

УДК 667.283.72

АЦИЛИРОВАНИЕ *О*-КРЕЗОЛА ПИРОМЕЛЛИТОВЫМ ДИАНГИДРИДОМ

© 2019 г. В. П. Нехорошев^{1,*}, А. С. Князев², И. Э. Нифантьев^{3,4}

¹Сургутский государственный университет, Сургут, 628400 Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634000 Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

⁴Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, 121609 Россия

*E-mail: nvr.atact@mail.ru

Поступила в редакцию 04.04.2019 г.

После доработки 29.05.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

В статье приводятся результаты экспериментальных исследований по ацилированию *о*-крезола пиромеллитовым диангидридом (ПМДА). Экспериментально подобраны оптимальные условия реакции ацилирования *о*-крезола ПМДА. Синтез проводят в расплаве *о*-крезола при 120°C в течение 30 ч при следующем молярном соотношении реагентов: ПМДА: *о*-крезол : SnCl₄ = 1.0 : 4.1 : 2.0. Выход 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитиды составляет 62.0% от теоретического. Строение целевого продукта синтеза доказано физико-химическими методами: элементным анализом, тонкослойной хроматографией (ТСХ), УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопией, ДСК, высокоэффективной жидкостной хроматографией-масс-спектрометрией (ВЭЖХ/МС). Изучение свойств 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитиды позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов.

Ключевые слова: ацилирование, пиромеллитовый диангидрид, *о*-крезол

DOI: 10.1134/S002824211906011X

Продукты ацилирования фенолов фталевым ангидридом, такие как фенолфталеин, крезолфталеин (КФ), флуоресцеин и др., широко используются в качестве кислотно-основных индикаторов, антисептиков в композициях косметических средств и лекарственных препаратов, мономеров для синтеза полимеров с ценным комплексом свойств и химических маркеров для идентификации веществ, материалов и изделий [1–3]. С этой точки зрения представляют практический интерес полифункциональные тетрафенольные продукты ацилирования фенолов пиромеллитовым диангидридом, поскольку возможности их практического использования значительно расширяются. В.А. Сергеев с соавт. исследовали ацилирование фенола ароматическими тетракарбонными кислотами и их диангидридами [4]. Ацилирование фенола проводили в расплаве реагентов с использованием в качестве катализаторов серной кислоты и различных кислот Льюиса. Взаимодействие реагентов контролировали, определяя содержание непрореагировавшего фенола в реакционной смеси. Экспериментально показано, что наилучшим каталитическим эффектом обладает четыреххлористое олово, использование которого позволяет снизить температуру реакции до 80–100°C и уменьшить до минимума образова-

ние побочных и смолообразных продуктов. Степень конверсии фенола при взаимодействии его с ПМДА при 120°C в течение 8 ч достигала 97.3%. При ацилировании фенола ПМДА образуются четыре продукта реакции с преобладанием до 80% дилактонов, изомерных крезолпиромеллитинов (КП) или 3,3,7,7-тетраakis(4-оксифенил)пиромеллитиды и 3,3,5,5-тетраakis(4-оксифенил)пиромеллитиды с низким выходом 17 и 13% соответственно. Взаимодействие *о*-крезола с ПМДА в указанной работе не исследовали.

В работе [5] проведены поисковые исследования по синтезу пиромеллитовых индикаторов конденсацией ПМДА с фенолами различного строения с использованием в качестве катализатора безводного хлорида цинка, который успешно используется при синтезах фталейнов. В реакции с *о*-крезолом хлорид цинка оказался малоэффективным катализатором с низкой активностью и региоселективностью, выход целевого продукта реакции *о*-крезолпиромеллитина (КП) составлял всего 28.0%.

Целью настоящей работы является разработка методики синтеза нового соединения *о*-крезолпиромеллитина или 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитиды ацилированием *о*-крезола

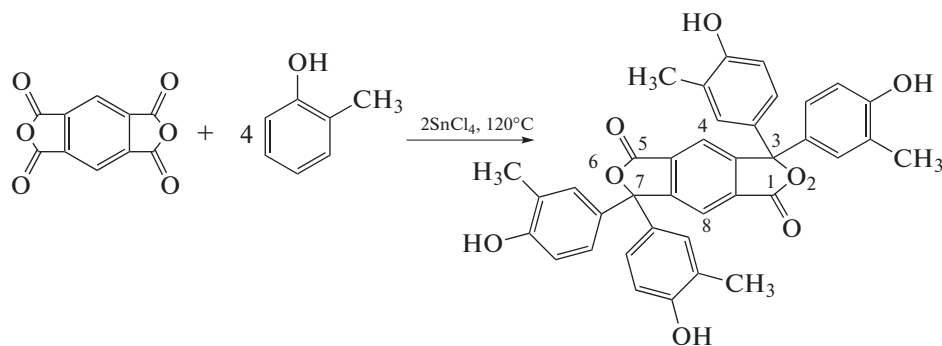
ПМДА с использованием четыреххлористого олова в качестве катализатора, исследование строения и свойств целевого продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов и растворителей при выполнении синтезов использовали *o*-крезол с содержанием основного вещества 99.0%; ПМДА с содержанием основного вещества 99.0 (MERCK-Schuchardt); безводный SnCl₄ марки ч.; КОН марки ч. д. а.; 95%-ный этиловый спирт; хлористый ацетил марки ч. д. а.; пиридин 99% "Fluka"; 36%-ная соляная кислота марки х. ч.; хроматографические пластины для ТСХ марки "sorbfil ПТСХ-П-А" размером 10 x 10 см.

Синтез *o*-крезолпиромеллитина. Синтез проводят в расплаве *o*-крезола при 120°C в течение 30 ч при следующем молярном соотношении реагентов: ПМДА : *o*-крезол : SnCl₄ = 1.0 : 4.1 : 2.0. Используют немецкую лабораторную установку фирмы "Hidolph", оборудованную стеклянным четырехгорлым реактором на 500 мл, электриче-

ской регулируемой мешалкой, электронагревателем с платиновой термопарой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. В реактор загружают 43.6 г (0.2 М) ПМДА, постепенно по каплям при перемешивании дозируют 104.2 г (0.4 М) SnCl₄. В реакторе образуется ярко окрашенный фиолетовый комплекс. В реакционную смесь медленно дозируют при 25°C 108.14 г (0.82 М) *o*-крезола. Реакционную смесь нагревают до 120°C и выдерживают при интенсивном перемешивании в течение 30 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, а затем медленно нейтрализуют 20%-ным водным раствором едкого натра до pH 10. Вишневый раствор охлаждают в холодильнике в течение суток. Выпавший осадок оксихлоридов олова отфильтровывают под вакуумом в воронку Бюхнера. Фильтрат из колбы Бунзена нейтрализуют соляной кислотой до pH 3, охлаждают 12 ч в холодильнике, отфильтровывают выпавший осадок, промывают его ледяной водой и сушат при 60°C. Реакция проходит по следующей схеме:



Осадок помещают в колбу Вюрца установки для перегонки с водяным паром, затем проводят отгонку с водяным паром непрореагировавшего *o*-крезола. Содержание последнего в конденсате контролируют качественной реакцией с 5.0%-ным водным раствором FeCl₃. Отгонку *o*-крезола прекращают после исчезновения фиолетового окрашивания конденсата при добавлении хлорида железа. Полученный осадок отфильтровывают, сушат и ацилируют при 120°C в течение одного часа хлористым ацетилем в ледяной уксусной кислоте с добавлением пиридина в качестве акцептора хлористого водорода. В реактор загружают 98.6 г осадка, полученного после отгонки *o*-крезола, добавляют 45.7 мл (0.64 М) ацетилхлорида и 49.6 мл пиридина. Реакционную смесь перемешивают и охлаждают в бане со льдом до 20°C, приливают 200 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают до кипения (118°C) и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Реакционную смесь охлаждают в холодильнике до 10°C, затем отфильтровывают выпавший серый осадок и промыва-

ют его охлажденным ацетоном. Выход 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-ацетоксифенил)-пиромеллитиды составляет 97.0 г (62.0%). При охлаждении до 10°C фильтрата, разбавленного 150 мл воды, осадок второго изомера ацильного замещенного 3,3,5,5-тетраakis(3-метил-4-ацетоксифенил)пиромеллитиды не образуется, что можно объяснить стерическими препятствиями, мешающими синтезу этого изомера. Гидролиз ацетильного производного осуществляют в стеклянном реакторе объемом 250 мл, снабженном мешалкой, терморегулятором и обратным холодильником. Загружают 97.0 г 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-ацетоксифенил)пиромеллитиды, 100 мл 20% водно-спиртового раствора (в соотношении 1 : 2 по объему) NaOH, нагревают реакционную смесь до кипения и проводят гидролиз в течение 6 ч. Фиолетовый раствор охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют 20% раствором соляной кислоты до pH 3–4, охлаждают в течение суток в холодильнике и отфильтровывают выпавший в колбе осадок. Полученный 3,3,7,7-тетра-

Таблица 1. Результаты элементного анализа *o*-крезолпиромеллитина

Элемент	Содержание, мас. %	
	найдено	вычислено
C	74.11	74.19
H	4.72	4.88
O	21.04	20.83

кис(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитид дважды перекристаллизовывают из водно-спиртового раствора (1 : 1 по объему) и высушивают. Выход – 75,5 г (61.4% в расчете на ПМДА).

Анализ. Элементный анализ синтезированного 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитиды общей формулы $C_{38}H_{30}O_8$ выполняли с использованием системы для CHNS/O анализа типа PE2400-2 (Perkin Elmer). Результаты приведены в табл. 1.

Полученный КП анализируют методами ТСХ, УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии, ДСК и ВЭЖХ/МС, определяют интервал pH перехода цвета индикатора.

Анализ соединений методом ТСХ осуществляют следующим образом. Навеску вещества массой 0.5–1.0 мг растворяют в 0.5–1.0 мл водно-спиртового раствора (соотношение 1 : 2.3 по объему), затем наносят капилляром примерно 0.5 мкл раствора вещества на стартовую линию хроматографических пластин марки “Sorbfil ПТСХ-П-А” размерами 10 × 10 см, предварительно зачистив края по бокам пластин на 1–2 мм. В качестве стандарта использовали КФ имеющий строение сходное с КП, но с меньшей молекулярной массой. Элюирование пластин осуществляли в системе элюентов толуол–этанол–триэтиламин (9 : 1 : 1 по объему) на высоту 90 мм от линии старта, после чего пластины высушиваются в токе теплого воздуха. Детектирование хроматографических зон на полученных хроматограммах осуществляют при их осмотре в свете УФ-лампы (254 нм и 365 нм) и при помощи опрыскивания пульверизатором пластин 5%-ным спиртовым раствором щелочи. Полученные хроматограммы объектов исследования сравнивают между собой по цвету, форме и значениям R_f , выявленных хроматографических

зон (табл. 2). Результаты анализа методом ТСХ показывают, что полученный КП после двух перекристаллизаций не содержит примесей других соединений. Относительный индекс удерживания КП в два раза меньше значения R_f для КФ, что объясняется большей ММ КП (614.64) и его большей функциональностью. Четыре гидроксильные группы фенольных заместителей КП сильнее адсорбируются на поверхности силикагеля, чем две гидроксильные группы КФ.

Для получения УФ-спектров синтезированного КП навеску вещества около 1 мг растворяют в 95%-ном этиловом спирте и проводят съемку в нейтральной и щелочной средах. В спиртовой раствор КП прибавляют 2 капли 5%-ного КОН и снимают окрашенные растворы. Съемку проводят при помощи двухлучевого спектрофотометра “Shimadzu UV-2600” в диапазоне от 185 до 800 нм, для снятия базовой линии использовали чистый этиловый спирт. Результаты обрабатывали при помощи программы “UVProbe”. В качестве образца сравнения сняты электронные спектры КФ (табл. 3).

При сравнении полученных электронных спектров КП со спектрами взятого в качестве стандарта КФ видно, что в нейтральной среде в спектре КП отсутствуют длинноволновые полосы поглощения с λ_{\max} 375 и 575 нм, а остальные три полосы поглощения претерпевают гипсохромный сдвиг, что объясняется отсутствием сопряжения крезольных заместителей с ароматическим кольцом. Образование хиноидных хромофорных заместителей у аниона КП в щелочной среде увеличивает цепь сопряжения в молекуле, что подтверждается появлением длинноволновых полос поглощения с λ_{\max} 386 и 578.5 нм.

ИК-спектры соединений снимали на приборе “Nicolet iS 10” Thermo Scientific методом однократно нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле селенида цинка в диапазоне сканирования 4000–650 cm^{-1} , кривые обрабатывали при помощи программы “OMNIC”. Результаты расшифровки спектров представлены в табл. 4 [6].

Анализ КП проводился на жидкостном хроматографе “UltiMate 3000” (колонка “Agilent Zorbax C18 4.6 × 100 мм, 5 мкм) с масс-спектрометрическим детектором API 2000 с положительной электрораспылительной ионизацией. Обработку ре-

Таблица 2. Результаты анализа продуктов синтеза методом ТСХ

Образцы	Относительный индекс удерживания (значение R_f)	Цвет хроматографической зоны		
		УФ-254 нм	УФ-365 нм	5%-ная щелочь
КП	0.22	Нет	Нет	Фиолетовый
КФ	0.44	Нет	Нет	Фиолетовый

зультатов проводили с помощью программы Analyst 1.5. Хроматограмма содержала один пик КП с временем удерживания 11.26 мин, посторонних примесей не обнаружено. В масс-спектре содержатся сигналы протонированного молекулярного

иона КП с m/z 615 и протонированных осколочных ионов с m/z 579, 571, 535, которые образуются при фрагментации молекулярного иона путем последовательного отщепления молекулы CO_2 и двух молекул воды по следующей схеме:

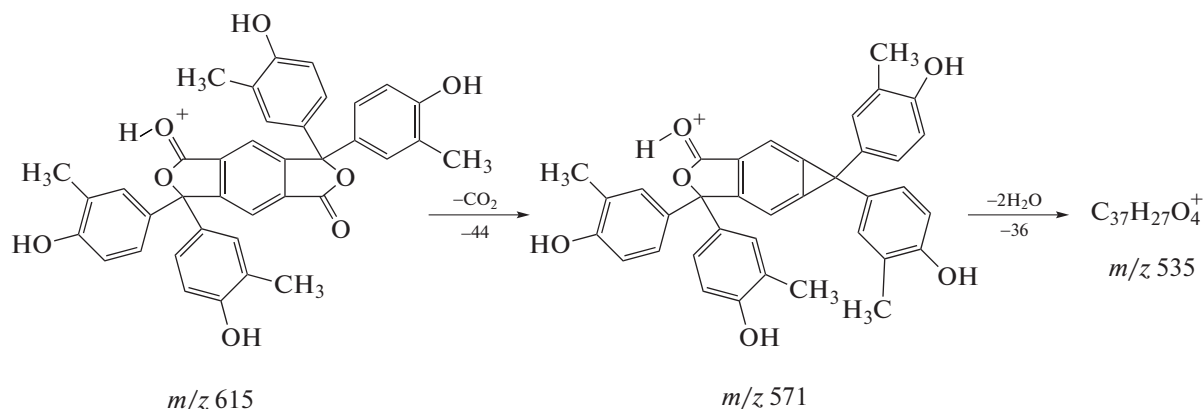


Таблица 3. Электронные спектры КП и КФ в нейтральной и щелочной среде

Соединение	Переход	λ_{max} , нм	D
Нейтральная среда			
КФ	$\pi \rightarrow \pi^*$	211	3.634
	$n \rightarrow \pi^*$	295	0.854
	$n \rightarrow \pi^*$	375	0.42
	$n \rightarrow \pi^*$	575	2.514
КП	$\pi \rightarrow \pi^*$	209.5	3.416
	$n \rightarrow \pi^*$	238	1.803
	$n \rightarrow \pi^*$	285	0.518
Щелочная среда			
КФ	$\pi \rightarrow \pi^*$	216	4.4
	$n \rightarrow \pi^*$	295	1.98
	$n \rightarrow \pi^*$	375	1.032
	$n \rightarrow \pi^*$	582.5	3.613
КП	$\pi \rightarrow \pi^*$	208.5	3.524
	$n \rightarrow \pi^*$	386	0.574
	$n \rightarrow \pi^*$	578.5	2.378

Синтезированный образец КП исследован на дифференциальном сканирующем калориметре “Mettler Toledo DSC822e” в атмосфере азота в диапазоне температур от 30 до 500°C со скоростью нагрева 5°C в минуту. Полученные диаграммы ДСК обрабатывали при помощи программы “STARe”.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии на термограмме наблюдаются два эффекта: первый – эндотермический, связанный с внутримолекулярным отщеплением молекулы CO_2 от протонированного КП; второй эффект – экзотермический, протекающий с выделением тепла реакции раскрытия циклопропанового цикла, обладающего повышенной энергией напряжения и высокой реакционной способностью. КП имеет высокую молекулярную массу 614.6, что не позволяет определить температуру его плавления на специальных приборах. Температура плавления совпадает с началом разложения образца при 354°C и окончанием эндо-эффекта при 370°C (максимум пика при 367.6°C). Экзотермический эффект начинается при 371°C и закан-

Таблица 4. Спектральные характеристики соединений

Соединение	Характеристические полосы поглощения, cm^{-1}							
	OH st	C=O st	C=C st (аром)	CO—O—C	C—O st	CH ₃ δ_{as}	1,3,4-замещение, CH $\delta_{\text{оор}}$	1,2,4,5-замещение, CH $\delta_{\text{оор}}$
КП	3456 3409 3296	1717	1608	1231	1120 1101	1451	884 799 695	873
КФ	3461 3319	1709	1612	1231	1119 1137	1465	884 799 695	745-1,2-замещение, аг C—C γ

Таблица 5. Результаты кислотно-основного титрования

Соединение	Концентрация, мас. %	Растворитель	Интервал перехода pH и окраска индикатора
КП	0.02	Вода	5.7–7.3 бесцветная—фиолетовая
КФ	0.05	60%-ный спирт	8.2–9.8 бесцветная—фиолетовая

чивается при 379°C (максимум – 373°C). На первой ступени деструкции масса образца уменьшается на 10.7, а на второй – на 25.3 мас. %. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что КП является чрезвычайно термостойким соединением.

Для подтверждения структуры КП снимают спектр ПМР в диметилсульфоксиде на приборе Bruker AVACE AV300 с рабочей частотой 300 МГц. В спектре ¹H-ЯМР КП обнаружены сигналы протонов 1',3',4'-тризамещенного и 1,2,4,5-тетразамещенного бензольных колец и гидроксильной группы. В ПМР-спектре регистрируются сигналы протонов метильной группы ($\delta = 2.05$ м.д.; s; 12H), ароматического кольца ($\delta = 8.20$ м.д.; s; H-4,8; 2H; $\delta = 7.00$ м.д.; s; H-2', H-2"; 4H; $\delta = 6.90$ м.д.; s; H-6',6"; 4H; $\delta = 6.67$ м.д.; s; H-5',5"; 4H) и гидроксильной группы ($\delta = 9.60$ м.д.; s; 4H). Равноценность влияния заместителей на протоны 1,2,4,5-тетразамещенного бензольного кольца *o*-крезолпиромеллитина приводит к эквивалентности протонов у атомов углерода C₄ и C₈, что соответствует одному сигналу этих протонов в ПМР-спектре [7].

Интервалы перехода pH и окраску растворов в присутствии индикаторов определяли кислотно-щелочным титрованием при постоянном измерении значения pH-метром. Навеску 0.01 г КП растворяли в 50 мл дистиллированной воды и титровали 0.1 М раствором КОН до изменения окраски раствора. Навеску 0.05 г КФ растворяли в 50 мл 60% спирта, т.к. в дистиллированной воде он не растворяется. Интервал перехода КП по сравнению с КФ смещен в кислую область и находится в нейтральных значениях pH, а проявляемая окраска КП соответствует окраске фталеинов аналогичного строения (табл. 5).

КП обладает повышенной гидрофильностью и хорошо растворяется в нейтральных и кислых водных растворах, что позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов [8]. Этот вид промышленных исследований является одним из наиболее информативных методов позволяющих контролировать процесс заводнения месторождения. Он позволяет получить качественную и достоверную информацию в режиме реального времени, изучить и дать количественную оценку фильтрационно-емкостным

свойствам пород-коллекторов на тот или иной период разработки месторождения. Основное требование, предъявляемое к органическим индикаторам заключается в хорошей растворимости их в воде и полной нерастворимости в нефти. Низкий предел определения КП в водных растворах определяет небольшую минимально необходимую массу закачиваемого в нагнетающую скважину индикатора.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально подобраны оптимальные условия реакции ацилирования *o*-крезола ПМДА в расплаве *o*-крезола при 120°C в течение 30 ч при следующем молярном соотношении реагентов: ПМДА : *o*-крезол : SnCl₄ = 1.0 : 4.1 : 2.0. Выход 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитиды составляет 62.0% от теоретического.

2. Строение целевого продукта синтеза доказано физико-химическими методами: элементным анализом, ТСХ, УФ-, ИК и ПМР-спектроскопией, ДСК, ВЭЖХ/МС.

3. Изучение свойств 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитиды позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа – Югры (приказ № 1234 от 11.08.2017 о конкурсе научных проектов в области фундаментальных и прикладных исследований) и в рамках Государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нехорошев Виктор Петрович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3790-5244>

Князев Алексей Сергеевич, д.х.н., директор ООО “Инжиниринговый химико-технологический центр”, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6112-403X>

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nekhoroshev S.V., Nekhoroshev V.P., Poleschuk O.K.* // *Rus. J. of Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 4. P. 711.
2. *Нехорошев С.В., Петрова Ю.Ю., Нифантьев И.Э.* // Патент РФ № 2497860 / Б.И. 2013. № 31. С. 38.
3. *Nekhoroshev S.V., Nekhoroshev V.P., Turov Yu.P.* *J. of Anal. Chem.* 2010. Vol. 65. № 10. P. 988.
4. *Сергеев В.А., Шитиков В.К., Ена А.Б., Бравкова Р.Н.* // *Ж. орг. химии.* 1984. Т. 20. Вып. 6. С. 1284.
5. *Гаспарян А.К., Нехорошев С.В., Князев А.С.* // *Орбиталь.* 2017. № 1. С. 15.
6. *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К.* Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006. 438 с.
7. *Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И.* Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. М.: Недра, 1986. 157 с.
8. *Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П.* Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М.: МБФНП, 2011. 704 с.