

УДК 547-31/-39

ТВЕРДОФАЗНОЕ *орто*-ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ 2,4-ДИ-*трет*-БУТИЛФЕНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

© 2020 г. В. Б. Вольева^а, В. А. Жорин^б, Н. Л. Комиссарова^{а,*}, М. Н. Овсянникова^а,
А. В. Рыжакова^а, Л. Н. Курковская^а

^а ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН», 119334, Россия, г. Москва, ул. Косыгина 4
*e-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru

^б ФГБУН «Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН», 119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина 4

Поступила в редакцию 18 июля 2019 г.
После доработки 17 ноября 2019 г.
Принята к публикации 27 ноября 2019 г.

Осуществлена прямая конверсия фенол – пирокатехин в результате твердофазного взаимодействия 2,4-ди-*трет*-бутилфенола с закисью меди в условиях высокого давления и деформации сдвига на поворотных наковальнях Бриджмена с выходом 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехина порядка 80%. При использовании окиси меди в твердофазном процессе наблюдается окислительное сдваивание исходного фенола с количественным образованием тетра-*трет*-бутил-*орто*-бисфенола. На примерах взаимодействия 6-замещенных производных 2,4-ди-*трет*-бутилфенола с закисью меди показана возможность заместительного *орто*-гидроксилирования с выходом пирокатехина 7–20%.

Ключевые слова: 2,4-ди-*трет*-бутилфенол, 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин, оксиды меди, твердофазные реакции, высокое давление, сдвиговые деформации, наковальни Бриджмена, *орто*-гидроксилирование, окислительное сдваивание.

DOI: 10.31857/S051474922002024X

В химии фенолов *трет*-бутирование широко используется в региопротекторной функции, блокирующей определенные положения кольца от нежелательных превращений. Кроме того, введение *трет*-бутильных групп изменяет редокс-характеристики фенолов, становятся возможными превращения, нехарактерные для незамещенных аналогов. Примером согласованного действия этих эффектов является координационно-каталитическое *орто*-гидроксилирование 2,4-ди-*трет*-бутилфенола **1** с образованием 3,5-ди-*трет*-бутилпирокате-

хина **2** при участии в качестве катализатора комплексов Cu(I) с донорными лигандами (L) в сольватирующих растворителях (схема 1, а) [1, 2].

Разработка новых методов синтеза пирокатехина имеет практическую значимость. Природные источники пирокатехина, такие как каменноугольные смолы некоторых месторождений, малы и немногочисленны. Синтез пирокатехина из углеводородного сырья, включающий получение циклогексена, его превращение в циклогександиол и

Схема 1.

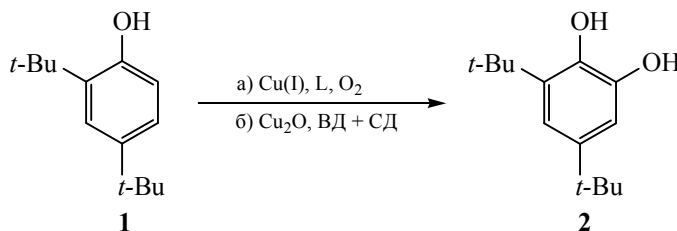
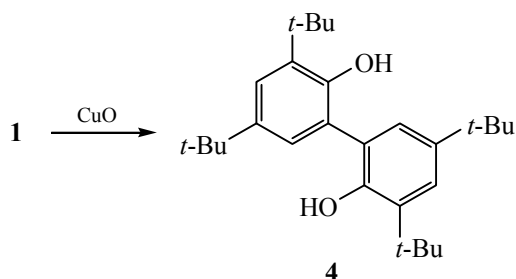


Схема 2.



последующее дегидрирование [3], является сложным для реализации дорогостоящим процессом. Поиск альтернативных вариантов перехода фенол – пирокатехин представляет поэтому несомненный интерес. В настоящей работе исследована возможность твердофазного гидроксирования фенола **1** при его взаимодействии с окисью меди под воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций (ВД + СД) (схема 1, б). При этом учтено, что увеличение давления увеличивает степень донорно-акцепторных взаимодействий, а также то, что оксиды с низкой энергией связи металл-кислород в условиях ВД + СД склонны к дезоксигенированию [4]. Cu_2O принадлежит к числу таких оксидов, следовательно, может быть источником активного кислорода в твердофазном процессе. Взаимодействие фенола **1** с Cu_2O осуществлено на поворотных наковальнях Бриджмена при давлении 10 кбар и угле поворота наковален друг относительно друга 300° . Продукты проанализированы методом ТСХ с эталонированием. В реакционной массе зарегистрированы пирокатехин **2**, следы редокс-сопряженного 3,5-ди-*tert*-бутил-орто-бензохинона **3** и незначительное количество исходного фенола **1**. При использовании CuO в твердофазной реакции с фенолом **1** происходит окислительное сдвигивание с практически количественным образованием 2,2',4,4'-тетра-*tert*-бутил-бис-фенола (**4**) (схема 2).

Пирокатехин **2** в этом случае не обнаружен.

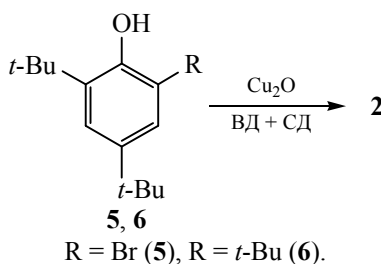
На примерах 2,4-ди-*tert*-бутил-6-бром-фенола **5** и 2,4,6-три-*tert*-бутилфенола **6** показано, что в условиях ВД + СД при действии Cu_2O возможно заместительное орто-гидроксирование с образованием пирокатехина **2** (схема 3), однако при этом наблюдается значительно меньшая степень превращения исходных фенолов.

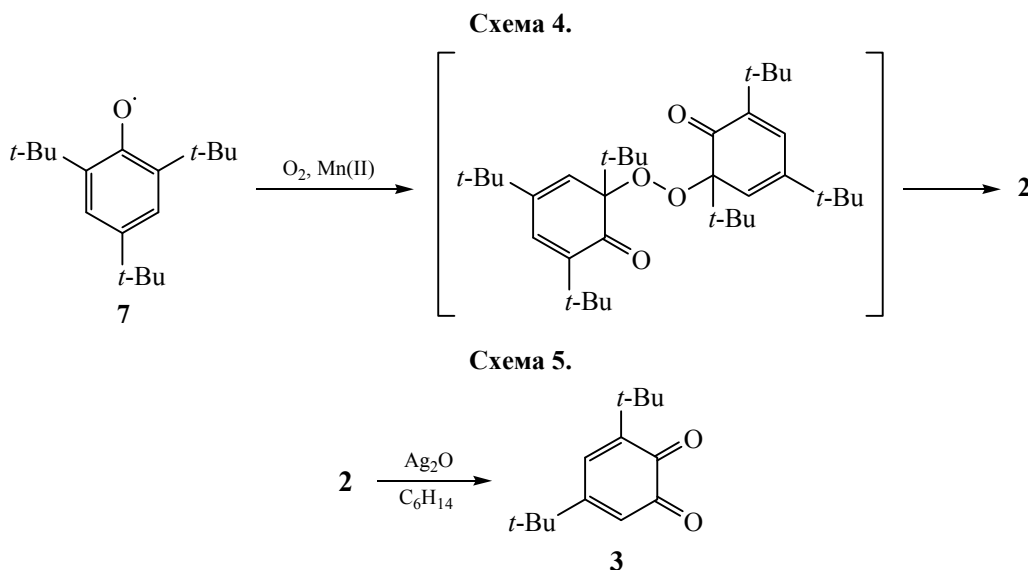
Фенол **6** отличается легкостью окисления в стабильный радикал – «синий ароксил» **7**. Можно предположить, что и твердофазный процесс протекает с его участием. Ранее было отмечено [5], что селективность взаимодействия синего ароксила с кислородом зависит от наличия в реакционной системе координирующих ионов металлов, что согласуется с орто-селективностью, наблюдаемой в твердофазном процессе (схема 4).

Фенол **6** является побочным продуктом в промышленном производстве 2,6-ди-*tert*-бутилфенола; конверсия в пирокатехин **2** представляет поэтому интерес как один из возможных каналов его утилизации.

Бинарные смеси фенолов **1**, **5** и **6** с оксидами меди (Cu_2O или CuO) готовили из растертых в порошок соединений в мольном соотношении фенол:оксид, 1:2. Для каждого отдельного эксперимента брали примерно 30 мг смеси. При воздействии на смесь ВД + СД наблюдались взрывные явления, сопровождающиеся сильным звуком. Полученную реакционную массу растворяли в

Схема 3.





ДМФА с каплей пиридина, фильтровали, фильтрат разбавляли H_2O , экстрагировали гексаном и анализировали методом ТСХ на Silufol UV 254 в смеси гексан–эфир, 6:1 с эталонированием. Для приблизительной оценки степени конверсии исходного фенола в продукт использовали эталонные смеси с различными соотношениями фенол (**1**, **5** и **6**):пирокатехин **2** – от 10:1 до 1:10. Адекватность такой оценки подтверждена далее методом ЯМР. Для препаративного выделения пирокатехина **2**, образующегося в системе фенол **1**– Cu_2O , использовали объединенное количество реакционной массы из 6 экспериментов. Фенол **1** и пирокатехин **2** разделены методом препаративной ТСХ в представленных выше условиях. Из 0.15 г смеси выделено 0.052 г пирокатехина **2** совместно с хиноном **3** и 0.007 г исходного фенола **1**, что соответствует степени его конверсии в пирокатехин **2** 84–85%. Пирокатехин **2** окислен в более стабильный 3,5-ди-*трет*-бутил-*орто*-бензохинон **3** действием Ag_2O в гексане; т.пл. 111–112°C (гексан) соответствует литературным данным [5] (схема 5).

Степень конверсии фенолов **5** и **6** в пирокатехин **2** оценена с использованием эталонных образцов. В случае фенола **5** она составила 18–20%, для фенола **6** – 5–7%, что подтверждено методом ЯМР.

Таким образом, твердофазная конверсия фенол – пирокатехин в условиях ВД + СД может дополнить известные методы синтеза пирокатехинов.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker Avance 500 в растворе CDCl_3 , внутренний стандарт – ТМС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Battaini J., De Carolis M., Monzani E., Tuczer F., Casella L. *Chem. Commun.* **2003**, 726–727. doi 10.1039/B212683D
- Chatterjee A., Yadav H. R., Choudhury A. R., Ali A., Singh Y., Ghosh R. *Polyhedron*. **2018**, *141*, 140–146. doi 10.1016/j.poly.2017.11.040
- Семенов М.В., Комаров А.Г., Михайлюк А.И., Литвинцев И.Ю., Сапунов В.Н. *Нефтехимия*, **1995**, *35*, 117–121. [Semenov M.V., Komarov A.G., Mikhailuk A.I., Litvintsev I.Y., Sapunov V.N. *Pet. Chem.* **1995**, *35*, 111–115.]
- Гоникберг, М.Т. *Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях*. М.: Химия, **1969**, 72.
- Вольева В.Б., Иванова Е.В., Батанов И.А., Ершов В.В. *Изв. АН СССР Сер. хим.* **1986**, *35*, 706–709. [Vol'eva V.B., Ivanova E.V., Batanov I.A., Ershov V.V. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1986**, *35*, 648–650.] doi 10.1007/BF00953251

Solid-Phase *ortho*-Hydroxylation of 2,4-Di-*tert*-butylphenol and Its Derivatives

V. B. Vol'eva^a, V. A. Zhorin^b, N. L. Komissarova^{a,*}, M. N. Ovsyannikova^a,
A. V. Ryzhakova^a, and L. N. Kurkovskaya^a

^a N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, 119334, Russia, Moscow, ul. Kosygina 4
*e-mail: komissarova@polymer.chph.ras.ru

^b N.N. Semenov Institute of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, ul. Kosygina 4

Received July 18, 2019; revised November 17, 2019; accepted November 27, 2019

Conversion phenol – catechol has been realized as a result of solid-phase interaction of 2,4-di-*tert*-butylphenol with cuprous oxide under high pressure and shear deformation on the Bridgman anvils with a yield of 3,5-di-*tert*-butylcatechol near 85%. When using cupric oxide in the solid-phase process, oxidative coupling of the starting phenol is observed with the quantitative formation of tetra-*tert*-butyl-*ortho*-bisphenol. Interaction of 6-substituted derivatives of 2,4-di-*tert*-butylphenol with cuprous oxide has demonstrated the possibility of substitutive *ortho*-hydroxylation with smaller yields of catechol.

Keywords: 2,4-di-*tert*-butylphenol, 3,5-di-*tert*-butylcatechol, cuprous oxide, cupric oxide, solid-phase reactions, high pressure, shear deformation, Bridgman anvils, *ortho*-hydroxylation, oxidative couplin