

## СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМ ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ И ХИНОНОВ 3,3',5,5'-ТЕТРА-*трет*-БУТИЛ-*транс*-СТИЛЬБЕНХИНОНОМ

© Т.Ф.Нигматуллин<sup>1@</sup>, Р.М.Ахмадуллин<sup>2</sup>, А.С.Газизов<sup>3</sup>,  
А.Г.Ахмадуллина<sup>2</sup>, Н.А.Мукменева<sup>1</sup>, Х.И.Хоанг<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет  
420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68; e-mail: timurhadidchemist@gmail.com

<sup>2</sup>НТЦ «АхмадуллинS – Наука и Технологии», Казань

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

Поступила 30 августа 2017 г.

*Исследованы реакции окислительного дегидрирования гидрохинона, пирокатехина и 1,4-бензохинона с использованием 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-транс-стильбенхинона в качестве окислителя. Синтезированы полигидрохиноны и полихиноны олигомерной природы. Подобраны условия проведения реакций, синтезированные олигомеры охарактеризованы методами ИК спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии MALDI TOF.*

Химия соединений с системой сопряжения – одно из развивающихся направлений в области синтеза новых органических материалов. Свойства сопряженных соединений определяются электронным строением их молекул и наличием сопряжения. Молекулярные системы с сопряженными связями и комплексы с переносом заряда обладают электропроводимостью, равной или близкой к проводимости металлов, если вследствие определенной кристаллической структуры возникают благоприятные условия для делокализации электронов [1, 2].

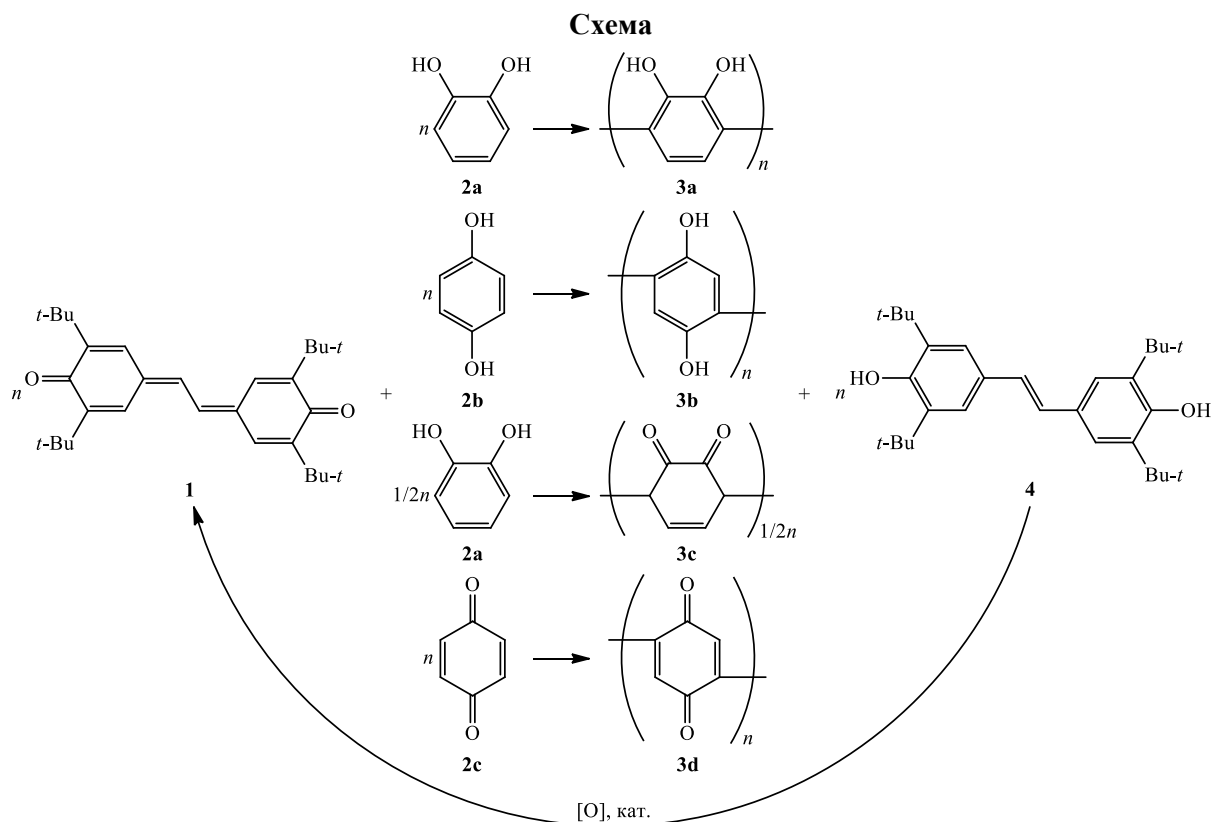
Соединения с системой сопряженных связей в силу специфических свойств могут в ряде случаев быть ингибиторами цепных, в том числе и окислительных процессов. Поэтому они могут быть использованы в качестве стабилизаторов полимерных материалов в условиях старения. Особенность таких стабилизаторов – отсутствие передачи реакционной цепи распада полимеров, что отличает их от других стабилизаторов – антиоксидантов, содержащих подвижные атомы водорода [3]. Применение систем с сопряженными связями, таких как полигидрохиноны и полихиноны, в качестве химических стабилизаторов открывает дополнительные перспективы при решении проблем, связанных с повышением температурного предела переработки и эксплуатации полимеров.

В литературных источниках описан ряд методов получения полигидрохинонов и полихинонов: электроокислительная полимеризация [4–6], фермента-

тивная полимеризация [7] и металлоорганическая поликонденсация на основе дегалогенирования [8]. Наиболее простой способ – химическая окислительная полимеризация [9–11].

При восстановлении 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-1,1'-бис(циклогекса-2,5-диен-1-илиден)-4,4'-диола до 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилбифенил-4,4'-ола в присутствии гидрохинона образуются 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилбифенил-4,4'-ол и олигомер (полихинон) [12]. Мы изучили реакции окислительного дегидрирования пирокатехина **2a**, гидрохинона **2b** и 1,4-бензохинона **2c** с использованием 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-транс-стильбенхинона [4,4'-(этан-1,2-диилиден)бис(2,6-ди-трет-бутилциклогекса-2,5-диен-1-она)] **1** в качестве окислителя (см. схему).

Стильбенхинон **1** с объёмистыми заместителями в качестве окисляющего агента не описан, и его применение позволяет одновременно получить как полифенолы **3a, b** и полихиноны **3c, d**, так и 4,4'-этен-1,2-диилбис(2,6-ди-трет-бутилфенол) **4**. Реакция протекает в присутствии воды в нейтральной, кислой или щелочной средах в углеводородном апротонном растворителе (толуоле), в котором растворены дегидрирующий агент и исходный мономер. Температурный интервал реакции 50–200°C, продолжительность 30 мин. Полихиноны **3c, d** отфильтровываются из водной фазы, соединение **4** кристаллизуется при охлаждении до комнатной температуры из углеводородной фазы.



Для восстановления стибенхинона **1** до соединения **4** необходимо два атома водорода. Это обуславливает эквимольное соотношение реагентов, взятых в реакцию.

При сопоставлении ИК спектров стибенхинона **1** и соединения **4** (рис. 1) видно, что в спектре соединения **4** полностью исчезли полосы поглощения группы сопряженного диена  $\text{Ar}=\text{C}=\text{C}=\text{Ar}$  ( $1605\text{ см}^{-1}$ ) и карбо-

нильной группы  $\text{C}=\text{O}$  ( $1605\text{ см}^{-1}$ ), характерные для соединения **1**. Вместо этого появились полосы поглощения гидроксильной группы  $\text{OH}$  ( $3627$  и  $1231\text{--}1133\text{ см}^{-1}$ ) и этиленовой связи  $\text{C}=\text{C}$  ( $1437$  и  $660\text{--}730\text{ см}^{-1}$ ), характерные для соединения **4**. Дополнительным подтверждением образования соединения **4** является его температура плавления  $240^\circ\text{C}$  [13].

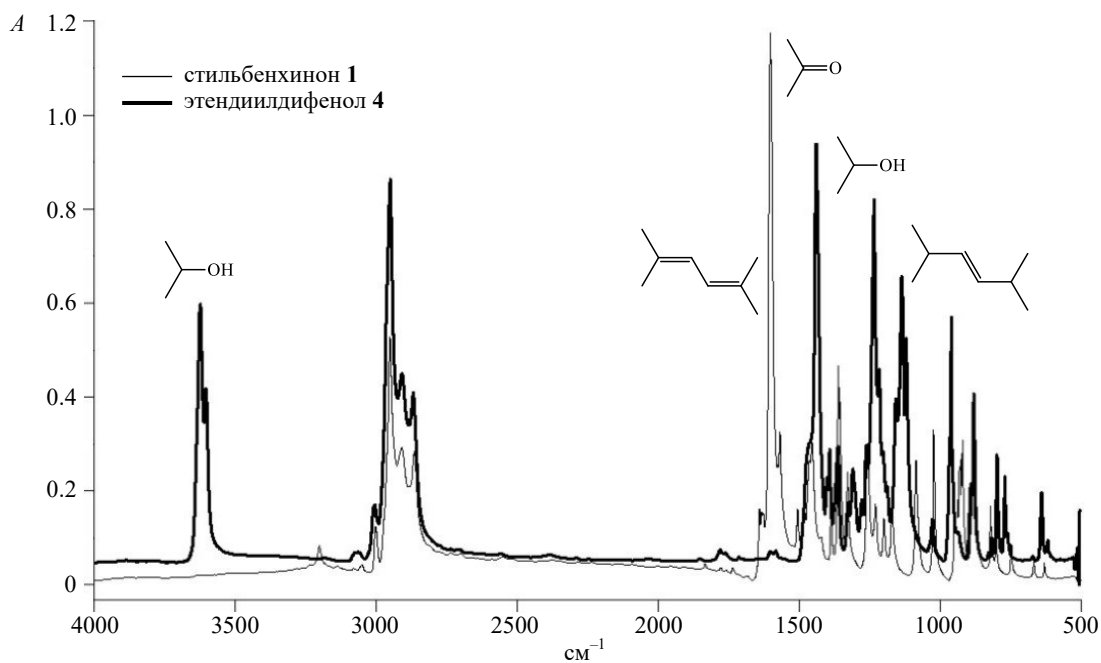


Рис. 1. ИК спектры соединений **1** и **4**.

К достоинствам предлагаемого способа относится высокая конверсия стильбенхинона **1** (98%), образующегося в процессе окислительного дегидрирования, высокий выход полихинона (97%), легкость разделения и выделения продуктов реакции. Легкая регенерация исходного стильбенхинона **1** из образующегося бисфенола **4** дает возможность создания техно-

логии синтеза полихинонов по непрерывной схеме с минимальным расходом стильбенхинона **1**.

Нами исследованы влияние на протекание реакции температуры, среды (нейтральной, кислой, щелочной), концентрации щелочного раствора (табл. 1), а также растворимости реагентов в органических и неорганических растворителях (табл. 2).

Таблица 1

Конверсия стильбенхинона **1** в реакции олигомеризации соединений **2a–c**<sup>a</sup>

Мономер	Количество соединения <b>1</b> , взятого в реакцию, г	Температура реакции, °С	Среда (концентрация водного раствора, моль/л)	Конверсия соединения <b>1</b> , %	Выход олигомера <b>3</b> , г
<b>2a</b>	10.0	160	NaOH (0.775)	92.00	1.07
<b>2b</b>	10.0	160	NaOH (0.775)	98.25	1.22
<b>2c</b>	5.0	160	NaOH (0.775)	83.50	1.03
	5.0	150	NaOH (0.775)	87.50	1.06
	5.0	170	NaOH (0.775)	91.75	1.11
	5.0	200	NaOH (0.775)	98.00	1.20
	5.0	100	NaOH (0.775)	15.00	0.15
	5.0	150	KOH (0.775)	73.00	0.87
	5.0	160	LiOH (0.775)	63.00	0.73
	5.0	160	H <sub>2</sub> O	27.50	0.20
	5.0	160	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1)	30.00	0.32
	5.0	160	–	0.00	0.0

Примечание. <sup>a</sup>Условия протекания реакции: количество мономера 1.24 г (0.0115 моль), стильбенхинона **1** 0.0115 или 0.023 моль, водного раствора 5 мл, скорость вращения мешалки 1400 об/мин, продолжительность реакции 30 мин.

Таблица 2

Растворимость соединений **3a–d**<sup>a</sup>

Растворитель	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>3d</b>
Дистиллированная вода	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
0.98%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	М	Н	Н	Н
22%-ная NaOH	Р	Р	М	Р
11%-ная NaOH	Р	Р	М	Р
5%-ная NaOH	Р	Р	М	Р

Примечание. <sup>a</sup>Н – нерастворимо, М – малорастворимо, Р – растворимо.

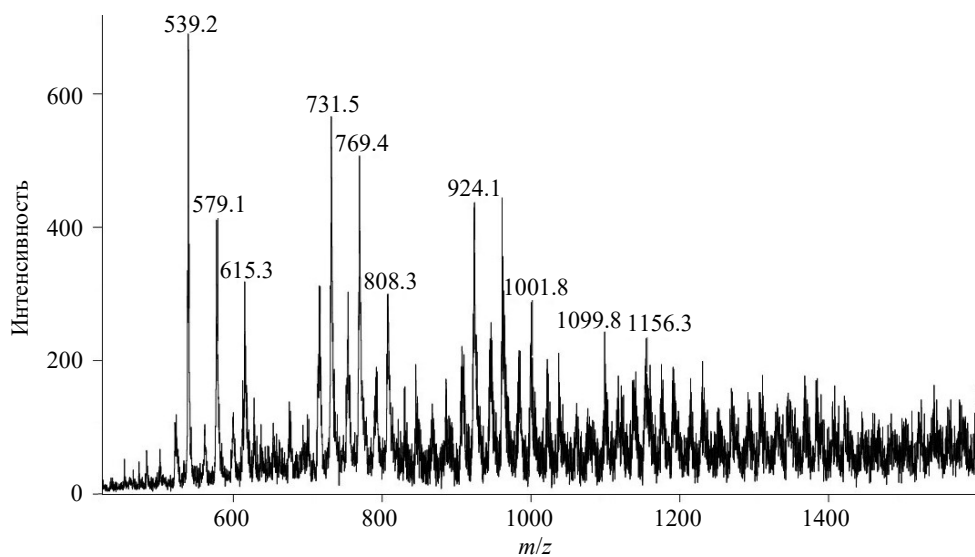
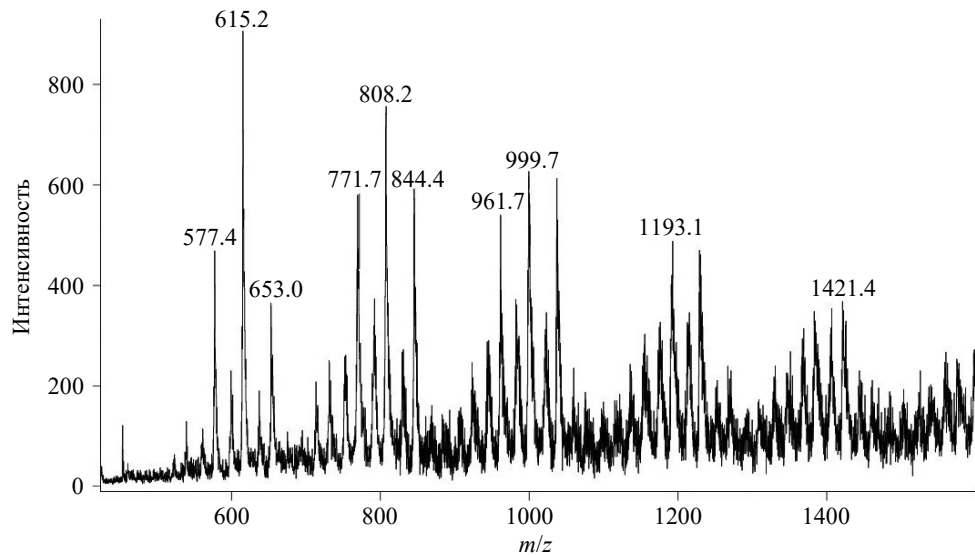
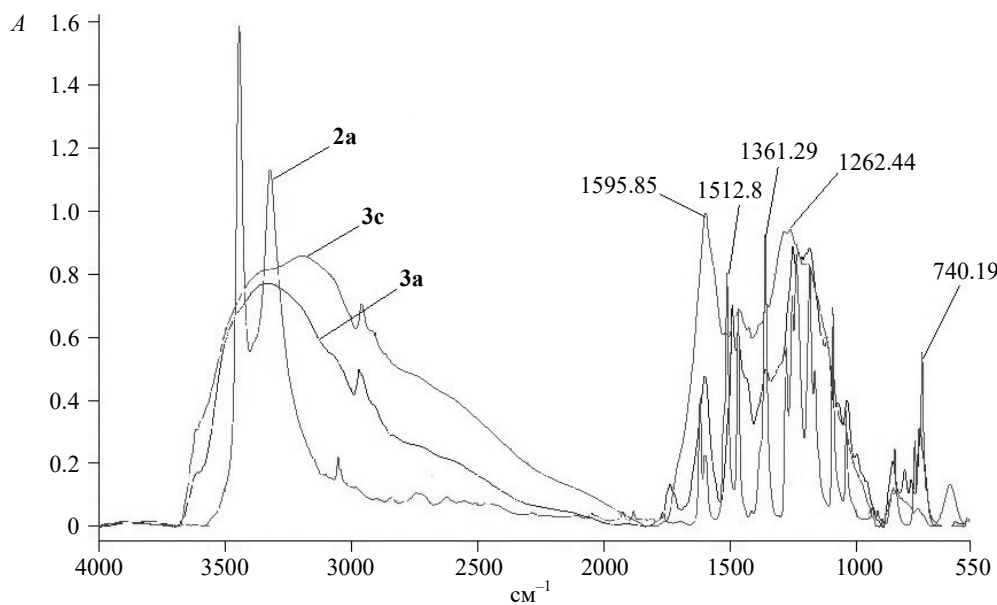
Наибольшая конверсия соединения **1** достигается при проведении реакции в щелочной среде с гидроксидом натрия. С повышением температуры конверсия стильбенхинона **1** увеличивается и достигает максимума (98%) при 200°C (табл. 1). В отсутствие воды

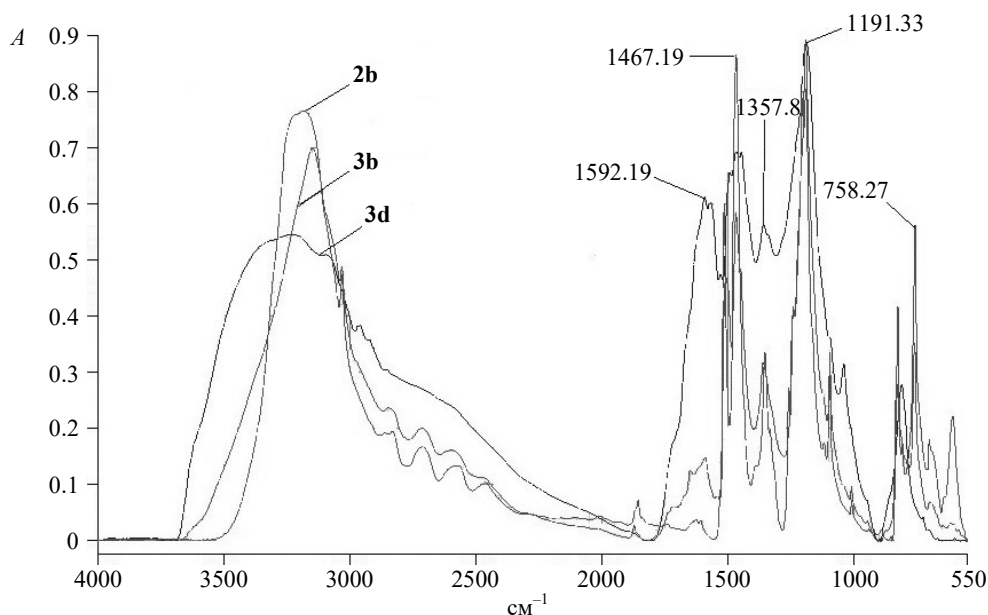
реакция не идёт, что указывает на участие воды в реакции [14].

Олигомерные соединения **3a–d** нерастворимы в воде, толуоле, слаборастворимы в ацетоне и ацетонитриле. Полигидрохинон **3b** и полипирокатехин **3a** хорошо растворимы в ДМФА и ДМСО. Все олигомеры кроме поли-*орто*-бензохинона **3c** хорошо растворяются в растворах щелочей (табл. 2).

Молекулярную массу соединений **3a, b**, растворенных в ДМФА, определяли методом MALDI TOF. Как следует из рис. 2 и 3, исследуемые соединения представляют собой набор фрагментов различной молекулярной массы с наибольшим значением 1156.3 (**3b**), 1421.4 (**3a**). Степень полимеризации исследуемых соединений варьируется в пределах 5–15 звеньев.

Сравнение спектров соединения **2a** и соединений **3a, c** (рис. 4) показывает, что полосы поглощения при 1361, 1100 и 675 см<sup>-1</sup> характерны только для соединения **2a**. Карбонильной связью С=О обладает только соединение **3c**, что подтверждается полосой поглощения 1595 см<sup>-1</sup>. Широкие полосы 3500–3000 см<sup>-1</sup> образцов **3a, c** указывают на их олигомерную природу, полоса 3200 см<sup>-1</sup> связана с образованием полиассоциатов [4].

Рис. 2. Масс-спектр полигидрохинона **3b**.Рис. 3. Масс-спектр полипирокатехина **3a**.Рис. 4. ИК спектры соединений **2a**, **3a**, **с**.

Рис. 5. ИК спектры соединений **2b**, **3b**, **d**.

В ИК спектрах соединений **2b**, **3b**, **d** (рис. 5) полосы поглощения ароматических связей C–H и C–C при 610, 828 и 1855  $\text{cm}^{-1}$  характерны только для соединения **2b**; полоса поглощения 1592  $\text{cm}^{-1}$  (карбонильная связь C=O) присутствует только у соединения **3d**. ИК спектры находятся в соответствии с предполагаемыми структурами соединений **3b**, **d**, в которых содержатся различные функциональные группы. Появление полосы 3400  $\text{cm}^{-1}$  обусловлено образованием полиассоциатов [4].

Данные элементного анализа соединения **3d** совпадают с расчётными для соединения  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2)_n$ , образовавшегося из соединения **2c** ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ), что свидетельствует об идентичности их функционального состава.

### Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на инфракрасном Фурье-спектрометре Spectrum Two (Perkin Elmer). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  получен на спектрометре Bruker Avance-600 относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  ( $\delta$  2.50 м.д.). Молекулярную массу соединений **3a**, **b** определяли на масс-спектрометре высокого разрешения с лазерно-десорбционной ионизацией (MALDI TOF) Bruker Daltonik GmbH, матрица – 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Элементный анализ проводили на рабочей станции AURIGA Cross Beam (Carl Zeiss), оснащенной спектрометром энергетической дисперсии INCAX-MAX (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ. Построение кинетических кривых конверсии стильбенхинона **1** в соединение **4** проводили по данным светопоглощения реакционных растворов стильбенхинона **1** на

спектрофотометре Экрос ПЭ5300В ( $\lambda$  520 нм). Анализ компонентного состава реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Хроматэк Кристалл-5000.

Реакции проводили на установке, состоящей из реактора, представляющего собой металлический цилиндрический сосуд из нержавеющей стали емкостью 150 мл, манометра, термодары, датчика регулирования температуры и магнитной мешалки MR–Hei–Standard Heildolf с функциями обогрева и регулирования скорости перемешивания реакционной массы. В реактор загружали 5.0 г (0.0115 моль) стильбенхинона **1**, 1.24 г (0.0115 моль) соединения **2a–c**, водный раствор гидроксида натрия (лития или калия) и 50.0 мл толуола. Для получения соединения **3c** количество стильбенхинона **1** увеличивали вдвое. Реакции в присутствии водного раствора серной кислоты и в отсутствие воды проводили аналогично. При достижении температуры реакционного раствора 100–200°C включали перемешивание и проводили реакцию в течение 30 мин. Расходование стильбенхинона **1** определяли в пробах фотоколориметрическим методом на спектрофотометре при длине волны  $\lambda$  520 нм. По окончании реакции выключали магнитную мешалку и обогрев. При 85°C автоклав открывали, олигомерные продукты реакции **3a–d** отфильтровывали (табл. 1). Фильтрат охлаждали до комнатной температуры, соединение **4** выпадало в осадок. Нижний слой реакционной массы – водно-щелочной раствор – нейтрализовали 0.1 н. HCl до pH 7, выпавший черный осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой.

**4,4'-(Этан-1,2-диилден)бис(2,6-ди-*трет*-бутилциклогекса-2,5-диен-1-он) (1)**. Температура реакции 90°C, продолжительность 90 мин, скорость подачи

кислорода  $300\text{ ч}^{-1}$ , катализатор – 10%-ный раствор NaOH, объем растворителя (керосин) 50 мл, скорость перемешивания реакционного раствора 1400 об/мин [15]. Выход 99%, т.пл.  $315^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3003 ( $\text{CH}_{\text{Ar}}$ ), 2952, 2909, 2865 (Me), 1640, 1605 [ $\text{C}=\text{C}$  (Ar)], 1605 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1600, 1454 [ $\text{C}=\text{C}$  (Ar)], 1360, 1256 (*t*-Bu). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  [ $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ , 600 МГц],  $\delta$ , м.д.: 1.42 с [36H, C( $\text{CH}_3$ )], 6.54 с (2H, =CH), 7.19 с (4H<sub>аром.</sub>). Найдено, %: C 82.80, 82.56; H 9.73.  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_2$ . Вычислено, %: C 82.55; H 10.15.

**Полипирокатехин (3a).** Выход 86%. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3600 (ОН), 1600, 1512 (Ar), 1350, 1250, 1180 (СОН).

**Полигидрохинон (3b).** Выход 89%. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3150 (ОН), 1590, 1510 (Ar) 1352, 1350, 1185 (СОН).

**Поли-орто-бензохинон (3c).** Выход 80%. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3200 (ОН), 1595 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1557, 1262 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1262 ( $\text{C}-\text{C}$ ), 740 (СН).

**Поли-пара-бензохинон (3d).** Выход 85%. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3400 (ОН), 1592 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1450, 1358 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1119 ( $\text{C}-\text{C}$ ), 1050, 800 (СН). Найдено, %: C 67.9; H 1.88. Вычислено, %: C 64.24; H 2.81.

**4,4'-[(E)-Этен-1,2-диил]бис(2,6-ди-трет-бутил-фенол) (4).** Выход 98%. Светло-желтое вещество, т.пл.  $214^\circ\text{C}$ . ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3627, 3607 (О–Н), 3003 [ $\text{C}-\text{H}$  (Ar)], 2952, 2909, 2865 (Me), 1437, 1420 [ $\text{C}=\text{C}$  (Ar)], 1360, 1256 (*t*-Bu), 1231, 1133 (СОН), 960, 730, 660 [ $\text{CH}$  (Ar)].

### Список литературы

1. Tibaoui T., Ayachi S., Hamidi M., Bouachrine M., Paris M., Alimi K. *J. Appl. Polymer Sci.* **2010**, *118*, 711.
2. Akhmadullin R.M., Akhmadullina A.G., Mukmeneva N.A., Gazizov A.R., Tagirov L.R., Klochkov V.V., Yavkin B.V., Orlinkii S.B., Nigmatullin T.F. *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.* **2016**, *7* (2), 577.
3. Furlani A., Russo M.V., Cataldo F. *Synth. Met.* **1989**, *29* (1), 507.
4. Садых-Заде С.И., Рагимов А.В., Сулейманова С.С., Лиогонький Б.И. *Высокомолекуляр. соед.* **1972**, *14* (6), 1395.
5. Zhang A.J., He J., Guan Y., Li Z.Y., Zhang Y.J., Zhu J.X. *Sci. China-Chem.* **2012**, *55*, 5.
6. Yamamoto K., Asada T., Nishide H., Tsushida E. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63* (4), 1211.
7. Wang P., Martin B.D., Parida S., Rethwisch D.G., Dordick J.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (51), 12885.
8. Берлин А.А., Рагимов А.В., Садых-Заде С.И., Гаджиева Т.А., Тахмазов Б.М. *Высокомолекуляр. соед.* **1975**, *17* (1), 111.
9. Yamamoto T., Kimura T. *Macromolecules.* **2011**, *44* (7), 2245.
10. Magdy W. Saba, Tarek M. Madkour, Ahmady A. Yassin. *Polymer Degrad. Stab.* **1988**, *22*, 195.
11. Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина А.Г. Пат. № 2552516 (2015). РФ.
12. Ахмадуллин Р.М., Гатиятуллин Д.Р., Ахмадуллина А.Г., Верижников Л.В., Мукменева Н.А. *Вестн. тех. ун-та.* **2014**, *17* (6), 160.
13. Bonn C.R., Compbell T.W. *J. Org. Chem.* **1957**, *22* (4), 458.
14. Рагимов А.В., Бекташи Ф.Т., Лиогонький Б.И. *Высокомолекуляр. соед.* **1975**, *17* (12), 2753.
15. Хоанг Х.И., Ахмадуллин Р.М., Ахмадуллина Ф.Ю., Закиров Р.К., Ахмадуллина А.Г., Газизов А.С. *ЖОрХ.* **2018**, *54*, 1006. [Hoang H.Y., Akhmadullin R.M., Akhmadullina F.Y., Zakirov R.K., Akhmadullina A.G., Gazizov A.S. *Russ. J. Org. Chem.* **2018**, *54*, 1008.]