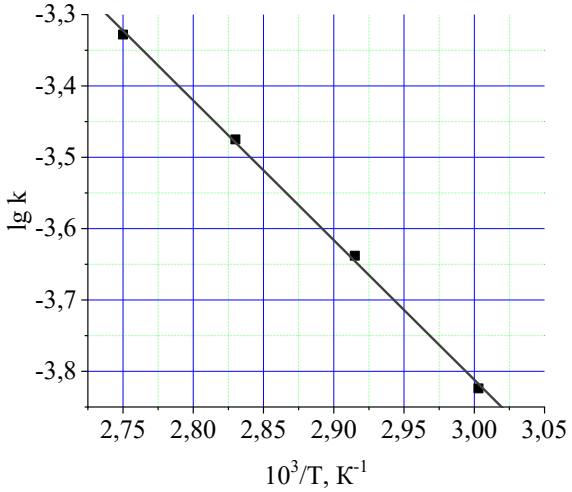
Константа скорости дробного порядка вычислялась по формуле:

$$k\,[A]_0^{n-1}t_p = \frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{(1-p)^{n-1}} - 1\right) \qquad (6.5.3.3)$$

6.5.4 Вычисление энергии активации и предэкспоненциального множителя

Определение энергии активации и предэкспоненциального множителя осу-

ществлялось на основе экспериментально полученных значений констант скорости, измеренных при различных температурах. Для этого строили график зависимости lg k от $1/T \times 10^3$ (рис. 6.5.4.1). Энергия активации (E_a) вычислялась из тангенса угла наклона прямой линии (отрицательного значения), используя уравнение 6.5.4.1. Расчёт значений E_a и предэкспоненциального множителя выполнялся методом наименьших квадратов с применением программного обеспечения Origin.



R = 0,99948; S = 0,00843

Рисунок 6.5.4.1 – График зависимости логарифма константы скорости реакции (lgk) от обратной температуры (10^3/T, K^{-1}) для процесса окисления ДТБФ

Зависимость между тангенсом угла наклона прямой и энергией активации выражается формулой:

$$tg\alpha = -E_A/(2{,}303\ R \times 1000) \qquad (6.5.4.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная $8{,}3144 \times 10^{-3}$ кДж/(моль·К).

Предэкспоненциальный множитель A_0 вычисляется по формуле:

$$A_0 = k \cdot e^{Ea/(R \cdot T)} \qquad (6.5.4.2)$$

где k – константа скорости реакции; R – универсальная газовая постоянная ($8{,}3144 \times 10^{-3}$ кДж/(моль·К)); E – энергия активации (кДж/моль); T – абсолютная температура (К).

6.5.5 Вычисление энтальпии и энтропии активации, свободной энергии Гиббса

Изменение свободной энергии Гиббса рассчитывалось по формуле 6.5.5.1:

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T \cdot \Delta S^{\ddagger} \quad (6.5.5.1),$$

где, $\Delta H^{\ddagger}$ энтальпия активации, кДж/моль; T – температура, К; $\Delta S^{\ddagger}$ энтропия активации, Дж/(моль·К).

Энтальпия активации $\Delta H^{\ddagger}$ (различие в энтальпиях переходного состояния и реагентов) вычислялась по формуле 6.5.5.2:

$$\Delta H^{\ddagger} = E_A - R \cdot T \quad (6.5.5.2),$$

где, E_A – энергия активации реакции, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8,3144 Дж/(моль·К); T – температура, К.

Энтропия активации $\Delta S^{\ddagger}$ (различия в энтропиях переходного состояния и реагентов) вычислялась по формуле 6.5.5.3:

$$k = (k_B \cdot T/h) \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \quad (6.5.5.3)$$

где, k_B – постоянная Больцмана, $1{,}38 \times 10^{-23}$ $(м^2 \cdot кг)/(с^2 \cdot К)$;

h – постоянная Планка, $6{,}626 \times 10^{-34}$ $(м^2 \cdot кг)/с$.

6.5.6 Методика расчёта доверительных интервалов кинетических параметров

Для обработки экспериментальных данных и определения доверительных интервалов кинетических параметров использовалась стандартная методика статистического анализа, основанная на линеаризации уравнения Аррениуса. Экспериментальные значения констант скорости переводили в линейную форму $\ln k = \ln A - E_a/(RT)$, после чего строили зависимость $\ln k$ от обратной температуры $1/T$. Аппроксимацию полученных данных выполняли методом наименьших квадратов, что позволяло определить параметры линейного уравнения: свободный член $a = \ln A$ и коэффициент наклона $b = -E_a/R$. Стандартные ошибки коэффициентов регрессии вычислялись по величине отклонений экспериментальных точек от рассчитанных значений, что обеспечивало возможность последующего статистического анализа точности полученных параметров. Доверительные интервалы коэффициентов

находились с использованием t-критерия Стьюдента при доверительной вероятности 95 %. Для каждого коэффициента рассчитывали величину $\Delta p = t_{0.975,\, n-2} \cdot SE_p$, где SE_p − стандартная ошибка соответствующего параметра, а n − число экспериментальных точек. Энергия активации определялась из коэффициента наклона по выражению $E_a = -bR$, а доверительный интервал для неё вычислялся как $\Delta E_a = R \cdot \Delta b$. Предэкспоненциальный множитель находили по выражению $A = e^a$. Его доверительный интервал определяли двумя методами: симметричным, основанным на линейном приближении $\Delta A = A \cdot \Delta a$, и более корректным асимметричным способом, при котором нижняя и верхняя границы рассчитывались как $A_{min} = e^{a - \Delta a}$ и $A_{max} = e^{a + \Delta a}$. Такой подход учитывает экспоненциальный характер зависимости и обеспечивает более точную оценку погрешности. На основе найденных параметров рассчитывали термодинамические характеристики активированного комплекса: энтальпию активации $\Delta H^{‡} = E_a - RT$, энтропию активации $\Delta S^{‡} = R \ln(Ah/(k_B T))$ и свободную энергию Гиббса $\Delta G^{‡} = \Delta H^{‡} - T \Delta S^{‡}$. Доверительные интервалы для $\Delta H^{‡}$ и $\Delta G^{‡}$ определялись по погрешности энергии активации, а интервал для $\Delta S^{‡}$ − с использованием доверительного интервала величины ln A. Описанная методика обеспечивает корректную статистическую обработку экспериментальных данных и позволяет достоверно оценить кинетические и термодинамические параметры исследуемых процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны технологически реализуемые и воспроизводимые гетерогенно-каталитические методы синтеза производных хинона как функциональных материалов – стабилизаторов и катализаторов. Установлены количественные взаимосвязи между химическим строением, фазовым состоянием и функциональными характеристиками, определяющими эффективность данных материалов в реальных технологических системах. Показана высокая результативность полученных соединений в процессах жидкофазного каталитического окисления пространственно-затрудненных фенолов, меркаптанов и стабилизации полимеров. Работоспособность, стабильность и эксплуатационная надёжность предложенных решений подтверждены в условиях лабораторных, пилотных и промышленно-эксплуатационных испытаний.

2. Предложен технологически применимый подход к созданию гетерогенного водно-щелочного катализатора (КОФ), содержащего продукты окисления сероорганических соединений и функционирующего в водно-органической системе (органическая фаза – толуол/декан). Установлено, что предложенный катализатор существенно интенсифицирует процесс жидкофазного окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола, обеспечивая высокую селективность по 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинону до 96 % при степени конверсии исходного вещества свыше 99 %.

3. Определены эксплуатационные характеристики гетерогенных щелочных катализаторов КГЩTi и КГЩCo на основе твёрдого гидроксида натрия, модифицированного оксидами титана и кобальта, в процессах жидкофазного окисления и дегидрирования стерически затруднённых фенолов в условиях, близких к технологическим. Установлено, что катализаторы обеспечивают высокую степень превращения 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (конверсия ≥ 99 %), устойчивую селективность по 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинону на уровне 91–92 % и по 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенилу 8–9 % при минимальном образовании побочного 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинона (≤ 0,1 %).

4. Установлено, что применение фенольных восстановителей (гидрохинона, пирокатехина и 1,4-бензохинона через стадию образования олигогидрохинона) обеспечивает полное и селективное восстановление 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона до 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила в мягких технологических условиях (150–170 °C, 1–3 ч). Достигнута степень превращения ТТБДФХ ≥ 99,9 %, выход ТТББФ > 99 % и массовая доля основного вещества ≥ 99,5 % без применения сильных восстановителей, что подтверждает их технологическую применимость для селективного восстановления хинонов.

5. Выявлена роль воды в механизме восстановления хинонов. Полученные данные позволяют предположить, что в присутствии воды и железосодержащих компонентов реализуются дополнительные восстановительные превращения, приводящие к изменению стехиометрии процесса.

6. Синтезированы ранее неописанные олигопирокатехолаты переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Mn), обладающие регулярной структурой. Выявлена зависимость между их составом, строением и каталитическими свойствами в реакции окисления меркаптановых соединений, что позволило создать эффективный технологический процесс каталитической очистки углеводородного сырья от меркаптановых соединений.

7. Обоснована эффективность катализатора ОПК-Cu/ПЭВП на основе олигопирокатехолата меди. Показано, что данный катализатор устойчив к эксплуатационным условиям и превосходит промышленный фталоцианиновый катализатор КСМ-Х более чем в 1,3–1,5 раза по скорости окисления меркаптидов. При этом установлено, что себестоимость производства ОПК-Cu примерно в два раза ниже, чем фталоцианина кобальта, что в совокупности подтверждает его высокую перспективность для применения в промышленных процессах очистки сжиженных углеводородных газов на стадии регенерации щелочи.

8. Показано, что олигохинонсодержащие добавки повышают термическую стойкость полифениленсульфида, обеспечивая стабильность его реологических ха-

рактеристик в процессе переработки. Установлено, что олигохиноны повышают радиационную стойкость полипропилена, уменьшая на 75 % деструкцию при электронном облучении на уровне промышленного антиоксиданта AnoxBB021.

9. Выполнено масштабирование стадий синтеза ДТБФ → ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4′-бифенол от лабораторного до пилотного уровня. Получены опытные партии 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона, 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенила и 4,4′-бифенола в количестве 100, 100 и 20 кг соответственно. Организация возврата маточных растворов и рециркуляции непрореагировавшего ДТБФ обеспечивает суммарную конверсию сырья в установившемся режиме свыше 95 %, позволяя вести процесс по замкнутой схеме с высокой степенью использования фенольного сырья. Это снижает технологические потери, уменьшает образование отходов и выбросов, сокращает потребление свежего сырья и растворителей, повышая ресурсную и экологическую эффективность технологии.

10. Промышленная апробация процесса демеркаптанизации СУГ с использованием ОПК-Cu/ПЭВП на АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов» подтвердила эффективность разработанного катализатора: обеспечена стабильная работа установки со степенью регенерации щелочи свыше 90 %, высокой степенью удаления меркаптанов (остаточное содержание не более 11 ppm при нормативе 130 ppm) и минимальными потерями реагентов. Получен Акт внедрения от 11.11.2025 г. Экономический эффект от внедрения за 2023-2024 гг. составил 160,9 млн. рублей.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы связаны с совершенствованием каталитических систем с точки зрения их технологической применимости: повышением устойчивости к дезактивации, улучшением характеристик массопереноса в гетерогенных системах, а также расширением диапазона рабочих температур и давлений, допустимых для промышленной эксплуатации. Перспективным направлением является адаптация разработанных катализаторов к процессам окисления других пространственно затруднённых фенолов, серо- и азотсодержащих соединений, в том числе в технологиях глубокой очистки углеводородного

сырья и экологически ориентированных процессах обезвреживания промышленных выбросов.

Важным технологическим аспектом является интеграция каталитических стадий в замкнутые и ресурсосберегающие схемы с регенерацией реагентов, повторным использованием растворителей и минимизацией образования отходов. Дальнейшая проработка требует решения задач масштабирования процессов от лабораторных и пилотных установок к промышленным линиям с учётом энергоэффективности, тепломассообмена, устойчивости оборудования и экономической целесообразности.

Получаемые в рамках работы продукты – 4,4′-бифенол и олигохинонсодержащие соединения – представляют практический интерес как полупродукты и функциональные компоненты для органического и полимерного синтеза. 4,4′-Бифенол может быть использован в технологии получения термостойких и высокопрочных полимеров (полиэфиров, полиэфирэфиров, полисульфонов, жидкокристаллических полимеров), тогда как олигохиноны и металлсодержащие полихиноны перспективны в качестве функциональных добавок, обеспечивающих повышение термоокислительной и радиационной стойкости, а также электро- и каталитические свойства материалов.

Реализация предложенных технологических решений создаёт предпосылки для организации производства конкурентоспособных органических и полимерных материалов нового поколения, ориентированных на применение в полимерной промышленности, электронике, энергетике, а также в технологиях защитных и функциональных покрытий.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Агидол-1 – 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол

Агидол-2 – 2,2-метилен-бис-(4-метил-6-*трет*-бутилфенол)

АО – антиоксидант

АФ-2 – этилендиаминометилфенол

БК – бутилкаучук

ГПХ – гельпроникающая хроматография

Диафен ФП – N-изопропил-N´-фенилфенилен-1,4-диамин

ДМФА – диметилформамид

ДМСО – диметилсульфоксид

$ДМСО_2$ – диметилсульфон

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ДТББХ – 2,6-ди-*трет*-бутилбензохинон

ДТБФ – 2,6-ди-*трет*-бутилфенол

ЭЯДР – электронно-ядерный двойной резонанс

ЕА – энергия активации

ИК – инфракрасная спектроскопия

КГЩ – катализатор гетерогенный щелочной

КГЩМ – катализатор гетерогенный щелочной на основе оксида металла переменной валентности

КГЩСо – катализатор гетерогенный щелочной на основе оксида кобальта

КГЩTi – катализатор гетерогенный щелочной на основе оксида титана

КОФ – катализатор водно-щелочной (гетерогенный)

КСМ-Х – катализатор на основе пирокатехолатов металлов переменной валентности

MALDI-TOF – матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация с времяпролётным анализатором

ОПК – олигопирокатехолат; олигопирокатехолаты металлов

ОПКМе/ПЭВП – олигопирокатехолат металла переменной валентности, нанесённый на полиэтилен высокой плотности

ПГХ – полигидрохинон

ПКХ – пирокатахолат

ПКХ/М – пирокатехолат металлов переменной валентности

ПП – полипропилен

ПТР – показатель текучести расплава

ПФС – полифениленсульфид

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

СКД – синтетический каучук дивинильный

СКД-Н – синтетический каучук бутадиен-нитрильный

СКИ-3 – синтетический каучук изопроновый

СКН – синтетический каучук нитрильный

СУГ – сжиженные углеводородные газы

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТРР – тетрафенилпорфирин

ТТББФ – 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дигидроксибифенил

ТТБДФХ – 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинон

ТТБСХ – 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-стильбенхинон

ТТБЭБФ – 4,4′-этиленбис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола)

УФ – ультрафиолетовый

XRD – порошковая рентгенодифракция

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

CoPc – фталоцианин кобальта

$\Delta G^{‡}$ – свободная энергия Гиббса

$\Delta H^{‡}$ – энтальпия активации

$\Delta S^{‡}$ – энтропия активации

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atkins, D. Crystalline and liquid-crystalline properties of polyesters of phenyl-substituted 4,4′-biphenol. 1. Polymers from terephthalic acid and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid / D. Atkins, R. W. Lenz // Macromolecules. – 1993. – Т. 26. – № 3. – С. 440-446.

2. Hong, Y. Advances in Liquid Crystalline Epoxy Resins for High Thermal Conductivity / Y. Hong, M. Goh // Polymers. – 2021. – Т. 13. – С. 1302.

3. Hasegawa, M. Heat-Resistant Polymers with Intense, Visible Photoluminescence Functionality and Fluorescence Probing Application / M. Hasegawa, S. Horii // Macromol. – 2023. – Т. 3. – С. 245-274.

4. Handbook of Conducting Polymers. Vol. 1. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization / T. A. Skotheim, J. R. Reynolds. – 3. – Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. – 1009 с.

5. Lzaod, S. Biotransformation of 4,4′-dihydroxybiphenyl and dienestrol by laccase from Trametes versicolor / S. Lzaod, T. Dutta // Journal of Hazardous Materials Advances. – 2022. – Т. 8. – С. 100169.

6. US Patent 4482755A, Int. Cl. C07C 37/06, C07C 37/50 (1984). High-yield process for preparing 4,4′-biphenol and para-alkylbenzenes : appl. № US06/514,253 : filed 15.07.1983 : publ. 13.11.1984 / Kruse W. M., Stephen J. F. – URL: https://patents.google.com/patent/US4482755A.

7. Hay, A. S. p,p′-Biphenols / A. S. Hay // Journal of Organic Chemistry. – 1969. – Т. 34. – № 4. – С. 1160-1161.

8. WO Patent Application WO2004018401A1, Int. Cl. C07C 37/06, B01J 31/18. Preparation of biphenols by oxidative coupling of alkylphenols using a recyclable copper catalyst : appl. PCT/US2002/027221 : filed 26.08.2002 : publ. 04.03.2004 / Gregory Kaplan et al. – URL: https://patents.google.com/patent/WO2004018401A1.

9. US Patent 2368361, Int. Cl. C07C 260/620. Production of hydroxydiphenyls : appl. № US 431,385 : filed 18.02.1942 : issued 30.01.1945 / Jenkins R. L. – URL: https://patents.google.com/patent/US2368361A.

10. US Patent 4853487, Int. Cl. C07C 39/14. Process for the preparation of hydroxybiphenyls : appl. № US 07/146,108 : filed 20.01.1988 : published 01.08.1989 / Nonn A. – URL: https://patents.google.com/patent/US4853487A/en.

11. Van Meter, J. Aryl ethers from diazotized phenols / J. Van Meter, G. Bianculli, F. Lowy // Journal of the American Chemical Society. – 1940. – T. 62. – C. 3146.

12. Matsuura, T. Photochemical hydroxylation of aromatic compounds / T. Matsuura, K. Omura // Synthesis. – 1974. – № 3. – C. 173-184.

13. US Patent 4922031, Int. Cl. C07C 39/14; C07C 37/04. Preparation of 4,4′-dihydroxybiphenyl : appl. № US 299,476 : filed 23.01.1989 : issued 01.05.1990 / Eichenauer U., Neumann P. – URL: https://patents.google.com/patent/US4922031A/en.

14. Abiraj, K. Convenient and efficient synthesis of aryl ether derivatives using microwave irradiation / K. Abiraj, G. R. Srinivasa, D. Ch. Gowda // Tetrahedron Letters. – 2004. – T. 45. – № 10. – C. 2081-2084.

15. US Patent 4851538, Int. Cl. C07D 213/22. Polyaromatic compounds : appl. No. US 06/870,863 : filed 05.06.1986 : issued 25.07.1989 / Christopher Dudman – URL: https://patents.google.com/patent/US4851538A/en.

16. Wan, Y. Templated synthesis of mesoporous carbon with a controllable microstructure / Y. Wan, X. Wang, Y. Liu [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – T. 131, № 12. – C. 4541–4550.

17. Colon, I. Production of aryl ethers from aryl halides / I. Colon, D. R. Kelsey // Journal of Organic Chemistry. – 1986. – T. 51. – № 14. – C. 2627-2637.

18. Courtois, V. Mild and efficient synthesis of diaryl ethers from phenols / V. Courtois, A. Gaucher, M. Bonin [et al.] // Tetrahedron. – 1997. – T. 53, № 34. – C. 11569–11576.

19. Будникова, Я. Г. Электрокаталитическое арил-арильное соединение в водных средах / Я. Г. Будникова, А. М. Каххаров, О. Г. Синяшин [и др.] // Журнал общей химии. – 2001. – Т. 71. – С. 453–456.

20. Miyaura, N. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds / N. Miyaura, A. Suzuki // Chemical Reviews. – 1995. – T. 95. – № 7. – C. 2457-2483.

21. Garcia-Martinez, J. C. Electrochemical study of conjugated polymer formation and properties / J. C. Garcia-Martinez, J. H. Bu, Z. Zheng [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – T. 127, № 14. – C. 5097–5103.

22. CN Patent CN104892929B, Int. Cl. C04B 35/10. A simple and efficient method for synthesizing polyhydroquinone : appl. № CN201510291765.XA : filed 30.05.2015 : publ. 09.11.2016 / Huang Meirong, Li Xingui, Guo Shijian. – URL: https://patents.google.com/patent/CN104892929B/en.

23. Semmelhack, M. F. Electrochemical oxidation of phenols to quinones / M. F. Semmelhack, C. S. Chou, D. A. Cortes [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – T. 93, № 22. – C. 5908–5910.

24. Lee, P. H. Microwave-assisted palladium-catalyzed arylation of phenols with aryl bromides / P. H. Lee, M. S. Kim, Y. H. Jung // Organic Letters. – 2005. – T. 7. – № 2. – C. 343-345.

25. US Patent 1925367, Int. Cl. C07C 260/154. Hydrolysis of chlorinated diphenyls : appl. № US 446,192 : filed 21.04.1930 : issued 05.09.1933 / Booth C. F. – URL: https://patents.google.com/patent/US1925367A/en.

26. Carrick, W. L. Mechanistic studies of photochemical arylation of phenols / W. L. Carrick, G. L. Karapinka, G. T. Kwiatkowski // Journal of Organic Chemistry. – 1969. – T. 34. – № 8. – C. 2388-2392.

27. US Patent 3322838, Int. Cl. C07C 37/06. / filed 13.04.1965 : issued 30.05.1967 / Knorr E. – URL: https://patents.google.com/patent/US3322838A/en.

28. Endo, Y. Acid-catalyzed rearrangements of hydroxyaryl hydroxylamines / Y. Endo, K. Shudo, T. Okamoto // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – T. 104. – № 23. – C. 6393-6397.

29. Aly, M. M. Molecular rearrangements. Part XX. Thermolysis of carboxylic acid esters / M. M. Aly, M. Z. A. Badr, A. M. Fahmy, S. A. Mahgoub // Canadian Journal of Chemistry. – 1983. – T. 61, № 7. – C. 1532–1535.

30. Astolfi P., Panagiotaki M., Greci L. New insights into the reactivity of nitrogen dioxide with substituted phenols: a solvent effect // European Journal of Organic Chemistry. – 2005. – № 13. – P. 3052–3059.

31. Yamato, T. Catalytic oxidation of phenols to quinones with hydrogen peroxide over copper(II)–amine complexes / T. Yamato, H. Yamada, K. Hirota [et al.] // Catalysis Letters. – 1990. – T. 6. – C. 345–348.

32. Olah, G. A. Electrophilic aromatic substitutions. 200. Synthesis of p,p′-biphenols / G. A. Olah, A.-H. Wu, O. Farooq [et al.] // Journal of Organic Chemistry. – 1987. – T. 52, № 9. – C. 1881–1884.

33. US Patent 4447656, Solvent system for oxidative coupling process : appl. № US 06/799,027 : filed 18.11.1982 : issued 22.05.1984 / Zroubelkova I., Riordan S., Carlisle R. – URL: https://patents.google.com/patent/US4447656A/en.

34. US Patent 4891453, Int. Cl. C07C 39/14; C07C 37/04. Process for producing p,p′-biphenol : appl. № US 07/247,333 : filed 21.09.1988 : issued 02.01.1990 / Tatsuo Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. – URL: https://patents.google.com/patent/US4891453A/en.

35. US Patent Application US20040147790A1, Int. Cl. C07C 29/10; C07C 39/12. Method of producing 4,4′-biphenol : appl. № US10/685,193 : filed 14.10.2003 : published 29.07.2004 / Kawahara M., Kitaura T. – URL: https://patents.google.com/patent/US20040147790A1/en.

36. US Patent 3631208, Int. Cl. C07C 39/12; C07C 43/20; C07C 43/22. Coupling of phenols with diphenoquinones : appl. № US 556,575 : filed 10.06.1966 : issued 28.12.1971 / Hay Allan S. – URL: https://patents.google.com/patent/US3631208A/en.

37. US Patent 4097461, Int. Cl. C07C 39/14; C07C 37/04. Coupling process for alkylphenols : appl. № US 917,792 : filed 15.09.1975 : issued 29.07.1978 / Boller E., Sullivan J. – URL: https://patents.google.com/patent/US4097461A/en.

38. US Patent 6441248B1, Int. Cl. C07C 37/06; C07C 37/50. Preparation of biphenols by oxidative coupling of alkylphenols using copper catalyst : appl. № US 09/511,029 : filed 23.02.2000 : issued 27.08.2002 / Kaplan G. – URL: https://patents.google.com/patent/US6441248B1/en.

39. US Patent 6689921, Int. Cl. C07C 37/06; C07C 37/50. Preparation of biphenols by oxidative coupling of alkylphenols using a recyclable copper catalyst : appl.

№ US 10/228,020 : filed 26.08.2002 : issued 10.02.2004 / Kaplan G. – URL: https://patents.google.com/patent/US6689921B2/en.

40. Hwu, J. R. Anionic demethylation of methoxyarenes / J. R. Hwu, S. C. Tsay // Journal of Organic Chemistry. – 1990. – T. 55. – № 24. – C. 5987-5991.

41. Hwu, J. R. Selective demethylation of methoxy groups using sodium amide–TMS sulfide / J. R. Hwu, F. F. Wong, J. J. Huang, S. C. Tsay // Journal of Organic Chemistry. – 1997. – T. 62, № 12. – C. 4097–4104.

42. McOmie, J. F. W. Demethylation of aryl methyl ethers using boron tribromide / J. F. W. McOmie, M. L. Watts, D. E. West // Tetrahedron. – 1968. – T. 24. – № 5. – C. 2289-2292.

43. Ali, H. A. A fruitful century for the scalable synthesis and reactions of biphenyl derivatives: applications and biological aspects / H. A. Ali, M. A. Ismail, A. E.-S. Fouda, E. A. Ghaith // RSC Advances. – 2023. – T. 13. – C. 18262–18305.

44. Holland, H. L. Microbial oxidation of diphenylmethane derivatives / H. L. Holland, T. A. Morris, P. J. Nava, M. Zabic // Tetrahedron. – 1999. – T. 55, № 24. – C. 7441–7460.

45. Yu, J. Enzymatic oxidation of biphenyls in wastewater / J. Yu, K. E. Taylor, H. Zou [et al.] // Environmental Science & Technology. – 1994. – T. 28, № 12. – C. 2154–2160.

46. Horswill, E. C. The oxidation of phenols by peroxy radicals / E. C. Horswill, K. U. Ingold // Canadian Journal of Chemistry. – 1966. – T. 44. – № 36. – C. 263-268.

47. Cosgrove, S. The oxidation of phenols with benzoyl peroxide. Part II / S. Cosgrove, W. Waters // Journal of the Chemical Society. – 1951. – № 5. – C. 388-391.

48. Pathak, R. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with polymer anchored molybdenyl and vanadyl complexes / R. Pathak, G. N. Rao // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1998. – T. 130. – C. 215-220.

49. Pui, A. Synthesis, characterization and catalytic activity of new Mn(II) complexes with bis(salicylaldehyde) ligands / A. Pui, N. Cornei, R. Ricoux, J.-P. Mahy // Revista de Chimie (Bucharest). – 2010. – T. 61, № 6. – C. 575–579.

50. McClure, J. Ortho-oxidation of 2,6-dimethylphenol with trifluoroperoxyacetic acid / J. McClure // Journal of Organic Chemistry. – 1963. – T. 28. – № 1. – C. 69-71.

51. Cyruma, D. Oxidation of phenolic compounds / D. Cyruma, K. D. Huxon, K. Z. Nippon // Journal of the Chemical Society of Japan. Pure Chemistry Section. – 1966. – T. 87. – № 6. – C. 607-609.

52. Balachandron, K. S. Oxidation by metal oxides IV. Oxidation of organic compounds using nickel peroxide / K. S. Balachandron, I. Bhathagarl, M. N. George // Journal of Organic Chemistry. – 1968. – T. 33. – № 10. – C. 3891-3895.

53. US Patent 5767327, Int. Cl. C07C 37/00; C07C 37/06. Method using aromatic oxidizing agents : appl. № US 08/726,765 : filed 07.10.1996 : publ. 16.06.1998 / Wiley Organics, Inc. – URL: https://patents.google.com/patent/US5767327A/en.

54. Hideky, K. Liquid-phase oxidation of 2,6-dialkylphenols with molecular oxygen in the presence of metal ion-doped basic oxides / K. Hideky, U. Wasaru, M. Yutaka, M. Yoshihiko // Journal of the Chemical Society of Japan. Chemical and Industrial Chemistry. – 1990. – № 6. – C. 649–654.

55. Frostin-Rio, M. Oxidation of phenols by molecular oxygen catalysed by transition metal complexes. Comparison between the activity of various cobalt and manganese complexes and the role of peroxy intermediates / M. Frostin-Rio, D. Pujol, C. Bied-Charreton, M. Perrée-Fauvet, A. Gaudemer // Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 1. – 1984. – № 9. – C. 1971–1979.

56. Turk, H. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate: formation of 4,4′-dihydroxy-3,3′,5,5′-tetra-tert-butylbiphenyl / H. Turk, Y. Cimen // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2005. – T. 234. – C. 19-24.

57. Cimen, Y. Iron phthalocyanine-catalyzed oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butyl hydroperoxide / Y. Cimen, H. Turk // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2007. – T. 265. – C. 237-243.

58. Hua, J. Three Cu(II) complexes based on mixed ligands: structures and catalytic behavior / J. Hua, C. Liao, J. Zhao // Journal of Chemical Research. – 2012. – С. 413-417.

59. Cheneviere, Y. Synthesis and catalytic properties of TS-1 with hierarchical meso/microporous structures obtained in the presence of amphiphilic organosilanes / Y. Cheneviere, F. Chieux, V. Caps, A. Tuel // Journal of Catalysis. – 2010. – Т. 269. – С. 161–168.

60. Cheneviere, Y. Gold-catalyzed oxidation of substituted phenols by hydrogen peroxide / Y. Cheneviere, V. Caps, A. Tuel // Applied Catalysis A: General. – 2010. – Т. 387. – С. 129-134.

61. Fukata, G. Cyclodienes. 7. Preparation and reduction of 1-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)pyridinium halides / G. Fukata, T. Itoh, M. Tashiro // Journal of Organic Chemistry. – 1981. – Т. 46. – С. 4454-4458.

62. Guo, H.-X. 1-oxo-2,2,6,6-tetramethyl-4-chloropiperidinium perchlorate – a new facile oxidant for phenol coupling / H.-X. Guo, Y.-C. Liu, Z.-L. Liu, C.-L. Li // Research on Chemical Intermediates. – 1992. – Т. 17. – С. 137–143.

63. Кашпарова, В. П. Использование 1-галогенпроизводных ряда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина в качестве окислителей и галогенирующих агентов / В. П. Кашпарова, Э. Ш. Каган, И. Ю. Жукова, Е. П. Ивахненко // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 6. – С. 964–967.

64. Bobbitt, J. H. Oxoammonium salts. 4. A new reagent for phenol coupling / J. H. Bobbitt, Z. Ma // Heterocycles. – 1992. – Т. 33. – № 2. – С. 641-648.

65. CN Patent CN104788303A, Int. Cl. C07C 46/06; C07C 46/02; C07C 50/08. Loadable semiconductor-catalyzed method for synthesis of biphenoquinone derivatives : appl. № CN201510113938.9A : filed 13.03.2015 : publ. 22.07.2015 / Guo Cheng; Hao Lin; Cai Da; Li Ziping; Lü Mengyuan; Wang Jianqiang – URL: https://patents.google.com/patent/CN104788303A/en.

66. US Patent 4902837, Int. Cl. C07C 37/06; C07C 37/11. Process for preparing biphenols : appl. № US 07/250,327 : filed 14.10.1987 : issued 20.02.1990 / Mitsui Petrochemical Industries Ltd (Y. Kurano, M. Tanaka, Y. Taniguchi, K. Katsuo) – URL: https://patents.google.com/patent/US4902837A/en.

67. JP Patent JP2954989B2, Int. Cl. C07C 39/15; A61P 3/08; A61P 3/10. Treatment of diabetes mellitus with bisphenol derivatives : appl. JP2190911A : filed 26.07.1989 : published 27.09.1999 – URL: https://patents.google.com/patent/JP2954989B2/en.

68. WO Patent WO2021/058935 A1, Int. Cl. G03G 15/10; G01N 33/569. Tracers and method of marking liquids : appl. PCT/US2020/031456 : filed 24.04.2020 : publ. 17.06.2021 / Teledyne Scientific & Imaging, LLC – URL: https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2021058935.

69. Kindra, D. R. Bismuth-based cyclic synthesis of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid via the oxyarylcarboxy dianion, $(O_2CC_6H_2tBu_2O)^{2-}$ / D. R. Kindra, W. J. Evans // Dalton Transactions. – 2014. – T. 43. – C. 3052.

70. Sain, B. Fe(III)–EDTA mediated autoxidation of 2,6-di-tert-butylphenol and substituted hydroquinones by molecular oxygen / B. Sain, P. S. Murthy, T. Venkateshwar [et al.] // Tetrahedron Letters. – 1994. – T. 35, № 28. – C. 5083–5084.

71. Matsuura, T. Photoinduced reactions–LXIX: The photochemical transposition of 2,6-di-t-butylphenols through their ketone tautomers / T. Matsuura, Y. Hiromoto, A. Okada, K. Ogura // Tetrahedron. – 1973. – T. 29, № 19. – C. 2981–2987.

72. Zaidi K. Uddin, Ali Ayesha S., Ali Sharique A. Application of bacterial tyrosinases in organic synthesis : a review / K. Uddin Zaidi, A. S. Ali, S. A. Ali // World Journal of Microbiology and Biotechnology. – 2022. – Vol. 38. – Article № 2. – P. 1-16.

73. US Patent 4851589, Int. Cl. C07C 46/06; C07C 46/02; C07C 46/08. Oxidative coupling of alkylphenols by copper catalysts : appl. № US07/098,814 : filed 18.09.1987 : issued 25.07.1989 / [Assignee: Wiley Organics, Inc.] – URL: https://patents.google.com/patent/US4851589A/en.

74. Ho, T.-L. Triphenyl phosphite ozonide / T.-L. Ho, M. Fieser, L. Fieser // Fieser and Fieser’s Reagents for Organic Synthesis. – 2006. – Vol. 11. – P. 477–478.

75. Ohmori, H. Electrochemical oxidation of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol in basic methanol / H. Ohmori, C. Ueda, Y. Tokuno [et al.] // Chemical and Pharmaceutical Bulletin. – 1985. – Т. 33, № 9. – С. 4007–4011.

76. Pastor, S. D. Observation of a sterically hindered hydroxyarenesulfenyl chloride: novel base-catalyzed dimerization to a diphenoquinone / S. D. Pastor // Journal of Organic Chemistry. – 1984. – Т. 49. – С. 5260-5262.

77. Paguette, L. A. The chloramines-induced oxidative dimerization of phenols / L. A. Paguette, W. G. Farley // Journal of Organic Chemistry. – 1967. – Т. 32. – № 9. – С. 2718-2723.

78. US Patent 3491128, Int. Cl. C07c 49/62. Process for making diphenoquinones : appl. № 561,380 : filed 29.06.1966: issued 20.01.1970 / [Inventor: Brian B. Dewhurst] – URL: https://patents.google.com/patent/US3491128A/en.

79. US Patent 3678081, Int. Cl. C07C 46/06; C07C 50/30. Oxidation of hydroxylated aromatic compositions : appl. № US 04/868,918 : filed 23.10.1969 : issued 18.07.1972 / General Electric Co. – URL: https://patents.google.com/patent/US3678081A/en.

80. US Patent 3678080, Int. Cl. C07C 260/396. Oxidation of hydroxylated aromatic compositions : appl. № US868919 : filed 23.10.1969 : issued 18.07.1972 / Crivello J. V. – URL: https://patents.google.com/patent/US3678080A/en.

81. Fatiadi, A. J. Facile coupling of sterically hindered 2,6-di-alkylphenols with periodic acid / A. J. Fatiadi // Synthesis. – 1973. – № 6. – С. 357-358.

82. Omura, K. A mechanistic approach to the reaction of 2,6-di-tert-butylphenol with an iodinating agent in methanol: electrophilically assisted solvolysis of intermediary 4-iodocyclohexa-2,5-dienones / K. Omura // Journal of Organic Chemistry. – 1996. – Т. 61. – С. 2006-2012.

83. Omura, K. On the structures of the intermediates from reversible coupling between hindered phenoxy radicals / K. Omura // Tetrahedron. – 1995. – Т. 51. – № 25. – С. 6901-6910.

84. Singh, A. P. Copper(I) in the cleft: syntheses, structures and catalytic properties of Cu^{+}–Co^{3+}–Cu^{+} and Cu^{+}–Fe^{3+}–Cu^{+} heterobimetallic complexes / A. P. Singh, R. Gupta // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – № 28. – С. 4546-4554.

85. Володькин, А. А. Образование 3,3′,5,5′-тетра(*трет*-бутил)дифенохинона и 3,3′,5,5′-тетра(*трет*-бутил)-4,4′-дигидроксибифенила в реакции 2-(ацетиламино)-3-[3′,5′-ди(*трет*-бутил)-4′-гидроксифенил]пропановой кислоты с тионилхлоридом / А. А. Володкин, Л. Н. Курковская, Г. Е. Зайков, С. М. Ломакин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – Т. 62, № 10. – С. 2265.

86. Bhanderi, K. Nonconventional driving force for selective oxidative C–C coupling reaction due to concurrent and curious formation of AgO / K. Bhanderi, P. S. Ghalsasi, K. Inoue // Scientific Reports. – 2021. – Т. 11. – С. 1568.

87. Omura, K. Rapid conversion of phenols to p-benzoquinones under acidic conditions with lead dioxide / K. Omura // Synthesis. – 1998. – № 8. – С. 1145–1148.

88. Пат. PL 285833 A2 (Польша). Method of obtaining 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-4,4′-diphenoquinone : № PL28583390A : заявл. 27.06.1990 : опубл. 08.04.1991 / Ignaczak M., Dziegiec J., Prawicki K. ; заявитель Uniwersytet Łódzki.

89. JP Patent 04154739 A, Int. Cl. C07C 45/51 : Method for producing diphenoquinones : appl. № JP 27687690 A : filed 16.10.1990 : published 27.05.1992 / Kitamura, T.; Yamada, M.; applicant: Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd. – URL: https://patents.google.com/patent/JPH04154739A/en.

90. Iida, T. Spin/spin interaction between phenoxyl radicals through s/p system / T. Iida, J. Ohshita, N. Ohta [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2003. – Т. 688. – С. 192–199.

91. US Patent 5712402, Int. Cl. C07C 50/02. Catalytic applications of mesoporous metallosilicate molecular sieves and methods for their preparation : appl. № US409,173 : filed 23.04.1995 : issued 27.01.1998 / Thomas J. Pinnavaia; Peter T.Tanev; Wenzhong Zhang; Jialiang Wang. – URL: https://patents.google.com/patent/US5712402A/en.

92. Alberti, A. The reactivity of manganese dioxide towards different substrates in organic solvents / A. Alberti, P. Astolfi, P. Carloni, L. Greci, C. Rizzoli, P. Stipa // New Journal of Chemistry. – 2015. – № 11. – С. 8964–8970.

93. Wang, K. A simple and efficient oxidative coupling of aromatic nuclei mediated by manganese dioxide / K. Wang, Y. Hu, Z. Li [et al.] // Synthesis. – 2010. – № 7. – С. 1083–1090.

94. Dey, S. K. Manganese (III) acetate mediated catalytic oxidation of substituted dioxolene and phenols / S. K. Dey, A. Mukherjee // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2014. – Т. 395. – С. 186-194.

95. Dey, S. K. Investigation of 3d-transition metal acetates in the oxidation of substituted dioxolene and phenols / S. K. Dey, A. Mukherjee // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – Т. 407. – С. 93-101.

96. Nishino, H. Choice of manganese (III) complexes for the synthesis of 4,4′-biphenyldiols and 4,4′-diphenoquinones / H. Nishino, N. Itoh, M. Nagashima, K. Kurosawa // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1992. – Т. 65, № 2. – С. 620–622.

97. Kurokawa, H. Liquid phase oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by molecular oxygen using magnesium oxide catalysts modified with metal ion / H. Kurokawa, W. Ueda, Y. Morikawa [et al.] // Chemistry Letters. – 1987. – Т. 16, № 10. – С. 1919–1920.

98. Маслова И. П. и др. Химические добавки к полимерам: справочник. – М.: Химия, 1973. – 272 с..

99. Srivastava, S. {Cu^{2+}–Co^{3+}–Cu^{2+}} and {Cu^{2+}–Fe^{3+}–Cu^{2+}} heterobimetallic complexes and their catalytic properties / S. Srivastava, A. Ali, A. Tyagi, R. Gupta // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – № 12. – С. 2113–2123.

100. Пат. JP S62-61945 A (Япония), Int. Cl. C07C 45/51 : Method for producing diphenoquinones : № JP60-201987 : заявл. 12.09.1985 : опубл. 18.03.1987 / Ikawa T., Ueda W. ; заявитель Mitsui Petrochemical Industries Ltd.

101. Fujii, R. Syntheses, structural characterization, and basic properties of unsymmetrically substituted biphenoquinones / R. Fujii, K.-i. Sugiura // Journal of Molecular Structure. – 2018. – Vol. 1156. – P. 559–563.

102. Menger, F. M. Comparison of phenolic couplings on $KMnO_4$ and $KMnO_2$ surfaces / F. M. Menger, D. W. Carnahan // Journal of Organic Chemistry. – 1985. – T. 50. – C. 3927-3928.

103. Hou, W. Synthesis of diphenoquinone electron transport material / W. Hou, X. Li, S. Wang, D. Xia // Gongneng Cailiao. – 2005. – T. 36, № 2. – C. 273–275.

104. Echavarren, A. M. Product Class 6: Phenanthrene-9,10-diones, Stilbenequinones, Diphenoquinones, and Related Ring Assemblies / A. M. Echavarren, S. Porcel // ChemInform. – 2007. – T. 38. – № 40.

105. Grigoriev, V. A. Role of alkali metal cation size in the energy and rate of electron transfer to solvent-separated 1:1 [(M^+)(Acceptor)] ($M^+ = Li^+, Na^+, K^+$) ion pairs / V. A. Grigoriev, D. Cheng, C. L. Hill, I. A. Weinstock // Journal of the American Chemical Society. – 2001. – T. 123. – C. 5292–5307.

106. Sheng, H.-T. An efficient oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol to 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-4,4′-diphenoquinone catalyzed by Lewis acid system in the presence of molecular oxygen / H.-T. Sheng, H. Wang, Y. Feng [et al.] // Letters in Organic Chemistry. – 2012. – T. 9. – C. 609–613.

107. Selvaraj, M. A green mesostructured vanadosilicate catalyst and its unprecedented catalytic activity for the selective synthesis of 2,6-disubstituted p-benzoquinones / M. Selvaraj, S. B. Park, J. M. Kim // Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43, № 3. – P. 958–966.

108. Kawasaki, S. Dioxygen activation by a hexagonal SrMnO3 perovskite catalyst for aerobic liquid-phase oxidation / S. Kawasaki, K. Kamata, M. Hara // ChemCatChem. – 2016. – T. 8. – C. 1-8.

109. Kass, D. Stoichiometric formation of an oxoiron(IV) complex by a soluble methane monooxygenase type activation of O_2 at an iron(II)-cyclam center / D. Kass, T. Corona, K. Warm [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – T. 142. – C. 5924–5928.

110. El-Hamshary, H. Catalytic activity of polymer anchored Cu-tren complex in the oxidation of 2,6-di-t-butyl phenol / H. El-Hamshary, S. Al-Sigeny, M. M. Ibrahim //

Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. – 2010. – Т. 47. – № 4. – С. 329-334.

111. Fu, J. Reversible single crystal to single crystal transformation with anion exchange-induced weak Cu^{2+}...I^{-} interactions and modification of the structures and properties of MOFs / J. Fu, H. Li, Y. Mu [et al.] // Chemical Communications. – 2011. – Т. 47. – С. 5271–5273.

112. Fujibayashi, S. Oxidation of phenols and hydroquinones by dioxygen catalyzed by mixed addenda heteropolyoxometalate on active carbon (NPV_6Mo_6/C) / S. Fujibayashi, K. Nakayama, Y. Nishiyama, Y. Ishii // Chemistry Letters. – 1994. – Т. 23, № 7. – С. 1345–1348.

113. Rathore, R. Convenient preparation of quinones via the catalytic autoxidation of hydroquinones with nitrogen oxides / R. Rathore, E. Elosch, J. K. Kochi // Tetrahedron Letters. – 1994. – Т. 35. – № 9. – С. 1335-1338.

114. Стригун, Л. М. Окисление пространственно-замещенных фенолов / Л. М. Стригун, Л. С. Вартанян, Н. М. Эмануэль // Успехи химии. – 1968. – Т. 37. – С. 969-997.

115. Shanina, E. L. Peculiarities of inhibiting the autooxidation of solid polypropylene with 4,4′-bis(2,6-di-tert-butilphenol) / E. L. Shanina, G. E. Zaikov, N. A. Mukmeneva // Polymer Degradation and Stability. – 1996. – Т. 51. – С. 51-56.

116. Sabaa, M. W. Polymerization products of p-benzoquinone as bound antioxidants for styrene-butadiene rubber. Part I – Preparation of quinone polymers / M. W. Sabaa, T. M. Madkour, A. A. Yassin // Polymer Degradation and Stability. – 1988. – № 22. – С. 195-203.

117. Бучаченко, А. А. Стабильные радикалы / А. А. Бучаченко. – Москва : Наука, 1963. – 172 с.

118. US Patent 3562338, Int. Cl. C07C 39/12; 49/62. Process for producing 4,4′-bis(2,6-dihydrocarbylphenols) : appl. № US 647,614 : filed 21.06.1967 : issued 09.02.1971 / Zaweski E. F. – URL: https://patents.google.com/patent/US3562338A/en.

119. US Patent 4238627, Int. Cl. C07C 37/00; C07C 37/11. Oxidative process for preparing substituted biphenols : appl. № US961,472 : filed 16.11.1978 : issued 09.12.1980 / Reichle W.T. – URL: https://patents.google.com/patent/US4238627A/en.

120. US Patent 4847434, Int. Cl. C07C 39/14; C07C 37/06. Method for producing biphenols by oxidative coupling of alkylphenols : appl. № US 07/122,324 : filed 29.10.1987 : issued 11.07.1989 / Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. – URL: https://patents.google.com/patent/US4847434A/en.

121. JP Patent 58140034 A, Int. Cl. C07C 45/18 : Method for producing 3,5,3′,5′-tetra-tert-butylbiphenol : appl. № JP 58140034 : filed 18.06.1983 : issued 02.12.1983 / Hiroshi Uchida – URL: https://patents.google.com/patent/JPS58140034A/ja.

122. Авт. свид. № 1810325 A1 СССР, МПК C07C50/08. Способ получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона : № 4839157 : заявл. 04.04.1990 : опубл. 23.04.1993 / Кутырев А. А., Логутов И. Ю., Журавлева М. В., Лиакумович А. Г., Пантух Б. И., Рутман Г. И. ; заявитель Казанский химико-технологический институт им. Кирова. – 3 С.

123. Karasch, M. S. Reactions of hindered phenols. I. Reactions of 4,4′-dihydroxy-3,5,3′,5′-tetra-tert-butyldiphenylmethane / M. S. Karasch, B. S. Jochi // Journal of Organic Chemistry. – 1957. – Т. 22. – № 11. – С. 1439-1443.

124. Krasovskiy, A. Transition-metal-free homocoupling of organomagnesium compounds / A. Krasovskiy, A. Tishkov, V. del Amo [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2006. – Т. 45. – С. 5010–5014.

125. GB Patent GB1224380A, Int. Cl. C07C 50/08; C07C 37/06; C07C 37/00. A process for the production of bisphenols : appl. № GB29268/68A : filed 19.06.1968 : published 10.03.1971 / Ethyl Corp. – URL: https://patents.google.com/patent/GB1224380A/en.

126. JP Patent 4338347B2, Int. Cl. – Oil composition : appl. № JP2002017579A : filed 25.01.2002 : published 07.10.2009 / Adeka Corp. – URL: https://patents.google.com/patent/JP4338347B2/en.

127. Пат. JP 2004-149498 A (Япония), МПК C07C 37/11; C07C 39/15. Continuous preparation method of 3,3′,5,5′-tetra-t-butyl-4,4′-biphenol to obtain high selectivity

with inhibiting generation of by-products : № JP2002-319589 : заявл. 01.11.2002 : опубл. 27.05.2004 / Kawahara M. ; заявитель Honshu Chemical Industry Co., Ltd.

128. Толстиков, Г. А. Изучение окислительного сочетания 2,6-ди-*трет*-бутилфенола / Г. А. Толстиков, Б. И. Пантух, М. Ш. Вахитова // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58. – № 5. – С. 863-867.

129. Tada, M. Oxidation of phenols catalyzed by Fe(II) phthalocyanine and salcomine–pyridine / M. Tada, T. Katsu // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1972. – Т. 45. – С. 2558-2559.

130. Kitajima, N. Dioxygen activation by dicopper complexes / N. Kitajima, T. Koda, Y. Iwata, Y. Moro-oka // Journal of the American Chemical Society. – 1990. – Т. 112. – С. 8833.

131. Baesjou, P. J. Copper complexes in selective oxidations / P. J. Baesjou, W. L. Driessen, G. Challa, J. Reedijk // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Т. 119. – С. 12590.

132. Jonge, C. R. Selective oxidations of sterically hindered phenols / C. R. Jonge, H. M. Dort, W. G. Haysmans [et al.] // Int. Conf. Degradation and Stabilization of Polymers. – Moscow, 1975. – С. 113–114.

133. Gupta, R. Catalytic oxidation of hindered phenols by a copper(I) complex and dioxygen / R. Gupta, R. Mukherjee // Tetrahedron Letters. – 2000. – Т. 41. – С. 7763-7767.

134. Pui, A. Synthesis, characterization and catalytic activity of the tetra-chlorosalen and tetra-chlorosalophen copper(II) complexes / A. Pui // Revue Roumaine de Chimie. – 2006. – Т. 51. – № 12. – С. 1157-1162.

135. Perito, R. P. Magnetic field effects on the catalytic oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by CoSMDPT: 2H and 17O magnetic isotope effects / R. P. Perito, B. B. Corden // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – Т. 110. – С. 3412-3477.

136. Pui, A. Electrochemical and spectroscopic characterization of new cobalt(II) complexes. Catalytic activity in oxidation reactions by molecular oxygen / A. Pui, I. Berdan, I. Morgenstern-Badarau [et al.] // Inorganica Chimica Acta. – 2001. – Т. 320. – С. 167–171.

137. Pui, A. Electrochemical and spectroscopic characterization and catalytic activity of Co(II) complexes of tetra-chloro-R-Salen and tetra-chloro-R-Salophen (R = H, CH_3, CH_2CH_3) / A. Pui, C. Dobrota, J.-P. Mahy // Journal of Coordination Chemistry. – 2007. – Т. 60. – № 5. – С. 581-595.

138. Pui, A. Synthesis, characterization and catalytic activity of halo-methyl-bis(salicylaldehyde)ethylenediamine cobalt(II) complexes / A. Pui, J.-P. Mahy // Polyhedron. – 2007. – Т. 26. – С. 3143-3152.

139. Авт. свид. № 535281 СССР. Способ получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохинона : № 2149539 : заявл. 25.06.1975 : опубл. 15.11.1976 / Меджидов А. А., Салимов Алиага Мирзаага оглы ; заявитель Ин-т нефтехим. процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева АН Азерб. ССР. – 3 С.

140. Харламова, Г. И. Разработка промышленного синтеза 4,4′-бис(2,6-ди *трет*-бутилфенола) Агидола-5 – антиоксиданта для каучуков общего назначения : автореферат дис. канд. хим. наук / Г. И. Харламова. – Казань, 1982. – 16 с.

141. Mamalis, I. Activation of molecular oxygen by copper salts in acetic acid and application to oxidation of 1,4-diphenylbutadiene and of 2,6-di-t-butylphenol: a 2,4-diphenylfuran synthesis / I. Mamalis, A. F. Noels, G. Tihange [et al.] // Journal of Molecular Catalysis. – 1988. – Т. 45. – С. 327–333.

142. Chioccara, F. Selective ortho-hydroxylation of phenols in copper(I) complexes / F. Chioccara, P. Di Gennaro, G. La Momca [et al.] // Tetrahedron. – 1991. – Т. 47, № 25. – С. 4429–4434.

143. US Patent 4410736, Int. Cl. C07C 39/15. Coupling of phenols with diphenoquinones : appl. № US06/251,627 : filed 06.04.1981 : issued 18.10.1983 / Strom R. M. – URL: https://patents.google.com/patent/US4410736A/en.

144. US Patent 4487977, Int. Cl. C07C 37/06. High yield process for preparing 3,3′,5,5′-tetraalkyl-4,4′-biphenol : appl. № US06/514,255 : filed 15.07.1983 : issued

11.12.1984 / ICI Americas, Inc. – URL: https://patents.google.com/patent/US4487977A/en.

145. Авт. свид. № 1155580 СССР. Способ получения дифенохинонов : № 3548730/23-04 : заявл. 17.12.1982 : опубл. 15.05.1985 / Городецкая Т. А., Кожевников И. В., Матвеев К. И. ; заявитель Ин-т катализа СО АН СССР. – Бюл. № 18. – 6 С.

146. Hirano, M. Oxidation by cobalt(III) acetate. Part 13. Oxidation of substituted phenols with cobalt(III) acetate in acetic acid / M. Hirano, T. Ishii, T. Morimoto // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1991. – Т. 64. – № 4. – С. 1434-1436.

147. Kothary, V. M. Selective autooxidation of some phenols using salcomines and metalphthalocyanines / V. M. Kothary, J. J. Tazuma // Journal of Catalysis. – 1976. – Т. 41. – С. 180-189.

148. Fullerton, T. J. Catalytic oxidation of 2,6-di-t-butylphenol by salcomine-type complexes in the presence of water / T. J. Fullerton, S. P. Ahern // Tetrahedron Letters. – 1976. – № 2. – С. 139-142.

149. Matsuura, T. Bio-mimetic oxygenation / T. Matsuura // Tetrahedron. – 1977. – Т. 33. – С. 2869-2905.

150. Iwado, A. Catalytic activity of anion-exchange resins modified with metalporphine in oxidative reactions of phenols / A. Iwado, others // Chemical & Pharmaceutical Bulletin. – 2000. – Т. 48. – № 11. – С. 1831-1832.

151. Zeng, Q. Metalloporphyrin-catalyzed synthesis of 2,6-di-tert-butyl-p-benzoquinone and 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyldiphenoquinone / Q. Zeng, W. Zheng, X. Wang, G. Li // Hecheng Huaxue [Journal of Synthetic Chemistry]. – 1993. – Т. 1, № 1. – С. 82–84.

152. De Vismes, B. Catalytic oxidation of di-tert-butylphenol by molecular oxygen electroassisted by manganese-porphyrin fixed on zeolite / B. De Vismes, F. Bedioui, J. Devynck [et al.] // Nouveau Journal de Chimie. – 1986. – Т. 10, № 2. – С. 81–82.

153. Zeng, Q. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol catalyzed by metallotetraphenylporphyrins / Q. Zeng, X. Wang, G. Li // Fenzi Cuihua [Journal of Molecular Catalysis]. – 1988. – Т. 2. – № 4. – С. 243-249.

154. Mukherjee, S. Dinuclear and mononuclear manganese(IV)-radical complexes and their catalytic catecholase activity / S. Mukherjee, T. Weyhermüller, E. Bothe [et al.] // Dalton Transactions. – 2004. – С. 3842–3853.

155. Moriuchi, T. Multidentate IV-heterocyclic podand ligand. Efficient oxygenation of phenols catalyzed by novel cobalt complex / T. Moriuchi, T. Hirao, T. Ishikawa [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1995. – Т. 95. – С. L1–L5.

156. Satish, S. Oxidation of substituted phenols with metal dioxygen carrier, bis(salicylaldehyde)ethylenediiminatocobalt: solvent effects / S. Satish, P. A. Ganeshpure // Proceedings of the Indian Academy of Sciences – Chemical Sciences. – 1986. – Т. 96. – № 1-2. – С. 59-65.

157. Mastrorilli, P. Aerobic oxidation of substituted phenols catalysed by metal acetylacetonates in the presence of 3-methylbutanal / P. Mastrorilli, F. Muscio, G. P. Suranna [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Т. 165. – С. 81–87.

158. Chibwe, M. Stabilization of a cobalt(II) phthalocyanine oxidation catalyst by intercalation in a layered double hydroxide host / M. Chibwe, T. J. Pinnavaia // Journal of the Chemical Society. Chemical Communications. – 1993. – № 3. – С. 278–280.

159. Matsushita, M. Heterogeneously catalyzed aerobic oxidative biaryl coupling of 2-naphthols and substituted phenols in water / M. Matsushita, K. Kamata, K. Yamaguchi, N. Mizuno // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Т. 127. № 18. – С. 6632–6640.

160. Hirano, M. Oxidation by Chemical Manganese Dioxide. Part 3.1: Oxidation of benzylic and allylic alcohols, hydroxyarenes and aminoarenes / M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori [et al.] // Journal of Chemical Research. Synopses. – 1998. – № 12. – С. 770–771.

161. Aly, E. A. Autoxidation of 2,6-di-t-butylphenol catalyzed by cobalt(II) complex of N,N′-ethylenebis(salicylaldimine-5-sodium sulphonate) in aqueous medium / E. A. Aly // Journal of Molecular Catalysis. – 1993. – Т. 78. – С. L1-L8.

162. Gust, R. Development of cobalt(3,4-diarylsalen) complexes as tumor therapeutics / R. Gust, I. Ott, D. Posselt, K. Sommer // Journal of Medicinal Chemistry. – 2004. – Т. 47. – С. 5837–5846.

163. Amaya, T. Template synthesis of polyaniline/Pd nanoparticle and its catalytic application / T. Amaya, D. Saio, T. Hirao // Tetrahedron Letters. – 2007. – Т. 48. – С. 2729-2732.

164. Higuchi, M. A novel synthetic metal catalytic system / M. Higuchi, I. Ikeda, T. Hirao // Journal of Organic Chemistry. – 1997. – Т. 62. – С. 1072-1078.

165. Hirao, T. An organic catalytic system for dehydrogenative oxidation / T. Hirao, S. Fukuhara // Journal of Organic Chemistry. – 1998. – Т. 63. – С. 7534-7535.

166. Amaya, T. Hybrid of polyaniline/iron oxide nanoparticles: Facile preparation and catalytic application / T. Amaya, Y. Nishina, D. Saio, T. Hirao // Chemical Letters. – 2008. – Т. 37, № 1. – С. 68–69.

167. Hassanein, M. The three-dimensional polymeric tris[trimethyltin(IV)] hexacyanoiron(III) complex as an effective oxidizing agent / M. Hassanein, S. E. H. Etaiw // European Polymer Journal. – 1993. – Т. 29. – № 1. – С. 47-48.

168. Bedell, S. A. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by molecular oxygen. 2. Catalysis by cobaltous polyamine chelates through their (μ-peroxo)- and (μ-peroxo)(μ-hydroxo)dicobalt(III) complexes / S. A. Bedell, A. E. Martell // Journal of the American Chemical Society. – 1985. – Т. 107. – № 26.

169. Cull, J. E. W. Oxidative C–C coupling of 2,6-di-tert-butylphenol in aqueous media via catalytically active molybdate surfactants / J. E. W. Cull, A. Richard, J. Scott // Green Chemistry. – 2013. – Т. 15. – С. 362.

170. Bering, L. Selective, catalytic, and metal-free coupling of electron-rich phenols and anilides using molecular oxygen as terminal oxidant / L. Bering, M. Vogt, F. M. Paulussen, A. P. Antonchick // Organic Letters. – 2018. – Т. 20. – С. 4077–4080.

171. Hanna, T. A. Synthesis and structural characterization of a 4-coordinate molybdenum(VI) dioxo diaryloxide, MoO_2(O-2,6-t-$Bu_2C_6H_3$)$_2$·HO-2,6-t-$Bu_2C_6H_3$ / T. A. Hanna, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold // Inorganic Chemistry. – 2000. – Т. 39. – С. 630-631.

172. Deniz, A. Transformation of formazanate at nickel(II) centers to give a singly reduced nickel complex with azoiminate radical ligands and its reactivity toward dioxygen / A. Deniz, A. F. R. Kilpatrick, B. Cula [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2021. – Т. 60, № 18. – С. 13844–13853.

173. Майзлиш, В. Е. Синтез и исследование новых гомогенных катализаторов процессов сероочистки / В. Е. Майзлиш, Е. В. Кудрик, Г. П. Шапошникова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 72, № 11. – С. 1827–1832.

174. Пат. SU 1740368 A1 (СССР), МПК C07C 50/08. Способ получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона : № 4809913 : заявл. 04.04.1990 : опубл. 15.06.1992 / Кутырев А. А., Зильберкан С. Г., Лиакумович А. Г., Пантух Б. И., Рутман Г. И., Москва В. В. ; заявитель и патентообладатель КХТИ им. С. М. Кирова. – 3 С.

175. Пат. PL 285833 A2 (Польша), МПК C07C 46/02. Method of obtaining 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-4,4′-diphenoquinone : № PL28583390A : заявл. 27.06.1990 : опубл. 08.04.1991 / Ignaczak M., Dziegiec J., Prawicki K. ; заявитель Univ Lodzki.

176. Пат. SU 1747434 A1 (СССР), МПК C07C 50/08; C07C 46/08. Способ получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона : № 4839025 : заявл. 04.04.1990 : опубл. 15.07.1992 / Кутырев А. А., Журавлёва М. В., Кадырова В. Х., Лиакумович А. Г., Пантух Б. И., Рутман Г. И., Москва В. В. ; заявитель Казан. хим.-технол. ин-т им. С. М. Кирова. – 8 С.

177. Гурвич, Я. А. Фенольные стабилизаторы: тематический обзор / Я. А. Гурвич, Я. К. Золотаревская, С. Т. Кумок. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – 81 с.

178. Turk, H. Autooxidation of 2,6-di-tert-butylphenol in water catalyzed by cobalt phthalocyaninetetrasulfonate bound to polymer colloids / H. Turk, W. T. Ford // Journal of Organic Chemistry. – 1988. – Т. 53. – С. 460-462.

179. Tadoroco, H. Catalysis of polyphinylpiridine-supported Cu(II) during 2,6-di-tert-butylphenol oxidation in the presence of inorganic base / H. Tadoroco, S. Nishiyama, Sh. Tsuruy, M. Masai // Journal of Catalysis. – 1992. – Т. 138, № 1. – С. 24–37.

180. Tadoroco, H. Catalysis of polyphinylpiridine-supported Cu(II) during 2,6-di-tert-butylphenol oxidation in the presence of inorganic base / H. Tadoroco, S. Nishiyama, Sh. Tsuruy, M. Masai // Journal of Catalysis. – 1995. – Т. 37, № 2. – С. 102–105.

181. US Patent 5011956, Int. Cl. C07C 97/18. Polymer latexes containing metal ions and complexes : appl. № US376,400 : filed 06.07.1989 : publ. 30.04.1991 / Ford W. T., Chandran R. S., Hassanein M., Turk H. – URL: https://patents.google.com/patent/US5011956A/en.

182. Sakamoto, T. Efficient oxidative coupling of 2-naphthols catalyzed by alumina-supported copper(II) sulfate using dioxygen as oxidant / T. Sakamoto, H. Yonehara, C. Pac // Journal of Organic Chemistry. – 1994. – Т. 59. – С. 6859-6861.

183. Хартли, Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Ф. Хартли. – М. : Мир, 1989. – 275 с.

184. Drago, R. S. Preparation and catalytic oxidizing potential of polymer supported chelating amine and Schiff base complexes / R. S. Drago, J. Gaul, A. Zombeck, D. K. Staub // Journal of the American Chemical Society. – 1980. – Т. 102, № 3. – С. 1033–1038.

185. Ахмадуллина, А. Г. О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья / А. Г. Ахмадуллина, Р. М. Ахмадуллин // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 6. – С. 3-13.

186. Фазлиева, Л. К. Использование 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона в качестве дегидрирующего агента для получения химических добавок к полимерным материалам : Автореферат дис. канд. хим. наук / Л. К. Фазлиева. – Казанский государственный университет, 2000. – 16 с.

187. Заявка RU 2000122958 (Россия), МПК C07C 50/08. Способ окисления пространственно затруднённых фенолов : № 2000122958 : заявл. 04.09.2000 : опубл. 10.09.2002 / Ахмадуллина А. Г. и др. ; заявитель Ахмадуллина А. Г. и др.

188. Ахмадуллин, Р. М. Гетерогенно-каталитическое окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола до 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона с использованием полимерного катализатора на основе тетрахлорфталоцианина кобальта / Р. М.

Ахмадуллин, С. И. Агаджанян, Н. А. Мукменева, А. Г. Ахмадуллина // Вестник технологического университета. – 2009. – № 2. – С. 64–70.

189. Pirovano, P. Characterization and reactivity of a terminal nickel(III)–oxygen adduct / P. Pirovano, E. R. Farquhar, M. Swart [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2015. – Т. 21. – С. 1–7.

190. Sugamoto, K. Solvent-free oxidative coupling of 2-naphthols catalyzed by hydrotalcite-like compounds in aerobic conditions / K. Sugamoto, Y. Matsushita, T. Matsui // Letters in Organic Chemistry. – 2012. – Т. 9. – № 4.

191. Iwai, K. Clean synthesis of 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-4,4′-diphenoquinone from the oxidative coupling of 2,6-di-tert-butylphenol catalyzed by alkali-promoted Cu–Mg–Al hydrotalcites in the presence of molecular oxygen / K. Iwai, T. Yamauchi, K. Hashimoto [et al.] // Chemistry Letters. – 2003. – Т. 32, № 1. – С. 58–59.

192. Iwai, K. Clean syntheses of phenoquinones and diphenoquinones from phenols catalyzed by alkali-modified M–Mg–Al hydrotalcites (M = Cu, Fe, Ru, Ni, V and Pd) in the presence of molecular oxygen / K. Iwai, T. Yamauchi, K. Hashimoto [et al.] // Transactions of the Materials Research Society of Japan. – 2004. – Т. 29, № 5. – С. 2211–2214.

193. JP Patent 01230535 A, Int. Cl. C07C 39/12 : Phenol symmetric dimerization method : appl. № JP 63164843 : filed 11.03.1988 : published 14.09.1989 / Kitamura T., Kurokawa N., Takahashi K.; applicant: Dainippon Ink and Chemicals Co., Ltd. – URL: https://patents.google.com/patent/JPH01230535A/ja.

194. CN Patent 201911060620.3. Method for synthesizing 3,3′,5,5′-tetraalkyl-4,4′-diphenoquinone : appl. № CN 201911060620.3 : filed 01.11.2019 : published 18.02.2020 (CN110804052 A) : granted 20.07.2021 (CN110804052 B) / Zheng Luyi; Chi Yanhui; Shi Jingmin; applicant: Shandong Normal University. – URL: https://patents.google.com/patent/CN110804052A.

195. CN Patent CN107304164A, Int. Cl. C07C 46/06; C07C 46/02; C07C 46/08. A kind of green synthesis method of diphenoquinone compounds : appl. № CN201710164025.9A : filed 20.03.2017 : publ. 31.10.2017 / Wu Yanchao; Zhang Aihan; Gu Qingze – URL: https://patents.google.com/patent/CN107304164A/en.

196. Reischl, G. Base-catalyzed dehalogenation of 2,6-di-tert-butyl-4-iodophenol. Formation and structure of a new oxocyclohexadienylidene bisphenol / G. Reischl, C. Maichle-Moessmer, S. Abram, A. Riecker // Liebigs Annalen. – 1996. – № 7. – С. 1183–1186.

197. Wild, U. Redox-active guanidines in proton-coupled electron-transfer reactions: Real alternatives to benzoquinones / U. Wild, O. Hübner, H.-J. Himmel // Chemistry – A European Journal. – 2019. – Т. 25. – С. 1-6.

198. Schön, F. Catalytic aerobic phenol homo- and cross-coupling with copper complexes bearing redox-active guanidine ligands / F. Schön, E. Kaifer, H.-J. Himmel // Chemistry – A European Journal. – 2019. – Т. 25, № 28. – С. 7008–7016.

199. Tadokoro, H. Catalysis of polyvinylpyridine-supported Cu(II) during 2,6-di-tert-butylphenol oxidation in the presence of inorganic base / H. Tadokoro, S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai // Journal of Catalysis. – 1992. – Т. 138. – С. 24–37.

200. Xiao, B. Syntheses and structural characteristics of copper(II)-organic polymers based on N-heterocyclic ligands: A study on the importance of steric factors in the design of potent catalysts / B. Xiao, H. Hou, Y. Fan // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – Т. 288. – С. 42-51.

201. Zhao, J. Cation exchange induced tunable properties of a nanoporous octanuclear Cu(II) wheel with double-helical structure / J. Zhao, L. Mi, J. Hu [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Т. 130. – С. 15222–15223.

202. Wild, U. Redox-active guanidines in proton-coupled electron-transfer reactions: Real alternatives to benzoquinones / U. Wild, O. Hübner, H.-J. Himmel // Chemistry – A European Journal. – 2019. – Т. 25. – С. 1-6.

203. Rockcliffe, D. A. The stoichiometric and catalytic oxidation of various substrates with a novel macrocyclic binuclear copper(I) dioxygen complex as an intermediate / D. A. Rockcliffe, A. E. Martell // Journal of the Chemical Society. Chemical Communications. – 1992. – № 24. – С. 1758–1760.

204. Fujiyama, H. Liquid-phase oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with Cu-impregnated MCM-41 catalysts in the presence of alkali metals / H. Fujiyama, I. Kohara, K. Iwai [et al.] // Journal of Catalysis. – 1999. – Т. 188. – С. 417–425.

205. Bar-Nahum, I. Novel reactivity of side-on (disulfido)dicopper complexes supported by bi- and tridentate nitrogen donors: Impact of axial coordination / I. Bar-Nahum, J. T. York, V. G. Young Jr., W. B. Tolman // Angewandte Chemie International Edition. – 2008. – T. 47. – C. 533–536.

206. Tumer, M. Mixed-ligand copper(II) complexes: Investigation of their spectroscopic, catalysis, antimicrobial and potentiometric properties / M. Tumer, N. Deligonul, A. Golcu [et al.] // Transition Metal Chemistry. – 2006. – T. 31. – C. 1–12.

207. Deligonul, N. Synthesis, characterization, catalytic, electrochemical and thermal properties of tetradentate Schiff base complexes / N. Deligonul, M. Tumer // Transition Metal Chemistry. – 2006. – T. 31. – C. 920-929.

208. Ispir, E. The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes / E. Ispir // Dyes and Pigments. – 2009. – T. 82. – C. 13-19.

209. Hassanein, M. Autoxidation of 2,6-di-t-butylphenol catalyzed by cobalt(II) Schiff-base complex bound to cationic latex / M. Hassanein, F. I. Abdel-Hay, E.-E. T. El-Hefnawy // European Polymer Journal. – 1994. – T. 30. – № 3. – C. 335-337.

210. Hassanein, M. T. Studies on the oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by molecular oxygen catalyzed by cobalt(II) tetraarylporphyrins bound to cationic latex / M. T. Hassanein, S. S. Gerges, M. A. Abdo, S. H. El-Khalafy // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2005. – T. 9. – C. 621–625.

211. Hassanein, M. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by dioxygen catalyzed by tetrasodium phthalocyaninatocobalt(II) tetrasulfonate in aqueous micellar media / M. Hassanein, M. Sakaran, S. Shendy // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2010. – T. 7. – № 1. – C. 128-133.

212. Cohen, T. Autoxidation of 2,6-di-tert-butylphenol in water catalyzed by cobalt phthalocyaninetetrasulfonate bound to polymer colloids / T. Cohen, M. Myers // Journal of Organic Chemistry. – 1988. – T. 53. – C. 460-462.

213. Garozzo, M. S. Catalytic activity of hydroxo-bridged Cu(II) complexes with nitrogen chelating ligands in the homogeneous autoxidation of 2,6-di-tert-butylphenol /

M. S. Garozzo, N. Marsich, A. Camus // Gazzetta Chimica Italiana. – 1993. – T. 123. – № 12. – C. 697-701.

214. Segoviano-Garfias, J. J. N. Spectrophotometric determination of formation constants for the Cu–ethylenediamine–halogen (chloride and bromide) system and their catalytic effect on the oxidative coupling of 2,6-di-tert-butylphenol / J. J. N. Segoviano-Garfias, R. Moreno-Esparza, G. Mendoza-Díaz // Inorganica Chimica Acta. – 2010. – T. 363. – C. 3461-3468.

215. Tumer, M. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by iron phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol–water mixture / M. Tumer, D. Ekinci, F. Tumer, A. Bulut // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2007. – T. 67. – C. 916–929.

216. Lovisari, M. Hydrogen atom transfer oxidation by a gold–hydroxide complex / M. Lovisari, A. R. McDonald // Inorganic Chemistry. – 2020. – T. 59. – № 6. – C. 3659-3665.

217. Jawale, D. V. Aerobic oxidation of phenols and related compounds using carbon nanotube–gold nanohybrid catalysts / D. V. Jawale, E. Gravel, V. Geertsen [et al.] // ChemCatChem. – 2014. – T. 6. – C. 719–723.

218. Wu, T. Structure, spectroscopy, and reactivity of a mononuclear copper hydroxide complex in three molecular oxidation states / T. Wu, S. N. MacMillan, K. Rajabimoghadam [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – T. 142, № 28. – C. 12265–12276.

219. Campora, J. Synthesis and structure of three unusual homoleptic aryloxides of nickel and palladium / J. Campora, M. L. Reyes // Organometallics. – 2002. – T. 21. – C. 1014-1016.

220. US Patent 4115590, Int. Cl. C07C 37/06. Process for producing bisphenols by oxidative coupling : appl. № US05/714,336 : filed 02.06.1978 : issued 02.10.1978 / Zaweski E. F. – URL: https://patents.google.com/patent/US4115590A/en.

221. GB Patent 1119262 A, Int. Cl. C07C 39/12 : 4,4′-Bis(2,6-dihydrocarbylphenols) useful as antioxidants : appl. № GB 55374/65 : filed 23.12.1965 : published

27.07.1968 / British Ethyl Corporation Ltd. – URL: https://patents.google.com/patent/GB1119262A/en.

222. Shoichi, M.; Masahiro, K. Phenol derivatives for nematic liquid crystal stabilization : пат. Япония № 7403887, 1974 // Chem. Abstr. – 1974. – Т. 80. – С. 139567k.

223. Ахмадуллин, Р. М. Гетерогенно-каталитическое окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола кислородом воздуха в присутствии тетрахлорфталоцианинового катализатора / Р. М. Ахмадуллин, С. И. Агаджанян, А. Г. Ахмадуллина, Е. Р. Ширяев // Вестник технологического университета. – 2011. – № 5. – С. 66–70.

224. Ahmadullina, A. G. Oxidation of alkylphenols using polymeric cobalt phthalocyanine catalyst / A. G. Ahmadullina, M. M. Ahmatov, R. M. Ahmatullin // Catalysis Today. – 2021. – Т. 379. – С. 250-257.

225. Kuo, C. H. Mesoporous Cu-MCM-41 materials and their catalytic activities for the oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol / C. H. Kuo, W. C. Li // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – Т. 113. – С. 376-382.

226. Сафаров, Р. Ш. Получение и свойства дифенохинонов, синтезируемых на основе фенолов / Р. Ш. Сафаров // Журнал органической химии. – 2009. – Т. 45. – № 3. – С. 372-378.

227. Юрьев, А. Н. Окисление 2,6-диметилфенола до бифениловых соединений / А. Н. Юрьев, И. П. Петров // Тонкий органический синтез. – 2002. – № 4. – С. 16-22.

228. Сергеев, С. Ю. Каталитическое окисление фенолов: современные подходы / С. Ю. Сергеев, А. В. Селезнев, В. А. Токарев // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – № 11. – С. 1422-1434.

229. Ахмадуллин, Р. М. Окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола кислородом воздуха с участием тетрахлорфталоцианината меди на полимерной подложке / Р. М. Ахмадуллин, С. И. Агаджанян, А. Г. Ахмадуллина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 1. – С. 111-116.

230. US Patent 453056, Casting-plant : appl. № US371,290 : filed 18.11.1890 : issued 26.05.1891 / Thomas W. Welsh – URL: https://patents.google.com/patent/US453056A/en.

231. JP Patent 61200935 A, Int. Cl. C07C 45/51 : Method for producing p,p′-biphenol : appl. № JP 60042300A : filed 04.03.1985 : published 05.09.1986 / Abe, T.; Shibata, K.; Kawahara, M.; Nagafuji, M.; applicant: Honshu Chemical Industry Co., Ltd. – URL: https://patents.google.com/patent/JPS61200935A/ja.

232. US Patent 4487978A, Int. Cl. C07C 37/00; C07C 37/50. High yield process for preparing 4,4′-biphenol and tert-alkylated-alkylbenzenes : appl. № US06/514,256 : filed 15.07.1983 : publ. 11.12.1984 / Kruse W. M., Stephen J. F. – URL: https://patents.google.com/patent/US4487978A/en.

233. Авторское свидетельство СССР 1011626 A1, МПК C07C 39/15; C07C 37/11. Способ получения 4,4′-диоксидифенила : заявл. № 3358197/23-04 от 20.11.1981 : опубл. 15.04.1983 / Адигамов Е. Р., Вахитова М. Ш., Логутов И. Н. [и др.] ; заявитель Стерлитамакское опытно-промышленное объединение. – URL: https://patents.google.com/patent/SU1011626A1.

234. US Patent 4513120 A, Int. Cl. C07C 39/12 : High yield process for preparing 3,3′,5,5′-tetraalkyl-4,4′-biphenol : appl. № US 429,981 : filed 01.10.1982 : published 23.04.1985 / Kruse W. M., Fergus S. J.; applicant: Ethyl Corporation. – URL: https://patents.google.com/patent/US4513120A/en.

235. Ахмадуллин, Р. М. Особенности стабилизирующего действия фенольного антиоксиданта 4,4′-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол) / Р. М. Ахмадуллин, Г. Н. Нугуманова, Н. А. Мукменева, С. В. Бухаров // Каучук и резина. – 2006. – № 10. – С. 14–17.

236. US Patent 4397785, Int. Cl. C07C 97/18. Preparation of 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-diphenoquinone : appl. № US248,384 : filed 27.03.1981 : publ. 09.08.1983 / Strom R. M.; assignee: The Dow Chemical Company – URL: https://patents.google.com/patent/US4397785A/en.

237. Львов, Ю. А. О механизме деструкции цис-1,4-полиизопрена в условиях ингибированного окисления / Ю. А. Львов, Е. Е. Сендерская, Н. Ф. Балашева // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1982. – Т. 24. – № 12. – С. 2490-2493.

238. Эмануэль, Н. М. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – Москва : Наука, 1988. – 367 с.

239. Шанина, Е. Л. Некоторые проявления синергизма антиоксидантов при окислении полипропилена / Е. Л. Шанина, Г. Е. Заиков, Н. А. Мукменева // Деструкция и стабилизация полимеров: тез. докл. IX конф. – Москва, 2001. – С. 216-217.

240. Ершов, В. В. Пространственно затрудненные фенолы / В. В. Ершов, Г. А. Никифоров, А. А. Володькин. – Москва : Химия, 1972. – 119 с.

241. Журавлева, М. В. Новые методы получения 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-дифенохинона – полупродукта синтеза 4,4′-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) : автореф. дис. … канд. техн. наук : 05.17.04 / М. В. Журавлева ; Казан. гос. ун-т. – Казань, 1994. – 17 с.

242. Бухаров, С. В. Новые методы синтеза и свойства пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов : автореф. дис. … докт. хим. наук : 02.00.03 / С. В. Бухаров ; Казан. федеральный университет. – Казань, 2003. – 337 с.

243. Omura, K. A facile oxidation of hindered phenols by lead dioxide / K. Omura // Journal of Organic Chemistry. – 1998. – Т. 63. – С. 10031.

244. US Patent 4465750 A, Int. Cl. C07C 45/51 : Process for the oxidation of biphenols : appl. № US 429,978 : filed 20.09.1982 : published 14.08.1984 / Storm R. M.; applicant: Ethyl Corporation. – URL: https://patents.google.com/patent/US4465750A/en.

245. US Patent 4208352 A, Int. Cl. C07C 45/51 : Preparation of biphenols by the oxidative coupling of alkylphenols : appl. № US 928,658 : filed 27.07.1978 : published 17.06.1980 / Earley R. A.; applicant: Ethyl Corporation. – URL: https://patents.google.com/patent/US4208352A/en.

246. JP Patent H04-50244 A, Int. Cl. C07C 39/12 : Process for producing biphenols : appl. № JP 1990-105574 : filed 19.04.1990 : published 21.02.1992 / Tanaka M., Kurano Y., Taniguchi K.; applicant: Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. – URL: https://patents.google.com/patent/JPH0450244A/en.

247. JP Patent 2004149498 A, Int. Cl. C07C 39/15; C07C 37/11 : Method for continuously producing 3,3′,5,5′-tetra-t-butyl-4,4′-biphenol : appl. № JP 2002-319589 : filed 01.11.2002 : published 27.05.2004 / Kawahara M. et al.; applicant: Honshu Chemical Industry Co., Ltd. – URL: https://patents.google.com/patent/JP2004149498A/en.

248. Технологический регламент на проектирование установки получения Агидола-5 мощностью 5000 т/год / Разработчик процесса: предприятие п/я А-1148; КХТИ им С. М. Кирова. – 1980. – 46 С.

249. Akhmadullin, R. M. Characteristics of the stabilising action of phenolic antioxidant 4,4′-bis(2,6-di-tert-butylphenol) in the ageing processes of rubbers / R. M. Akhmadullin, others // International Polymer Science and Technology. – 2007. – Т. 34. – № 1. – С. 41-44.

250. Ахмадуллин, Р. М. Новые гетерогенно-каталитические системы в реакциях синтеза 4,4′-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) : автореф. дис. … канд. хим. наук : 02.00.15 / Р. М. Ахмадуллин ; Казан. гос. ун-т. – Казань, 2009. – 22 с.

251. Shanina, E. L. Some features of phenolic inhibitor consumption in oxidized polypropylene in the presence of synergists – hydroperoxide decomposers / E. L. Shanina, G. E. Zaikov, N. A. Mukmeneva // Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Т. 87. – С. 2226-2229.

252. Борисова, М. В. Разработка синергетических стабилизирующих композиций для полиолефинов и оценка их эффективности / М. В. Борисова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, № 9. – С. 1546–1550.

253. Shanina, E. L. Studies of the inhibition of autooxidation of polypropylene with 4,4′-bis(2,6-di-tert-butylphenol) / E. L. Shanina, G. E. Zaikov, N. A. Mukmeneva // Canadian Journal of Chemistry. – 1995. – Т. 73. – С. 2011-2014.

254. Ахмадуллин, Р. М. Эффективность 4,4′-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) при стабилизации изопренового каучука и полипропилена / Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, Л. А. Васильев [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, № 5. – С. 792–797.

255. Ахмадуллин, Р. М. Исследование стабилизирующей эффективности термостабилизаторов Бисфенол-5 и Вулканокс BKF при производстве бутадиен-

нитрильного каучука / Р. М. Ахмадуллин, И. А. Каримов, И. Ф. Ахметшин [и др.] // Каучук и резина. – 2017. – Т. 76, № 4. – С. 210–213.

256. Rayner, B. S. Protective effect of a synthetic anti-oxidant on neuronal cell apoptosis resulting from experimental hypoxia re-oxygenation injury / B. S. Rayner, others // Journal of Neurochemistry. – 2006. – № 97. – С. 211-221.

257. Duong, T. T. H. Supplementation with a synthetic polyphenol limits oxidative stress and enhances neuronal cell viability in response to hypoxia–reoxygenation injury / T. T. H. Duong, others // Brain Research. – 2008. – № 1219. – С. 8-18.

258. Хакимова, Г. А. Влияние антиоксиданта на показатели крови цыплят-бройлеров / Г. А. Хакимова, В. Н. Шилов, Р. М. Ахмадуллин [и др.] // Птицеводство. – 2018. – № 8. – С. 42–46.

259. Шилов, В. Н. Влияние скармливания антиоксиданта «Бисфенол-5» на рост и развитие телочек / В. Н. Шилов, Р. З. Хабибуллин, О. В. Семина, Р. М. Ахмадуллин // Точки роста эффективности АПК в условиях нестабильного рынка : материалы международной научно-практической конференции. – Казань : ФГБОУ ДПО «Татарский институт переподготовки кадров агробизнеса», 2018. – С. 287–291.

260. Шилов, В. Н. Влияние антиоксиданта Бисфенол-5 на гематологические показатели, рост и развитие цыплят-бройлеров / В. Н. Шилов, Г. А. Хакимова, О. В. Семина [и др.] // Достижения науки и техники АПК. – 2017. – Т. 31, № 12. – С. 53–56.

261. Шилов, В. Н. Биохимические показатели крови телочек в молочный период при использовании антиоксиданта / В. Н. Шилов, Р. З. Хабибуллин, О. В. Семина, Р. М. Ахмадуллин // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н. Э. Баумана. – 2019. – Т. 240, № 4. – С. 209–213.

262. Шилов, В. Н. Качество инкубационных яиц уток при использовании в рационе антиоксидантной добавки «Бисфенол-5» / В. Н. Шилов, Л. К. Фахртдинова, О. В. Семина [и др.] // Птицеводство. – 2021. – № 4. – С. 26–30.

263. US Patent Application US20100004333A1, Int. Cl. – Compositions and methods for treating cardiovascular disorders : appl. № US11/722,053 : filed 16.12.2005

: published 07.01.2010 / Stock R. O. – URL: https://patents.google.com/patent/US20100004333A1/en.

264. EP Patent EP0785477B1, Int. Cl. G03G 5/00; G03G 13/00; G03G 15/00. Electrophotographic photoreceptor, image forming apparatus and use of this photoreceptor in an image forming process : appl. № EP97100944.4 : filed 22.01.1997 : priority JP813396 (22.01.1996), JP880896 (23.01.1996) : publ. of application 23.07.1997, publ. of grant 14.04.2004 / Takegawa I.; Nukada H.; Yamamoto H.; Goshima K.; Kimura T.; assignee: Fuji Xerox Co., Ltd. – URL: https://patents.google.com/patent/EP0785477B1/en.

265. Furlani, A. Oxidative polymerization of p-benzoquinone and hydroquinone. Conductivity of doped and undoped polymerization products / A. Furlani, M. V. Russo, F. Cataldo // Synthetic Metals. – 1989. – Т. 29. – № 1. – С. 507-510.

266. Садых-Заде, С. И. Полимеризация хинонов в щелочной среде и строение получаемых полимеров / С. И. Садых-Заде, А. В. Рагимов, С. С. Сулейманова, В. И. Лиогонкий // Полимерная наука. – 1972. – Т. 14, № 6. – С. 1395–1403.

267. Круль, Л. П. Термополимеризация р-бензохинона в присутствии поликапроамида / Л. П. Круль, П. А. Матусевич, Л. И. Скоробогатая, Б. А. Татаринов // Полимерная наука. – 1982. – Т. 24, № 3. – С. 641–646.

268. Берлин, А. А. Влияние типа кислоты Льюиса на строение, свойства и выход продуктов поликонденсации р-бензохинона / А. А. Берлин, А. В. Рагимов, С. И. Садых-Заде [и др.] // Полимерная наука. – 1975. – Т. 17, № 1. – С. 126–134.

269. Zhang, A. J. Oxidative polymerization of hydroquinone using deoxycholic acid supramolecular template / A. J. Zhang, J. He, Y. Guan, Z. Li, Y. J. Zhang, J. X. Zhu // Science China. Chemistry. – 2012. – Т. 55. – С. 830–835.

270. Yassin, A. A. Polymerization products of p-benzoquinone as thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part I – Preparation of the stabilizer / A. A. Yassin, M. W. Sabaa, N. A. Mohamed // Polymer Degradation and Stability. – 1985. – № 13. – С. 167-181.

271. Sabaa, M. W. Polymerization products of p-benzoquinone as bound antioxidants for styrene-butadiene rubber. Part I – Preparation of quinone polymers /

M. W. Sabaa, T. M. Madkour, A. A. Yassin // Polymer Degradation and Stability. – 1988. – № 22. – С. 195-203.

272. Foos, J. S. Synthesis and characterization of semiconductive poly-1,4-dimethoxybenzene and its derived polyquinone / J. S. Foos, S. M. Erker, L. M. Rembetsy // Journal of The Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology. – 1986. – Т. 133. – № 4. – С. 836-841.

273. Ахмадуллин, Р. М. Получение 4,4′-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) и полихинона в реакции щелочного окислительного дегидрирования гидрохинона 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохиноном / Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, А. Г. Ахмадуллина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 6. – С. 160–163.

274. Wang, P. Enzimatically prepared poly(hydroquinone) as a mediator for amperometric glucose sensors / P. Wang, others // Polymer. – 1998. – Т. 39. – № 1. – С. 123-127.

275. Yamamoto, T. Preparation of π-conjugated poly(hydroquinone-2,5-diyl) and poly(p-benzoquinone-2,5-diyl) and their electrochemical behavior / T. Yamamoto, T. Kimura // Macromolecules. – 2011. – Т. 44. – № 7. – С. 2245-2252.

276. Yamamoto, T. Preparation of π-conjugated poly(hydroquinone-2,5-diyl) and poly(p-benzoquinone-2,5-diyl) and their electrochemical behavior / T. Yamamoto, T. Kimura // Macromolecules. – 1998. – Т. 31. – С. 2683-2685.

277. Yamamoto, T. Preparation of π-conjugated polymers composed of hydroquinone, p-benzoquinone, and p-diacetoxyphenylene units. Optical and Redox Properties of the Polymers / T. Yamamoto, T. Kimura, K. Shiraishi // Macromolecules. – 1999. – Т. 32. – С. 8886-8896.

278. Handbook of Conducting Polymers. Vol. 1. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization / ред. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds. – 3-е изд. – Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. – 1009 с.

279. Блайт, Э. Р. Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 378 с.

280. Тимонов, А. М. Электронная проводимость полимерных изделий / А. М. Тимонов, С. В. Васильева // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 3. – С. 33-39.

281. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers. Vol. 2 / ред. H. S. Nalwa. – New York : John Wiley, 1997. – 888 с.

282. US Patent Application 20140275368 A1, Int. Cl. C08G 61/12; H01L 51/00 : Conjugated polymers and their use in optoelectronic devices : appl. № US 14/209,188 : filed 13.03.2014 : published 18.09.2014 / Marks T. J., Guo X., Zhou N. [et al.]; applicant: Northwestern University. – 40 p. – URL: https://patents.google.com/patent/US20140275368A1/en.

283. Razimov, A. V. Thermal polymerization of p-benzoquinone / A. V. Razimov, F. T. Bekmashi, V. I. Liogonski // Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Ser. A. – 1975. – Т. 17. – № 12. – С. 3164-3170.

284. Tzou, Y.-M. Redox reactions between chromium(VI) and hydroquinone: Alternative pathways for polymerization of organic molecules / Y.-M. Tzou, K.-Y. Chen, C.-Y. Cheng [et al.] // Environmental Pollution. – 2020. – Т. 261. – С. 114024.

285. Cheng, C.-Y. Spectroscopic investigations of the oxidative polymerization of hydroquinone in the presence of hexavalent chromium / C.-Y. Cheng, Y.-T. Chan, Y.-M. Tzou [et al.] // Journal of Spectroscopy. – 2016. – С. 7958351.

286. Higashimura, H. “Radical-controlled” oxidative polymerization of phenol: Comparison with that of 4-phenoxyphenol / H. Higashimura, K. Fujisawa, M. Kubota, S. Kobayashi // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2005. – Т. 43. – С. 1955–1962.

287. Sato, M. Functional monomers and polymers. XXXV. Oxidation of hydroquinone catalyzed by Cu(II)-polyelectrolyte complexes / M. Sato, Y. Inaki, K. Kondo, K. Takemoto // Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition. – 1977. – Т. 15. – С. 2059–2065.

288. Liu, M. A New Method for the Rapid Polymerization of Hydroquinone Catalyzed by Copper-ammonia Complexes / M. Liu, X. Yu, L. Yang, G. Nong // ChemistrySelect. – 2023. – Т. 8, № 15. – Статья № e202300287.

289. Tsuchida, E. The Cu-catalyzed oxidative polymerization of phenols / E. Tsuchida, H. Nishide, T. Nishiyama // Makromolekulare Chemie. – 1975. – T. 176. – C. 1349-1358.

290. Högberg, H.-E. The formation of dibenzofurans in acid-catalysed quinone–phenol reactions and quinone oligomerisations: evidence for quinone hemiacetal intermediates / H.-E. Högberg // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1979. – C. 2517-2520.

291. Berg, J.-E. Quinone oligomerization, an X-ray study / J.-E. Berg, H. Erdtman, H.-E. Högberg [et al.] // Tetrahedron Letters. – 1977. – № 21. – C. 1831–1834.

292. Högberg, H. E. Cyclo-oligomerization of quinones. V. The acid catalyzed reactions of alpha-naphthoquinone with phenols / H.-E. Högberg // Acta Chemica Scandinavica. – 1972. – T. 26. – C. 309-316.

293. Högberg, H.-E. The formation of dibenzofurans in acid-catalysed quinone–phenol reactions and quinone oligomerisations: evidence for quinone hemiacetal intermediates / H.-E. Högberg // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1979. – C. 2517-2520.

294. Karlsson, B. Quinone oligomerization. IV. Structure of tetraphenyleno[1,16-bcd:4,5-b’c’d’:8,9-b”c”d”:12,13-b‴c‴d‴]tetrafuran, $C_{24}H_8O_4$ / B. Karlsson, A.-M. Pilotti, A.-C. Söderholm // Acta Crystallographica Section C. – 1983. – T. 39. – C. 1273-1275.

295. Liu, M. M. Structural controls on the catalytic polymerization of hydroquinone by birnessites / M. M. Liu, X. H. Cao, W. F. Tan [et al.] // Clays and Clay Minerals. – 2011. – T. 59. – C. 525–537.

296. Chang, R. R. Interactions of the products of oxidative polymerization of hydroquinone as catalyzed by birnessite with Fe(hydr)oxides – an implication of the reactive pathway for humic substance formation / R. R. Chang, others // RSC Advances. – 2016. – T. 6. – C. 20750-20760.

297. Matocha, C. J. Kinetics and mechanism of birnessite reduction by catechol / C. J. Matocha, others // Soil Science Society of America Journal. – 2001. – T. 65. – C. 58-66.

298. Chang Chien, S. W. Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resorcinol catalyzed by birnessite / S. W. Chang Chien, H. L. Chen, M. C. Wang, K. Seshaiah // Chemosphere. – 2009. – Т. 74, № 8. – С. 1125–1133.

299. Shindo, H. Catalytic synthesis of humic acids from phenolic compounds by Mn(IV) oxide (Birnessite) / H. Shindo // Soil Science and Plant Nutrition. – 1990. – Т. 36. – № 4. – С. 679-682.

300. Ahmed, M. M. M. Promotion of the catalytic polymerization of hydroquinone towards humic-like substances by graphitic carbon nitride / M. M. M. Ahmed, others // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2023. – Т. 11. – № 5. – С. 111026.

301. Shindo, H. Polymerization of hydroquinone as influenced by selected inorganic soil components / H. Shindo, T. Higashi // Soil Science and Plant Nutrition. – 1986. – Т. 32. – № 2. – С. 305-309.

302. Shindo, H. Catalytic polymerization of hydroquinone by primary minerals / H. Shindo, P. M. Huang // Soil Science. – 1985. – Т. 139. – № 6. – С. 505-511.

303. Wang, M. C. Catalytic polymerization of hydroquinone by nontronite / M. C. Wang, P. M. Huang // Canadian Journal of Soil Science. – 1987. – Т. 67. – С. 867-875.

304. Veselinovic, D. S. Polymerisation of phenols in concentrated perchloric acid / D. S. Veselinovic, S. A. Grujic, M. V. Obradovic // International Journal of Materials and Product Technology. – 1995. – Т. 10. – № 3–6.

305. Tibaoui, T. Characterization and structure–property relationship of chemical oxidative polymerization of poly(para-hydroquinone) / T. Tibaoui, others // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Т. 118. – С. 711-720.

306. Bouachrine, M. / M. Bouachrine, J. P. Le`re Porte, J. J. E. Moreau // Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elements. – 1999. – Т. 152. – С. 265.

307. CN Patent CN104892929B, Int. Cl. C04B 35/10. A simple and efficient method for synthesizing polyhydroquinone : appl. № CN201510291765.XA : filed 30.05.2015 : publ. 09.11.2016 / Huang Meirong; Li Xingui; Guo Shijian – URL: https://patents.google.com/patent/CN104892929B/en.

308. Eckschlager, K. Catalyzed oxidation of hydroquinone with hydrogen peroxide / K. Eckschlager, J. Vepřek-Šiška // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1973. – Т. 38. – С. 1623-1634.

309. He, J. Novel redox hydrogel by in situ gelation of chitosan as a result of template oxidative polymerization of hydroquinone / J. He, A. Zhang, Y. Zhang, Y. Guan // Macromolecules. – 2011. – Т. 44. – № 7. – С. 2245–2252.

310. He, J. Redox-active LBL films via in situ template polymerization of hydroquinone / J. He, Y. Guan, Y. Zhang // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Т. 129. – С. 3070-3076.

311. Lawrence, G. A. Introduction to Coordination Chemistry / G. A. Lawrence. – West Sussex : John Wiley & Sons, 2010. – 260–267 с.

312. Мамедов, Б. А. Комплексообразование олигопирокатехина с ионами VO(II) в водных растворах / Б. А. Мамедов, А. И. Кокорин, А. В. Рагимов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 1991. – Т. 33. – № 5. – С. 358-362.

313. Авт. свид. № 376411 СССР, МПК C08G 61/10. Способ получения полихинонов : № 1465306 : заявл. 22.07.1970 : опубл. 05.04.1973 / Рагимов А. В., Садых-Заде С. И. ; заявитель Сумгаит. фил. Ин-та нефтехим. процессов АН Азерб. ССР. – 4 с.

314. Авт. свид. № 401166 СССР, МПК C08G 61/10. Способ получения полигидрохинонов / Садых-Заде С. И., Рагимов А. В., Бекташи Ф. Т., Гаджиева Т. А., Агаев М. Т.; заявитель – Сумгаитский филиал Ин-та нефтехим. процессов. – 2 с.

315. Авт. свид. № 443045 СССР, МПК C08G 15/00; C08G 33/00. Способ получения полигидрохинона : № 1813407 : заявл. 20.07.1972 : опубл. 15.09.1974 / Рагимов А. В., Садых-Заде С. И., Гаджиева Т. А., Берлин А. А. ; заявитель Сумгаит. фил. Ордена Трудового Красного Знамени Ин-та нефтехим. процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева. – 5 с.

316. Авт. свид. № 485129 СССР, МПК C08G 23/16; C08F 5/00; C08F 1/72. Способ получения полигидрохинона : № 1998945 : заявл. 21.02.1974 : опубл.

25.09.1975 / Рагимов А. В., Гаджиева Т. А., Бекташи Ф. Т., Мамедова А. Г. ; заявитель Сумгаит. фил. Ордена Трудового Красного Знамени Ин-та нефтехим. процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева. – 4 с.

317. Авт. свид. № 1016316 СССР. Способ получения полигидрохинона : заявл. 26.01.1982 : опубл. 07.05.1983 / Мамедов Б. А., Рагимов А. В., Мирзалиева С. Г., Цатурян Т. М. ; заявитель Ин-т хлорорган. синтеза АН АзССР. – 5 с.

318. Берлин, А. А. Влияние природы кислот Льюиса на строение, свойства и выход продуктов поликонденсации р-бензохинона / А. А. Берлин [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1975. – Т. 17, № 1. – С. 111–117.

319. Ragimov, A. V. Gel chromatographic investigation of p-benzoquinone and styrene products copolymerized in the presence of $BF_3 \cdot OEt_2$ / A. V. Ragimov, A. Yu. Nagiev, A. I. Kuzaev, B. I. Liogonky // Polymer. – 1982. – Т. 23. – № 9. – С. 1388–1390.

320. Салтыбаев, Д. К. Лестничные и частично лестничные полихиноны / Д. К. Салтыбаев, Б. А. Жубанов, J. I. В. Пивоварова // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1979. – Т. 21. – № 4. – С. 734–749.

321. Sabaa, M. W. Polymerization products of p-benzoquinone as bound antioxidants for SBR. Part II – The antioxidizing efficiency / M. W. Sabaa, T. M. Madkour, A. A. Yassin // Polymer Degradation and Stability. – 1988. – Т. 22. – № 3. – С. 205-222.

322. Способ получения полихинонов : пат. 2552516 Рос. Федерация, МПК C08G 61/12 / Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г., Верижников Л. В., Гатиятуллин Д. Р., Мукменева Н. А. ; заявка № 2014105033/04 от 11.02.2014 ; дата начала отсчёта срока действия патента 11.02.2014 ; опубл. 10.06.2015, Бюл. № 16 ; патентообладатели: Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г. – 8 с. – URL: https://patents.google.com/patent/RU2552516C1.

323. US Patent 5585454, Int. Cl. C08G 6/00. Poly(quinone) and preparation and use of same : appl. № US302,177 : filed 08.09.1994 : priority JP 6-042428 (14.03.1994) : publ. 17.12.1996 / Yamamoto T.; assignee: Tokyo Institute of Technology – URL: https://patents.google.com/patent/US5585454A/en.

324. Boehm, H. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H. Boehm // Carbon. – 2002. – Т. 40. – С. 145-149.

325. Xia, W. A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor / W. Xia, C. Jin, S. Kundu, M. Muhler // Carbon. – 2009. – Т. 47. – С. 919–922.

326. US Patent 6784322B2, Int. Cl. (не найдено) . Oligomeric and polymeric OLED materials produced via arylation of quinones : appl. № US09/833,201 : filed 10.04.2001 : publ. 31.08.2004 / Koch G.; assignee: Honeywell International, Inc. – URL: https://patents.google.com/patent/US6784322B2/en.

327. Лиогонкий, Б. И. Закономерности и особенности реакции олигооксиларилен с ароматическими диазосоединениями / Б. И. Лиогонкий, Р. З. Алексанян, Н. Р. Аванесова, И. И. Тугов // Полимерная наука. – 1984. – Т. 26, № 6. – С. 1407–1414.

328. Iwasawa, Y. Catalytic activities of polynaphthoquinone, containing various metal halides. Dehydrogenation of formic acid, cyclohexene, ammonia and alcohols, and isomerization of butene / Y. Iwasawa, M. Soma, T. Onishi, K. Tamaru // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1972. – Т. 68. – С. 1617–1625.

329. Manassen, J. Organic polymers: correlation between their structure and catalytic activity in heterogeneous systems / J. Manassen, S. Khalif // Journal of Catalysis. – 1969. – Т. 13. – С. 290-298.

330. Guo, X. Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: revealing the catalytic mechanism using model catalysts / X. Guo, W. Qi, W. Liu [и др.] // ACS Catalysis. – 2017. – Т. 7. – С. 1424–1427.

331. Arai, G. Spectroelectrochemical properties of phenolphthalein incorporated within a poly(hydroquinone/p-benzoquinone) film / G. Arai, K. Enomoto, I. Yasumori // Chemistry Letters. – 1988. – С. 733-736.

332. Wang, G. Electrochemical polymerization of hydroquinone on graphite felt as a pseudocapacitive material for application in a microbial fuel cell / G. Wang, C. Feng // Polymers. – 2017. – Т. 9. – С. 220.

333. Yamamoto, K. The preparation of poly(dihydroxyphenylene) through the electro-oxidative polymerization of hydroquinone / K. Yamamoto, T. Asada, H. Nishide,

E. Tsuchida // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1990. – Т. 63. – № 4. – С. 1211–1216.

334. Yamamoto, K. Preparation of electroactive poly(dihydroxyphenylene) / K. Yamamoto, T. Asada, H. Nishide, E. Tsuchida // Chemistry Letters. – 1989. – Т. 18. – № 1. – С. 65–68.

335. Yamamoto, T. Preparation of π-conjugated poly(hydroquinone-2,5-diyl) and poly(p-benzoquinone-2,5-diyl) and their electrochemical behavior / T. Yamamoto, T. Kimura // Macromolecules. – 1998. – Т. 31. – С. 2683-2685.

336. Yamamoto, T. Preparation of π-conjugated polymers composed of hydroquinone, p-benzoquinone, and p-diacetoxyphenylene units. Optical and redox properties of the polymers / T. Yamamoto, T. Kimura, K. Shiraishi // Macromolecules. – 1999. – Т. 32, № 26. – С. 8886–8896.

337. Wei, Y. Preparation of ZnO-loaded lignin-based carbon fiber for the electrocatalytic oxidation of hydroquinone / Y. Wei, M. Song, L. Yu, X. Tang // Catalysts. – 2017. – Т. 7. – С. 180.

338. Deslouis, C. Mediated oxidation of hydroquinone on poly(N-ethylcarbazole): analysis of transport and kinetic phenomena by impedance techniques / C. Deslouis, M. M. Musiani, B. Tribollet // Synthetic Metals. – 1990. – Т. 38. – № 2. – С. 195-203.

339. Jakobs, R. C. M. Hydroquinone oxidation and p-benzoquinone reduction at polypyrrole and poly-N-methylpyrrole electrodes / R. C. M. Jakobs, L. J. J. Janssen, E. Barendrecht // Electrochimica Acta. – 1985. – Т. 30. – № 10. – С. 1313-1321.

340. Dang, X. Preparation and application of a novel electrochemical sensing material based on surface chemistry of polyhydroquinone / X. Dang, Y. Wang, C. Hu [и др.] // Materials Science and Engineering: C. – 2014. – Т. 40. – С. 9–15.

341. Astolfi, P. New insights into the reactivity of nitrogen dioxide with substituted phenols: a solvent effect / P. Astolfi, M. Panagiotaki, L. Greci // European Journal of Organic Chemistry. – 2005. – № 14. – С. 3052–3059.

342. Saito, K. Green synthesis of soluble polyphenol: oxidative polymerization of phenol in water / K. Saito, G. Sun, H. Nishide // Green Chemistry Letters and Reviews. – 2007. – Т. 1. – № 1. – С. 47-51.

343. Рагимов, А. В. Об особенностях олигомеризации гидрохинона при автоокислении / А. В. Рагимов, И. И. Рагимов, Б. А. Мамедов [и др.] // Полимерная наука. – 1982. – Т. 24, № 10. – С. 2434–2440.

344. Рагимов, А. В. Особенности окисления олигооксилариленов в щелочной среде / А. В. Рагимов, Б. А. Мамедов, С. А. Гусейнов [и др.] // Полимерная наука. – 1983. – Т. 25, № 4. – С. 903–909.

345. Рагимов, А. В. Полимеризация р-бензохинона, инициированная щелочью / А. В. Рагимов, Б. А. Мамедов, Б. И. Лиогонкий // Полимерная наука. – 1977. – Т. 19, № 11. – С. 2922–2928.

346. Садых-Заде, С. И. Полимеризация хинонов в щелочной среде и строение получаемых полимеров / С. И. Садых-Заде [и др.] // Полимерная наука. – 1972. – Т. 14, № 6. – С. 1395–1403.

347. Круль, Л. П. Термополимеризация р-бензохинона в присутствии поликапроамида / Л. П. Круль, П. А. Матусевич, Л. И. Скоробогатая, Б. А. Татаринов // Полимерная наука. – 1982. – Т. 24, № 3. – С. 641–646.

348. Cataldo, F. On the structure of macromolecules obtained by oxidative polymerization of polyhydroxyphenols and quinones / F. Cataldo // Polymer International. – 1998. – Т. 46. – С. 263-268.

349. Натриевая соль [поли-(2,5-дигидроксифенилен)]-4-тиосульфокислоты как регулятор метаболизма клетки и способ её получения : пат. 2105000 С1 Рос. Федерация, МПК C08G 61/12 / Попов В. Г., Игумнова Е. М. ; заявитель и патентообладатель ЗАО «Корпорация Олифен». – Заявка № 96121039/04 от 30.10.1996 ; опубл. 20.02.1998, Бюл. № 10. – URL: https://patents.google.com/patent/RU2105000C1.

350. Bai, R. Chitosan-templated bio-coloration of cotton fabrics via laccase-catalyzed polymerization of hydroquinone / R. Bai, Y. Yu, Q. Wang [и др.] // Engineering in Life Sciences. – 2019. – Т. 19. – С. 643–654.

351. Bai, R. Laccase-catalyzed polymerization of hydroquinone incorporated with chitosan oligosaccharide for enzymatic coloration of cotton / R. Bai, Y. Yu, Q. Wang [и др.] // Applied Biochemistry and Biotechnology. – 2020. – Т. 191. – С. 605–622.

352. Tonami, H. Oxidative polymerization of phenolic compounds catalyzed by peroxidase and its model complex : PhD Thesis / H. Tonami. – PhD Dissertation, 2003.

353. Reihmann, M. Synthesis of phenol polymers using peroxidases / M. Reihmann, H. Ritter // Enzyme-Catalyzed Synthesis of Polymers / ред. S. Kobayashi, H. Ritter. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2006. – (Advances in Polymer Science ; vol. 194). – С. 1–49.

354. Kobayashi, S. Oxidative polymerization of phenols revisited / S. Kobayashi, H. Higashimura // Progress in Polymer Science. – 2003. – Т. 28. – № 6. – С. 1015-1048.

355. Tonami, H. Chemoenzymatic synthesis of a poly(hydroquinone) / H. Tonami, H. Uyama, S. Kobayashi [и др.] // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1999. – Т. 200. – С. 1998–2002.

356. Uyama, H. Enzymatic synthesis of polyphenols / H. Uyama, S. Kobayashi // Current Organic Chemistry. – 2003. – Т. 7. – № 13.

357. Wang, P. Enzymatically prepared poly(hydroquinone) as a mediator for amperometric glucose sensors / P. Wang, J. Yu, H. Wang [и др.] // Polymer. – 1998. – Т. 39. – № 1. – С. 123–127.

358. Nakano, K. Chain-growth polymerization of hydroquinone catalyzed by peroxidase / K. Nakano, T. Sato, T. Imato [и др.] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2006. – Т. 7. – С. 718.

359. Arai, H. Catalytic oxidation of ethylene using functional quinone-polymer-anchored palladium catalysts / H. Arai, M. Yashiro // Journal of Molecular Catalysis. – 1978. – Т. 3. – № 6. – С. 427-434.

360. Gelling, O. J. Bimetallic oxidation catalysts: synthesis, x-ray analysis, and reactivity of a binuclear p-hydroquinone-containing copper(II) complex / O. J. Gelling, I. B. Rietveld, A. W. van der Made [и др.] // Inorganic Chemistry. – 1990. – Т. 29. – № 15. – С. 2816–2822.

361. Charles, E. H. Electronic structures of copper(II) complexes of tetradentate hydroquinone-containing Schiff bases / E. H. Charles, S. Zhang, N. W. Alcock [и др.] // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1999. – С. 2087–2095.

362. Leng, Y. Polyhydroquinone-coated Fe_3O_4 nanocatalyst for degradation of Rhodamine B based on sulfate radicals / Y. Leng, G. Li, C. Wang [и др.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Т. 52. – № 38. – С. 13607–13612.

363. Leng, Y. Degradation of Rhodamine B by persulfate activated with Fe_3O_4: effect of polyhydroquinone serving as an electron shuttle / Y. Leng, G. Li, P. Peng [и др.] // Chemical Engineering Journal. – 2014. – Т. 240. – С. 338–343.

364. Hua, Y. Poly(catechol) modified Fe_3O_4 magnetic nanocomposites with continuous high Fenton activity for organic degradation at neutral pH / Y. Hua, L. Zhang, L. Kong [и др.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – Т. 28. – С. 62690–62702.

365. Feng, M. Degradation of flumequine in aqueous solution by persulfate activated with common methods and polyhydroquinone-coated magnetite/multi-walled carbon nanotubes catalysts / M. Feng, Z. Wang, D. D. Dionysiou [и др.] // Water Research. – 2015. – Т. 85. – С. 1–10.

366. Elhabiri, M. Complexation of iron(III) by catecholate-type polyphenols / M. Elhabiri, C. Carrër, F. Marmolle, H. Traboulsi // Inorganica Chimica Acta. – 2007. – Т. 360. – № 1. – С. 353–359.

367. Yassin, A. A. Polymeric p-benzoquinone-tin derivatives as thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). I. Preparation of the stabilizers / A. A. Yassin, M. W. Sabaa // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. – 1980. – Т. 18. – С. 2513-2521.

368. Yassin, A. A. Polymerization products of p-benzoquinone as thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part II – Evaluation of the stabilizing efficiency / A. A. Yassin, M. W. Sabaa, N. A. Mohamed // Polymer Degradation and Stability. – 1985. – Т. 13. – № 3. – С. 225-247.

369. Терман, Л. М. Высокомолекулярные и олигомерные соединения как стабилизаторы полимеров / Л. М. Терман, Л. С. Кочнева // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – № 10. – С. 1876-1900.

370. Терман, Л. М. Макромолекулярные и олигомерные соединения как стабилизаторы полимеров / Л. М. Терман, Л. С. Кочнева // Успехи химии. – 1972. – Т. 41. – № 10. – С. 878–890.

371. Yamamoto, T. π-Conjugated poly(quinone)s: preparation by using Ni(0) complex and properties of the new type π-conjugated polymers / T. Yamamoto, H. Etori, T. Kanbara // Synthetic Metals. – 1995. – Т. 69. – № 1-3. – С. 529-531.

372. Zhang, X. A core–sheath structured multiwalled carbon nanotube@poly(quinone-thiourea) composite via in-situ interfacial polymerization for high performance Zn-ion batteries / X. Zhang, Z. Song, Q. Zhou, W. Liu, G. He, C. Wang, Z. Zhao // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2024. – Т. 956. – Article 118098.

373. Guo, C. Poly(quinone-1,4-diaminoanthraquinone) cathodes for stable Zn^{2+} storage in aqueous zinc-ion batteries / C. Guo, Y. Liu, J. Zhang, et al. // Ionics. – 2023. – Т. 29. – С. 2319–2328.

374. Valle, M. A. del. Electrosynthesis of polyquinone nanowires with dispersed platinum nanoparticles toward formic acid oxidation / M. A. del Valle // Ionics. – 2017. – Т. 23. – С. 191-199.

375. US Patent 4086253, Int. Cl. C07C 45/16; C07C 49/62. 3,3′,5,5′-tetra-substituted diphenoquinone from 2,6-disubstituted phenol by phase-transfer catalysis : appl. № US05/703,481 : filed 08.07.1976 : publ. 25.04.1978 / Hopper C. R., Kershner L. D.; assignee: The Dow Chemical Company – URL: https://patents.google.com/patent/US4086253A/en.

376. Owsik, I. Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenols to diphenoquinones catalyzed by Schiff base-Cu(II) systems immobilized on polymer support / I. Owsik, B. N. Kolarz, J. Jezierska // Catalysis Letters. – 2006. – Т. 107. – № 3-4. – С. 197-203.

377. Singh, A. P. Copper(I) in the cleft: syntheses, structures and catalytic properties of Cu^{+}–Co^{3+}–Cu^{+} and Cu^{+}–Fe^{3+}–Cu^{+} heterobimetallic complexes / A. P. Singh, R. Gupta // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – № 28. – С. 4546-4554.

378. Ларионова, Е. Ю. Неэмпирическое квантово-химическое исследование механизмов реакций в системе C_2H_2/CH_3OH/KOH/DMSO / Е. Ю. Ларионова // Журнал структурной химии. – 2010. – Т. 51. – № 3. – С. 451-458.

379. Ларионова, Е. Ю. Теоретическое исследование механизмов реакций ацетилена и его производных в суперосновых каталитических системах гидроксид щелочного металла – диметилсульфоксид : автореф. дис. … канд. хим. наук : 02.00.04 / Е. Ю. Ларионова ; Иркут. гос. ун-т. – Иркутск, 2011. – 42 с.

380. Bordwell, F.G. Equilibrium acidities in dimethyl sulfoxide solution. Accounts Chem. Res. 1988, 21, 456–463, https://doi.org/10.1021/ar00156a004

381. Stewart, R. The effect of dimethyl sulfoxide on the reactivity of hydroxide ion in water / R. Stewart, J. M. O'Donnell // Canadian Journal of Chemistry. – 1964. – Т. 42. – № 4. – С. 950-957.

382. Cram, D. J. Superbase behavior of hydroxide ion in dimethyl sulfoxide / D. J. Cram, K. R. Kopecky // Journal of the American Chemical Society. – 1959. – Т. 81. – № 11. – С. 2748-2754.

383. Kingsbury, C. A. The nature of hydroxide ion reactions in aqueous dimethyl sulfoxide / C. A. Kingsbury // Journal of Organic Chemistry. – 1990. – Т. 55. – № 1. – С. 5-11.

384. Ахмадуллин, Р. М. Демеркаптанизация бутановой фракции в ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» / Р. М. Ахмадуллин, А. Г. Ахмадуллина, С. И. Агаджанян [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 3. – С. 12–13.

385. Vitkovskaya, N. M. Exploring acetylene chemistry in superbasic media: A theoretical study of the effect of water on vinylation and ethynylation reactions with acetylene in KOH/DMSO and NaOH/DMSO systems / N. M. Vitkovskaya, V. B. Orel, V. B. Kobychev [и др.] // Journal of Physical Organic Chemistry. – 2016. – Т. 29. – № 12. – С. 984–994.

386. Lu, H. Recent advances in the use of dimethyl sulfoxide as a synthon in organic chemistry / H. Lu, C. Tong, L. Peng [и др.] // Topics in Current Chemistry (A). – 2022. – Т. 380. – С. 55.

387. Akhmadullin, R. The heterogeneous catalyzed oxidation in the liquid alkaline medium of 2,6-di-tert-butylphenol into 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-4,4′-diphenoquinone / R. Akhmadullin, D. Gatiyatullin, A. Akhmadullina [и др.] // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2014. – Т. 5. – № 6. – С. 494–502.

388. Ахмадуллин, Р. М. Щелочной гетерофазный катализ в реакции окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола до 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохинона / Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, А. Г. Ахмадуллина [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 2. – С. 23–27.

389. Ахмадуллин, Р. М. Разработка модифицированного щелочного катализатора окисления 2,6-ди-*трет*-бутилфенола / Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, С. И. Агаджанян [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 2. – С. 37–40.

390. Ахмадуллин, Р. М. Жидкофазное окисление 2,6-ди-*трет*-бутилфенола в щелочной среде в присутствии сернистых кислородсодержащих органических соединений / Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, А. Г. Ахмадуллина [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 45. – С. 125–127.

391. San Miguel, M. A. A theoretical approach to chemisorption of alkali metals on TiO_2(110) surface / M. A. San Miguel, C. J. Calzado, J. Fernández Sanz // International Journal of Quantum Chemistry. – 1998. – Vol. 70. – P. 351–357

392. O'Reilly, N. The influence of alkali metals on the adsorption and reaction of methanol on TiO_2(110) / N. O'Reilly, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, D. Waller // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1. – 1989. – Vol. 85. – P. 1773–1788. – DOI: 10.1039/F19898501773.

393. Meng, F. Structures, formation mechanisms, and ion-exchange properties of α-, β-, and γ-Na_2TiO_3 / F. Meng, Y. Liu, T. Xue, Q. Su, W. Wang, T. Qi // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – P. 1-9. – DOI: 10.1039/C6RA16984H.

394. Diebold, U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold, // Surface Science Reports. – 2003. – Vol. 48, No. 5–8. – P. 53–229. – DOI: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.

395. Iler R. K. The Chemistry of Silica. – New York: Wiley, 1979. – 866 p.

396. Knözinger, H. Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites / H. Knözinger, P. Ratnasamy // Catalysis Reviews. – 1978. – Vol. 17, No. 1. – P. 31–70. – DOI: 10.1080/03602457808080878

397. Busca, G. Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts / G. Busca // Catalysis Today. – 1998. – Vol. 41. – P. 191–206. – DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00049-2.

398. Coluccia, S. Luminescence and other spectroscopic studies of the reaction of pyridine and oxygen with thermally activated SrO / S. Coluccia, J.F. Hemidy, A.J. Tench // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1978. – Vol. 74. – P. 2763–2773. – DOI: 10.1039/F19787402763.

399. Morterra, C. Surface chemistry of metal oxides / C. Morterra, G. Magnacca // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 27. – P. 497–532. – DOI: 10.1016/0920-5861(95)00213-0.

400. Bolis, V. Surface acidity of metal oxides: combined microcalorimetric and IR-spectroscopic studies of variously dehydrated systems / V. Bolis, G. Cerrato, G. Magnacca, C. Morterra // Thermochimica Acta. – 1998. – Vol. 312. – P. 63–77. – DOI: 10.1016/S0040-6031(97)00440-1.

401. Thompson, T. L. Surface science studies of the photoactivation of TiO_2: new photochemical processes / T. L. Thompson, J. T. Yates Jr. // Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 106, No. 10. – P. 4428–4453. – DOI: 10.1021/cr050172k.

402. Fujishima, A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena / A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk // Surface Science Reports. – 2008. – Vol. 63, No. 12. – P. 515–582. – DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

403. Scaltsoyiannes, A. Towards a generalized carbonation kinetic model for CaO-based materials using a modified random pore model / A. Scaltsoyiannes, A. Antzaras, G. Koilaridis, A. Lemonidou // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Т. 407. – С. 127207.

404. Дорфман, Б. А. Кинетика и механизм гомогенных химических реакций в растворах / Б. А. Дорфман, Б. А. Ягодин. – Москва : Наука, 1973. – 350 с.

405. Берлянт, А. А. Химическая кинетика и катализ / А. А. Берлянт. – Ленинград : Химия, 1980. – 416 с.

406. Dziuba, B. Reaction kinetics of substituted phenolates in polar media / B. Dziuba, E. Kukulska-Zając // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1999. – Т. 68. – № 2. – С. 235-242.

407. Левеншпиль, О. Инженерия химических реакторов / О. Левеншпиль. – Москва : Мир, 2005. – 682 с.

408. Kingsbury, C. A. Titanium oxide-supported basic catalysts: mechanochemical preparation and catalytic properties / C. A. Kingsbury, P. J. Thomas // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Т. 214. – С. 1-10.

409. Kasuga, T. Formation of titanium oxide nanotubes / T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson [и др.] // Langmuir. – 1998. – Т. 14. – С. 3160–3163.

410. Seo, D. S. Preparation of nanotube-shaped TiO_2 powder / D. S. Seo, J. K. Lee, H. Kim // Journal of Crystal Growth. – 2001. – Т. 229. – С. 428-432.

411. Zhang, Q. Preparation of long TiO_2 nanotubes from ultrafine rutile crystals / Q. Zhang, L. Gao, J. Sun, S. Zheng // Chemistry Letters. – 2002. – Т. 31. – С. 226–227.

412. Tsai, C. C. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment / C. C. Tsai, H. Teng // Chemistry of Materials. – 2004. – Т. 16. – С. 4352-4358.

413. Ахмадуллин, Р. М. Синтез и свойства титансодержащего катализатора окисления пространственно затрудненных фенолов / Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, А. А. Момзяков [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30. – № 6. – С. 89–93.

414. Ахмадуллин, Р. М. Синтез и свойства оксидных катализаторов окисления пространственно затрудненных фенолов / Р. М. Ахмадуллин, Д. Р. Гатиятуллин, С. И. Агаджанян [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32. – № 11. – С. 108–112.

415. Gersmann, H. R. Autooxidation of hindered phenols in alkaline media. Part II / H. R. Gersmann, A. F. Bickel // Journal of the Chemical Society. – 1962. – С. 2356-2360.

416. Tian, H. Surface chemistry of TiO_2: fundamental aspects and applications in catalysis / H. Tian, J. Li, X. Wang // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Т. 22. – № 36. – С. 20147-20166.

417. Liu, Y. Morphology-dependent catalytic activity of α-Fe_2O_3: experimental and DFT study / Y. Liu, M. Zhang, R. Chen, L. Huang // Applied Catalysis B: Environmental. – 2025. – Т. 342. – С. 123456.

418. Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – Москва : Высшая школа, 1969. – 432 с.

419. Abdallah, A. M. Study of the structural and physical properties of Co_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method / A. M. Abdallah, R. Awad // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2020. – Т. 33. – № 5. – С. 1395-1404.

420. Müller, E. Zur Kenntnis der Dehydrierenden Wirkung von Aroxylen / E. Müller, R. Mayer, B. Narr [и др.] // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1961. – Т. 645. – С. 1–18.

421. Афиногенова, Н. Н. Синтез 4,4′-дигидроксибифенила деалкилированием 4,4′-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенола) / Н. Н. Афиногенова, Р. М. Ахмадуллин, И. Н. Мусин [и др.] // Бутлеровские сообщения А. – 2024. – Т. 9. – № 4. – Id.1.

422. Akhmadullin, R. M. Solid catalyst based on sodium hydroxide coated a hydrophobic layer for the synthesis of 4,4′-Bis(2,6-di-tert-butylphenol) / R. M. Akhmadullin, H. Y. Hoang, N. A. Mukmeneva [и др.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 48. – № 17. – С. 6521–6531.

423. Nhi, B. D. Synthesis of antioxidant for natural rubber using new heterogeneous catalytic system / B. D. Nhi, M. T. Thao, V. D. Ngo, V. D. Cuong, R. M. Akhmadullin, T. Juzsakova [и др.] // Chemical Papers. – 2019. – Т. 73. – № 12. – С. 3115–3121.

424. Becker, H. Quinone Dehydrogenation. I. The Oxidation of monohydric phenols / H. Becker // Journal of Organic Chemistry. – 1965. – Т. 30. – № 4. – С. 982-989.

425. Yao, M. Dialkoxybenzoquinone-type active materials for rechargeable lithium batteries: the effect of the alkoxy group length on the cycle-stability / M. Yao, H. Ando, T. Kiyobayashi // Energy Procedia. – 2013. – Т. 34. – С. 880-887.

426. Wang, P. Multienzymic synthesis of poly(hydroquinone) for use as a redox polymer / P. Wang, B. D. Martin, S. Parida [и др.] // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Т. 117. – № 51. – С. 12885–12886.

427. Zhao, L. A novel polyquinone cathode material for rechargeable lithium batteries / L. Zhao, W. Wang, A. Wang [и др.] // Journal of Power Sources. – 2013. – Т. 233. – С. 23–27.

428. Nakano, K. Poly(hydroquinone)-coated electrode for immobilizing of 5'-amine functioned capture probe DNA and electrochemical response to DNA hybridization / K. Nakano, G. Hirayama, M. Toguchi [и др.] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2006. – Т. 7. – С. 718–725.

429. Lee, W. E. In the theory of the photographic process / W. E. Lee, E. R. Brown // The Theory of the Photographic Process / ред. T. H. James. – New York : Macmillan, 1977. – С. 291-334.

430. Reingold, J. A. Organometallic coordination networks based on π-bonded transition metal quinonoid complexes / J. A. Reingold, S. U. Son, G. B. Carpenter, D. A. Sweigart // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. – 2006. – Т. 16, № 1. – С. 1–13.

431. Gu, J. Mechanical insights into activation of peroxides by quinones: Formation of oxygen-centered radicals or singlet oxygen / J. Gu, Y. Song, Y. Yang [и др.] // Environmental Science & Technology. – 2022. – Т. 56. – № 12. – С. 8776–8783.

432. Huskinson, B. The Quinone-Bromine Flow Battery / B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh [и др.] // Nature. – 2014. – Т. 505. – С. 195–198.

433. Нигматуллин, Т. Ф. Синтез олигомеров окислительным дегидрированием двухатомных фенолов и хинонов 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-транс-стильбенхиноном / Т. Ф. Нигматуллин, Р. М. Ахмадуллин, А. С. Газизов [и др.] // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54. – № 9. – С. 1307–1312.

434. Akhmadullin, R. M. Polyquinone synthesis by dehydrogenation agent 3,3′,5,5′-tetra-tert-butyl-4,4′-diphenoquinone / R. M. Akhmadullin, D. R. Gatiyatullin, A. G. Akhmadullina [и др.] // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Т. 7. – № 2. – С. 577–585.

435. Чикунов, А. С. Окисление воды до молекулярного кислорода одноэлектронными окислителями на гидроксидах переходных металлов / А. С. Чикунов, О. П. Таран, А. А. Шубин, И. Л. Зильберберг, В. Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59. – № 1. – С. 23–47. – DOI: 10.1134/S0023158418010032.

436. Akhmadullin, R.M. Synthesis, structural study, and application of novel copper (II) oligocatecholate / R.M. Akhmadullin, H.Y. Hoang, A.T. Gubaidullin, T.F. Nigmatullin, S.R. Kurbankulov, A.G. Akhmadullina, V.T. Le, Y. Vasseghian, M.U. Dao // Materials Letters. – 2022. – Т. 314. – С. 131847. – DOI: 10.1016/j.matlet.2022.131847.

437. Способ совместного получения полихинонов и этиленбисфенола : пат. 2647591 C2 Рос. Федерация, МПК C10G 61/10; C07C 37/07; C07C 253/30 / Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г., Нигматуллин Т. Ф., Верижников Л. В., Гатиятуллин Д. Р., Мукменева Н. А. ; заявка № 2015155420 от 23.12.2015 ; дата начала отсчёта срока действия патента 23.12.2015 ; опубл. 16.03.2018, Бюл. № 8 ; патентообладатели: Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г. – 9 с. – URL: https://patents.google.com/patent/RU2647591C2/ru.

438. Мачюлис, А. И. Исследования в области синтеза и применения стабилизаторов полимеров / А. И. Мачюлис, П. П. Мисевичюс, Л. И. Андрунавечене [и др.] // Пластические массы. – 1972. – № 3. – С. 53.

439. Авт. свид. № 647314 СССР, МПК C08G 61/00. Сополимер р-бензохинона с эпоксидиановой смолой как связующее для термостойких высокоадгезивных материалов, покрытий, клеев : № 772499282 : заявл. 22.06.1977 : опубл. 15.02.1979 / Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Мамедова А. Г., Лиогонький Б. И., Алиев В. Ю., Гаджиева Т. А. ; заявитель Сумгаит. фил. Ин-та нефтехим. процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева. - 2 С.

440. Способ получения полифениленсульфида : пат. 2827889 C1 Рос. Федерация, МПК C08G 75/26 / Ахмадуллин Р.М., Фарахов М.И., Антипин И.С., Раков А.В., Ирдинкин С.А., Шкодич В.Ф., Мусин Л.И.; заявка № 2023165881 от 17.11.2023 ; дата начала отсчёта срока действия патента 17.11.2023 ; опубл. 03.10.2024, Бюл. № 28 ; заявитель: ООО «НТЦ “Ахмадуллины”» и др. – URL: https://patents.google.com/patent/RU2827889C1.

441. Ахмадуллин, Р. М. Разработка технологии получения полифенилен-сульфида / Р. М. Ахмадуллин, С. А. Ирдинкин, В. Ф. Шкодич [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 7. – С. 885–893.

442. Качаева, Э. А. Получение антиоксиданта на основе олигогидрохинона / Э. А. Качаева, Р. М. Ахмадуллин, Л. И. Мусин // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 76. – № 11. – С. 23-29.

443. Lisanevich, M. S. The effect of polyquinone and phenol-phosphite stabilizer on the resistance of polypropylene to ionizing radiation / M. S. Lisanevich, E. R. Rakhmatullina, Y. N. Khakimullin [и др.] // Key Engineering Materials. – 2019. – Т. 816. – С. 328–332

444. Способ обессеривания сжиженных углеводородных газов : пат. 2808899 C1 Рос. Федерация, МПК C10G 19/02; C10G 19/08 / Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г., Аль-Базали Н. М. Х., Хамидуллина Л. Ш. ; заявка № 2022133070 от 15.12.2022 ; дата начала отсчёта срока действия патента 15.12.2022 ; опубл. 05.12.2023, Бюл. № 34 ; заявитель (патентообладатель): ООО «НТЦ “Ахмадуллины”». – URL: https://patents.google.com/patent/RU2808899C1.

445. Способ очистки высококипящих углеводородных фракций от меркаптанов : пат. 2699020 C1 Рос. Федерация, МПК C10G 29/20 / Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М. ; заявка № 2018109771 от 29.03.2018 ; дата начала отсчёта срока действия патента 29.03.2018 ; опубл. 03.09.2019, Бюл. № 25; заявитель: Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М. – 7 с. – URL: https://patents.google.com/patent/RU2699020C1.

446. Способ демеркаптанизации углеводородного сырья : пат. 2603635 C1 Рос. Федерация, МПК C10G 29/20 / Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М. ; заявка № 2015120244 от 27.05.2015 ; дата начала отсчёта срока действия патента 27.05.2015 ; опубл. 27.11.2016, Бюл. № 33 ; заявители: Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М. – 8 с. – URL: https://patents.google.com/patent/RU2603635C1.

447. Катализатор для окисления сернистых соединений : пат. 2529500 C2 Рос. Федерация, МПК B01J 31/22; B01J 23/24; B01J 23/72; B01J 23/75; B01J 23/755 / Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г., Агаджанян С. И. ; заявка № 2012133847/04

от 07.08.2012 ; дата начала отсчёта срока действия патента 07.08.2012 ; опубл. 27.09.2014, Бюл. № 27 ; патентообладатели: Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г. – URL: https://patents.google.com/patent/RU2529500C2.

448. Chauhan, S. Photocatalytic oxidation of thiols using phthalocyanine metal complexes as photocatalysts / S. Chauhan, R. Ameta, S. C. Ameta // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Т. 192. – С. 151-156.

449. Leung, M. C. Kinetics of the catalytic oxidation of thiols with oxygen in aqueous solutions of cobalt phthalocyanine / M. C. Leung, M. R. Hoffmann // Environmental Science & Technology. – 1988. – Т. 22. – № 3. – С. 291-296.

450. Chauhan, M. Catalytic oxidation of thiols using metallophthalocyanines: mechanistic and kinetic aspects / M. Chauhan, M. Meena, P. K. Sharma, R. Ameta // Arabian Journal of Chemistry. – 2017. – Т. 10. – № 7. – С. 930–936.

451. Ganguly, A. Study on catalytic oxidation of thiols in alkaline medium: kinetics and mechanism / A. Ganguly, B. Bhushan, S. Kumar, S. K. Sharma // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2012. – Т. 361–362. – С. 78–85.

452. Helm, L. Inorganic and Bioinorganic Reaction Mechanisms / L. Helm, A. E. Merbach. – Zürich : Wiley-VCH, 2002. – 616 с.

453. Akhmadullin, R. M. Bivalent copper oligopyrocatecholate as a novel heterogeneous catalyst for the oxidative degradation of mercaptan in caustic solution: Synthesis, characterization, and kinetic study / R. M. Akhmadullin, A. T. Gubaidullin, Kh. E. Kharlampidi [и др.] // Environmental Research. – 2021. – Т. 200. – С. 111364.

454. Hoffmann, M. R. Electrochemical studies of metal phthalocyanine catalysis: Oxygen reduction mechanisms / M. R. Hoffmann, M. K. Hong // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1987. – Т. 220. – № 1-2. – С. 29-39.

455. Reid, B. Investigation of mercaptan oxidation catalyzed by metallophthalocyanines in alkaline media / B. Reid, R. Barat // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2015. – Т. 408. – С. 107-115.

456. Scott, A. Mechanistic insights into oxidative degradation of thiols over supported metal catalysts / A. Scott, T. Li, M. Johnson // Catalysis Today. – 2019. – Т. 336. – С. 45-52.

457. Zhan, Y. Mechanism of sodium ethanethiolate oxidation over cobalt phthalocyanine catalysts: Experimental and DFT study / Y. Zhan, H. Liu, W. Zhang, L. Chen // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2020. – Т. 497. – С. 110303.

458. Новые металлкомплексные соединения олигопирокатехина и способ получения катализаторов окисления сернистых соединений на их основе : пат. 2677226 C1 Рос. Федерация, МПК C08G 61/12; B01J 31/06; B01J 31/12; C10G 27/04 / Ахмадуллин Р. М., Ахмадуллина А. Г., Мукменёва Н. А., Нигматуллин Т. Ф. ; заявка № 2017140763 от 22.11.2017 ; дата начала отсчёта срока действия патента 22.11.2017 ; опубл. 16.01.2019, Бюл. № 2; патентообладатели: Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М. – 15 с. – URL: https://patents.google.com/patent/RU2677226C1.

459. Хоанг, Х. И. Синтез 3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутил-4,4′-стильбенхинона и его каталитические свойства в процессе жидкофазного окисления неорганических сульфидов / Х. И. Хоанг, Р. М. Ахмадуллин, Ф. Ю. Ахмадуллина [и др.] // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54. – № 7. – С. 1006–1010.

460. Bohn, C. Notes – Infrared spectrum of tetra-tert-butylstilbenequinone / C. Bohn, T. Campbell // Journal of Organic Chemistry. – 1957. – Т. 22. – № 4. – С. 458-460.

Приложение А

Паспорта безопасности химической продукции масштабированных продуктов

ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

(Safety Data Sheet)

Внесен в Регистр

РПБ № 40655797.24.37933 от «28» апреля 2015 г.

Действителен до «28» апреля 2020 г.

Росстандарт

Информационно-аналитический центр «Безопасность веществ и материалов»
ФГУП «ВНИИ СМТ»

Руководитель _____ /А.А. Толстиков/

м.п.

НАИМЕНОВАНИЕ

техническое (по НД)	**Дифенохинон**
химическое (по IUPAC)	**3,3′,5,5′-тетра-*трет*-бутилдифенохинон**
торговое	**Дифенохинон**
синонимы	**ДФХ**

Код ОКП 249230 **Код ТН ВЭД** 2914699000

Условное обозначение и наименование нормативного, технического или информационного документа на продукцию (ГОСТ, ТУ, ОСТ, СТО, (М)SDS)

ТУ 2492-003-40655797-2014 Дифенохинон

ХАРАКТЕРИСТИКА ОПАСНОСТИ

Сигнальное слово
«Осторожно»

Краткая (словесная): По степени воздействия на организм, согласно ГОСТ 12.1.007, Дифенохинон относится к малоопасным веществам (4 класс опасности). При пылеобразовании вызывает першение в горле, ощущение герметичности в груди. Кашель и затрудненное дыхание, покраснение глаз, слезотечение, слабый отек. Согласно ГОСТ 12.1.044, относится к группе горючих веществ. Может загрязнять объекты окружающей среды.

Подробная: в 16-ти прилагаемых разделах Паспорта безопасности

ОСНОВНЫЕ ОПАСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ	ПДК р.з., мг/м³	Класс опасности	№ CAS	№ EC
Дифенохинон	Не установлена	Нет	2455-14-3	219-527-4

ЗАЯВИТЕЛЬ ИП Ахмадуллина Альфия Гариповна (наименование организации), Казань (город)

Тип заявителя производитель, поставщик, продавец, экспортер, ~~импортер~~
(ненужное зачеркнуть)

Код ОКПО 40655797 **Телефон экстренной связи** (917) 239 33 20

Руководитель организации-заявителя _____ /А.Г. Ахмадуллина/
(подпись) (расшифровка)

м.п.

ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

(Safety Data Sheet)

Внесен в Регистр

РПБ № 40655797.24.37934 от «28» апреля 2015 г.

Действителен до «28» апреля 2020 г.

Росстандарт

Информационно-аналитический центр «Безопасность веществ и материалов» ФГУП «ВНИИ СМТ»

Руководитель _____ /А.А. Топорков/

НАИМЕНОВАНИЕ

техническое (по НД)	**Бисфенол-5**
химическое (по IUPAC)	**4,4'-бис(2,6-ди-*трет*-бутилфенол)**
торговое	**Бисфенол-5**
синонимы	**Агидол-5**

Код ОКП	**Код ТН ВЭД**
2 4 9 2 3 0	2 9 0 7 1 9 0 0 0

Условное обозначение и наименование нормативного, технического или информационного документа на продукцию (ГОСТ, ТУ, ОСТ, СТО, (М)SDS)

ТУ 2492-002-40655797-2014 Бисфенол-5

ХАРАКТЕРИСТИКА ОПАСНОСТИ

Сигнальное слово «Осторожно»

Краткая (словесная): По степени воздействия на организм, в соответствии с ГОСТ 12.1.007-75, Бисфенол-5 относится к малоопасным веществам (4 класс опасности). Вызывает раздражение в горле, ощущение герметичности в груди, кашель и затрудненное дыхание. Раздражение кожи; покраснение глаз, слезотечение, слабый отек век. Относится к группе горючих веществ (по ГОСТ 12.1.044). Может загрязнять объекты окружающей среды.

Подробная: в 16-ти прилагаемых разделах Паспорта безопасности

ОСНОВНЫЕ ОПАСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ	ПДК р.з., мг/м³	Класс опасности	№ CAS	№ ЕС
Бисфенол-5	Не установлена	Нет	128-38-1	204-883-5

ЗАЯВИТЕЛЬ ИП Ахмадуллина Альфия Гариповна (наименование организации), Казань (город)

Тип заявителя производитель, поставщик, продавец, экспортер, ~~импортер~~ (ненужное зачеркнуть)

Код ОКПО 4 0 6 5 5 7 9 7 **Телефон экстренной связи** (917) 239 33 20

Руководитель организации-заявителя _____ /А.Г. Ахмадуллина/ (подпись) (расшифровка)

ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Внесен в Регистр Паспортов безопасности

РПБ № 44178696·20·92118 от «01» октября 2024 г.

Действителен до «01» октября 2029 г.

Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик»

НАИМЕНОВАНИЕ

техническое (по НД)	**4,4'-Бифенол**
химическое (по IUPAC)	4,4-дигидроксибифенил
торговое	**4,4'-Бифенол**
синонимы	4,4-дигидроксибифенил

Код ОКПД 2 24.14.24.161

Код ТН ВЭД ЕАЭС 2907290000

Условное обозначение и наименование нормативного, технического или информационного документа на продукцию (ГОСТ, ТУ, ОСТ, СТО, (M)SDS)

ТУ 72.19.14-013-4417896-2024 4,4'-Бифенол. Технические условия;

ХАРАКТЕРИСТИКА ОПАСНОСТИ

Сигнальное слово **Осторожно**

Краткая (словесная): Умеренно опасная по степени воздействия продукция на организм по ГОСТ 12.1.007-76. При контакте с кожей может вызывать аллергическую реакцию. Горючее вещество. Предполагается, что данная химическая продукция вызывает генетические дефекты. Вредно для водных организмов с долгосрочными последствиями.

Подробная: в 16-ти прилагаемых разделах Паспорта безопасности

ОСНОВНЫЕ ОПАСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ	ПДК р.з., мг/м^3	Класс опасности	№ CAS	№ EC
4,4' - Бифенол	Не установлена	Нет	92-88-6	202-200-5
4,4´-бис(2,6-дитретбутилфенол)	Не установлена	Нет	128-38-1	204-883-5

ЗАЯВИТЕЛЬ ООО «НТЦ «Ахмадуллины», **Казань**
(наименование организации) (город)

Тип заявителя производитель, поставщик, продавец, экспортер, ~~импортер~~
(ненужное зачеркнуть)

Код ОКПО 44178696 **Телефон экстренной связи** 8 (919) 643-30-07

Руководитель организации-заявителя _____ Ахмадуллин Р.М.
(подпись) (расшифровка)

м.п.

ПАСПОРТ БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Внесен в Регистр Паспортов безопасности

РПБ № 44178696 · 20 · 70519 от «07» октября 2021 г.

Действителен до «07» октября 2026 г.

Ассоциация «Некоммерческое партнерство «Координационно-информационный центр государств-участников СНГ по сближению регуляторных практик»

НАИМЕНОВАНИЕ

техническое (по НД)	Катализатор окисления КСМ-Х на основе полипропилена
химическое (по IUPAC)	Отсутствует
торговое	Катализатор окисления КСМ-Х на основе полипропилена
синонимы	Нет

Код ОКПД 2 20.59.56.150

Код ТН ВЭД ЕАЭС 3815199000

Условное обозначение и наименование нормативного, технического или информационного документа на продукцию (ГОСТ, ТУ, ОСТ, СТО, (M)SDS)

ТУ 2175-001-40655797-2014. Катализатор окисления КСМ-Х

ХАРАКТЕРИСТИКА ОПАСНОСТИ

Сигнальное слово Отсутствует

Краткая (словесная): Умеренно опасный продукт по степени воздействия на организм согласно ГОСТ 12.1.007. Горючее вещество. Может загрязнять объекты окружающей среды.

Подробная: в 16-ти прилагаемых разделах Паспорта безопасности

ОСНОВНЫЕ ОПАСНЫЕ КОМПОНЕНТЫ	ПДК р.з., мг/м³	Класс опасности	№ CAS	№ EC
Полипропилен	10	3	9003-07-0	618-352-4
Никель (II) оксид	0,05, по никелю	1	1313-99-1	215-215-7
диКобальт триоксид	0,05/0,01, по кобальту	1	1308-04-9	215-156-7
Марганец диоксид	0,05, по аэрозолю конденсации	1	1313-13-9	215-202-6
Медь (II) оксид	1/0,5, по меди	2	1317-38-0	215-269-1

ЗАЯВИТЕЛЬ ООО «НТЦ «Ахмадуллины», Казань
(наименование организации) (город)

Тип заявителя производитель, поставщик, продавец, экспортер, ~~импортер~~
(ненужное зачеркнуть)

Код ОКПО 44178696 **Телефон экстренной связи** (843) 269-25-28

Руководитель организации-заявителя _____ Ахмадуллин Р.М.
(подпись) (расшифровка)

м.п.

Приложение Б

Государственные регистрации предоставления права на интеллектуальную собственность

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 677 226**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

QB4A Государственная регистрация предоставления права использования по договору

Вид договора: **лицензионный**

Лицо(а), предоставляющее(ие) право использования:
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU)

Лицо(а), которому(ым) предоставлено право использования:
Публичное акционерное общество "Оркнефтеоргсинтез" (RU)

Условия договора: **неисключительная лицензия на срок действия патента на территории РФ, ПАО "Оркнефтеоргсинтез".**

Дата и номер государственной регистрации предоставления права использования по договору:
23.06.2020 РД0334900

Дата внесения записи в Государственный реестр: **23.06.2020**

Дата публикации и номер бюллетеня: **23.06.2020 Бюл. №18**

RU 2677226

RU 2677226

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 677 226**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

QB4A Государственная регистрация предоставления права использования по договору

Вид договора: **лицензионный**

Лицо(а), предоставляющее(ие) право использования:
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU)

Лицо(а), которому(ым) предоставлено право использования:
Общество с ограниченной ответственностью "ПЕРВЫЙ ЗАВОД" (RU)

Условия договора: **неисключительная лицензия на срок действия патента на территории: РФ, ООО "ПЕРВЫЙ ЗАВОД".**

Дата и номер государственной регистрации предоставления права использования по договору:
15.07.2020 РД0336461

Дата внесения записи в Государственный реестр: **15.07.2020**

Дата публикации и номер бюллетеня: **15.07.2020 Бюл. №20**

RU 2677226

RU 2677226

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 677 226**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

QB4A Государственная регистрация предоставления права использования по договору

Вид договора: **лицензионный**

Лицо(а), предоставляющее(ие) право использования:
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU)

Лицо(а), которому(ым) предоставлено право использования:
Акционерное общество "Газпромнефть - Московский НПЗ" (RU)

Условия договора: **неисключительная лицензия на срок действия патента на территории РФ.**

Дата и номер государственной регистрации предоставления права использования по договору:
16.01.2023 РД0419591

Дата внесения записи в Государственный реестр: **16.01.2023**

Дата публикации и номер бюллетеня: **16.01.2023 Бюл. №2**

RU 2677226

RU 2677226

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 677 226**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

QB4A Государственная регистрация предоставления права использования по договору

Вид договора: **лицензионный**

Лицо(а), предоставляющее(ие) право использования:
Ахмадуллина Альфия Гариповна (RU)

Лицо(а), которому(ым) предоставлено право использования:
Акционерное общество "Новошахтинский завод нефтепродуктов" (RU)

Условия договора: **неисключительная лицензия на срок действия патента на территории РФ.**

Дата и номер государственной регистрации предоставления права использования по договору:
18.01.2023 РД0419926

Дата внесения записи в Государственный реестр: **18.01.2023**

Дата публикации и номер бюллетеня: **18.01.2023 Бюл. №2**

RU 2677226

RU 2677226

Приложение В

Акты

Лицензиар:
Индивидуальный предприниматель Ахмадуллина Альфия Гариповна
Юридический адрес: 420139
г. Казань, ул. Ю.Фучика, д.44, кв.132, РФ
Почтовый адрес: 420139, Казань, а/я 088, РФ.
ИНН 165900014670
Свидетельство серии 16 № 002952889 от 17.12.04г, ЕГРИП № 304165935200121
Банковские реквизиты:
Банк Татарстан № 8610 в филиале ПАО «Сбербанк России», г. Казань
Р/с 40802810062210000845
к/с 30101810600000000603
ИНН/КПП 7707083893/165902001,
БИК 049205603 ОГРН1027700132195
e-mail: ahmadullins@gmail.com

Лицензиат:
Акционерное общество «Новошахтинский завод нефтепродуктов»
Юридический адрес: 346367, Ростовская область, м.р-н Красносулинский, с.п. Киселевское, тер автомобильной дороги общего пользования федерального значения А-270, км 882-й., зд. 1
ИНН 6151012111; КПП 997250001
Регистрационный номер (ОГРН) 1046151001071; Код по ОКПО 73281024
Банковские реквизиты:
Р/с: 40702810007000000980
К/с: 30101810800000000211
Полное наименование банка РОСТОВСКИЙ РФ АО "РОССЕЛЬХОЗБАНК"
БИК: 046015211
e-mail: kanc@nznp.ru

АКТ №2
приемки-сдачи
работы по Лицензионному договору № 12-01/22 от 29.09.2022 г., (Регистр. № ФИПС РД0419926 от 18.01.2023 г.)
с АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов» на покупку неисключительной лицензии
на использование изобретений по патентам РФ № 2603635, № 2677226 и №2529500 для «Установка ЭЛОУ-АВТ 2,5 (II). Блок получения сжиженных углеводородных газов АО «НЗНП». Блок получения СУГ».

Индивидуальный предприниматель Ахмадуллина Альфия Гариповна (ИП Ахмадуллина А.Г.), осуществляющая свою деятельность без образования юридического лица на основании свидетельства о государственной регистрации физического лица в качестве индивидуального предпринимателя серии 16 № 002952889 от 17.12.2004 г., именуемая в дальнейшем «Лицензиар», с одной стороны,

и

Акционерное общество «Новошахтинский завод нефтепродуктов» (АО «НЗНП»), именуемое в дальнейшем «Лицензиат», в лице Директора Петрова Алексея Анатольевича, действующего на основании доверенности № 123-2023 от 12.12.2023 г., с другой стороны, совместно именуемые «Стороны», составили настоящий Акт о нижеследующем:

1. Лицензиар, в соответствии с условиями Лицензионного договора № 12-01/22 от 29.09.2022г. оказал, а Лицензиат принял следующие Услуги: ввод в эксплуатацию блока демеркаптанизации СУГ и достижение рабочих характеристик: **Второй платеж** (п. 7.2.2 Договора № 12-01/22 от 29.09.2022г.).

2. Общая стоимость оказанных Услуг, указанных в п. 1 составляет 500 000 (пятьсот тысяч) рублей 00 копеек. В соответствии с Федеральным законом № 104-ФЗ от 24.07.2002 и применением Исполнителем упрощённой системой налогообложения НДС не облагается.

3. Вышеперечисленные услуги оказаны полностью и в срок. Лицензиат претензий по объему, качеству и срокам оказания услуг не имеет.

4. Настоящий Акт составлен в 2 (двух) экземплярах, имеющих равную юридическую силу, по одному для каждой Стороны.

Подписи Сторон

Лицензиар:
Патентовладелец

/А.Г. Ахмадуллина/

16.09.2024 г.

Лицензиат:
Директор

/А.А. Петров/

02.10.2024

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

по договору на выполнение работ № 21/НИ240/0240 от 08 июля 2021 г.

«11» ноября 2025 года

Акционерное общество «Новошахтинский завод нефтепродуктов» (АО «НЗНП»), именуемое в дальнейшем «Заказчик», в лице Директора Петрова Алексея Анатольевича, действующего на основании доверенности № 100-2022 от 15.12.2022 г. составил настоящий Акт о нижеследующем:

В соответствии с п. 1.1. Договора №21/НИ240/0240 от 08.07.2021 (далее Договор) Исполнитель выполнил работы, предусмотренные Техническим заданием, а именно:

1. Провел рассмотрение и согласование направленной Заказчиком технической документации и программы проведения пуско-наладочных работ для блока получения СУГ установки ЭЛОУ-АВТ-2,5 (II) в части узла демеркаптанизации СУГ и регенерации щелочи.
2. Обеспечил присутствие на территории Заказчика специалистов Исполнителя для технического сопровождения при проведении работ по загрузке катализатора КСМ-Х на основе олигопирокатехолата меди в колонну К-9 и емкость Е-35.
3. Осуществлял контроль за правильностью выполнения ПНР узла демеркаптанизации СУГ и регенерации щелочи блока получения СУГ установки ЭЛОУ-АВТ-2,5 (II), выдавал необходимые разъяснения, технические указания, консультации и рекомендации.

Качественные показатели продукции, полученной, при проведении ПНР узла демеркаптанизации СУГ и регенерации щелочи блока получения СУГ установки ЭЛОУ-АВТ-2,5 (II) соответствуют условиям Договора и Техническому заданию.

Достигнутое качество получаемого продукта на выходе узла демеркаптанизации СУГ и регенерации щелочи блока получения СУГ установки ЭЛОУ-АВТ-2,5 (II):

Наименование параметра	Техническое задание	Фактически получено
Содержание меркаптановой серы	Не более 10 мг/кг	Не более 10 мг/кг
Общее содержание серы	Не более 10 мг/кг	Не более 10 мг/кг
Содержание свободной воды и щелочи	Отсутствие	Отсутствие

Экономический эффект от внедрения составил 160,9 млн. рублей за 2023-2024 гг.

Заказчик:

Директор АО «НЗНП» _____ /А.А. Петров/

Заместитель директора АО «НЗНП» _____ /К.Н. Долгополов/

Главный технолог АО «НЗНП» _____ /В.С. Храпенко/

Начальник ОБЭАП АО «НЗНП» _____ /Л.В. Жданова/

Акт № 13 от 20 сентября 2024 г
передачи опытной партии мономера 4,4′-диоксидифенила
(этап 11 Изготовление (наработка) опытной партии мономера и проведение приемочных испытаний не менее 20 кг)

Настоящий акт составлен о том, что в соответствии с Договором № 223ЕП-24-112 от 08.05.2024 по теме: «Синтез мономеров для суперконструкционных полимеров» ООО «НТЦ Ахмадуллины» передали для испытаний Заказчику 20 (Двадцать) кг 4,4′-диоксидифенила (этап 11).

Таблица 1

№ п/п	Наименование	Единица измерения	Кол-во	Дата передачи
1.	4,4′-диоксидифенил	кг	10,0	20.09.2024
2.	4,4′-диоксидифенил	кг	10,0	20.09.2024

Настоящий Акт составлен в двух экземплярах, имеющих равную юридическую силу, по одному для каждой из Сторон.

Работу сдал
от Исполнителя:
Генеральный директор
ООО «НТЦ «Ахмадуллины»

_____Ахмадуллин Р.М.

Работу принял
от Заказчика:
Директор ОУП ФГБОУ ВО
«КНИТУ»

_____Догадина Л.М.